

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CALORÍFICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS CINZAS GERADAS

Tiago Assunção Santos

Salvador

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CALORÍFICO DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DAS CINZAS GERADAS**

Tiago Assunção Santos

Dissertação apresentada ao
mestrado em Engenharia Ambiental Urbana
como requisito parcial à obtenção do título
de MESTRE EM ENGENHARIA
AMBIENTAL URBANA.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Lemos Machado

Agência Financiadora: FAPESB

Salvador

2017

T551 Santos, Tiago Assunção Santos
Avaliação do potencial calorífico do bagaço de cana de açúcar e
da atividade pozolânica das cinzas geradas / Tiago Assunção
Santos Santos. -- Salvador, 2017.
167 f. : il

Orientador: Daniel Ribeiro.
Coorientador: Sandro Machado.
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia Ambiental
Urbana) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal
da Bahia, 2017.

1. Biomassa. 2. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 3.
Potencial calorífico. 4. Pozolanicidade. 5. Cimento. I.
Ribeiro, Daniel. II. Machado, Sandro. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico o resultado desses anos de trabalho à minha família.

Engenheiro Ambiental, formado pela Faculdade Área 1 (2014).

“Não sobrevive a espécie mais forte, mas a que se adapta à mudança”.

Charles Darwin

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
TIAGO ASSUNÇÃO SANTOS

APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL URBANA,
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 17 DE FEVEREIRO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof.(a) Dr.(a) Daniel Vêras Ribeiro
Orientador
MEAU - UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Sandro Lemos Machado
Co-Orientador
MEAU - UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Cléber Marcos Ribeiro Dias
MEAU-UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Almir Sales
PPGEciv – UFSCar

AGRADECIMENTOS

A Deus, presente em todos os momentos da minha vida;

Aos meus pais Tadeu e Rosa que são os pilares da minha história e dessa árdua caminhada e que estiveram sempre comigo além do carinho, amizade, apoio, dedicação e incentivos constantes durante esta jornada;

Aos meus avós Elisa Santos, Milton Moraes (*in memorian*), Alvalice (*in memorian*) e Rosival (*in memorian*);

A toda minha família que torceu, mesmo de longe, pela concretização deste trabalho;

A minha namorada Milena, por seu amor e apoio durante a execução deste trabalho, passando-me tranquilidade nos momentos de aflição;

Ao meu amigo Thiago Santana que posso contar a qualquer momento e por sempre me incentivar nos momentos difíceis;

Aos professores Sandro Lemos Machado e Daniel Vêras Ribeiro pela orientação e por disponibilizar a estrutura para realização deste trabalho;

A aluna de iniciação científica Raquel pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, nos ensaios realizados, pelos incentivos nos momentos de dificuldade e pela amizade construída;

Ao amigo Thiago Nobre pela amizade construída e pelos conselhos que mudaram o direcionamento e a qualidade deste trabalho;

Aos integrantes da “Coligação”, Raphael, Luciano e Guilherme que se tornaram verdadeiros amigos durante estes dois anos de pesquisa;

Aos amigos Daniel Mota, Silas Andrade e Átila Caldas pela amizade construída e pelos conselhos;

Aos colegas do LEDMA Nilson, Bruna Mariani, Bruna Silva, Adriana, Vitor, José, Mavisson, Maria Paula, Diana, Bruno, Paulo e Elisama;

A professora Heloysa pela disponibilização das instalações do LABCAT para realização de alguns ensaios;

À Kamila Pinto (Tymoshenko) e aos integrantes do LABCAT Jeferson e Darllen, pela ajuda e cooperação de alguns experimentos desenvolvidos;

À FAPESB pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

RESUMO

O mundo está passando por um processo de desenvolvimento tecnológico intenso, tendo como consequência o aumento da emissão de gases poluentes para atmosfera, extração dos recursos naturais não renováveis e da disposição inadequada de resíduos sólidos. Dentre os diversos tipos de resíduos está o bagaço da cana-de-açúcar (BCA), que pode ser considerado como biomassa, sendo gerado no processamento da cana-de-açúcar utilizada para a produção de combustível (biodiesel e etanol) e açúcar. O BCA, queimado em caldeiras no processo de cogeração de energia elétrica, é responsável por gerar a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), que é o resíduo final da indústria sucroalcooleira. Analisando esse contexto, este estudo propõe estimar o potencial calorífico (PC) do BCA e avaliar a pozolanicidade das CBCA, obtidas por meio da calcinação nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, estudando o seu reaproveitamento como substituto parcial do cimento Portland. Inicialmente, o PC do BCA foi analisado por meio de uma bomba calorimétrica e posteriormente foi realizada a análise da pozolanicidade das CBCA por meio de titulação química, proposta por Fratini, Chappelle modificado, condutividade elétrica (método de Luxan) e determinação do índice de atividade pozolânica (IAP). Após avaliar a reatividade das cinzas, foram realizados estudos em pastas cimentícias contendo substituição parcial do cimento por CBCA nos teores de 0%, 20% e 35%, nas idades de 7, 28 e 91 dias, utilizando técnicas de difração de raios X e análises térmicas. Na avaliação do PC do BCA, foi possível observar que o teor de umidade influencia diretamente no processo de cogeração de energia elétrica, reduzindo o seu potencial calorífico, tornando não viável a utilização desta biomassa como fonte energética. No entanto, as cinzas provenientes desta queima apresentaram considerável atividade pozolânica, sem influência significativa da temperatura de calcinação do BCA, com um teor de ótimo substituição de cimento Portland por CBCA igual a 20%.

Palavras-chave: *biomassa, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, potencial calorífico, pozolanicidade.*

EVALUATION OF THE CALORIFIC POTENTIAL OF THE SUGAR CANE BAGASSE AND THE POZOLANIC ACTIVITY OF THE ASHES GENERATED

ABSTRACT

The world is undergoing a process of intense technological development, with the increase of the air pollution emission to the atmosphere, extraction of nonrenewable natural resources and inadequate disposal of solid waste. Among the various types of waste is sugar cane bagasse (SCB), which can be considered as a biomass, which is generated in the processing of the sugarcane used for the production of fuel (biodiesel and ethanol) and sugar. The SCB, burned in boilers in the process of cogeneration of electric power, is responsible for the generation of the sugar cane bagasse ash (SCBA), which is the final waste of the sugar and alcohol industry. Analyzing this context, this study proposes to estimate the calorific potential (CP) of the SBC and to evaluate the pozzolanicity of SCBA, obtained by calcination of SCB at the temperatures of 500 ° C, 600 ° C and 700 ° C, studying their reutilization as partial substitute of Portland cement. Initially, the SCB CP was analyzed by a calorimetric pump and afterwards the pozzolanicity of SBCA was analyzed by chemical titration, proposed by Fratini, Chappelle modified, electrical conductivity (Luxan method) and determination of the activity index Pozzolanic acid (IPA). After evaluating the ash reactivity, studies were carried out on cementitious pastes containing partial cement replacement by SBCA in contents of 0%, 20% and 35%, at the ages of 7, 28 and 91 days, using X-ray diffraction techniques and thermal analysis. In the SCB CP evaluation, it was possible to observe that the moisture content directly influences the cogeneration process of electric energy, reducing its calorific potential, making it unviable to use this biomass as an energy source. However, the ashes showed considerable pozzolanic activity, without significant influence of the calcination temperature of the BCA, with an optimum content of replacement of Portland cement by CBCA equal to 20%.

Keywords: biomass, sugarcane bagasse ash, calorific potential, pozzolanicity.

SUMÁRIO

	Pág
BANCA EXAMINADORA	vii
AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	ix
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SIMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Resíduos sólidos	3
2.2 Cimento Portland	6
2.3 Adições minerais	18
2.3.1 Materiais pozolânicos	20
2.3.2 Polimorfos da sílica	24
2.4 Biomassa	25
2.5 A Cana-de-açúcar e o setor sucroalcooleiro	32
2.6 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e seu uso como material pozolânico	37
2.7 Métodos para análise de pozolanicidade	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Caracterização dos materiais	44
3.2 Obtenção de cinzas provenientes da calcinação do bagaço de cana-de- açúcar (CBCA)	45
3.3 Caracterização das matérias primas	46
3.3.1 Massa Específica	46
3.3.2 Área Superficial Específica	47
3.3.3 Distribuição do Tamanho de Partículas	47
3.3.4 Perda ao Fogo	48
3.3.5 Análise da composição Química (FRX) e Mineralógica (DRX)	48

3.3.6 Avaliação morfológica.....	50
3.4 Determinação do Potencial Calorífico (PC) do Bagaço de Cana de Açúcar (BCA).....	51
3.5 Avaliação da pozolanicidade da CBCA	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Caracterização dos materiais utilizados	63
4.2 Avaliação do potencial calorífico do BCA.....	75
4.3 Avaliação da pozolanicidade da CBCA por meio dos métodos diretos ..	78
4.3.1 Titulação química pelo método de Fratini.....	78
4.3.2 Chapelle Modificado.....	82
4.3.3 Análise mineralógica das pastas hidratadas de cimento contendo CBCA.....	85
4.3.4 Análises termogravimétricas das pastas de cimento hidratada com CBCA.....	94
4.4 Avaliação da pozolanicidade da CBCA por meio dos métodos indiretos.	107
4.4.1 Condutividade elétrica.....	107
4.4.2 Calor de hidratação.....	109
4.4.3 Índice de atividade pozolânica (IAP).	111
4.5 Considerações Finais	114
5 CONCLUSÕES	119
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
7 REFERÊNCIAS.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág
Tabela 1. Estimativa da quantidade de Resíduos gerados no Brasil, entre 2012 e 2013.	3
Tabela 2. Requisitos químicos para classificação de materiais pozolânicos, de acordo com a NBR 12653:2014.	21
Tabela 3. Requisitos físicos para classificação de materiais pozolânicos, de acordo com a NBR 12653:2014.	21
Tabela 4. Reações básicas de combustão e calor liberado em cada reação.	27
Tabela 5. Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes dos processos de geração de calor.	36
Tabela 6. Limite de potência térmica nominal em relação à produção do gás carbônico.	37
Tabela 7. Proporção utilizada nas pastas de cimento Portland com substituição de cimento por CBCA nos teores de 20% e 35%.	53
Tabela 8. Classificação dos materiais de acordo com a variação de condutividade.	59
Tabela 9. Proporção dos materiais necessária para moldagem dos corpos de prova usados para determinar o índice de atividade pozolânica com cimento, de acordo com a NBR 5752:2014.	61
Tabela 10. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 500.	66
Tabela 11. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 600.	67
Tabela 12. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 700.	68
Tabela 13. Caracterização física do cimento CP II F32 e das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), obtidas a diferentes temperaturas.	70

Tabela 14. Composição química das CBCA obtidas em 500°C, 600°C e 700°C, na forma de óxidos, determinada por fluorescência de raios-X (FRX).	71
Tabela 15. Requisitos químicos mínimos exigidos pela NBR 12653/2014 para classificação dos materiais pozolânicos.	72
Tabela 16. Análise de Rietveld realizada do cimento CP II F 32 com o intuito de quantificar as fases cristalinas.	73
Tabela 17. Análise de Rietveld realizada das CBCA com o intuito de quantificar as fases cristalinas e o grau de amorfismo.	75
Tabela 18. Parâmetros obtidos na aferição da solução de EDTA, segundo a norma europeia NP EN (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanidade dos cimentos pozolânicos”).	78
Tabela 19. Concentrações de íons hidroxilos [OH-] e óxido de cálcio [CaO] obtidos nas titulações das soluções de água destilada, cimento e CBCA, segundo a norma NP EN 196-5 (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanidade dos cimentos pozolânico”).	79
Tabela 20. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e portlandita (TCH), presentes na matriz cimentícia, após 91 dias de hidratação.	96
Tabela 21. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) das pastas contendo 20% das CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento Portland.	101
Tabela 22. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) das pastas contendo 35% das CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento Portland.	106
Tabela 23. Resultados da resistência à compressão axial das argamassas confeccionadas conforme a NBR 5752:2014 e o índice de atividade pozolânica com cimento resultante.	112

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Distribuição da produção mundial de cimento, por região, em milhões de toneladas.....	7
Figura 2. Consumo estimado de cimento, no Brasil, entre 1965 e 2013.....	8
Figura 3. Projeção de crescimento da produção de mundial de cimento até 2050.....	9
Figura 4. Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicações das etapas de reação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final.....	13
Figura 5. Esquema representativo da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado.	17
Figura 6. Esquema demonstrando a formação das fases do cimento de acordo com a temperatura.	23
Figura 7. Variações polimórficas da sílica, de acordo com variação de temperatura e pressão.	24
Figura 8. Mapeamento da produção de cana-de-açúcar nos estados brasileiros.....	33
Figura 9. Processamento e beneficiamento da cana-de-açúcar e geração de seus produtos.....	34
Figura 10. Efeito físico das pozolanas em pastas de cimento e reflexo no empacotamento da mistura.....	39
Figura 11. Fluxograma das etapas que compõem o estudo.	43
Figura 12. Forno utilizado para calcinação do bagaço de cana-de-açúcar....	46
Figura 13. Rotina de aquecimento e patamar de temperatura para calcinação do BCA.....	46
Figura 14. Difratorômetro de raios-X (DRX).....	49
Figura 15. (a) BCA seca para realização da análise; (b) Inserção do BCA no cadinho; (c) Cadinho contendo BCA sendo inserido em uma capsula e (d) Bomba calorimétrica utilizada para determinar o Potencial Calorífico (PC) do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).....	51

Figura 16. Soluções mantidas em estufa durante 14 dias para realização do teste químico para determinação da pozolanicidade da CBCA, de acordo com a norma NP EN 196-5 (Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos). ..	55
Figura 17. Filtragem das soluções sob vácuo.	56
Figura 18. Aparato montado para realização do ensaio proposto por Chapelle para análise da reatividade pozolânica das CBCA.	57
Figura 19. Condutivímetro digital utilizado para realização do ensaio para avaliação da pozolanicidade, proposto por Luxàn (1989).	59
Figura 20. Calorímetro de baixo custo utilizado na realização dos testes.	60
Figura 21. Curvas das análises de TG/DTG e DTA do BCA.	63
Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura da CBCA obtida a 500°C (CBCA 500), mostrando a presença de partículas fibrosas.	65
Figura 23. Micrografia eletrônica da CBCA obtida a 600°C (CBCA 600), mostrando partícula em formas de lamelas.	66
Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura da CBCA obtida a 700°C (CBCA 700), mostrando a presença de partículas fibrosas.	67
Figura 25. Distribuição do tamanho das partículas, obtidas por sedigrafia, do cimento CP II F 32 e das CBCA, destacando-se o diâmetro médio (D50).	69
Figura 26. Identificação das fases cristalinas do cimento CP II F 32.	73
Figura 27. Identificação das fases mineralógicas das CBCA obtidas por calcinação nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.	74
Figura 28. Potencial calorífico inferior (PCI) e superior (PCS) do bagaço de cana-de-açúcar.	76
Figura 29. Resultados do ensaio de titulação química das amostras do cimento CP II F 32 e das cinzas obtidas nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, segundo a norma NP EN 196-5 (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânico”).	79
Figura 30. Resultados do ensaio de Chapelle modificado para avaliação da pozolanicidade das amostras do cimento CP II F 32 e das cinzas obtidas nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.	83
Figura 31. Difractogramas de raios-X, das pastas de cimento Portland aos 7, 28 e 91 dias.	85

Figura 32. Evolução da hidratação da pasta de cimento, com 20% de substituição de CBCA aos 7 dias, avaliada por difração de raios-X.....	87
Figura 33. Difratoogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 28 dias, com 20% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.	89
Figura 34. Difratoogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 91 dias, com 20% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.	89
Figura 35. Consumo da fase portlandita da pasta de cimento Portland contendo 20% de CBCA, obtidas aos 91 dias, por difração de raios-X.....	90
Figura 36. Difratoogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 7 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.	91
Figura 37. Difratoogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 28 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.	92
Figura 38. Difratoogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 91 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.	92
Figura 39. Difratoogramas de raios-X, da pasta de cimento, com 35% CBCA em substituição ao cimento, aos 91 dias, indicando o consumo total da fase portlandita.	93
Figura 40. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, aos 91 dias.	95
Figura 41. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 500, após 91 dias de hidratação.....	98
Figura 42. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 600, após 91 dias de hidratação.....	98
Figura 43. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 700, após 91 dias de hidratação.....	99
Figura 44. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 500, após 91 dias de hidratação.....	103

Figura 45. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 600, após 91 dias de hidratação.	104
Figura 46. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 700, após 91 dias de hidratação.	105
Figura 47. Variação de condutividade das CBCA em solução saturada de Ca(OH)_2 , após 2 minutos.....	107
Figura 48. Calor de hidratação das pastas contendo 20% de CBCA obtidas a 500°C, 600°C e 700°C, em substituição ao cimento Portland.	109
Figura 49. Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP), em porcentagem, das argamassas contendo CBCA obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.....	112

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

a/c	Relação água/cimento
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	Association for Testing and Materials Standards
BCA	Bagaço de cana de açúcar
C ₂ S	Silicato bicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
Ca/Si	Relação molar
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
C-A-S-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado
CBCA	Cinza de bagaço de cana de açúcar
CCA	Cinza de casca de arroz
CEMBUREAU	Associação Europeia de Cimento
CH	Portlandita
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MAPA	Ministério de Abastecimento, Pecuária e Agricultura
NBR	Norma Brasileira
NP EN	Norma Portuguesa
OH	Íons hidroxila
PC	Potencial calorífico

PCI	Potencial calorífico inferior
PCS	Potencial calorífico superior
RCC	Resíduos de construção civil
RI	Resíduos Industriais
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
STV	Sólidos totais voláteis
TA	Análises termodiferenciais
TG	Termogravimetria
TU	Teor de umidade
WBCSD	World Business Council for Sustainable Devepeloment
WWF	World Wide Fund
λ	Comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

Devido à preocupação com os impactos ambientais causados pelos gases emitidos pela indústria do cimento e pela destinação inadequada dos resíduos gerados na indústria sucroalcooleira, como a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), iniciou-se uma busca pelo desenvolvimento de tecnologias cada vez mais avançadas e menos agressivas ao meio ambiente que propõem alternativas viáveis, com o intuito de reutilizar estes resíduos de forma mais adequada. Dentre estas alternativas estão o uso do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) como fonte energética pelo processo de cogeração e o reaproveitamento das cinzas como fertilizante e como substituição ao cimento ou adição em matrizes cimentícias.

Considerado como o país que mais produz açúcar e etanol, o Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, podendo alcançar um aumento de 3,25% na taxa de produção deste produto entre 2018 e 2019, resultando na colheita de 47,34 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. O plantio da cana-de-açúcar é regularizado através do programa “Zoneamento Agroecológico da Cana-de-açúcar” que realiza uma análise do meio ambiente e da aptidão econômica da região e estudos específicos que avaliam áreas apropriadas para o plantio, considerando o tipo do solo, clima, biomassa e necessidade de irrigação (MAPA, 2012)

Alguns processos de queima da BCA não realizam o controle de emissões de material particulado e gases, além de gerar cinzas que são destinadas de forma inadequada. De acordo com estudos realizados por Frías *et al.* (2011), as cinzas geradas durante a produção de energia, devido à queima da biomassa, apresentam elevada atividade pozolânica, podendo substituir o cimento ou até mesmo sendo adicionada em matrizes cimentícias.

Estudos realizados por Cordeiro (2006), Payá *et al.*, (2002) e Bahurudeen e Santhanam (2015) propõem alternativas para minimizar os impactos causados ao meio ambiente devido à emissão de CO₂ na produção do cimento e a geração de resíduos devido à queima do BCA para geração de energia.

A indústria do cimento está distribuída em quase todos os países do mundo e requer grandes investimentos, visto que as despesas com combustíveis

e energia elétrica representam mais de 50% na formação do custo direto de produção de uma fábrica. Em 2012 foi registrado que a produção mundial de cimento foi 3,6 bilhões de toneladas (CEMBUREAU, 2012). Os países que mais produzem cimento são China, Índia e EUA. O Brasil ocupa a 5ª posição no ranking mundial, produzindo cerca de 70 milhões toneladas anualmente (CIMENTO.ORG, 2012).

Em função da crescente demanda pela produção de cana-de-açúcar para obtenção de combustível, que resulta em uma geração considerável de cinzas, além da necessidade de se obter mais fontes de energia e, com o intuito de reduzir os impactos ambientais gerados pela indústria do cimento, este estudo se propõe a estimar o potencial calorífico do BCA e a avaliar o efeito da temperatura de calcinação na reatividade pozolânica da CBCA gerada, analisando seu potencial como substituto parcial ao cimento Portland.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Resíduos sólidos

Há alguns anos cresceu a preocupação com os impactos ambientais causados pela emissão de dióxido de carbono (CO₂) gerado durante o processo de fabricação do cimento, o descarte inadequado dos Resíduos de Construção Civil (RCC), de resíduos industriais (RI), de resíduos sólidos urbanos (RSU) e daqueles provenientes de processos de produção agrícola. Desta forma, diversos métodos estão sendo desenvolvidos visando a não geração destes resíduos ou, então, uma forma de tratá-los, como por exemplo, a reutilização destes resíduos como subproduto para outro processo produtivo.

Com o objetivo de tornar rigoroso o gerenciamento de resíduos sólidos foi regulamentada uma nova Política Nacional de Resíduos Sólidos com a edição da Lei 12.305:2010 que institui princípios, objetivos e instrumentos referentes ao gerenciamento de resíduos sólidos e que os define como material, substância, objeto ou quaisquer bens que sejam descartados e resultantes de atividades humanas.

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2013) ocorreu um aumento significativo na geração de resíduos sólidos urbanos, no Brasil, entre os anos de 2012 e 2013, sendo estimado. Atualmente esta geração é cerca de 1,041 kg/hab.dia. (Tabela 1)

Tabela 1. Estimativa da quantidade de Resíduos gerados no Brasil, entre 2012 e 2013.

Regiões	2012	2013		
	RSU Gerado (t/dia)/(kg/hab.dia)	População Total (hab)	RSU Gerado (t/dia)	Índice (kg/hab.dia)
Norte	13.754/0,841	17.013.559	15.169	0,892
Nordeste	51.689/0,959	55.794.707	53.465	0,958
Centro – Oeste	16.055/1,113	14.993.191	16.636	1,11
Sudeste	98.215/1,204	84.465.570.	102.088	1,209
Sul	21.345/770	28.795.762	21.922	0,761
Brasil	201.058/1,037	201.062.789	209.280	1,041

Fonte (ABRELPE, 2013)

2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos

Segundo a NBR 10004:2004 (“Resíduos Sólidos – Classificação”), os resíduos sólidos podem ser classificados de acordo com a composição química (orgânicos e inorgânicos) e quanto à origem (resíduos sólidos urbanos, domiciliares, comerciais, serviços públicos, serviços de saúde e industriais).

Ainda de acordo com a NBR 10004:2004 os resíduos industriais são originados nas atividades dos diversos ramos da indústria, tais como químicos, petroquímicos, papelaria, metalúrgica e alimentícia. Para a NBR 10004:2004, os resíduos industriais são muito diversificados, sendo representados por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros e cerâmicas, além dos resíduos tóxicos. De acordo com esta Norma, os resíduos industriais são subclassificados em:

- Radioativos: resíduos provenientes de atividade nuclear;
- Agrícolas: resíduos provenientes das atividades agrícolas e pecuária, como embalagens de adubos, defensivos agrícolas, ração, resto de colheita, etc.
- Resíduos da Construção Civil.

Esta norma também classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública para que possam ser gerenciados de maneira adequada. Desta forma, a norma classifica os resíduos em:

- Classe I – Perigosos: aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente.
- Classe II – Não perigosos:
 - II A – não inertes: aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos classe I, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
 - II B – inertes: aqueles que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a

concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez e sabor.

2.1.2 Resíduos Sólidos na Construção Civil

O inadequado processo de gestão com alternativas políticas, econômicas e tecnologicamente inviáveis, contribui para que a disposição inadequada de resíduos cause impactos ambientais de diferentes grandezas.

Dentre as indústrias que consomem elevada quantidade de matérias primas naturais, destaca-se a indústria da construção civil, responsável por um consumo estimado entre 20 a 50% dos recursos naturais utilizados no planeta (SJOSTROM, 1992).

Dentre as várias alternativas para redução de impactos energéticos e ambientais decorrentes da produção do cimento, tem-se buscado cada vez mais o uso de matérias-primas alternativas, tais como as adições minerais resultantes de outros processos industriais, como: cinza de casca de arroz (CERVO, 2001), metacaulim (DAL MOLIN, 2011), sílica ativa (ZELIC *et al.*, 2000), escória de alto forno (MUÑOZ, 2007), dentre outros, para o uso como substituição parcial do clínquer ou do cimento na produção de compósitos cimentícios.

A sílica ativa é um subproduto gerado na indução de fornos a arco elétrico nas indústrias de silício metálico e ligas ferro-silício. Durante este processo os vapores de óxido de silício são produzidos pela redução do quartzo em silício a temperaturas de até 2000°C, se oxidando e condensando em partículas esféricas muito pequenas, consistindo em sílica não cristalina (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Sugita *et al.* (1997) constataram que a substituição de cimento por cinza de casca de arroz aumenta a resistência mecânica do concreto, porém, quando utilizada em altos teores, afeta a sua trabalhabilidade, visto que a superfície específica desta cinza é bastante elevada, o que demanda maior quantidade de água ou emprego de aditivos superplastificantes. Com estes resultados obtidos, os autores concluíram que a cinza de casca de arroz pode ser utilizada em matrizes cimentícias com o objetivo de aumentar a resistência mecânica.

A escória granulada de alto forno é o subproduto da fabricação do ferro-gusa nas siderúrgicas. O material é obtido sob forma granular, sendo constituído

de vidro composto por cal, sílica, magnésio e alumina. O uso deste subproduto em substituição ao cimento é um fato bastante difundido no Brasil, sendo adicionada em altos teores (até 70%) na composição de cimento (HOPPE FILHO, 2008)

2.2 Cimento Portland

2.2.1 Produção e Composição

O cimento Portland é o produto industrial mais consumido no mundo, sendo responsável pelo consumo de grande quantidade de matérias primas para sua produção.

De acordo com a norma norte-americana ASTM C 150:1997 (*“Standard Specification for Portland Cement”*), o cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico produzido no processo de moagem do clínquer, composto principalmente por silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio. O cimento Portland é constituído de matérias-primas como argila e calcário, para posteriormente produzir os silicatos que o constituem (ASTM C 150:97).

Para Mehta e Monteiro (2014) o cimento Portland é um cimento hidráulico produzido pela pulverização do clínquer, sendo constituído essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio (até 4%) e de calcário (até 10%) como adição. Segundo Battagin (2011) o principal constituinte do cimento Portland é o clínquer, que é um material resultante da calcinação, a aproximadamente 1450°C, de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera. Em seguida, este clínquer, após ser resfriado, é cominuído em conjunto com uma pequena quantidade de gipsita e materiais corretivos, em moinho rotativo, até possuir uma granulometria adequada (BATTAGIN, 2011).

O calor fornecido pelo forno provoca descarbonatação do calcário e a desestruturação dos argilominerais, liberando os óxidos dos quatro elementos principais que são cálcio, silício, alumínio e ferro que se recombina e formam os componentes formadores do clínquer Portland: alita ou silicato tricálcico

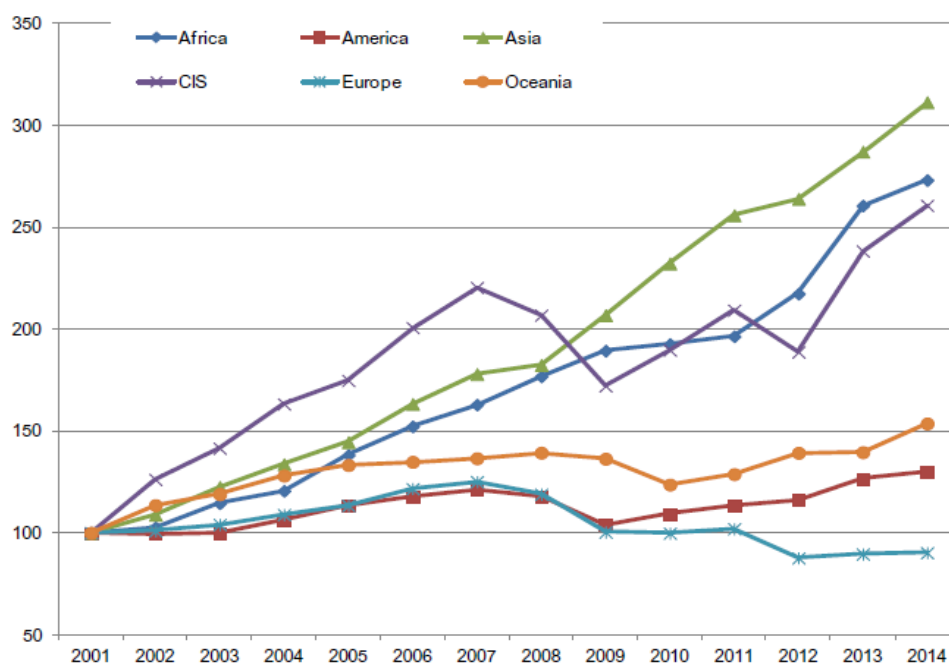
(C₃S), belita ou silicato bicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e o ferroaluminato tetracálcio (C₄AF) (BATTAGIN, 2011).

2.2.2 Análise dos Impactos Ambientais da Indústria do Cimento

De acordo com estudos realizados por Brand *et al.* (2004) e Bernstein *et al.* (2007), o setor industrial é responsável por aproximadamente 25% da emissão mundial de CO₂, sendo as fábricas de cimento geradoras de 5% deste poluente.

De acordo com a Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU, 2014), a produção mundial do cimento, em 2014, foi de aproximadamente 4,3 bilhões de toneladas (CEMBUREAU, 2014). Na Figura 1, observa-se que ocorreu um aumento na produção de cimento Portland no período de 2001-2014, principalmente nos continentes africano e asiático, superior ao verificado na América e Oceania.

Figura 1. Distribuição da produção mundial de cimento, por região, em milhões de toneladas.

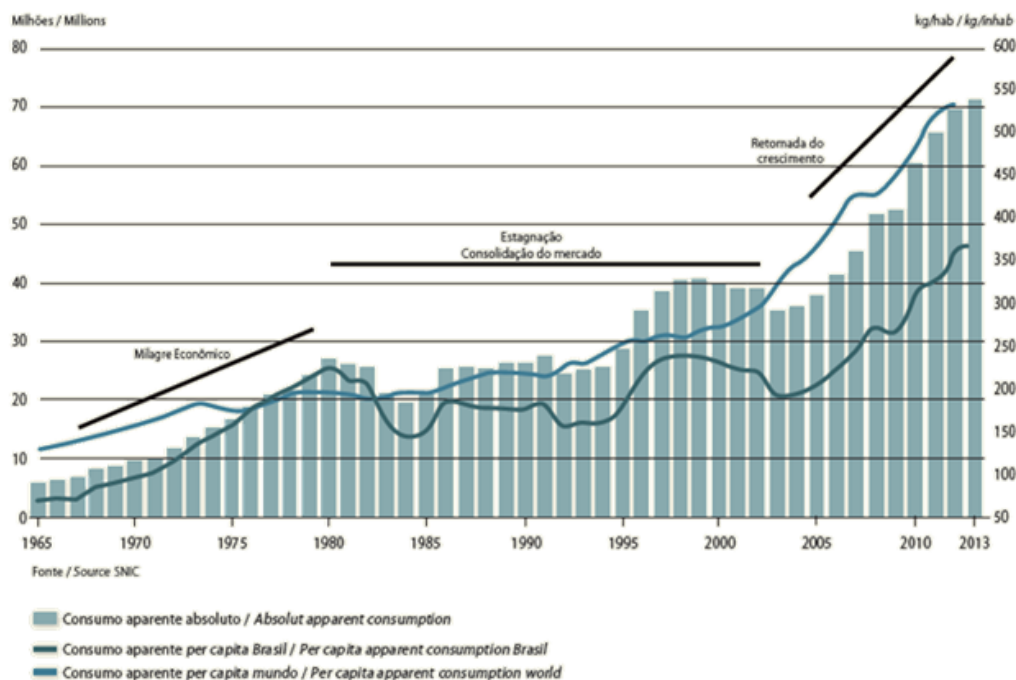


Fonte (CEMBUREAU, 2014).

De acordo com as informações fornecidas pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2014), o Brasil consumiu cerca de 71 milhões de

toneladas de cimento em 2013, como pode ser visualizado na Figura 2. O país é o mais eficiente do mundo no controle dos gases emitidos durante o processo de fabricação do cimento.

Figura 2. Consumo estimado de cimento, no Brasil, entre 1965 e 2013.



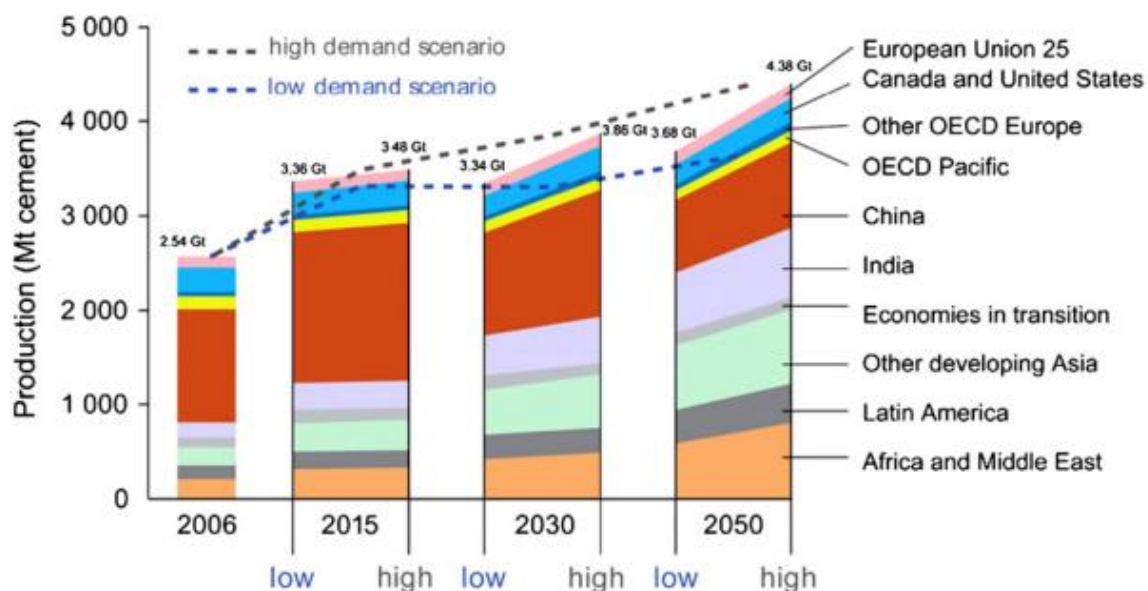
Fonte (SNIC, 2014).

Entre as indústrias que mais geram CO₂ estão as cimenteiras, devido ao desenvolvimento de alguns países e conseqüente aumento da demanda pela produção do cimento. Conforme Figura 3 pode-se observar o crescimento estimado da produção de cimento que, em 2006, atingiu uma produção de 2,54 Gton e pode alcançar 4,38 Gton em 2050 (WBCSD, 2014). Estudos realizados pela USEPA (2015) indicam um aumento da temperatura do planeta Terra por conta das emissões de CO₂, nos quais a indústria cimenteira e siderúrgica têm grande influência, em patamares que variam de 1,1°C a 6,4°C até o final do século 21, provocando impactos ambientais provenientes desse aumento na produção, que terão como consequência:

- Elevação das temperaturas, com aumento da frequência, intensidade e duração de ondas de calor, impactando em riscos para a saúde;

- Aumentos do nível do mar, ameaçando comunidades costeiras e ecossistemas;
- Alteração nos padrões de precipitação, afetando a oferta e qualidade de produção de água potável.

Figura 3. Projeção de crescimento da produção de mundial de cimento até 2050.



Fonte (WCSD, 2009).

A produção de uma tonelada de cimento gera entre 0,73 e 0,99 toneladas de CO₂, dependendo do teor clínquer no cimento e outros fatores (HASANBEIGI; PRINCE, 2012). Segundo a WBCSD (2014), estima-se que são gerados 540 quilos (kg) de CO₂ por tonelada de clínquer, na calcinação da pedra calcária, no momento que o carbonato de cálcio (CaCO₃) é decomposto termicamente.

O restante do CO₂ emitido durante o processo de fabricação do cimento é resultante da queima de combustível que foi necessária para fornecimento de energia térmica para o processo de calcinação, podendo atingir uma temperatura de 1.500°C (HASANBEIGI; PRINCE, 2012). Segundo a WWF (2014) o consumo médio de energia durante este processo é de 100 – 110 kW.h, por tonelada de cimento.

2.2.3 *Clínquer Portland e Reações de Hidratação*

De acordo com Battagin (2011), o principal constituinte do cimento Portland é o clínquer, que é um material resultante da calcinação, a aproximadamente 1450°C, de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrosa. Em uma próxima etapa, o clínquer é resfriado e cominuído em conjunto com pequena quantidade de gipsita e materiais corretivos, em moinho rotativo, até possuir uma granulometria adequada (BATTAGIN, 2011). Este clínquer Portland é composto de quatro minerais principais: silicato tricálcico (C3S - alita), silicato dicálcico (C2S - belita), aluminato tricálcico (C3A) e ferroaluminato tetracálcico (C4AF - ferrita) (MARINGOLO, 2001). De forma menos frequente, o clínquer também pode apresentar periclásio (MgO) e cal livre (CaO) (CENTURIONE, 1993).

A hidratação do cimento Portland é um sistema complexo, pois, embora cada fase tenha uma reação característica com a água, o teor relativo em que estão presentes tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo. Para melhor compreensão e entendimento do processo de hidratação do cimento, pesquisadores passaram a estudar separadamente cada fase mineralógica que compõe o clínquer Portland (KIHARA; CENTURIONE, 2005) haja visto que o clínquer não apresenta a mesma reatividade e comportamento que suas fases individuais. De acordo com Ramachandran e Beaudoin (1999) o início da hidratação do cimento acontece na seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Neste processo estão envolvidos muitos fatores, entre eles, resfriamento e moagem do clínquer. A reação de hidratação é dinâmica e, até que se complete, a composição dos produtos hidratados modifica-se no sentido de atingir a forma mais estável.

Na hidratação do cimento, todas as fases em dissolução contribuem com íons para a saturação e, dependendo do seu produto de solubilidade, a água é consumida na formação das novas fases hidratadas, diminuindo a quantidade disponível para dar continuidade à dissolução dos anidros (CINCOTTO, 2011). Kihara e Centurione (2005) ressaltam que a hidratação do cimento Portland depende de outros fatores além das fases mineralógicas do clínquer e das adições ativas do cimento, mas, também, de fatores físicos como finura, relação água/cimento (a/c), temperatura, cura, entre outros.

O cimento Portland, ao interagir com a água, ocasiona uma reação de hidratação, formando produtos hidratados a partir dos respectivos constituintes anidros, isto é, produtos que se transformam, incorporando à sua estrutura cristalina, os íons hidroxila (OH^-). Os produtos que podem ser formados são os silicatos de cálcio hidratados, portlandita e sulfoaluminatos. As principais características do cimento que influenciam nesta reação de hidratação são: i) solubilidade de cada um dos seus constituintes, influenciada pela respectiva área específica e, ii) a reatividade das fases do clínquer, pois, quanto mais reativa, mais rapidamente se inicia a interação e a formação dos produtos. Logo, ao entrar em contato com o cimento, a água deve propiciar uma suspensão e dispersão homogênea do sólido para interagir com todas as partículas. O início da dissolução das diferentes fases do clínquer e do sulfato de cálcio é imediato e se dá até a saturação da solução, assim, as partículas aglomeram-se para, em seguida, ligarem-se pela formação de produtos hidratados.

A suspensão, inicialmente fluída, consolida-se gradativamente, enrijecendo ao longo do tempo, devido à formação dos produtos hidratados, a partir de cada fase do clínquer, por diferentes reações. Após esta etapa, as reações continuam quando a água dos poros difunde através dos produtos hidratados formados e dá continuidade à hidratação da fração ainda anidra da partícula; a reação de hidratação prossegue de fora para dentro, para cada partícula. Nessa etapa o mecanismo é denominado hidratação por difusão.

O endurecimento continua após a consolidação da pasta, pela formação dos mesmos produtos, depositados nos vazios, ou outros, resultantes de interações, tais como os formados por reações pozolânicas. As reações iniciais são rápidas e se completam em idades seguintes mais lentamente, desde que haja contato do cimento com a água, no estado líquido ou gasoso (CINCOTTO, 2011).

Para Mehta e Monteiro (2014) a fase C-S-H compõe de 50% a 60% do volume de sólidos em uma pasta hidratada e é, portanto, a fase mais importante e determinante das suas propriedades. Em nível atômico o C-S-H é formado por camadas com cadeias de SiO_4 , com possível substituição do silício por alumínio.

A portlandita (CH), com formato característico de cristais prismáticos hexagonais, constitui 20% a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada. A formação desses cristais é afetada pela disponibilidade de espaço,

pela temperatura de hidratação e pelas impurezas nos sistemas, contribuindo pouco para a resistência mecânica do concreto, principalmente por sua área superficial ser consideravelmente baixa (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Segundo Taylor (1998), a hidratação do cimento Portland atinge, aos 28 dias de cura, entre 70% e 80% do seu grau de hidratação final, e completa aos 365 dias de idade. Para Parrot *et al.* (1990), o grau de hidratação de matrizes cimentícias pode ser analisado por meio de técnicas como análise de difração de raios-X, microscopia ótica, calor de hidratação, resistência mecânica e análise da quantidade de água quimicamente combinada. As análises térmicas como termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) são utilizadas por diversos pesquisadores (DWECK, *et al.*, 2000; VEDALAKSMI *et al.*, 2003) com o intuito de avaliar a quantidade de água combinada dos hidratados através da perda de massa e, desta forma, obter uma medida indireta do grau de hidratação.

Pesquisas desenvolvidas por DWECK *et al.* (2000), utilizando análises termogravimétricas em pastas de cimento Portland, demonstraram que é possível se determinar o teor de água quimicamente combinada de todos os compostos hidratados no intervalo de temperatura entre 50°C até a temperatura final de decomposição da portlandita.

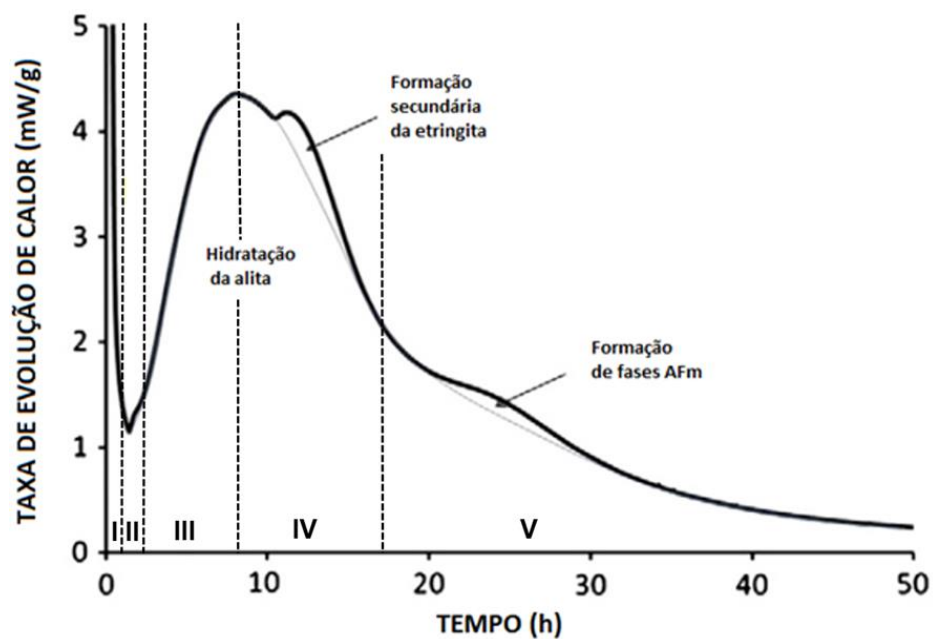
2.2.4 Mecanismo de Hidratação

Após o cimento entrar em contato com a água, ocorre uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida. A elevada solubilidade de alguns componentes do clínquer dá origem a um rápido aumento na concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (sódio, potássio e cálcio) na fase líquida. As maiores contribuições para a composição da fase aquosa em contato com o cimento são: silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio, sulfato de cálcio e os sulfatos alcalinos. Devido à dissolução das fases anidras do clínquer, ocorre a formação de compostos com solubilidade menor, o que leva à precipitação de hidratados, que compõem a pasta endurecida (JAWED *et al.*, 1983).

De acordo com Quarccioni (2008) o mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido em: i) estágio inicial, ii) período de indução, iii) período de aceleração, iv) período de desaceleração, v) estágio final ou período de reação

lenta, conforme pode ser visualizado na Figura 4. Desta forma pode-se associar a taxa de liberação de calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland à variação da concentração de íons cálcio em solução, em função do tempo de hidratação.

Figura 4. Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicações das etapas de reação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final.



Fonte (Adaptado de Bullard *et al.* (2011)).

No estágio de pré-indução, ocorre a formação de um o pico inicial, que é atribuída a uma combinação exotérmica de molhagem das partículas e de reações de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} , dissolução da gipsita até a saturação e liberação de íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Nesta etapa é possível observar, também, a dissolução das principais fases anidras do cimento: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Os íons liberados durante este processo de dissolução do C_3A e do C_4AF , reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , possibilitando a formação de um gel amorfo, rico em alumínio, sobre a superfície dos grãos do clínquer e de bastões ou pequenas e espessas agulhas de etringita (QUARCCIONI, 2008).

No período de indução é formada uma camada de gel que se deposita sobre os grãos do cimento, formando uma barreira entre as fases anidras do

cimento e a solução aquosa. Este gel, considerado amorfo e coloidal, é formado a partir da precipitação inicial da etringita e do C-S-H, tendo, na sua composição química, sílica e alumínio e com presença de íons cálcio e sulfato (KADRI; DUVAL, 2002).

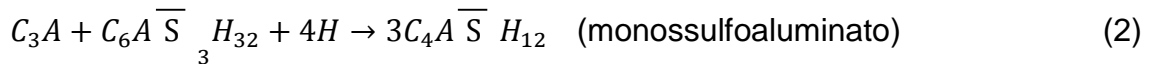
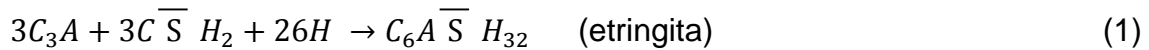
Na etapa de aceleração, ocorre o mecanismo de dissolução-precipitação, com conseqüente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de C-S-H. Os principais produtos formados são C-S-H e portlandita (CH). Este período finaliza com o aumento da temperatura e sinaliza o início da desaceleração na geração de calor do sistema. O fenômeno da pega se dá no decorrer do período de aceleração, em que os silicatos, principalmente a alita, passam a sofrer um processo de hidratação até atingir a taxa máxima de hidratação ao final desse período, que corresponde à máxima quantidade de calor liberado. Nesta etapa também é importante ressaltar que ocorre a precipitação da etringita e o controle da taxa de hidratação devido à formação de C-S-H (QUARCCIONI, 2008).

De acordo com Kadri e Duval (2002), a etapa de desaceleração do mecanismo de hidratação se inicia com a diminuição gradual da taxa da evolução do calor, devido à redução na concentração de íons em solução, devido à precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras.

Segundo Quarccioni (2008), após 24 horas do início do processo de hidratação das fases do cimento Portland, tem-se a continuidade das reações lentas que dão origem, também, à formação do C-S-H e CH. O processo de difusão iônica passa a controlar o mecanismo de reação da hidratação do cimento Portland (QUARCCIONI, 2008; KADRI; DUVAL, 2002).

No estágio final, também se observa a formação de placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (C_4ASH_{12}), a partir da reação do trissulfoaluminato de cálcio ($C_6AS_3H_{32}$) com o aluminato de tricálcio (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), que ocorre por indisponibilidade de sulfato de cálcio do sistema (EMOTO; BIER, 2007; TAYLOR, 1998).

Segundo Taylor, 1998, como pode ser visto pelas equações 1 a 4, as reações químicas de formação das principais fases hidratadas são:



2.2.5 Hidratação do cimento em presença de adições minerais ativas

Mehta e Monteiro (2014) afirmam que as partículas dos aditivos minerais, por serem menos reativas que as do cimento, quando dispersas na pasta, formam pontos de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação, tornando uma pasta mais homogênea em termos de distribuição de poros, resultando em um desenvolvimento inicial de resistência.

Para Mostafa Brown (2005), a presença de adições nas idades iniciais da hidratação do cimento tem dois efeitos determinados pelo calor liberado: desaglomeração das partículas de cimento e atuação como pontos de nucleação para precipitação do C-S-H, ambos acelerando as reações de hidratação do cimento

Existem adições minerais que estão sendo estudadas como a cinza volante, a cinza de casca de arroz (CCA), a sílica ativa e o metacaulim que podem melhorar algumas propriedades das argamassas e concretos.

O melhor desempenho da cinza volante nas primeiras idades está vinculado à área específica e à reatividade da cal presente na própria cinza volante, potencializadas pela adição de óxido de cálcio. Além disso, a atividade pozolânica requer a presença de portlandita e de álcalis do cimento, pH elevado para solubilização da fase vítrea da pozolana, resultando na formação de hidratos que contribuem efetivamente para o aumento da resistência mecânica (ANTIOHOS, 2008).

Na matriz cimentícia, a cinza volante atua física e quimicamente no sistema. A atuação física caracteriza-se pelo efeito filler e pelo efeito nucleador. O efeito filler, ou de enchimento, é responsável pela maior dispersão dos grãos do cimento no estado fresco, aumentando o contato superficial das fases anidras com a água. O efeito químico ocorre devido à interação da fase vítrea da cinza

com a portlandita formado na hidratação da alita e da belita, precipitando compostos hidratados similares aos do cimento Portland. Porém, altos teores de cinzas volantes podem consumir toda a portlandita presente na matriz cimentícia e aumentar a susceptibilidade à carbonatação, o que pode reduzir a vida útil da estrutura por despassivar a região no entorno do aço em menor intervalo de tempo (HOPPE FILHO, 2008).

Atualmente, diversos resíduos agrícolas também são adicionados em matrizes cimentícias, como as cinzas de casca de arroz. As cinzas de casca de arroz podem apresentar alta reatividade quando obtidas após calcinação nas temperaturas de 400°C, 600°C e 700°C (CERVO, 2001).

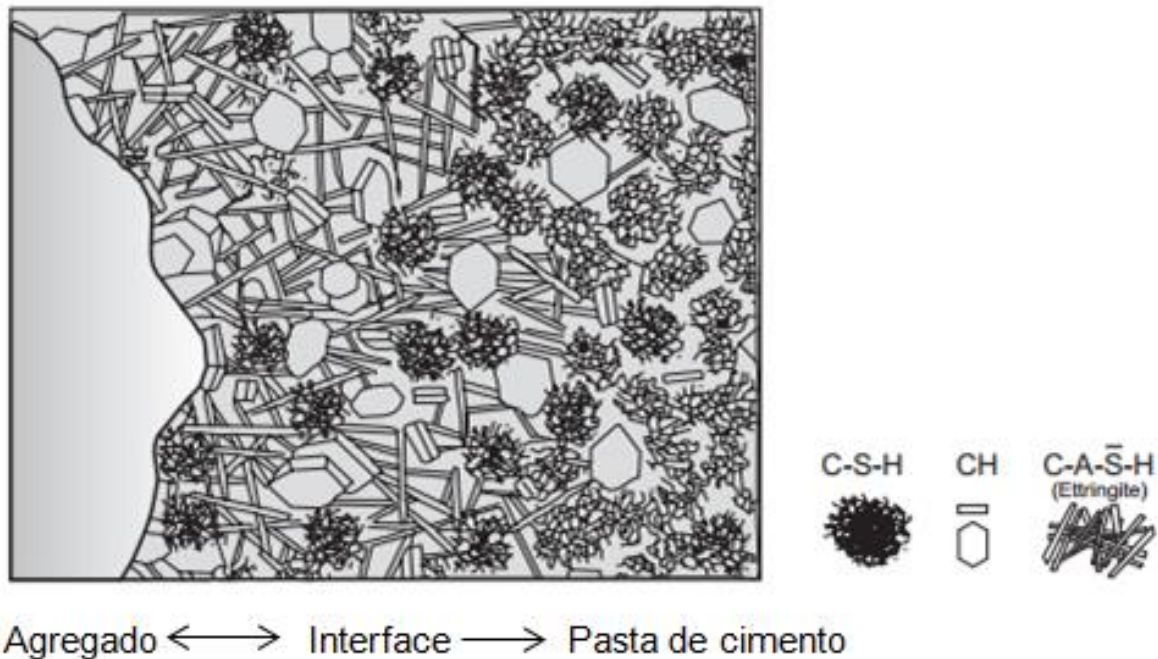
2.2.6 Microestrutura da pasta de cimento

De acordo com estudos realizados por Paulon e Kirchheim (2011), uma pasta de cimento totalmente hidratada, é composta por 50 a 60% de C-S-H, 20 a 25% de portlandita (percentagem em massa), e as fases hidratadas minoritárias, tais como etringita e monossulfoaluminato de cálcio, que representam os 10% restantes.

Segundo Paulon e Kirchheim (2011), a pasta de cimento é uma reunião relativamente heterogênea de partículas, filmes, microcristais e elementos sólidos, ligados entre si por uma massa porosa e contendo, em seu estado nativo, espaços com soluções aquosas e alguns vazios.

Em um modelo de uma pasta de cimento hidratada, como pode ser visualizado na Figura 5, podem ser observadas algumas particularidades: aglomerados de partículas de C-S-H; polígonos pontilhados, representando os cristais de portlandita, e a etringita, em formato de agulha (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Figura 5. Esquema representativo da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado.



Fonte (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para Diamond (2004) a microestrutura da pasta de cimento Portland pode sofrer variações significativas devido a fatores como composição química, a finura do cimento utilizado, relação água/cimento, o uso de aditivos químicos, procedimentos de mistura e as mudanças nas condições de hidratação. Os grãos de clínquer não hidratados presentes nesta etapa existem em pastas de relação água/cimento baixa. De acordo com o progresso do processo de hidratação, as partículas menores se dissolvem e reagem, enquanto as maiores tornam-se menores (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os produtos de hidratação da alita e da belita são o C-S-H e a portlandita. O C-S-H não possui composição química fixa, e a relação molar Ca/Si pode variar dependendo da composição do cimento, da relação água/cimento, da temperatura e da idade de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2014; ODLER, 1998).

No modelo proposto por Feldman e Sereda (1970), os pequenos cristais de C-S-H são dispostos em camadas, em um arranjo tridimensional. Os agrupamentos de C-S-H possuem algumas camadas de hidrato e estão dispostos de maneira desordenada.

Existem diversos modelos propostos para explicar a estrutura do C-S-H. O gel de C-S-H na pasta de cimento é amorfo, formado por uma massa de partículas pequenas e irregulares. Este gel encontra-se finamente dividido e, portanto, apresenta elevada área superficial, o que confere ao material caráter coloidal (CONSTANTINIDES; ULM, 2007).

Alguns pesquisadores (PELLENQ; VANDAME, 2004; GARTNER, 1998), acreditam que a origem da coesão tem que ser estudada quanto à nanoescala, considerando que a estrutura do C-S-H possui folhas empilhadas e à mesoescala, considerando as interações entre as superfícies do C-S-H dentro de poros preenchidos por água.

A portlandita é um dos principais compostos hidratados presentes nas pastas hidratadas de cimento e precipita-se nos espaços originalmente preenchidos pela água. A portlandita também pode reagir com o CO_2 da atmosfera e formar o carbonato de cálcio ou calcita (CaCO_3). De acordo com Knapen (2007) a portlandita tem uma estrutura em camadas, que em condições de cristalização (temperatura, adições minerais e relação água/cimento), proporciona a formação de cristais hexagonais. Esta estrutura cristalina da portlandita é composta por átomos de cálcio, coordenados octaedricamente, e átomos de oxigênio, coordenados tetraedricamente e apresenta uma célula unitária hexagonal (TAYLOR, 1990).

As fases etringita e monossulfato são encontrados em menor escala nas pastas hidratadas e são resultantes da hidratação das fases C_3A e C_4AF . Estas fases são responsáveis pela pega do cimento. A etringita apresenta uma morfologia acicular hexagonal ou prismática e o monossulfato pode apresentar uma estrutura na forma de lamelas, finas placas hexagonais ou na forma irregular de rosetas (TAYLOR, 1990).

2.3 Adições minerais

Dal Molin (2011) relata que ocorrem efeitos químicos e físicos na microestrutura das pastas de cimento devido à presença de adições minerais. Os efeitos químicos estão associados à capacidade de reação dos aditivos minerais com a portlandita, que é formado durante a hidratação do cimento,

onde, futuramente, irá se formar o C-S-H. Entre os efeitos físicos estão o efeito microfíller (aumento da densidade da mistura), refinamento da estrutura dos poros e alteração da microestrutura da zona de transição.

Para Dal Molin (2011) o filler é uma adição mineral sem atividade química, que pode ocasionar um efeito físico de empacotamento granulométrico e age como pontos de nucleação para hidratação dos grãos do cimento.

A microssílica ou sílica ativa tem uma alta reatividade pozolânica e é um subproduto da produção de ligas ferro-silício, sendo composta, em grande parte, por estrutura amorfa, onde as esferas de óxido de silício chegam a 0,1 μm de diâmetro. O principal efeito químico deste material é aumentar o teor de C-S-H da pasta através da reação com CH gerado pela hidratação do cimento Portland. Durante este processo de hidratação, ocorre o aumento da proporção do C-S-H, que resulta na redução da porosidade total e aumento da resistência da matriz cimentícia. Este processo também resulta na redução da relação molar Ca/Si (WINTER, 2009).

O metacaulim é uma adição mineral aluminossilicosa obtida, normalmente, da calcinação, entre 600°C e 900°C, de alguns tipos de argila, como as caulínicas e os caulins (DAL MOLIN, 2011). A reação pozolânica do metacaulim ocorre pela interação entre a metacaulinita com a portlandita presente na matriz cimentícia, proporcionando a formação de C-S-H secundários, C-A-S-H e C-A-H. (SIDDIQUE; KLAUS, 2009)

É possível observar que o principal benefício da adição de cinzas volantes em uma matriz cimentícia é o aumento da resistência (WINTER, 2009). Estudos realizados por Roszczynialski (2002) e Giergiczny (2006) concluíram que a cinza volante reduz o teor de água quimicamente combinada dos hidratos na matriz cimentícia.

Os efeitos da cinza volante nas propriedades da matriz cimentícia estão relacionados ao acréscimo da plasticidade e coesão e à redução do calor de hidratação. O tempo de início de pega também pode variar conforme o teor de cinza adicionado. Em idades avançadas, os benefícios gerados pela dissipação de calor de hidratação de forma distribuída, somado com o refinamento da estrutura porosa decorrente das reações pozolânicas, resultam em maiores resistências mecânicas em idades avançadas (SPERBE, 2003).

2.3.1 Materiais pozolânicos

De acordo com a NBR 12653 (Materiais pozolânicos – Requisitos), pozolanas são considerados materiais silicosos ou silicoaluminosos, que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com a portlandita à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes

Segundo Mehta e Monteiro (2014) os materiais pozolânicos podem ser classificados como:

- Naturais: são materiais processados com a finalidade única de produzir uma pozolana. Seu processamento, normalmente, envolve britagem, moagem e separação por tamanho e, em alguns casos, pode incluir, também, a ativação térmica. Podem ser consideradas pozolanas naturais os vidros e tufos vulcânicos além das terras diatomáceas e das argilas calcinadas;
- Subprodutos: são materiais que não são produtos primários das indústrias que os produzem. São subprodutos industriais que podem ou não exigir algum processamento (secagem e/ou pulverização, por exemplo) antes de serem usados como adição mineral. Podem ser consideradas pozolanas de subprodutos as cinzas volantes, escória de alto-forno, sílica ativa e cinza de casca de arroz.

Um determinado material é considerado pozolânico quando atende aos requisitos físicos e químicos estabelecidos pela NBR 12653:2014 (“Requisitos químicos para classificação de materiais pozolânicos”), de acordo com Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Requisitos químicos para classificação de materiais pozolânicos, de acordo com a NBR 12653:2014.

Propriedades	Classe de material pozolânico			Método de ensaio (*)
	N	C	E	
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50	ABNT NBR 15894-3(*)
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5	ABNT NBR NM 16
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3	ABNT NBR NM 24
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6	ABNT NBR NM 18
Álcalis disponíveis em $\% \text{Na}_2\text{O}$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	ABNT NBR NM 25
* Os métodos de ensaios devem ser adaptados, substituindo-se o cimento Portland pelo material pozolânico.				

Fonte: ABNT NBR 12653:2014.

Tabela 3. Requisitos físicos para classificação de materiais pozolânicos, de acordo com a NBR 12653:2014.

Propriedade	Classe de materiais			Método de ensaio
	N	C	E	
Material retido na peneira de 45 μm	$< 20\%$	$< 20\%$	$< 20\%$	ABNT NBR 15894-3(*)
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias	$\geq 6 \text{ MPa}$	$\geq 6 \text{ MPa}$	$\geq 6 \text{ MPa}$	ABNT NBR 5751
* Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo-se o metacaulim pelo material pozolânico. Alternativamente, o método descrito pela ABNT NBR 12826 pode ser utilizado desde que o material pozolânico retido na peneira de ensaio não apresente visualmente aglomeração de partículas.				

Fonte: ABNT NBR 12653:2014.

a) Efeito Químico

A reação pozolânica ocorre quando o cimento é substituído parcialmente por adições minerais ricas em produtos silicosos, aluminosos e silicoaluminosos não cristalinos. Nesta substituição parcial ocorre a reação entre os compostos silicosos e aluminosos da pozolana com a portlandita e a água da reação hidratada do cimento, formando produtos como silicato de cálcio hidratado (C-S-

H), aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H) (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

GARTNER (2004) define pozolana como aluminossilicatos (A_xS_y) reativos na fase vítrea ou semicristalina que, ao ser adicionada na matriz cimentícia, consome a portlandita (CH), formando novas fases hidratadas que ocupam mais volume que as fases sólidas provenientes da hidratação do cimento (equação 5).



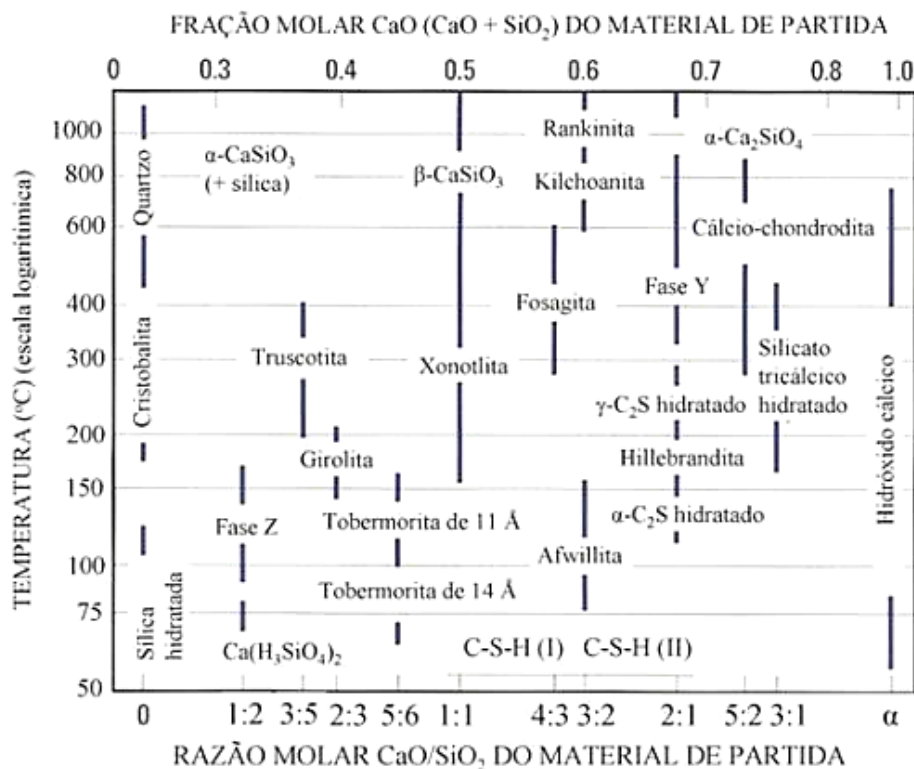
Segundo Cordeiro (2006), é possível entender melhor as reações pozolânicas considerando-se uma pasta com pozolana, hidróxido de cálcio e água. A portlandita, ao entrar em contato com a pozolana e água (20°C), sofre o processo de hidrólise, elevando o valor do pH da solução para aproximadamente 12,5. Nestas condições, ocorre a dissolução de íons provenientes da pozolana, como Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , assim como também de rede de silicatos e aluminossilicatos.

A utilização de sílica ativa em pastas de cimento, com altos teores de β -quartzo, evita a formação do produto cristalino α - C_2SH , que possui alta permeabilidade e baixa resistência mecânica, e propicia a formação de hillebrandita ($C_5S_6H_5$) ou xonotlita (C_6S_6H) na matriz cimentícia, que são produtos cristalinos que apresentam baixa permeabilidade e alta resistência à compressão (Figura 6). Estes produtos à base de silicato de cálcio, formados na hidratação do cimento, dependem diretamente da temperatura e da razão CaO/SiO_2 presente na mistura seca (cimento e adições) (NELSON; GUILLOT, 2006).

A reação pozolânica é positiva em três aspectos: (i) por ser uma reação mais lenta com baixa liberação de calor, conseqüentemente terá menos problemas de fissuração de origem térmica (CORDEIRO, 2009); (ii) a reação pozolânica consome a portlandita produzida durante a hidratação do cimento, que é um produto que contribui muito pouco para a resistência mecânica e pode ser responsável por problemas de durabilidade e; (iii) os produtos da reação são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares, aumentando,

assim, a resistência e reduzindo a permeabilidade do sistema (METHA; MONTEIRO, 2008).

Figura 6. Esquema demonstrando a formação das fases do cimento de acordo com a temperatura.



Fonte (NELSON; GUILLOT, 2006).

b) Efeito físico

A principal alteração física associada à adição de materiais pozzolânicos a matrizes cimentícias é o efeito denominado de microfíler. Este fenômeno proporciona à matriz cimentícia maior densidade e compacidade por meio do preenchimento de vazios entre os grãos de cimento. Para que esse fenômeno aconteça, necessita-se que o diâmetro médio das partículas da adição seja semelhante ou inferior ao diâmetro médio das partículas do cimento (HOPPE FILHO, 2008). Para Barata (1998) o preenchimento de vazios por estas partículas, refinando a estrutura dos poros da matriz cimentícia.

De acordo com Mehta e Monteiro, (2014) quanto maior o espaço livre disponível na matriz cimentícia para o desenvolvimento destes cristais, mais grossas as fibras do gel C-S-H. Para Richardson (2008) a morfologia destas

fibras é responsável pela porosidade capilar, ou seja, quanto mais delgadas forem as fibras, menor será o diâmetro dos poros, dificultando a entrada de agentes agressivos na matriz cimentícia.

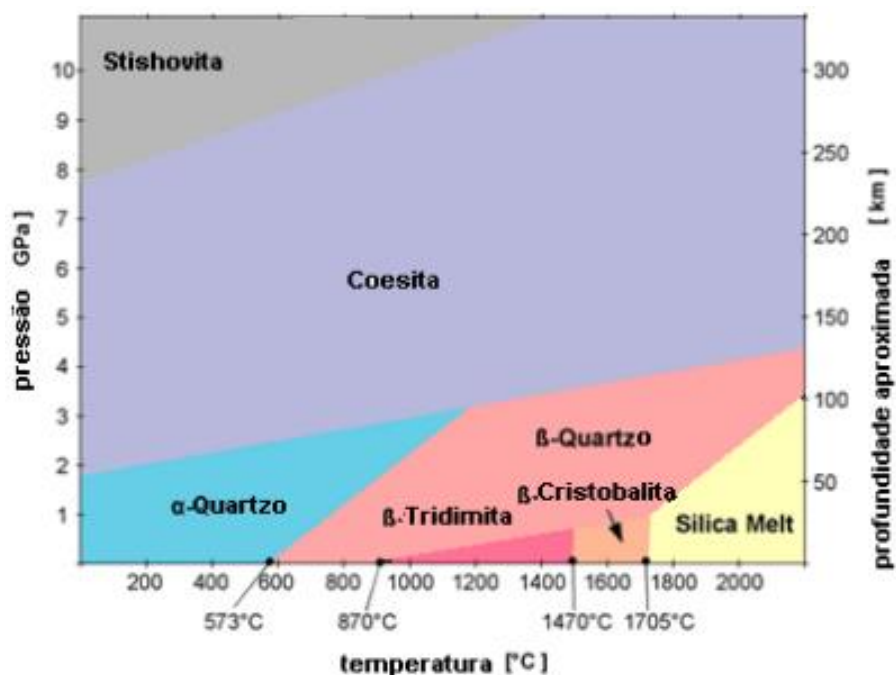
De acordo com Vieira (2005) as partículas finamente divididas da pozolana residual (que não reagem com os produtos de hidratação do cimento) e outros compostos formados durante a reação pozolânica, como o aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), atuam apenas como filler, reduzindo a porosidade da estrutura resultante.

2.3.2 Polimorfos da sílica

Segundo Cassal (2000) para que um determinado material seja classificado como material pozolânico é necessário que haja, em sua composição química, óxidos de silício ou de alumínio, em estado amorfo, para que os mesmos apresentem reatividade com a portlandita.

A sílica é um mineral polimorfo, dividido em dois grupos (calcedônia e opala) e sua estrutura varia de acordo com as condições de temperatura e pressão, de acordo com a Figura 7.

Figura 7. Variações polimórficas da sílica, de acordo com variação de temperatura e pressão.



Fonte (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992).

A forma mais estável da sílica é o quartzo- α , sua estrutura é cristalina, mais organizada e também é a forma mais estável quando se encontra à temperatura ambiente. Quando o mineral é submetido a uma temperatura de 573°C, o mesmo se transforma em quartzo- β que é uma fase metaestável, contudo, as transformações de uma fase cristalina para outra são muito lentas, de modo que as formas de alta temperatura (β) da cristobalita e tridimita podem existir em equilíbrio metaestável abaixo de suas temperaturas de inversão (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992). A estrutura das fases amorfas é metaestável e, portanto, apresenta a tendência de mudar lentamente para a forma cristalina (devitrificação), de menor energia livre. Além disso, esta fase amorfa quando em contato com a matriz cimentícia, reage com a portlandita ocasionando a reação pozolânica formando C-S-H secundários. Entre 870°C e 1470°C a sílica cristalina apresenta-se como tridimita- β . A tridimita- α pode existir na temperatura ambiente até 117°C, mas não é estável neste intervalo (CORDEIRO, 2006).

2.4 Biomassa

O Brasil possui mais de mil usinas hidrelétricas, produzindo 65% da energia do país, devido à alta disponibilidade de recursos hídricos que são alimentados por chuvas tropicais abundantes. Além disso, a energia hidrelétrica é mais barata e emite menos CO₂ quando comparada às termoelétricas, que produzem 25% da energia brasileira.

Em abril de 2015 a produção de energia limpa e renovável proveniente de biomassa totalizou 12.417 MW de potência instalada, representando a terceira fonte mais importante da matriz elétrica e superior à capacidade da futura Usina de Belo Monte, estando atrás da hidroeletricidade (66,1%) e do gás natural (9,5%). A biomassa sucroenergética, proveniente da cana-de-açúcar, é o principal destaque, tendo atingido o recorde de 10 mil megawatts de capacidade instalada. A previsão é que até 2018 entrem em operação mais de 1.750 megawatts provenientes de usinas térmicas, que já estão contratadas e outras estão previstas para gerar 2.400 Megawatts em 2023 (JORNAL DA CANA, 2015).

Devido aos problemas ambientais causados pela escassez de recursos naturais que são utilizados para produzir energia e pelos resíduos que são descartados inadequadamente, houve a necessidade de se desenvolver tecnologias específicas com o objetivo de substituir substâncias poluentes e reutilizar os resíduos provenientes de processos agrícolas. A biomassa possui alta disponibilidade permanente e a emissão dos gases do efeito estufa é compensada pelo sequestro de carbono que ocorre durante o processo de fotossíntese, fazendo com que a energia seja considerada como renovável e com baixo impacto ambiental (BRIDGWATER, 2012; NUNES *et al.* 2014).

As fontes de energia mais utilizadas no mundo são os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) e que são consideradas não renováveis. A biomassa é considerada o único recurso natural composto por carbono renovável e que pode substituir os combustíveis fósseis. A biomassa atualmente fornece 10% de energia primária mundial.

Segundo Nogueira e Rendeiro (2008) a biomassa é considerada como um hidrocarboneto, que possui átomos de oxigênio na sua composição química, diferentemente dos combustíveis fósseis. Para Martini (2009), a celulose (40% a 50%), a hemicelulose (20% a 40%) e a lignina (25%) são os principais componentes da biomassa vegetal.

Para caracterizar adequadamente o BCA é necessário realizar uma análise detalhada, quantificando os teores de umidade e materiais voláteis.

Para Mkendry (2002) existem dois tipos de umidade: i) intrínseca, que é o teor de umidade do material sem a influência de efeitos climáticos e, ii) a extrínseca que é influenciada pelas condições meteorológicas prevalentes durante a colheita da biomassa. Para que a umidade não influencie nos resultados, o potencial calorífico da biomassa é quantificado em base seca e não em base úmida, no entanto, a energia consumida para secar a biomassa também é considerada.

Segundo Mkendry (2002) os materiais voláteis da biomassa evaporam durante o aquecimento, ou seja, pode ser quantificado medindo a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento. Para Lewandowski *apud* Klautau (2008), o teor de materiais voláteis na biomassa determina a facilidade da mesma em queimar.

Atualmente, os combustíveis e seu processo de combustão são campos importantes na área tecnológica, pois, alimentam a maior parte da energia utilizada no mundo, como aquecimento, transporte e geração de energia elétrica. O crescimento na oferta de energia calorífica, obtida através dos combustíveis, vem tornando possível a grande atividade industrial da atualidade (CORTEZ *et al.*, 2008; HILSDORF *et al.*, 2004).

Um material combustível pode ser definido como qualquer substância que, ao reagir quimicamente com outra, libera energia na forma de calor. Diversas substâncias possuem esta propriedade, especialmente ao reagir com o oxigênio, porém, poucas são as substâncias consideradas combustíveis industrialmente importantes. Para ser considerado um combustível industrial, um material tem que ser carbonáceo, apresentar disponibilidade adequada, desprender grande quantidade de calor quando queimado ao ar atmosférico e o calor produzido deve ser controlável (HILSDORF *et al.*, 2004). Na Tabela 4 são apresentadas as reações básicas de combustão e uma estimativa do calor liberado em cada reação.

Tabela 4. Reações básicas de combustão e calor liberado em cada reação.

Reagentes	Produtos	Energia liberada
$C + O_2$	$CO_2 (g)$	+ 8100 kcal.kg ⁻¹
$C + 1/2O_2$	$CO (g)$	+ 2400 kcal.kg ⁻¹
$2H_2 + O_2$	$2H_2O (g)$	+ 34100 kcal.kg ⁻¹
$S + O_2$	$SO_2 (g)$	+ 2200 kcal.kg ⁻¹

Fonte (Nogueira, 2005).

O bagaço de cana-de-açúcar e o palhiço, dentre os diversos tipos de combustíveis industriais, estão sendo analisados em algumas pesquisas, pois, permitem a obtenção de energia de modo econômico através da combustão direta. Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição. Segundo Pellegrini (2002), a temperatura de ignição do bagaço está entre 500°C e 600°C, com 50% de umidade, e a temperatura da chama pode chegar 920°C com a mesma umidade.

Segundo Rodrigues (2008), ao queimar, todo combustível libera uma quantidade de energia ou calor, sendo esta quantidade proporcional ao peso do material queimado. A medida do calor obtido pela queima completa do combustível pode ser definida como poder calorífico (PC).

Pérez (2007) destacam que a energia contida em um combustível será maior quanto maior for o seu poder calorífico, mostrando, assim, a importância do conhecimento dessa propriedade para avaliação de um combustível como insumo energético. O poder calorífico pode ser determinado sob duas bases distintas: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI).

O poder calorífico superior é determinado experimentalmente pela utilização de um calorímetro, onde a amostra é queimada em um sistema fechado, com oxigênio puro, a volume constante e o calor gerado na combustão é transferido para a água do calorímetro. Sendo um sistema fechado, a possível existência de água no combustível não acarreta em perda de calor, pois, a água é evaporada e novamente condensada. Em aplicações industriais, o poder calorífico inferior é o que representa melhor as condições de combustão, pois, em um sistema aberto, a água contida no combustível passa do estado líquido para o vapor, escapando do sistema, que perde energia na forma de calor. O poder calorífico inferior pode ser obtido subtraindo do poder calorífico superior a fração de massa de água do combustível (SANTIAGO, 2007; FERREIRA, 2006; ARONI, 2005).

2.4.1 Técnicas utilizadas para caracterização da biomassa

Para se caracterizar energeticamente a biomassa é necessário analisar o teor de umidade, os teores de sólidos totais voláteis, de cinzas e de carbono fixo.

De acordo com Nogueira (2003), o teor de umidade pode ser definido como a massa de água contida na biomassa e pode ser expressa tanto na base úmida quanto na base seca, antes e após a secagem. O teor de umidade presente na biomassa pode interferir no potencial calorífico (PC), que decresce com o aumento da umidade (NOGUEIRA, 2007; CALEGARI *et al.*, 2005).

Para Mkendry (2002) o teor de sólidos totais voláteis é parte da biomassa que evapora como um gás por aquecimento, ou seja, o teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o

aquecimento. Segundo Lewandowisk (1997) *apud* Klautau (2008), o material volátil interfere na ignição, pois, quanto maior o teor de sólidos totais voláteis, maior será a reatividade e, conseqüentemente, a ignição.

Segundo Nogueira e Rendeiro (2008) os resíduos resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidações dos inorgânicos são caracterizados como teor de cinzas. As cinzas geradas na queima podem conter silício, potássio, sódio, enxofre, cálcio, fósforo, magnésio e ferro.

As análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) têm sido utilizadas em estudos de materiais com o objetivo de se avaliar as mudanças físico-químicas que ocorrem nestes, quando submetidos ao aquecimento. A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura (aquecimento ou resfriamento). Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica), decorrentes de mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações (GONÇALVES, 2009).

Os ensaios termogravimétricos avaliam a variação de massa da amostra submetida a um ciclo de aquecimento definido. Através das análises termogravimétricas pode-se observar o comportamento térmico de materiais carbonosos, bem como a cinética das reações de decomposição térmica de diferentes combustíveis sólidos. A análise das características da combustão permite obter um perfil de queima do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura, em atmosfera oxidante ou inerte.

2.4.2 Tecnologias para o aproveitamento do potencial calorífico da biomassa

De acordo Bosmans *et al.* (2012), os métodos mais utilizados para o beneficiamento energético dos resíduos são a incineração, a gaseificação e a pirólise. Além destas, existem outras técnicas utilizadas para o aproveitamento energético da biomassa como a combustão direta e a cogeração.

Segundo Henriques (2004), o processo de incineração dos resíduos na queima direta de um determinado material para produção de energia térmica gera gases como CO₂, H₂O, O₂, N₂ e, dependendo do material que está sendo incinerado, é possível gerar outros gases, tais como CO, HCl, NO_x, SO₂, além da formação de compostos de metais pesados.

De acordo com Schneider (2002), o processo de incineração consiste na oxidação dos materiais, a altas temperaturas, sob condições controladas, convertendo materiais combustíveis em materiais não combustíveis, como escórias e cinzas, com a emissão de gases.

De acordo com o manual de gerenciamento integrado do IPT (2000), a incineração apresenta-se como uma das tecnologias térmicas existentes para tratamento de resíduos, cuja queima ocorre a altas temperaturas, comumente acima de 900°C, em uma mistura apropriada de ar, durante um tempo predeterminado.

De acordo com Porteous (2005), a incineração controlada dos resíduos pode reduzir o volume entre 90% e 95% e o peso em 80%. O material ou as cinzas gerados após a queima são, em geral, inertes, diminuindo a crescente necessidade de áreas para disponibilização dos mesmos.

A pirólise ou carbonização é considerada a técnica mais simples e o mais antigo processo de conversão de um combustível de melhor qualidade e conteúdo energético (CENBIO, 2014). A pirólise consiste na degradação térmica dos resíduos na ausência de oxigênio, e a temperatura do processo varia de 200°C a 1100°C, sendo considerado um processo endotérmico que requer uma fonte externa de calor (BRIDGWATER, 2003).

De acordo com Bosmans *et al.* (2012) as plantas de pirólise para o tratamento de resíduos são compostas pelas seguintes etapas: preparação e moagem, secagem, resíduo gerado e tratamento secundário de gás de pirólise e coque de pirólise. Este processo tem como objetivo transformar energia química dos combustíveis em calor, por meio das reações dos elementos com o oxigênio fornecido. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fornos e caldeiras. Apesar de ser um processo prático, é considerada uma técnica ineficiente (ANEEL, 2005).

Segundo a ANEEL (2005) a gaseificação é um processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos, por meio de reações termoquímicas,

envolvendo vapor quente e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiometria.

Segundo a CENBIO (2014) o processo de cogeração é a geração simultânea de energia térmica e mecânica, a partir de uma mesma fonte de energia. As formas de energia útil mais comuns são a energia mecânica, no movimento de máquinas, equipamentos e turbinas de geração de energia elétrica e a energia térmica, que gera vapor frio ou quente. A energia térmica pode ser utilizada neste setor como fonte de calor para processos em geral. Já a energia mecânica pode ser utilizada na forma de trabalho, por exemplo, no acionamento de moendas em usinas sucroalcooleiras ou transformada em energia elétrica através de geradores de eletricidades.

De acordo com Nogueira e Martins *apud* Lora (2008) a cogeração associa-se à minimização de impactos ambientais e à busca de maior eficiência na utilização dos insumos energéticos.

Este processo realiza a quebra da biomassa lignocelulósica, que é composta por polissacarídeos, em açúcares menores para eventual fermentação e produção de etanol. Os processos de conversão do material lignocelulósico em etanol são diferenciados, principalmente, quanto aos métodos de hidrólise e fermentação, estágios esses que estão menos amadurecidos tecnologicamente. Os processos de hidrólise podem ser divididos em duas categorias: aqueles que usam os ácidos minerais, como por exemplo, o ácido sulfúrico, e os que usam cinzas (MOREIRA, 2005; CENBIO, 2013).

O potencial energético da biomassa também pode ser aproveitado por outra técnica, que é a digestão anaeróbia, em que um conjunto de microrganismos sob condições anaeróbias (ausência de oxigênio) estabilizam o material orgânico em composto inorgânico e material celular. O biogás gerado é composto basicamente por metano, dióxido de carbono, água, gás sulfídrico e amônia. A vantagem de utilizar uma colônia de microrganismos anaeróbios é que quase todos os produtos voláteis e compostos de lignina solúvel, em concentrações altas, podem ser convertidos em metano (CHEN *et al.*, 2007).

A bioconversão de materiais lignocelulósicos em metano consiste em três fases: (1) pré-tratamento da fibra, (2) hidrólise enzimática e (3) digestão anaeróbia da fase líquida. A aplicação do processo de digestão anaeróbia no tratamento de materiais hidrolisados apresenta vantagens, tanto, no que se

refere à capacidade dos reatores em suportar elevadas cargas orgânicas como, também, por operarem com baixos custos e baixo consumo de energia elétrica (CHERNICHARO, 2007).

A digestão anaeróbia de compostos orgânicos é realizada pelo contato do substrato com uma população de microrganismos, sendo desenvolvida em estágios sequenciais, envolvendo processos metabólicos que dependam da atividade de, no mínimo, três grupos de microrganismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e as arqueas bacterianas (metanogênicas). As bactérias fermentativas acidogênicas convertem os compostos orgânicos por hidrólise e fermentação em compostos de menor peso molar principalmente ácidos orgânicos, hidrogênio e dióxido de carbono. No entanto, as bactérias sintróficas acetogênicas atuam na fase intermediária, convertendo os compostos orgânicos intermediários, como propionato e butirato, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Os produtos da fase intermediária são convertidos em metano e dióxido de carbono, pelas bactérias metanogênicas (FERREIRA, 2011; CHERNICHARO, 2007).

O bagaço de cana-de-açúcar é um material orgânico e também pode ser utilizado como fonte energética por meio da digestão anaeróbia. Este material é composto por 50% de lenhocelulose e o processo de digestão anaeróbia implica em taxas orgânicas baixas, longos tempos de retenção de sólidos e eficiência de conversão baixa (KIVAISI; ELIAPENDA, 1995).

Estudos realizados por Ferreira (2011) com bagaço de cana-de-açúcar, comprovaram que grande parte do material orgânico hidrolisado é biodegradável e pode ser transformado em biogás, além de conter bastante material particulado.

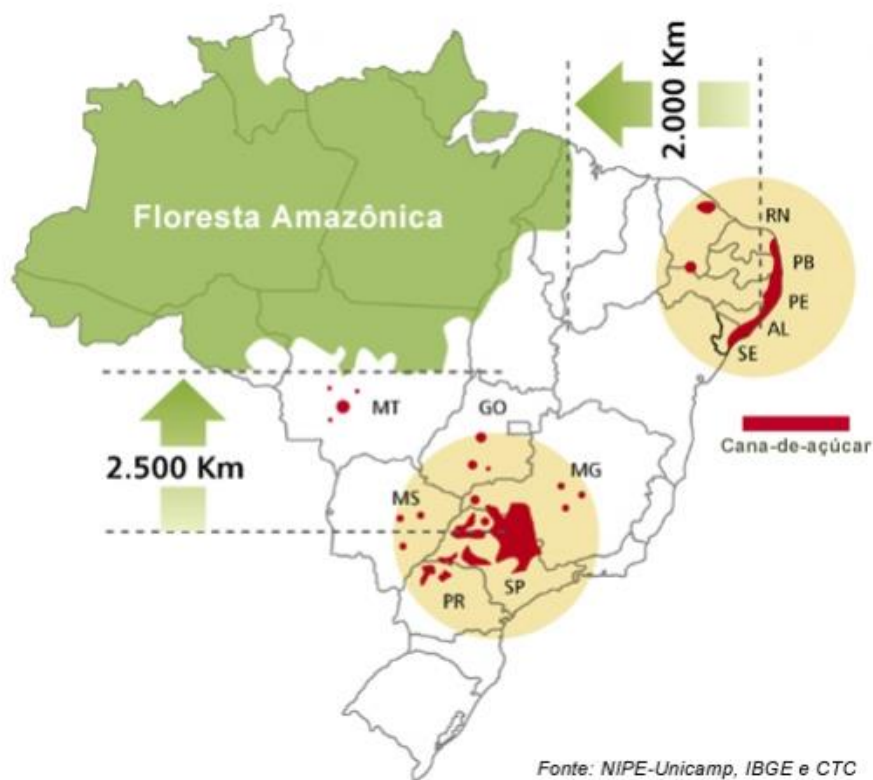
2.5 A Cana-de-açúcar e o setor sucroalcooleiro

2.5.1 Produção e Processamento da Cana-de-açúcar

Em 2014 a área destinada à atividade sucroalcooleira na safra de 2014/2015 superou os 9 milhões de hectares. O Estado de São Paulo é o maior produtor nacional, ocupando 51,43% da área plantada, seguido por Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná, Alagoas e Pernambuco.

As regiões Norte e Nordeste previam um aumento de 4,8% na produção, passando de 56,71 milhões de toneladas da safra 2013/2014, para 59,45 milhões na safra 2014/2015 (CONAB, 2013). O Estado da Bahia apresentou um aumento da produção de cana-de-açúcar: na safra 2012/2013 e 2013/2014 obtiveram-se respectivamente 3.083,20 e 3.208,80 mil toneladas de cana-de-açúcar, sendo projetado, para a safra de 2014/2015, 3.691 mil toneladas. Na Figura 8 é possível visualizar a distribuição da produção de cana-de-açúcar no país.

Figura 8. Mapeamento da produção de cana-de-açúcar nos estados brasileiros.



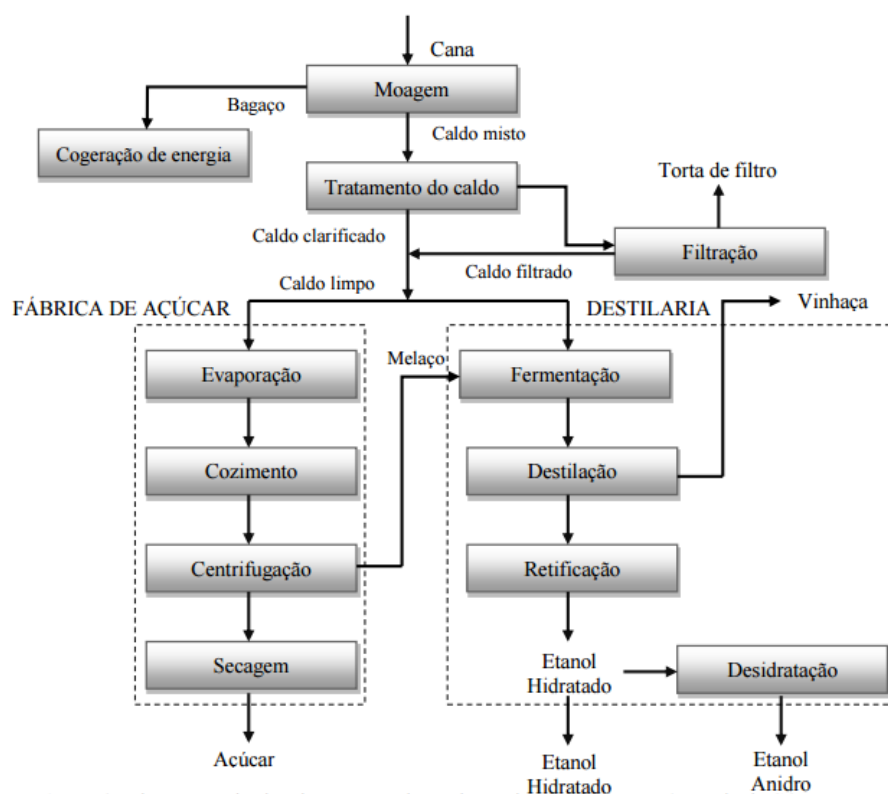
Fonte (CONAB, 2013).

O processamento da cana-de-açúcar, como pode ser visto no esquema da Figura 9, consiste no beneficiamento da mesma, resultando em produtos como açúcar, etanol e geração de energia elétrica por meio da queima do bagaço de cana-de-açúcar. As etapas deste processamento são: moagem, cogeração de energia e tratamento do caldo.

Segundo Rodriguez (2010), após a realização da colheita da cana-de-açúcar, a mesma chega à usina com grande quantidade de areia e outras

impurezas. Quando a cana é colhida manualmente e queimada, a lavagem é feita com o intuito de retirar as impurezas que, quando não removidas, executam o papel negativo em todo o processo industrial, provocando o desgaste das tubulações, bombas, aquecedores, registros, moendas e prejudicam a decantação do caldo e a filtração do lodo.

Figura 9. Processamento e beneficiamento da cana-de-açúcar e geração de seus produtos.



Fonte (Cortez *et al.* 2010).

A cana de açúcar que é coletada mecanicamente é recebida na Usina na forma de talos picados. No entanto, o procedimento de lavagem não é realizado devido às elevadas perdas de sacarose. Por esse motivo, algumas usinas utilizam o sistema de limpeza a seco, onde a cana é limpa a partir de ventiladores ou exaustores. O material resultante do corte e limpeza é descarregado diretamente em mesas alimentadoras e transferido para as esteiras de transporte que conduzem a cana para o setor de preparo, onde é submetida ao procedimento de nivelamento em picadores e desfibramento e abertura das células em desfibradores de martelos oscilantes (LEAL, 2007).

Após a cana passar pela mesa de alimentação, é transportada para os equipamentos de preparo, conduzidas por esteiras metálicas onde é moída e picada por dois conjuntos de facas rotativas (UNICAMP; CGEE, 2009; PELLEGRINI, 2009; PAYNE, 1989).

Nesta etapa ocorre a separação da fração líquida do colme, contendo açúcares (caldo), da fração de fibra de cana (bagaço). Logo em seguida é realizado o processo de extração do caldo para a produção de açúcar ou etanol. Geralmente este caldo extraído será destinado para a fábrica de açúcar e o restante será destinado para a destilaria. A extração de açúcares tem uma eficiência que varia entre 94,0 a 97,5% e a umidade final do bagaço fica em torno de 50% (MARQUES, 2009; PLACENTE, 2010; UNICAMP; CGEE, 2009; PAYNE, 1989; PELLEGRINI, 2009).

Logo em seguida o bagaço é destinado à queima em caldeiras para geração de vapor. A geração de vapor por combustão é a técnica de conversão termoquímica mais difundida comercialmente. Este vapor produzido nas caldeiras aciona turbinas para a geração da energia elétrica (co-geração) que mantém o processo de fabricação de açúcar e etanol. Após a queima, é gerado um resíduo que é denominado na indústria como cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), mas, que contém elevada quantidade de areia em sua composição, podendo chegar a até 98% de sua massa.

2.5.2 Impactos ambientais causados pela indústria sucroalcooleira

O bagaço de cana-de-açúcar é o subproduto do processo de extração do caldo, seja para a produção de açúcar ou de álcool. Para Cirino *et al.* (2004), a principal característica desta biomassa é o seu teor de fibras, que são utilizadas na geração de calor para os processos de industrialização do açúcar e do etanol.

A torta de filtro é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, sendo proveniente do processo de clarificação do açúcar, sendo que, para cada tonelada de cana moída, são produzidos 30 a 40 quilos de torta. Este material é um composto orgânico rico em cálcio, nitrogênio e potássio, com composições variáveis a depender da variedade da cana e da sua maturação, sendo similar à vinhaça e que possui elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), por isso, sendo considerada uma fonte poluidora.

A vinhaça é um resíduo considerado como principal subproduto agroindustrial, sendo um efluente altamente poluidor e gerado em grande volume, dificultando seu transporte e eliminação. Este produto resulta da destilação e fermentação da cana-de-açúcar no processo de fabricação do álcool e também pode originar-se como subproduto da produção de açúcar, sendo eliminada no processo de cristalização do caldo de cana (LUDOVICE, 1996).

A cogeração de energia na indústria sucroalcooleira é um processo que reduz os impactos ambientais e sua utilização pode ser significativamente aumentada se o desenvolvimento tecnológico contribuir para utilização de outros resíduos além do bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, a queima do bagaço de cana-de-açúcar gera alguns poluentes como material particulado, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de nitrogênio (NO₂) (COELHO *et al.*, 2010).

A Resolução CONAMA 436:2011 (“Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas”) define os limites máximo de emissão de poluentes atmosféricos, como pode ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5. Limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes dos processos de geração de calor.

Potencia térmica nominal (MW)	Material Particulado (mg/Nm₃)	NO_x (como NO₂) (mg/Nm₃)
MW < 50	520	NA
50 ≤ MW ≤ 100	450	350
MW > 100	390	350

Fonte (CONAMA 436, 2011)

Um dos anexos da Resolução CONAMA 436:2011 estabelece limites de emissão de poluentes atmosféricos provenientes de processo de geração de calor, a partir da combustão externa de biomassa de cana-de-açúcar, conforme pode ser visualizado na Tabela 6. São estabelecidos, também, os limites de emissão de poluentes atmosféricos provenientes de processos de geração de calor, a partir da combustão externa de biomassa de cana-de-açúcar.

Para sistemas com potência de até 10 MW, o órgão ambiental licenciador poderá aceitar o monitoramento periódico de monóxido de carbono, sendo que,

neste caso, o limite máximo de emissão para este poluente é dado pela Tabela 6.

Tabela 6. Limite de potência térmica nominal em relação à produção do gás carbônico.

Potencia térmica nominal (MW)	CO (mg/Nm ₃)
MW ≤ 0,05	6500
0,05 ≤ MW ≤ 0,15	3250
0,15 < MW ≤ 1,00	1700
1,00 < MW ≤ 10,00	1300

Fonte (CONAMA 436, 2011)

2.6 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e seu uso como material pozolânico

A cinza proveniente da queima do BCA apresenta em maior quantidade de sílica, que se apresenta acima de 60%, em massa. De acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo (CORDEIRO, 2009).

De acordo com os dados fornecidos pela FIESP/CIESP (2001), para cada tonelada de bagaço que alimenta o processo de co-geração, são gerados, aproximadamente, 25 kg de cinza residual. No ano de 2005 foi registrada pelo IBGE a geração de 2,4 milhões de toneladas de cinza.

É importante ressaltar que o silício encontrado na CBCA é absorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossilícico (H₄SiO₄) e, após a saída de água da planta por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. O acúmulo desta sílica entre a cutícula e a parede das células da epiderme funciona como barreira física à penetração de fungos patogênicos e reduz a perda de água por transpiração.

Cordeiro (2006) contesta a disposição inadequada e o uso da CBCA como adubo devido a sua composição química (silício, ferro, compostos de óxido de titânio e fósforo), visto que o titânio é considerado um elemento perigoso, podendo ocasionar a contaminação dos lençóis freáticos.

Segundo Payá *et al.* (2002), a CBCA é um material importante para a confecção de argamassas e concretos, pois, possui alta quantidade de silício (Si)

e de óxido de alumínio (Al_2O_3). Para Cordeiro *et al.* (2008), a cinza que contém dióxido de silício (SiO_2) com estrutura amorfa, dependendo das condições de queima e de sua granulometria, apresenta características químicas e físicas que podem desenvolver atividade pozolânica e, de acordo com Lima *et al.* (2009), a sílica e a alumina não podem ter elevado grau de cristalinidade para que aconteça a reação pozolânica.

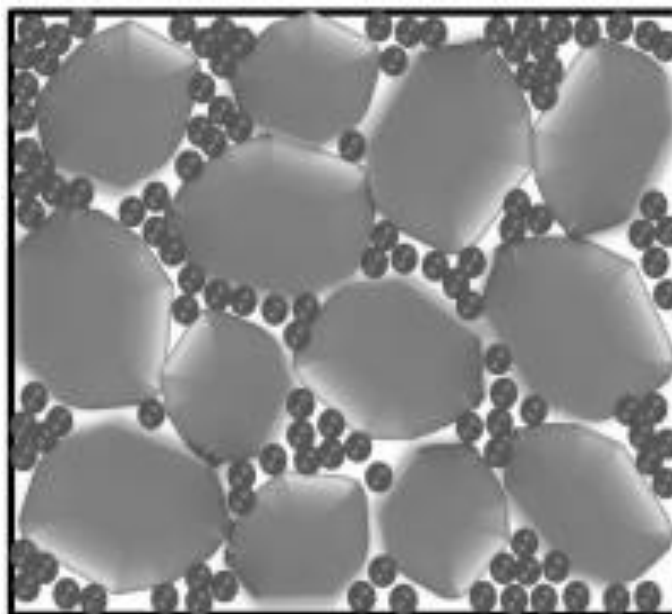
Hernandez *et al.* (1998) realizaram ensaios de difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo possível observar as reações que ocorreram na pasta composta de 30% de CBCA e 70% hidróxido de cálcio, com uma relação água/aglomerante de 0,47. Os resultados que foram obtidos durante a análise do índice de atividade pozolânica indicaram o consumo de portlandita e a presença de silicato de cálcio hidratado como principal produto formado nas reações pozolânicas.

Para Souza (2011), o efeito físico das pozolanas em pastas de cimento reflete no empacotamento da mistura, preenchendo os vazios entre as partículas de cimento por serem materiais mais finos e, também, aumentando a compacidade da mistura (Figura 10).

Entre os principais fatores que influenciam a qualidade das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e a sua pozolanicidade, podem-se destacar a lavagem prévia do bagaço, a temperatura e o tempo de calcinação e a posterior moagem das cinzas geradas.

Após o processo de queima realizado na usina, as cinzas são dispostas ao ar livre e expostas à contaminação. Visto a necessidade de se obter um material mais puro e com o intuito de não influenciar as reações pozolânicas, é necessário que o bagaço seja lavado.

Figura 10. Efeito físico das pozolanas em pastas de cimento e reflexo no empacotamento da mistura.



Fonte (SOUZA, 2011).

De acordo com Cook (1986), as condições de queima influenciam no grau de cristalinidade, devido à transformação da sílica cristalina em amorfa além de influenciar a superfície específica das partículas.

Estudos realizados por Cordeiro *et al.* (2008) mostraram que as cinzas, quando queimadas entre 400°C e 600°C, apresentam um aumento da pozolanicidade com o aumento da temperatura de queima, devido à perda de carbono durante o processo de calcinação. Quando a queima é realizada a 800°C, acontece a formação de compostos cristalinos de sílica, ocasionando uma queda no índice de atividade pozolânica.

Após análises de DRX, Ribeiro e Morelli (2013) observaram que as cinzas obtidas após calcinação do bagaço de cana-de-açúcar a 600°C possuía um caráter amorfo maior do que as cinzas calcinadas as temperaturas de 500°C e 700°C. Estudos realizados por Morales *et al.* (2009) mostraram que calcinação não apenas influencia na composição mineralógica da sílica presente na cinza, mas, também, altera a morfologia e a composição de suas partículas individuais.

A moagem, ao reduzir o tamanho de suas partículas, aumenta a sua área superficial específica e, conseqüentemente, a pozolanicidade da cinza (CORDEIRO, *et al.*, 2004; BAHURUDENN; SANTHANAM, 2015).

De acordo com Cincotto (2011) a área específica elevada favorece o contato com que a solução e a reação do íon cálcio, aumentando a reatividade da reação e, por apresentar maior finura, também aumenta seu efeito *filler*, contribuindo para o empacotamento da microestrutura de sistemas cimento-agregados.

Em estudos realizados com cinzas de casca de arroz por Bahurudeen *et al.* (2014), os melhores resultados foram obtidos com amostras de maior área superficial específica, possibilitando maior reatividade da pozolana com a portlandita.

Estudos realizados por Cordeiro (2006) concluíram, após uma análise morfológica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, que a mesma possui partículas de quartzo, revelando a contaminação da cinza. Para Cordeiro (2006), o quartzo é oriundo da areia que se encontra aderida à cana-de-açúcar e que não é retirada totalmente durante a lavagem que ocorre antes da moagem da cana.

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar, além da sílica amorfa, também possui quantidades significativas de alumina. Assim, sua reação com a portlandita, em presença de água, produz não somente o C-S-H mas, também, C-A-H e C-A-S-H (SOUZA, 2011). Estudos realizados por Hernandez *et al.* (1998), em pastas formadas por cinza de bagaço de cana-de-açúcar e hidróxido de cálcio, indicaram a presença de quartzo e cristobalita, provenientes da cinza. Estes pesquisadores encontraram como produto principal o C-S-H, ao analisarem a morfologia da cinza de bagaço de cana-de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia da cinza apresentou-se acicular devido aos grãos ricos em sílica.

Cordeiro (2006) realizou análise de pastas de cimento contendo cinza de bagaço de cana-de-açúcar nas idades de 1, 7 e 90 dias. Com apenas um dia de hidratação, foi possível observar cristais delgados de monossulfato de cálcio, indicando a aceleração das reações de hidratação promovida pelo adição mineral e também foram identificados cristais de etringita e C-S-H. Aos 7 dias é possível observar a redução da porosidade e a formação de estrutura densa com C-S-H, cristais de portlandita e etringita. Nos 90 dias, a pasta apresenta estrutura mais compacta quando comparada com as outras idades, decorrente da formação do C-S-H.

2.7 Métodos para análise de pozolanicidade

De acordo com Rego (2001) a variedade de ensaios para quantificar a atividade pozolânica de um determinado material, demonstra a grande dificuldade que o meio acadêmico tem de definir uma metodologia útil para todos os tipos de pozolanas. Ainda para este autor, a heterogeneidade dos materiais utilizados, assim como, fenômenos que ocorrem durante a hidratação, são alguns fatores que podem justificar a incapacidade de modelar a reação pozolânica, sendo possível identificar apenas tendências gerais do comportamento. Para Swamy (1993) a avaliação da reação pozolânica deve ocorrer de forma ampla, levando em consideração as características químicas, morfológicas e físicas do material. Desta forma, Donatello *et al.* (2010) realizaram um estudo em que foram utilizados diversos métodos e classificou-os como diretos ou indiretos.

De acordo com Ferraz *et al.* (2010) os métodos diretos, tais como a difração de raios-X e a termogravimetria, detectam a presença de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] em pastas de cimento contendo material pozolânico, sendo confirmado por métodos acelerados como titulação química clássica pelo método de Fratini, de acordo com a norma portuguesa NP EN 196-5 (Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos) e pelo método de Chappelle Modificado (“NBR ANBT 15895:2010 - Materiais Pozolânicos – Determinação do Teor de hidróxido de cálcio fixado”). De acordo com Vasconcelos (2013) as principais características dos métodos acelerados é a obtenção de resultados rápidos, porém, não conseguem acompanhar a evolução da reação pozolânica.

Souza (2011) utilizou, em seu estudo, técnicas de termogravimetria, DRX, infravermelho e MEV para analisar pastas de cimento Portland contendo CBCA obtidas por calcinação a 350°C e 600°C, com o intuito de obter proporções molares de Ca/Si iguais a 0,5, 0,7 e 1,4. Este estudo mostrou que a mistura com a relação Ca/Si 0,5 foi mais eficiente, pois, consumiu mais portlandita quando comparada com as outras.

Entre os métodos considerados indiretos para análise de pozolanicidade em um determinado material estão a condutividade elétrica, proposto por Luxán (1989) (método indireto) e a calorimetria, além dos métodos clássicos de verificação da resistência de argamassas com cimento e com cal, determinados

pelas NBR 5751:2012 (“Determinação da Atividade Pozolânica com Cimento Portland”) e NBR 5752:2012 (“Determinação de Atividade Pozolânica com Cal”), respectivamente.

Villar-Cociña *et al.* (2003) propuseram o método da cal saturada, onde, é realizada a medição da condutividade elétrica da mistura saturada de portlandita-pozolana e aferição das pozolanas em água com o intuito de avaliar a contribuição da condutividade dos íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} . Desta forma, estes autores utilizaram um modelo cinético-difusivo que permite descrever a cinética da reação das pozolanas avaliadas e calculara os coeficientes cinéticos. Além disto, este método avalia os aspectos qualitativo e quantitativo da reação pozolânica.

Estudos realizados por Santos *et al.* (2015), com o intuito de avaliar a pozolanicidade de cinzas, metacaulim, sílica ativa e eucalipto, comprovaram que há uma correlação entre o índice de atividade pozolânica (IAP) e a técnica direta de titulação química.

GAVA (1999) concluiu que não existe uma correlação dos métodos acelerados (Fratini, Chapelle modificado e condutividade elétrica) com o real desempenho das pozolanas nas argamassas, por não considerarem uma série de fatores que influenciam na reação pozolânica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são apresentadas as atividades desenvolvidas para alcançar os objetivos da pesquisa, as quais fizeram uso das instalações presentes no Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMA), no Laboratório de Geotecnia Ambiental (GEOAMB), no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) da Universidade Federal da Bahia e no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Para o desenvolvimento experimental do projeto realizou-se primeiramente a coleta do BCA, fornecida pela empresa União Açucareira, localizada no Município de Amélia Rodrigues, Estado da Bahia. Logo em seguida, foi realizada uma caracterização e análise do potencial calorífico do mesmo e, posteriormente, a CBCA foi obtida por meio do processo de calcinação do BCA, sendo caracterizada através de métodos químicos, físicos e mineralógicos, visando avaliar a sua pozolanicidade por meio de técnicas diretas e indiretas. A Figura 11 apresenta um fluxograma das atividades desenvolvidas no estudo.

Figura 11. Fluxograma das etapas que compõem o estudo.



Fonte (O Autor)

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

Para a caracterização do BCA foram determinados alguns parâmetros, tais como os teores de umidade (TU) e de sólidos totais voláteis (STV), e realizada a análise termogravimétrica, com o intuito de identificar alguns compostos presentes.

3.1.1.1. Determinação do teor de umidade (TU) e sólidos totais voláteis (STV)

O teor de umidade do BCA foi determinado com o intuito de conhecer a quantidade de água presente na amostra. O teor de umidade influencia diretamente no potencial calorífico líquido da biomassa, que decresce quanto maior for a umidade. As amostras foram pesadas e introduzidas em uma estufa a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ até que constância de massa. Então, o teor de umidade foi determinado pela diferença entre a massa úmida e a massa seca da amostra após secagem em estufa, conforme equação 6.

$$TU = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (6)$$

Onde TU é teor de umidade em %, m_1 é a massa úmida da amostra, e m_2 é massa seca da amostra.

Para a determinação do STV, foi utilizado em torno de um quilograma do bagaço *in natura*, com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e aumentar a sua superfície específica. Logo em seguida, o material foi levado à estufa com a temperatura de 70°C . Após o processo de secagem, o material foi calcinado, em mufla, a 600°C , por duas horas. O percentual de STV foi determinado pela diferença entre a massa seca da amostra após secagem da estufa e na mufla, após calcinação, conforme equação 7.

$$STV = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \quad (7)$$

Onde, STV é sólidos totais voláteis, m_2 é a massa seca após secagem da estufa, e m_3 massa da amostra após calcinação.

3.1.1.2. Análises térmicas do BCA

Foram realizadas análises térmicas das amostras do BCA por meio das técnicas de TG/DTG e DTA. As análises térmicas do BCA foram realizadas utilizando um aparelho de análise simultânea DTG 60H da Shimadzu. No ensaio foi utilizado aproximadamente 1 g do material com atmosfera inerte (N_2), taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ e faixa de aquecimento de $10^\circ C$ até e $1000^\circ C$.

As Análises Termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas com o intuito de caracterizar o BCA, identificando os compostos presentes no mesmo. A Análise Térmica Diferencial (DTA) foi utilizada com intuito de identificar em qual faixa de temperatura ocorre a mudança de fase do quartzo- α (cristalina) para quartzo- β (amorfa) que pode ser identificada de acordo com o tipo de reação (exotérmica ou endotérmica). Este evento não pode ser detectado na análise termogravimétrica por se tratar de uma reação sem variação de massa.

3.2 Obtenção de cinzas provenientes da calcinação do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

3.2.1 Preparação do material

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA), *in natura*, coletado na Usina, foi submetido a um processo de lavagem em água corrente para que toda a areia misturada ao material fosse retirada, com o objetivo de se obter uma cinza mais pura. O BCA foi seco, inicialmente, em temperatura ambiente e, em seguida, em estufa a $100^\circ C$, por 24h.

3.2.1 Calcinação do BCA

O BCA foi calcinado nas temperaturas de 500, 600 e $700^\circ C$, que foram definidas, de acordo com os resultados obtidos previamente na análise de DTA. O equipamento utilizado para calcinação do BCA é um forno modelo Linn Elektro

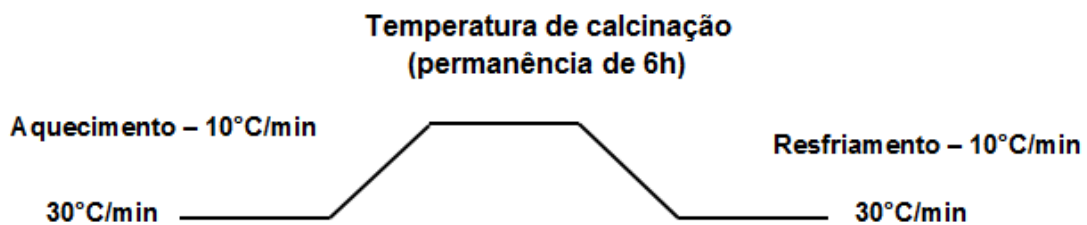
Therm (Figura 12), com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de queima de seis horas para cada temperatura, com resfriamento natural no forno, conforme Figura 13.

Figura 12. Forno utilizado para calcinação do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte (O Autor)

Figura 13. Rotina de aquecimento e patamar de temperatura para calcinação do BCA.



Fonte (O Autor)

3.3 Caracterização das matérias primas

3.3.1 Massa Específica.

Este parâmetro corresponde à relação entre a massa dos grãos e o volume dos mesmos, incluindo os poros impermeáveis. As massas específicas do cimento e da CBCA foram determinadas por meio do picnômetro a gás hélio Accupyc II 1340 da marca Micrometrics. O ensaio é realizado ao se colocar uma

determinada massa do material particulado de interesse, em base seca, no porta-amostra do equipamento, onde é injetado o gás hélio para determinação do volume total ocupado pelas partículas.

3.3.2 *Área Superficial Específica*

Este parâmetro é definido como área superficial por unidade de massa, podendo ser expressa em metros quadrados por quilograma, sendo fundamental para a avaliação da reatividade do material (RIBEIRO;MORELLI, 2013). A determinação deste parâmetro é importante, pois, materiais de mesma granulometria podem apresentar áreas superficiais diferentes, devido aos vazios interiores e a forma e rugosidade das partículas (CORDEIRO, 2006). A área superficial específica do cimento e das CBCA foram determinadas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N_2) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do N_2 líquido. As equações matemáticas baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmet e Teller (BET) permitem calcular a área específica do material, a partir da adsorção física de moléculas de N_2 . A partir da isoterma de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos, podem-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área superficial específica.

As verificações das áreas superficiais específicas B.E.T do cimento e das CBCA foram realizadas com o aparelho da marca Quantachrome modelo NOVA 1000, disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicas (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.3.3 *Distribuição do Tamanho de Partículas.*

Para a determinação do tamanho de partículas do cimento e das CBCA, utilizou-se uma técnica baseada na sedimentação de partículas em uma dada suspensão medida por intermédio da sua absorção da luz.

O princípio ótico de transmissão de luz mede o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução. A fonte de luz é colocada em um plano de medida de um lado da célula de medida, enquanto do lado oposto da célula é colocado o detector de intensidade de luz. A unidade de referência utilizada é a absorção da luz

A análise de distribuição do tamanho de partículas do cimento Portland e da CBCA obtida em diferentes temperaturas foi realizada por meio de um Sedígrafo, utilizando um equipamento CILAS, Modelo 1180, disponibilizado pelo LACER/UFRGS.

3.3.4 *Perda ao Fogo.*

Este ensaio tem por objetivo determinar o teor de materiais orgânicos e de outros sólidos totais voláteis da CBCA. Durante o procedimento é verificada a perda de massa do material após a queima a alta temperatura em forno mufla. A quantidade de material restante corresponde à quantidade de inorgânicos, visto que a massa perdida representa a quantidade de orgânicos e a umidade na amostra. Neste ensaio uma determinada massa de material é seco em estufa e, após a constância de massa, é submetida à calcinação na temperatura de 1000°C, na mufla.

3.3.5 *Análise da composição Química (FRX) e Mineralógica (DRX).*

Para determinação da composição química do cimento Portland e da CBCA foi utilizada a análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Este método permite identificar quais são os elementos químicos presentes na amostra estudada, auxiliando na caracterização mineralógica e dando um indicativo a respeito da reatividade pozolânica do material.

A caracterização química dos materiais foi obtida por meio de FRX, utilizando o aparelho da marca Shimadzu, modelo XRF 1800, disponível no Laboratório de Raios-X do Instituto de Química da UFBA.

A identificação de fases cristalinas de um material por difração de raios-X (DRX) baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios-X de

comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg, de acordo com a equação 8.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (8)$$

, em que n é um número inteiro, correspondendo à ordem de difração, λ é o comprimento de onda característico do feixe, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

Obtêm-se, então, informações referentes às distâncias interplanares dos planos cristalográficos e à intensidade da reflexão, possibilitando a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente.

Esta técnica foi empregada na caracterização das cinzas e do cimento Portland, utilizando-se um difratômetro *D2 Phaser Bruker* (Figura 14), que contém um tubo de alvo de cobre, com comprimento de onda (λ) de 1,54060 Å, corrente de 10 mA e tensão de 30 kVA. Os ensaios foram realizados com a faixa de varredura de 5° a 85° (2 θ) e incremento de 0,02°/segundo. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados centrada no sistema COD (*Crystallography Open Database*).

Figura 14. Difratômetro de raios-X (DRX).



Fonte (O Autor)

Além de determinar a composição mineralógica, foi possível estimar o grau de cristalinidade das amostras que foram estudadas (CBCA), o que influenciará diretamente a reatividade pozolânica do material.

Após a identificação das fases cristalinas, as mesmas foram quantificadas utilizando-se o método de Rietveld, por meio do software TOPAS e dos arquivos CIF (*Crystallographic Information File*). De acordo com Gobbo (2009), este método consiste em minimizar a diferença entre os espectros medidos e calculados em um difratograma digital, permitindo refinar não somente os parâmetros de rede das fases presentes, como também considerar fases cristalográficas.

3.3.6 Avaliação morfológica.

Para a avaliação da morfologia da CBCA foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual utiliza um feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada. Esta técnica foi utilizada para a caracterização da CBCA.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste de uma coluna eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo eletrônico e sistema formação de imagem. Um feixe de elétrons é focalizado numa região da amostra, resultando na emissão destes elétrons com grande espalhamento de energia, sendo posteriormente coletados e amplificados a fim de fornecer um sinal elétrico. O sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos. Para a construção de uma imagem completa tridimensional, este feixe varre uma área da superfície da amostra, visto que os elétrons são gerados a partir da interação entre o feixe e a matéria.

Para a análise da morfologia da CBCA, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Phenom, modelo Pro-X, tensão de 10 kV e detector SE. As amostras foram coladas em um stub com uma fita de carbono para aquisição das imagens, sem o uso de metalização. Para as análises químicas pontuais (EDS), utilizou-se um detector do tipo SDD (Silicon Drift Detector).

3.4 Determinação do Potencial Calorífico (PC) do Bagaço de Cana de Açúcar (BCA)

Afim de se determinar o Potencial Calorífico Superior (PCS) do BCA, uma quantidade do mesmo foi triturada com o intuito de reduzir o tamanho das partículas, tornando-as compatíveis com a utilização da bomba calorimétrica, de acordo com Figura 15. Os procedimentos utilizados nesta etapa foram realizados no Laboratório do CIENAM/UFBA seguindo o método preconizado pela Norma ASTM D 2400:87 (*"American Society for Testing and Materials"*) e a norma alemã DIN CEN/TS 15.400:2006 (*"Solid recovered – Methods for the determination of calorific value"*) que tratam de técnicas para incineração controlada dos resíduos.

Figura 15. (a) BCA seca para realização da análise; (b) Inserção do BCA no cadinho; (c) Cadinho contendo BCA sendo inserido em uma capsula e (d) Bomba calorimétrica utilizada para determinar o Potencial Calorífico (PC) do bagaço de cana-de-açúcar (BCA).



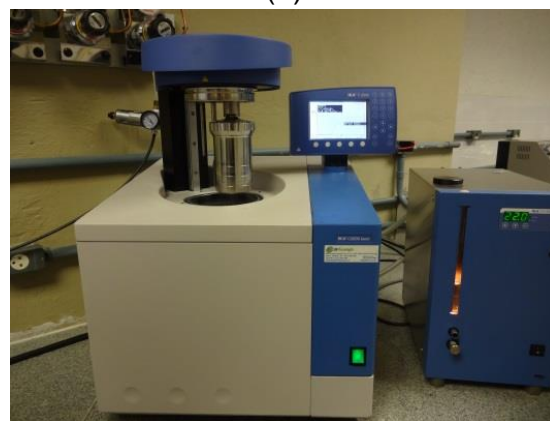
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte (O Autor)

Para a determinação do potencial calorífico do BCA na bomba calorimétrica foi utilizado, no máximo, 1 g do material seco. Esta amostra foi colocada em cadinho e inserida na bomba calorimétrica a uma temperatura interna de 25°C. Ligando a amostra ao equipamento existe um fio de algodão com o potencial calorífico conhecido de 50 J/g. Os mesmos são inseridos em uma cápsula de metal com atmosfera de O₂ sob pressão da ordem de 30 bar, sendo, em seguida, essa cápsula submergida na bomba que contém em torno de 3 litros de água em seu interior. Em seguida, foram inseridos os dados da amostra (nome e peso da amostra) e iniciado procedimento, o qual durou 10 minutos. Posteriormente foi gerada uma curva de aquecimento da água circundante em decorrência da energia liberada pela combustão das amostras, sendo possível determinar o PC da amostra, que reflete a energia liberada pela amostra durante o processo de incineração.

Para a determinação do PCI foi utilizada a Equação 9 onde, é descontada a massa de água (REZENDE, 1997).

$$PCI = \left[PCS \cdot \left(1 - \frac{U}{100} \right) \right] - \left[\left(\frac{U}{100} \right) \cdot L_v \right] \quad (9)$$

Em que PCI é o potencial calorífico inferior, PCS é o potencial calorífico superior, U é a umidade total, e L_v é o calor latente de vaporização da água (540 cal.g⁻¹).

3.5 Avaliação da pozolanicidade da CBCA

3.5.1 Métodos diretos

3.5.1.1 Análise da formação de fases das pastas de cimento Portland com CBCA

Foram realizadas análises de difratometria das pastas de referência (sem CBCA) e contendo CBCA nos teores de 20% e 35%, em massa, em substituição ao cimento, sendo analisadas após 7, 28, e 91 dias por meio de difratometria de raios-X que permitiram identificar as fases hidratadas formadas, assim como,

também, observar o consumo do portlandita pela CBCA. As proporções dos materiais utilizados na produção das amostras utilizadas para esta análise são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Proporção utilizada nas pastas de cimento Portland com substituição de cimento por CBCA nos teores de 20% e 35%.

Materiais utilizados	Proporções utilizadas		
	CBCA-0%	CBCA-20%	CBCA-35%
Cimento (g)	20	16	13
Água (g)	10	10	10
Cinzas (g)	0	4	7
Relação a/c	0,5	0,5	0,5

Fonte (O Autor)

O difratômetro utilizado nestas análises foi o *D2 Phaser Bruker*, com a faixa de varredura de 5° a 85° (2θ) e incremento de $0,02^\circ/\text{segundo}$. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados centrada no sistema COD (Crystallography Open Database).

Estas pastas também foram submetidas a análises termogravimétricas com 90 dias de idade, com o objetivo de entender a influência das CBCA na formação de fases das matrizes cimentícias. Os produtos hidratados formados no processo de hidratação do cimento Portland e da reação pozolânica possuem composição química similar. Desta forma, afim de avaliar a influência da utilização de aditivos minerais na hidratação do cimento, as análises térmicas permitem identificar o teor de água quimicamente combinada dos hidratos e de portlandita nas pastas de cimento Portland. Estas análises térmicas foram realizadas por meio da técnica de TG/DTG. O aparelho utilizado foi o de análise simultânea DTG 60H da Shimadzu com uma atmosfera inerte (N_2), taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e faixa de aquecimento de 10°C até e 1000°C .

A partir das Equações 10 e 11 foram calculados o teor de água quimicamente combinada (TH) e teor de portlandita (TCH), respectivamente.

$$TH = \frac{M_{105^{\circ}C} - M_{fch}}{M_{1000^{\circ}C}} \quad (10)$$

, sendo TH água quimicamente combinada total, referente a todos os hidratos (%), $M_{105^{\circ}C}$ a perda de massa referente à temperatura $105^{\circ}C$ (%), $M_{1000^{\circ}C}$ é perda de massa referente à temperatura de $1000^{\circ}C$ (%), e M_{fch} é a massa referente à temperatura final do pico característico ao CH (%).

$$TCH = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \cdot H_2O \quad (11)$$

, sendo $Ca(OH)_2$ o teor de portlandita (%), $M_{Ca(OH)_2}$ é a massa molecular do portlandita, M_{H_2O} a massa molecular da água, e H_2O a perda de massa referente à decomposição da portlandita (%).

3.5.1.2 Determinação da pozolanicidade por titulação química clássica

Este método é proposto pela norma portuguesa NP EN 196-5 (Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos), que determina a pozolanicidade de um material, comparando a quantidade de portlandita presente em uma solução aquosa com cimento e pozolana com outro contendo apenas cimento, depois de um período de tempo determinado, com a quantidade de portlandita que faz saturar um meio da mesma alcalinidade. O ensaio pode ser considerado positivo se a concentração de portlandita em solução for inferior à concentração de saturação.

Para o procedimento experimental, prepara-se uma solução padrão contendo 20g de cimento para 100 mL de água destilada. Para a solução contendo o material a ser analisado, substitui-se 25% do cimento (5g) pela pozolana, ficando com 15g de cimento e 5g de pozolana para cada 100 mL de água destilada. As misturas assim preparadas foram acondicionadas em estufa a $40 \pm 2^{\circ}C$ durante 14 dias (Figura 16), quando foram retiradas para a realização do ensaio.

Figura 16. Soluções mantidas em estufa durante 14 dias para realização do teste químico para determinação da pozolanicidade da CBCA, de acordo com a norma NP EN 196-5 (Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos).



Fonte (O Autor)

Para a realização do ensaio foram preparadas as seguintes soluções reagentes, indicadas na norma NP EN 196-5: ácido clorídrico diluído, ácido clorídrico diluído, indicador de alaranjado de metila, solução de hidróxido de sódio, indicador de murexida e solução de EDTA.

Logo em seguida, foi realizada a aferição das soluções de EDTA e ácido clorídrico, buscando obter os fatores f_1 (fator da solução EDTA) e f_2 (fator da solução de ácido clorídrico), conforme equações 12 e 13.

$$f_1 = \frac{m_1}{100,09} \cdot \frac{1000}{10 \cdot (0,025 \cdot V_1)} = 39,96 \cdot \frac{m_1}{V_1} \quad (12)$$

$$f_2 = \frac{2m_2}{105,989} \cdot \frac{1000}{0,1 \cdot V_2} = 188,70 \cdot \frac{m_2}{V_2} \quad (13)$$

Em que f_1 é fator da solução de EDTA, f_2 é fator da solução de ácido clorídrico, m_1 é massa de carbonato de cálcio (g), m_2 é massa do carbonato de sódio (g), V_1 é volume da solução de EDTA (mL), V_2 é volume do ácido clorídrico para a titulação (mL), 100,09 é massa molecular do carbonato de cálcio, e 105,989 é massa molecular do carbonato de sódio.

Após realizada a aferição das soluções, foram retirados individualmente os recipientes contendo as soluções de água destilada, cimento e CBCA da estufa, e filtradas imediatamente as soluções sob vácuo em um funil Buchner com papel-filtro duplo seco, como pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17. Filtragem das soluções sob vácuo.



Fonte (O Autor)

Na próxima etapa foi realizada a titulação das soluções filtradas com ácido clorídrico diluído até a mudança da cor amarela para laranja, determinando, assim, a concentração de íons hidroxilos $[OH^-]$, de acordo com a equação 14. Logo em seguida, realizou-se a titulação por meio da solução de EDTA até a mudança da cor vermelho púrpura para violeta, determinando, assim, o teor de óxido de cálcio $[CaO]$, como pode ver visto na equação 15.

$$[OH^-] = \frac{1000 \cdot 0,1 \cdot V_3 \cdot f_2}{50} = 2V_3 \cdot f_2 \quad (14)$$

$$[CaO] = \frac{1000 \cdot 0,025 \cdot V_4 \cdot f_1}{50} = 0,5 \cdot V_4 f_1 \quad (15)$$

Em que $[OH^-]$ é a concentração de íons hidroxilos (mL), $[Ca]$ é o teor de óxido de cálcio(mL), V_3 é o volume da solução de ácido clorídrico usada para a

titulação (mL), V_4 é o volume da solução de EDTA usada para a titulação (mL), f_2 é o fator da solução de ácido clorídrico (mL), e f_1 é o fator da solução de EDTA.

3.5.1.3 Determinação da pozolanicidade pelo método de Chapelle modificado

De acordo com a NBR 15895:2010, o ensaio de Chapelle modificado é um método de determinação de atividade pozolânica que se baseia na avaliação do teor de portlandita fixada. O resultado é expresso pela quantidade de portlandita consumida ou fixado por grama de material pozolânico.

Para realização deste ensaio primeiramente deve ser pesado 1g de material pozolânico (m_2) e 2g de óxido de cálcio (m_3). Logo em seguida deverão ser adicionados 250 mL de água isenta de CO_2 em um Erlemeyer aquecendo a $90 \pm 5^\circ\text{C}$ e agitando o recipiente, simultaneamente, durante 16 ± 5 h, conforme Figura 18. Na etapa seguinte foram adicionados 250 mL de solução de sacarose ao Erlemeyer com material pozolânico e óxido de cálcio, sendo esse agitado durante 15 minutos. Foi pipetado 50 mL desta solução e titulada com solução de hidróxido de cloro 0,1 M, usando de 1 g/L de solução de fenolftaleína como indicador. O volume consumido na titulação foi anotado (V_2). O mesmo procedimento foi realizado com o ensaio em branco, anotando o volume gasto (V_3).

Figura 18. Aparato montado para realização do ensaio proposto por Chapelle para análise da reatividade pozolânica das CBCA.



Fonte (O Autor).

O índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle modificado, corresponde à quantidade de hidróxido de cálcio utilizado (em miligramas), por grama de material pozolânico. Este índice pode ser calculado de acordo com a equação 16.

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28.(V_3 - V_2).F_c}{m_2} . 1,3 \quad (16)$$

sendo $I_{\text{Ca(OH)}_2}$ o índice de atividade pozolânica que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado (mL), m_2 é a massa de material pozolânico (g), V_2 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com solução da pozolana (mL), V_3 é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com solução de referência, expresso em mililitros (mL), e F_c é fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M.

Este método permite determinar a pozolanicidade de uma adição mineral, em função da taxa de reação da cal, após um tempo padronizado, sendo a reação acelerada por elevação da temperatura, ou seja, uma determinada quantidade de material supostamente pozolânico e de CaO são colocados para reagir em banho-maria a 90 ± 5 °C durante 16 horas. O material é considerado pozolânico se o consumo de óxido de cálcio for superior a 330 mg de CaO/g, valor que, por estequiometria, corresponde a 436 mg de Ca(OH)_2 por grama de pozolana. Neste estudo foi analisado o consumo de portlandita pelas CBCAs obtidas por calcinação nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.

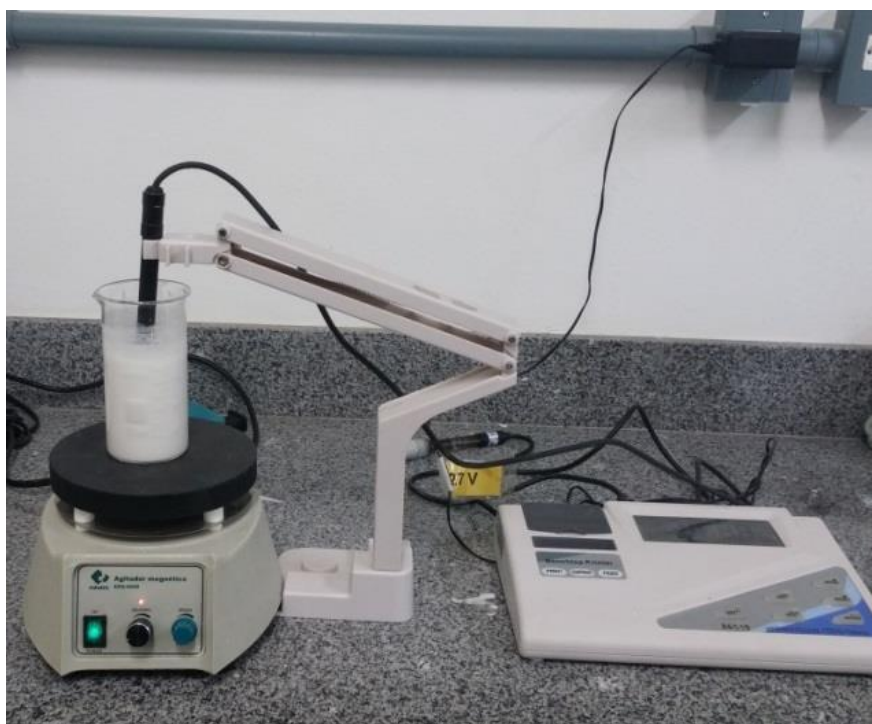
3.5.2 Métodos Indiretos

3.5.2.1 Condutividade elétrica

Neste método proposto por Luxán, Madruga e Saavedra (1989) a atividade pozolânica é avaliada pela medição da condutividade elétrica em uma solução saturada de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), conforme pode ser visualizado na Figura 19. Primeiramente aqueceu-se 200 mL de água deionizada a 40°C em um agitador magnético com aquecimento, modelo EEQ-9008. Após

atingir a temperatura esperada, acrescentou-se Ca(OH)_2 até saturar a solução e, em seguida, foram adicionados 5 g da amostra para avaliação da atividade pozolânica. Após adição da amostra, a condutividade decresce devido à menor quantidade de íons Ca^{2+} e $(\text{OH})^-$ na solução. A coleta dos dados foi realizada por meio do condutímetro elétrico, modelo HOMIS 1318, antes e depois da adição da amostra (Figura 19). Assim, o material é classificado de acordo com os dados da Tabela 8 (PAYÁ *et al.*, 2002).

Figura 19. Condutímetro digital utilizado para realização do ensaio para avaliação da pozolanicidade, proposto por Luxàn (1989).



Fonte (O Autor, 2016)

Tabela 8. Classificação dos materiais de acordo com a variação de condutividade.

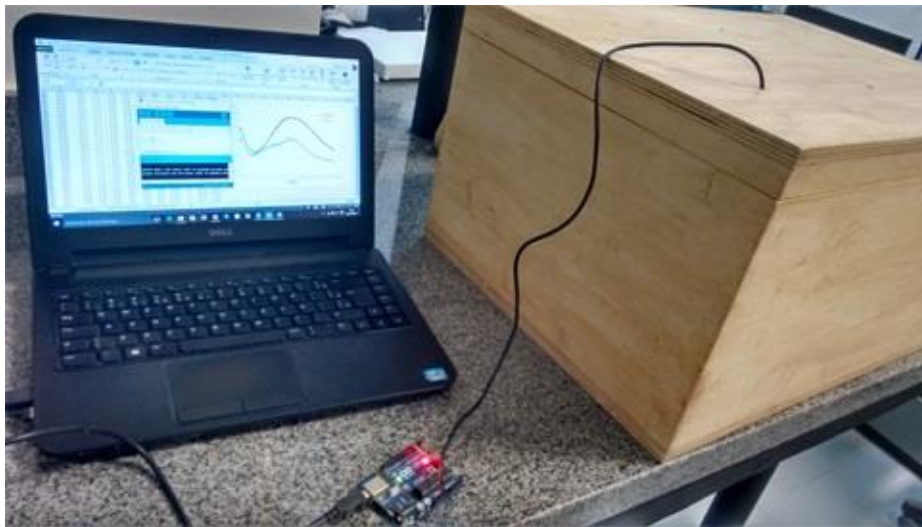
Classificação do material	Variação da condutividade (mS/cm)
Não pozolânico	Menor que 0,4
Pozolanicidade variável	Entre 0,4 e 1,2
Boa pozolanicidade	Maior que 1,2

Fonte (Payá *et al.*, 2002)

3.5.2.2 Calor de hidratação

Para compreender melhor o desenvolvimento da hidratação de pastas cimentícias e a influência da adição da CBCA neste processo, foi utilizada a técnica de calorimetria. O calorímetro adiabático mede o calor de hidratação de amostras em uma condição isolada, sem perda de calor. Uma vez que o aparelho é devidamente isolado, o calorímetro adiabático apresenta uma boa estimativa do aumento de temperatura numa estrutura de concreto. (Figura 20)

Figura 20. Calorímetro de baixo custo utilizado na realização dos testes.



Fonte (O Autor)

Outro fator importante é a precisão do sistema de aquisição de dados. Este sistema possui os seguintes componentes:

- a. Arduino Uno R3;
- b. Protoshield para Arduino Uno R3;
- c. Mini Protoboard;
- d. Jumpers (MxM e MxF);
- e. Sensores de Temperatura;

A avaliação do calor de hidratação das matrizes cimentícias é bastante útil no estudo da influência de adições pozolânicas, visto que os efeitos de aceleração e retardo na hidratação podem ser identificados nas curvas obtidas nos ensaios (BENSTED *apud* SILVA, 2007).

3.5.2.3 Índice de atividade pozolânica (IAP)

O índice de atividade pozolânica foi determinado seguindo os requisitos físicos e químicos proposto pela NBR 12653:2014 (Materiais Pozolânicos – “Especificações”). Segundo esta norma, o requisito físico para considerar o material pozolânico é de, no mínimo, 90% de índice de atividade pozolânica com cimento.

a) Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento

A reação pozolânica da CBCA pode ser avaliada através da determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento, conforme a NBR 5752:2014 (Determinação de Atividade Pozolânica com cimento).

De acordo com a norma brasileira NBR 5752:2014, são utilizadas duas diferentes formulações de argamassa: (i) argamassa “A”, contendo cimento Portland como aglomerante; (ii) argamassa “B”, contendo 25% do material pozolânico (CBCA) em substituição ao cimento.

Resumidamente, estas condições são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Proporção dos materiais necessária para moldagem dos corpos de prova usados para determinar o índice de atividade pozolânica com cimento, de acordo com a NBR 5752:2014.

Material	Massa (g)	
	Argamassa “A”	Argamassa B ^a
CP II F32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material Pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia Normal ^b	1872,0	1872,0
Água	300 ± 2	300 ± 2
Aditivo superplastificante	-	4,212

^a O material pozolânico e o cimento CP II F32 devem ser previamente misturados e homogeneizados em recipiente fechado, durante 2 minutos aproximadamente.
^b Quatro frações de (468,0 ± 0,3) g.

Fonte: NBR 5752, 2014

A quantidade de aditivo superplastificante deve ser necessária para manter o índice de consistência normal da Argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A, determinado conforme ABNT NBR 7215:1997, Anexo B. O aditivo deve ser adicionado na água de amassamento diretamente na cuba. O uso de

aditivo é dispensável quando o índice de consistência B for igual (± 10 mm) ou maior que o da argamassa A.

Três corpos de prova cilíndricos (50 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento) foram moldadas para cada traço e, após 28 dias, estes corpos de prova foram rompidos por compressão axial.

A NBR 12.653:2014 (“Materiais Pozolânicos – Especificação”) define os parâmetros para se verificar o potencial pozolânico. Para se considerar o material como pozolânico, todos os requerimentos, apresentados na Tabela 10, devem ser satisfeitos.

O índice de atividade pozolânica (I_{AP}) para amostras contendo cimento Portland é definido pela equação 16, onde R_{CB} é a resistência mecânica da argamassa “B” e R_{CA} é a resistência mecânica da argamassa “A”, verificadas aos 28 dias de idade.

$$I_{AP}(\%) = 100 \times \frac{R_{CB}}{R_{CA}} \quad (16)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

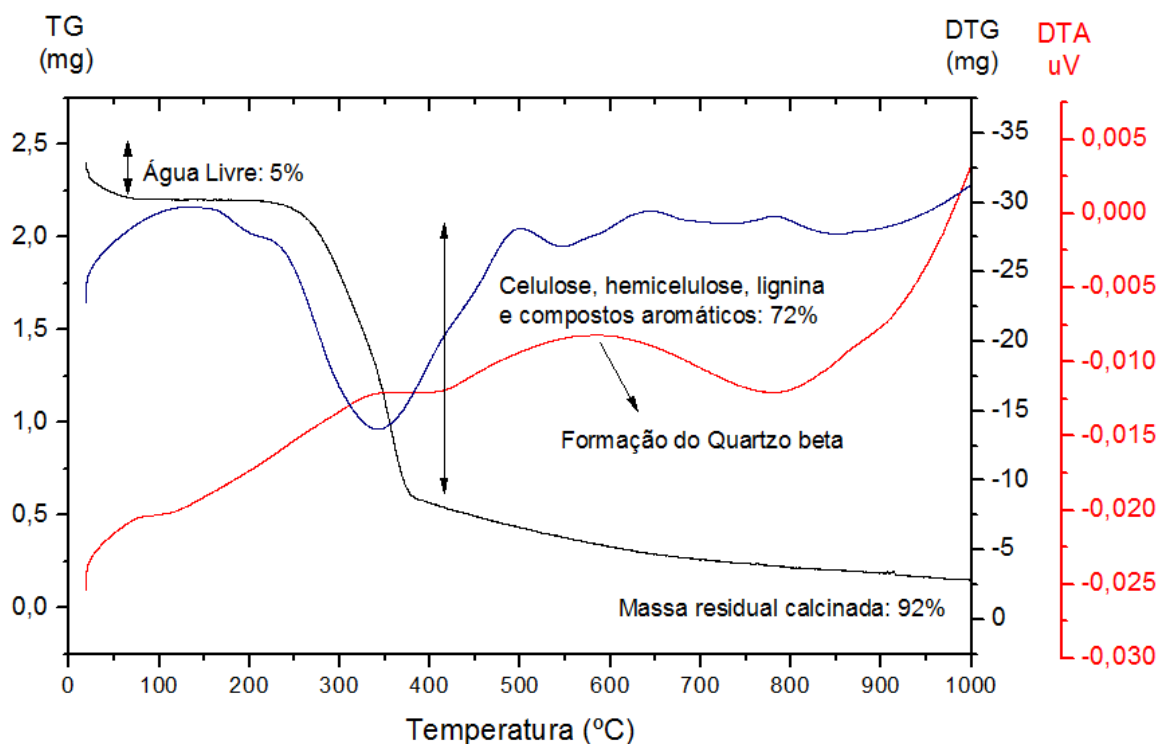
4.1 Caracterização dos materiais utilizados

4.1.1 Caracterização do Bagaço de Cana-de-açúcar (BCA)

Nas curvas de TG e DTG apresentadas na Figura 21, podem ser visualizadas algumas etapas que envolvem eventos térmicos e perda de massa do BCA.

A interpretação da TG destaca duas faixas de perda de massa, onde, a primeira, que ocorre até 100°C, representa a perda de massa de 5%, associada a perda de água livre presente na amostra analisada. A segunda faixa, entre 150°C e 500°C, com perda de massa de 72%, pode ser atribuída à decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e de compostos aromáticos presentes na amostra do BCA (MOUBARIK *et al.* 2013). Na temperatura de 1000°C, a massa residual do BCA foi de 8%.

Figura 21. Curvas das análises de TG/DTG e DTA do BCA.



Fonte (O Autor)

Na curva da DTG foi visualizado apenas um pico em 390°C, que é caracterizado pela máxima taxa de decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e de compostos aromáticos. (BERNABÉ, 2008; ERNESTO, 2009).

Nas curvas obtidas na análise de DTA foram observados três picos exotérmicos característicos. O primeiro pico é caracterizado pela perda de água livre que ocorre entre 90 e 100°C e o segundo pico ocorre entre a faixa de 250 e 390°C, o que pode ser atribuído à decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e compostos aromáticos. Estes dois primeiros picos estão em consonância com os resultados apresentados anteriormente nas análises de TG/DTG. O terceiro pico exotérmico encontrado na análise de DTA, que ocorre entre a faixa de 440°C a 750°C é caracterizado pela mudança da fase α -quartzo para o β -quartzo, que é a fase vítrea da sílica que compõe o BCA. De acordo com este resultado, pode-se afirmar que, provavelmente, nesta faixa de temperatura o material possa apresentar a mesma composição mineralógica. Este terceiro pico exotérmico não pôde ser visualizado na TG/DTG, pois, segundo Ramachandran e Beuadoin (1998), as análises termogravimétricas não conseguem detectar mudanças de fase, por estas não envolverem perda de massa. Desta forma, foi necessário utilizar a DTA para determinar as temperaturas de queima do BCA para obtenção de uma CBCA com maior reatividade pozolânica.

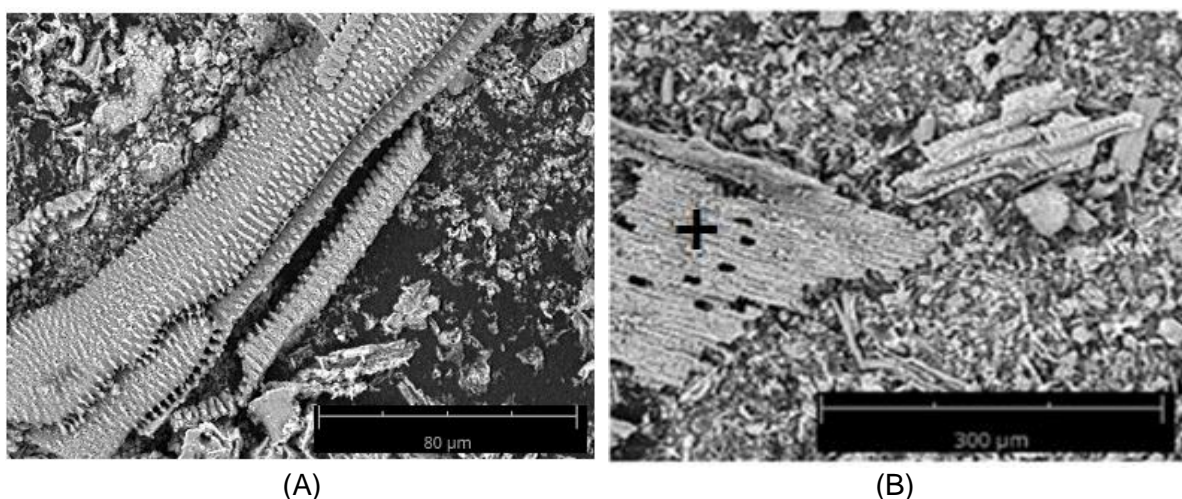
O teor de umidade encontrado no BCA foi de $67,91 \pm 1,2\%$, valor considerado alto para biomassas com fins energéticos. Quanto maior o teor de umidade da biomassa, mais energia é necessária para iniciar o processo de queima, ou seja, mais energia é requerida para vaporizar a água (VIEIRA, 2012).

A umidade é um fator importante na escolha da biomassa para produção de combustível, visto que não são permitidos valores acima de 50%, para que haja energia suficiente para combustão e, conseqüentemente, produção de calor. A partir dos resultados obtidos do teor de umidade do BCA, percebe-se a necessidade de secá-lo antes da realização do processo de calcinação para obtenção das CBCA e para as demais análises (BRAND, 2016; KLAUTAU, 2008; HOFFMAN, 2010). O teor de material volátil encontrado, em relação ao material seco, foi de $93,09 \pm 0,3\%$.

4.1.2 Caracterização do cimento e das Cinzas provenientes da Queima do Bagaço de Cana-de-açúcar (CBCA)

Após a análise da microestrutura das cinzas, por meio de MEV, observou-se que as mesmas apresentaram partículas com tamanhos e formatos variados (prismáticos, lamelares e bastões) e irregulares, como pode ser visualizado nas Figuras 22 a 24. Verifica-se que as cinzas apresentam, também, partículas menores com superfícies rugosas o que, de acordo com Pereira (2014), ocorre devido à eliminação de matéria orgânica durante o processo de calcinação do bagaço, permitindo, assim, que haja em maior quantidade a fração inorgânica (sílica).

Figura 22. Micrografias eletrônicas de varredura da CBCA obtida a 500°C (CBCA 500), mostrando a presença de partículas fibrosas.



Fonte (O Autor)

De acordo com a Figura 22 observa-se que a CBCA obtida a partir da calcinação do BCA a 500°C (CBCA 500) possui partículas fibrosas que podem estar associadas ao processo incompleto da combustão do bagaço de cana-de-açúcar. Por meio da análise química pontual por EDS (ponto destacado na Figura 22b), foi identificada a presença de carbono em um teor de 28,9%, conforme apresentado na Tabela 10. Ainda de acordo com esta análise, foi possível identificar, também, a presença de silício e oxigênio, estando associado à presença de quartzo nesta amostra. Bahurudeen e Santhanam (2015), em um estudo utilizando CBCA obtidas a 500°C, também observaram partículas fibrosas, além da presença de carbono na análise por EDS, confirmando que o

processo da combustão da biomassa foi incompleto. Outro aspecto que pode ser observado nesta cinza é a presença de partículas esponjosas, pois, a temperatura que foi utilizada para calcinação do BCA (500°C) é mais baixa do que a temperatura de fusão do bagaço (CHUSILP; JATURAPITAKKUL; KATTIKOMOL, 2009).

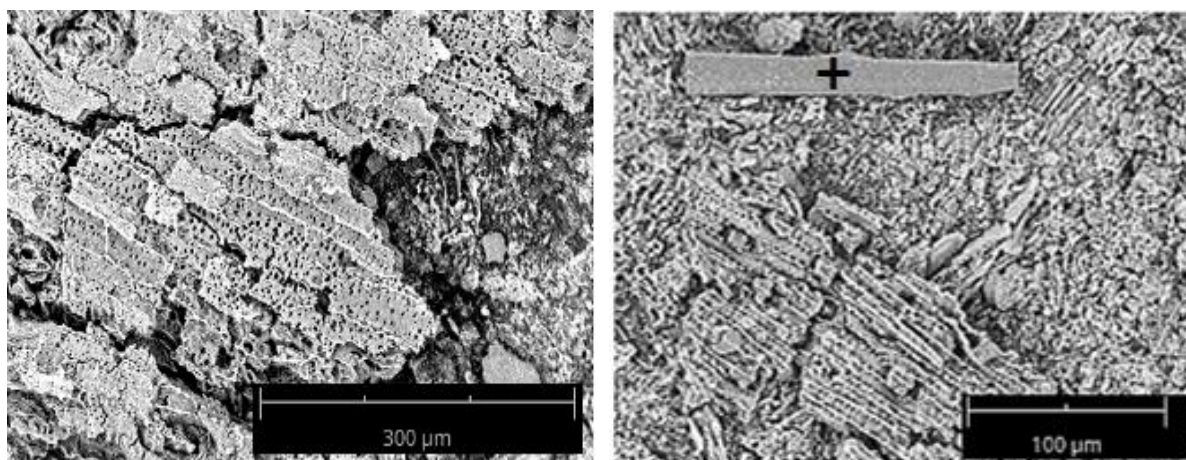
Tabela 10. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 500.

Elementos químicos	(%)
Si	13,33
O	49,6
C	28,9
Fe	1,3
K	2,6
Al	1,7

Fonte (O Autor)

É possível observar na Figura 23 a microestrutura da CBCA obtida a 600°C (CBCA 600), contendo partículas com formato de lamelas e prismas. Segundo Ribeiro e Morelli (2013), as partículas prismáticas indicam a presença de quartzo.

Figura 23. Micrografia eletrônica da CBCA obtida a 600°C (CBCA 600), mostrando partícula em formas de lamelas.



(A)

(B)

Fonte (O Autor)

Por meio da análise química por EDS, do ponto destacado na Figura 23b, é possível observar, na Tabela 11, que esta amostra é composta, principalmente, por quartzo e carbono, confirmando, assim, que a mesma também não foi calcinada completamente. No entanto, observa-se que o teor de C na CBCA 600 é significativamente inferior ao observado na CBCA 500.

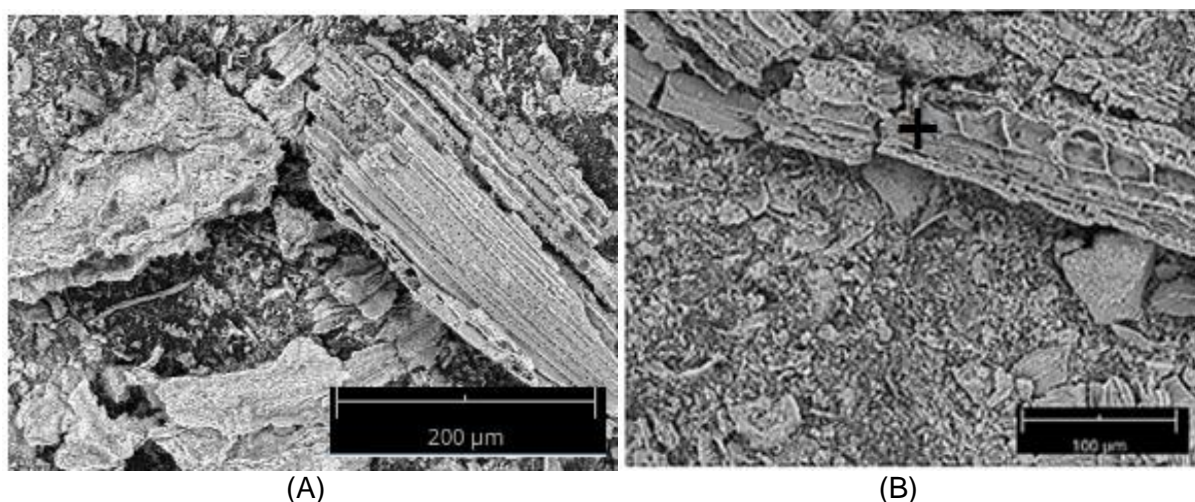
Tabela 11. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 600.

Elementos químicos	(%)
Si	46,8
O	29,5
C	11,9
Fe	3,6
K	3,5
Al	3,0

Fonte (O Autor)

A microestrutura da CBCA obtida a 700°C (CBCA 700) apresenta partículas fibrosas e irregulares, conforme pode ser visualizado na Figura 24.

Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura da CBCA obtida a 700°C (CBCA 700), mostrando a presença de partículas fibrosas.



Fonte (O Autor)

Na análise por EDS desta cinza, obtida a 700°C, identificou-se em maior quantidade quartzo e carbono, no ponto destacado na Figura 24b, cujo resultado

é apresentado na Tabela 12. De acordo com este resultado, pode-se afirmar que esta amostra ainda possui uma pequena quantidade de carbono quando comparada com as demais cinzas analisadas.

Tabela 12. Análise química pontual elementar, obtida por EDS (%), da CBCA 700.

Elementos químicos	(%)
Si	14,9
O	48,6
C	15,9
Fe	2,5
K	6,6
Al	3,4

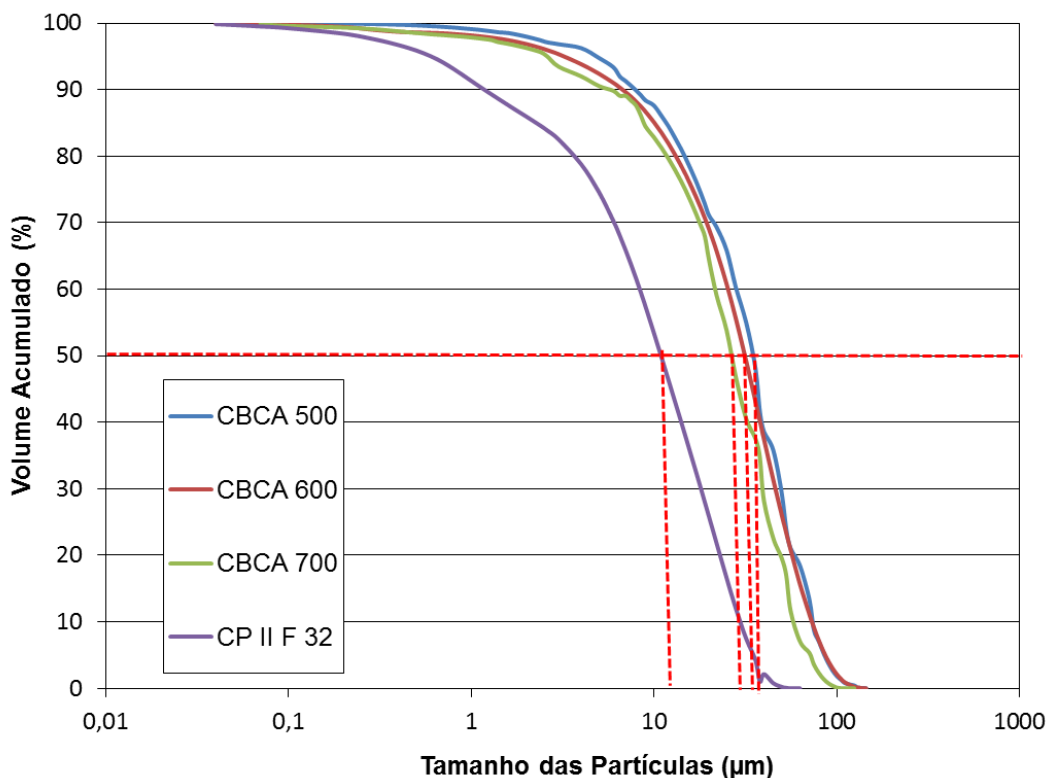
Fonte (O Autor)

Observa-se nas micrografias apresentadas que as CBCA obtidas em diferentes temperaturas de calcinação do BCA apresentam morfologia complexa, com partículas que possuem diferentes tamanhos e formatos (variados e irregulares). Não foi possível identificar a influência significativa da temperatura de calcinação na morfologia das cinzas que possa interferir na reatividade das mesmas.

Para um melhor entendimento das características físicas do cimento e das cinzas, estas foram caracterizadas quanto à área superficial, massa específica e distribuição do tamanho das partículas.

Na Figura 25 são apresentados os resultados estatísticos da distribuição granulométrica das partículas do cimento CP II F 32 e das CBCA 500, 600 e 700. De acordo com esta análise, os grãos do cimento apresentaram o diâmetro médio (D_{50}) igual a 10,92 μm , enquanto as CBCA 500, 600 e 700 apresentam o diâmetro médio igual a 30,79 μm , 31,45 μm e 30,1 μm , respectivamente.

Figura 25. Distribuição do tamanho das partículas, obtidas por sedigrafia, do cimento CP II F 32 e das CBCA, destacando-se o diâmetro médio (D50).



Fonte (O Autor)

De acordo com o método de análise utilizado (sedigrafia a laser), o tamanho das partículas é dado pelo diâmetro das circunferências que as circunscvem. Desta forma, caso haja bastões e partículas com formatos lamelares longos, conforme foi visualizado nas análises microscópicas, o sedígrafo considera o comprimento da partícula como diâmetro, prejudicando, assim, a análise deste resultado, de forma que não é possível se perceber a influência da temperatura de calcinação da textura do material. É necessário que haja cuidado ao utilizar este resultado. (RIBEIRO, 2006)

A massa específica e a área superficial do cimento e das cinzas são mostradas na Tabela 13. A área superficial específica é um parâmetro importante, uma vez que influencia diretamente a reatividade do cimento e dos materiais pozzolânicos (RAMACHADRAN; BEAUDOIN, 2001).

Os resultados apresentados na Tabela 13 demonstraram que a CBCA 500 apresentou uma maior área superficial e, conseqüentemente, partículas mais finas, quando comparada, às das CBCA 600 e 700. Desta forma, a partir destes

resultados, pode-se afirmar que a área superficial específica das cinzas se apresentou inversamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 13. Caracterização física do cimento CP II F32 e das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), obtidas a diferentes temperaturas.

Caracterização	Cimento	CBCA 500	CBCA 600	CBCA 700
Massa específica (g/cm ³)	3,14	3,20	3,61	3,98
Área superficial específica (m ² /g)	32,66	48,34	36,32	28,19
D50 (µm)	10,92	30,79	31,45	30,1

Fonte (O Autor)

A CBCA 700 foi a única cinza que apresentou uma área superficial menor e, conseqüentemente, partículas maiores que as do cimento. Bahurudeen e Santhanam (2015) observaram um comportamento similar, ao identificarem que a área superficial das cinzas diminuem com o incremento da temperatura de calcinação.

Na Tabela 14 são apresentadas as análises químicas, na forma de óxidos, obtidas por FRX, das amostras de CBCA obtidas após calcinação a 500°C, 600°C e 700°C. Observando as análises químicas das amostras de CBCA 500 e 600, percebe-se que as mesmas ainda possuem uma razoável quantidade de CO₂, sendo possível, desta forma, afirmar que estas amostras ainda apresentam uma quantidade considerável de carbono residual e que o processo de calcinação do BCA nessas temperaturas não foi eficiente. Vale ressaltar que os altos teores de CO₂ na matriz cimentícia pode comprometer a sua trabalhabilidade (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRNBAIN, 2009).

Na análise química da amostra de CBCA 700 não foi detectado o CO₂, o que pode indicar que, nesta temperatura, não é possível encontrar carbono residual e que o processo de calcinação do BCA foi realizado por completo.

Tabela 14. Composição química das CBCA obtidas em 500°C, 600°C e 700°C, na forma de óxidos, determinada por fluorescência de raios-X (FRX).

Composto	Quantidade em massa (%)		
	CBCA 500	CBCA 600	CBCA 700
SiO ₂	43,90	46	55,45
CO ₂	15,58	13,37	-
K ₂ O	8,14	7,2	12,10
Al ₂ O ₃	5,75	5,33	7,99
CaO	4,42	5,84	5,97
Fe ₂ O ₃	3,60	3,62	4,46
P ₂ O ₅	3,09	3,38	4,46
SO ₃	2,88	2,23	2,59
MgO	2,87	2,87	0,30
TiO ₂	0,62	0,55	0,85
Na ₂ O	0,44	0,62	0,51
Cl	0,32	0,1	0,18
MnO	0,28	0,29	0,30
ZnO	-	0,37	-
Ag ₂ O	-	-	0,15
Perda ao Fogo	8	8	2

Fonte (O Autor)

No que diz respeito à pozolanicidade, a NBR 12653:2014 (Materiais Pozolânicos - Requisitos) estabelece que a soma dos teores percentuais de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve superar o mínimo de 50%. Esta Norma determina, também, que a quantidade de álcalis disponíveis, em Na₂O equivalente, não deve ultrapassar 1,5%.

Desta forma, ao visualizar a Tabela 15, observa-se que todas as cinzas, independente da temperatura de calcinação, apresentam um somatório percentual dos compostos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ acima de 50%, podendo, assim, serem classificadas como pozolanas classe E, conforme NBR 12653:2014 (Tabela 2).

Tabela 15. Requisitos químicos mínimos exigidos pela NBR 12.653/2014 para classificação dos materiais pozolânicos.

Cinzas	SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃	Álcalis disponíveis, em Na₂O_{eq}*	SO₃
CBCA 500	53,25	8,42	2,88
CBCA 600	54,95	7,60	2,23
CBCA 700	67,9	12,43	2,59
Requisito	> 50%	< 1,5%	< 4

* Na₂O_{eq} = Álcalis equivalente = Na₂O + 0,658.K₂O

Fonte (O Autor)

No que tange à quantidade de álcalis disponíveis, em Na₂O equivalente, nas amostras de CBCA analisadas quimicamente, é possível observar que o valor percentual obtido foi acima 1,5%, conforme exigido pela NBR 12653:2014. Este elevado teor de álcalis pode facilitar a reação álcalis agregado quando esta cinza for adicionada à matriz cimentícia. Percebe-se, ainda, que, relação à quantidade de SO₃ presente nas amostras de CBCA, as mesmas atendem aos requisitos exigidos pela norma.

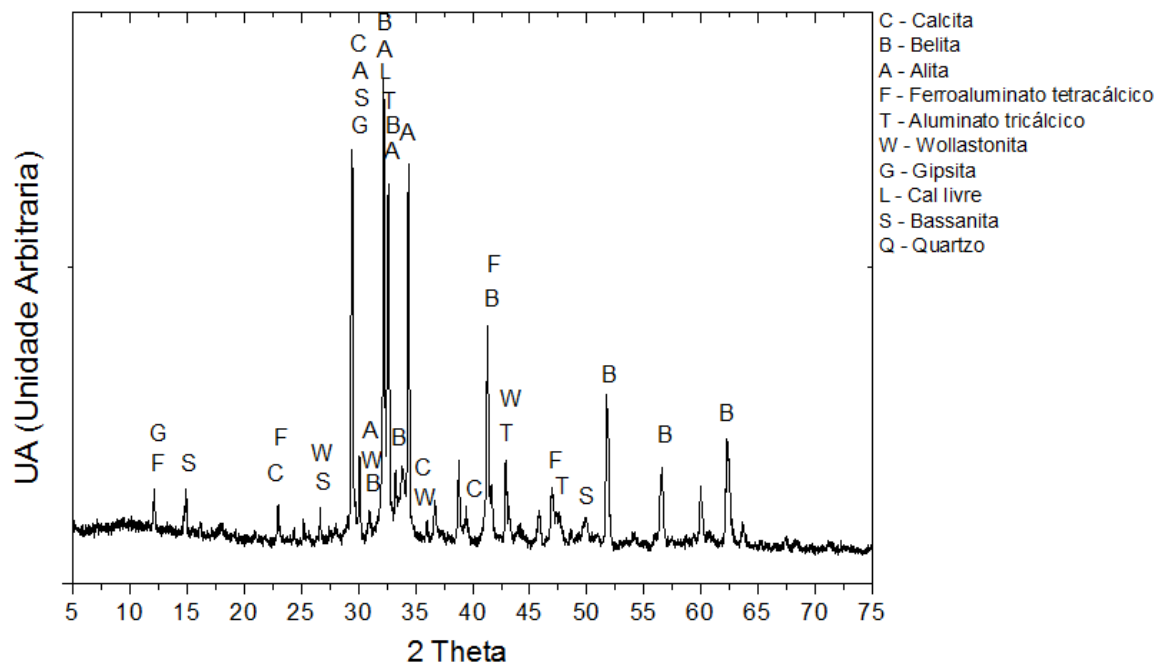
Em estudos realizados por Moraes *et al.* (2015) e Calligaris *et al.* (2015), identificou-se, através da análise química, teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e álcalis, similares aos encontrados no presente estudo.

O ensaio de DRX possibilitou a análise mineralógica dos materiais, identificando as fases cristalinas do cimento anidro e das CBCA. Além das principais fases anidras do cimento (C₃A, C₄AF, C₃S e o C₂S), foram identificadas as fases quartzo (SiO₂), bassanita (CaO.SO₃.0,5H₂O), cal livre (CaO), wollastonita (CaSiO₃) e a calcita (CaCO₃), conforme já era esperado, devido à adição de 6% a da 10% de filler calcário no cimento CP II F 32 (Figura 26).

Na Tabela 16 estão listadas as fases identificadas na análise mineralógica do cimento, apresentando os códigos COD (Crystallography Open Database), as fórmulas químicas e os resultados de quantificação, obtidos pelo método de Rietveld. O cimento apresenta majoritariamente as fases anidras alita e belita, seguidas das fases ferroaluminato tetracálcico e aluminato tricálcico, conforme esperado. Foi possível observar, também, a partir da análise do difratograma, que o cimento anidro não apresentou fases hidratadas decorrentes da umidade

ambiental, indicando que houve um armazenamento adequado durante a estocagem.

Figura 26. Identificação das fases cristalinas do cimento CP II F 32.



Fonte (O Autor)

Tabela 16. Análise de Rietveld realizada do cimento CP II F 32 com o intuito de quantificar as fases cristalinas.

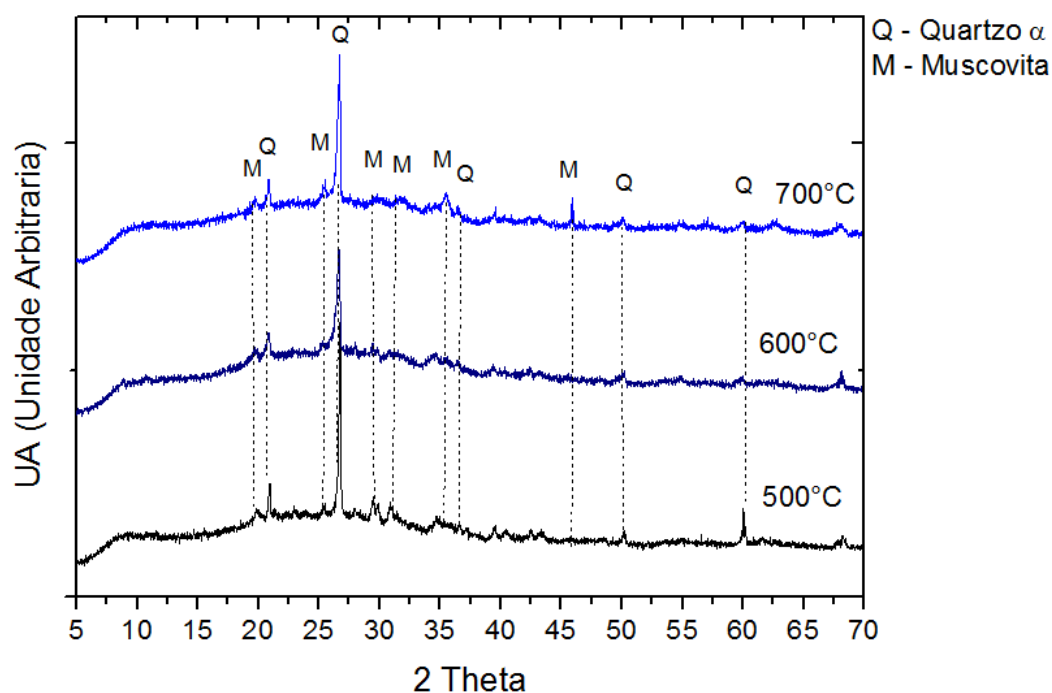
Mineral	Nome do composto	Fórmula	COD	(%)*
Calcita	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	9016706	5,4
Alita	Silicato tricálcico	C ₃ S	9016125	48
Belita	Silicato dicálcico	C ₂ S	9012794	9,6
Ferroaluminato tetracálcico	Ferroaluminato tetracálcico	C ₄ AF	9014319	6,2
Aluminato tricálcico	Aluminato tricálcico	C ₃ A	9014359	2,1
Wollastonita	Silicato de cálcio	CaSiO ₃	9011913	<1
Gipsita	Sulfato de cálcio	CaSO ₄ .2H ₂ O	9013164	<1
Cal livre	Óxido de cal	CaO	1011094	<1
Bassanita	Hemidrato	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	9012209	<1
Amorfo	---	---	---	25%

*O CP II F 32 apresentou 75% de fase cristalina

Fonte (O Autor)

De acordo com a Figura 27, as fases cristalinas encontradas nas CBCA são as dos minerais quartzo- α e muscovita ($\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$) (CORDEIRO, 2006; RIBEIRO e MORELLI, 2013; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015; SOARES *et al.*, 2016; CALLIGARIS *et al.* 2015). Estes minerais identificados nas análises dos difratogramas das CBCA estão em consonância com os compostos químicos detectados pelo FRX. O difratograma da CBCA 600°C apresenta picos relacionados aos minerais quartzo e muscovita com menor intensidade, quando comparado ao difratograma da CBCA 500°C e da CBCA 700°C.

Figura 27. Identificação das fases mineralógicas das CBCA obtidas por calcinação nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.



Fonte (O Autor)

Após as análises de DRX das CBCA obtidas por meio da calcinação em diferentes temperaturas (500°C, 600°C, 700°C), foi possível observar que os difratogramas apresentam um halo amorfo característico de materiais pozolânicos, além das fases cristalinas presentes.

Na Tabela 17 estão listadas as fases identificadas na análise de DRX das CBCA, apresentando os códigos COD, as fórmulas químicas e a quantificação,

obtida pelo método de Rietveld, além do grau de amorfismo das CBCA. A partir desta análise, observa-se que as cinzas apresentam a muscovita como fase presente em maior quantidade. A muscovita é um argilomineral do grupo dos filossilicatos que é encontrado comumente em solos e rochas. Segundo Weidman (2008) este mineral, em presença de água, pode formar um gel expansivo e reduzir a resistência mecânica das matrizes cimentícias.

Também foi observado que as CBCA 600 e 700 apresentaram um grau de amorfismo maior do que a CBCA 500. Porém, observa-se que estes resultados não apresentam diferenças significativas, o que está em consonância com a análise microestrutural apresentada e os resultados obtidos na análise de DTA. (Tabela 17).

Tabela 17. Análise de Rietveld realizada das CBCA com o intuito de quantificar as fases cristalinas e o grau de amorfismo.

CBCA 500				
Mineral	Nome do composto	Fórmula química	COD	%
Quartzo	Silica	SiO ₂	5000035	< 1
Muscovita	Muscovita	Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃	1000042	18,76
Amorfismo	---	---	---	80,6 ± 0,5
CBCA 600				
Quartzo	Silica	SiO ₂	5000035	< 1
Muscovita	Muscovita	Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃	1000042	14,07
Amorfismo	---	---	---	85,6 ± 1
CBCA 700				
Quartzo	Silica	SiO ₂	5000035	< 1
Muscovita	Muscovita	Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃	1000042	14,29
Amorfismo	---	---	---	85,4 ± 1

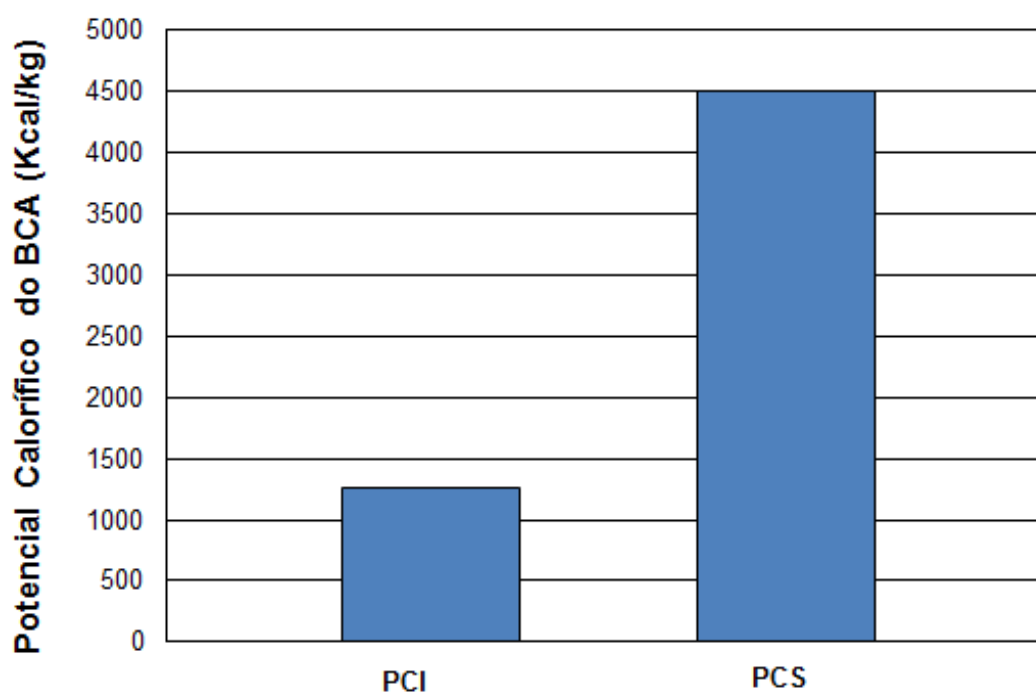
Fonte (O Autor)

4.2 Avaliação do potencial calorífico do BCA

Esta pesquisa avaliou o potencial calorífico (PC) do BCA, obtido experimentalmente, por meio de uma bomba calorimétrica. De acordo com Carvalho (2013) o potencial calorífico de um material, indica a quantidade de energia que se desprende de uma massa, quando submetida ao processo de incineração ou queima em uma determinada condição climática. Deste modo, observa-se que o potencial calorífico é um fator importante para determinar se

uma biomassa pode ser considerada como fonte energética. Então, foi realizada a análise do potencial calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) do BCA, conforme pode ser visualizado na Figura 28. O PCI foi determinado com o intuito de representar melhor as condições de combustão, pois, em um sistema aberto, a água contida no combustível passa do estado líquido para o vapor, escapando do sistema e ocasionando perda de energia, na forma de calor (SANTIAGO, 2007; FERREIRA, 2006; ARONI, 2005).

Figura 28. Potencial calorífico inferior (PCI) e superior (PCS) do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte (O Autor)

O PCS do BCA obtido neste estudo é de cerca de 4.502 kcal/kg em base seca, assim, apesar do alto teor de umidade, este resultado está próximo aos valores obtidos em estudos realizados por Viana *et al.* (2009). Nogueira e Rendeiro (2008) e Calegari *et al.* (2005), obtiveram resultados similares, utilizando, também, uma bomba calorimétrica. Santos (2011) realizou um estudo em que o bagaço recém retirado da moenda, ainda com umidade, apresentou cerca de 4.418 kcal/kg, utilizando, também, uma bomba calorimétrica. Já Gómez (1996) realizou uma análise do potencial calorífico, utilizando a técnica muito comum de gaseificação de biomassa, em que a amostra é triturada e colocada

em um reator de leito fluidizado, obtendo, também, valores próximos a 4.502 kcal/kg.

Um dos fatores observados durante a pesquisa, é que há uma coerência entre as técnicas utilizadas para avaliação do potencial calorífico de biomassa, em que todas promovem valores de potencial calorífico que classifica o material utilizado como uma biomassa com capacidade energética. Vale ressaltar que as pesquisas citadas acima demonstraram a necessidade de se estudar o potencial calorífico inferior (PCI) das biomassas, com o intuito avaliar, de fato, o PC obtido durante o processo de combustão por queima.

O valor obtido para PCI, neste estudo, foi de 1.267 kcal/kg, valor este inferior ao obtido por Innocente (2011), em uma pesquisa que teve como objetivo realizar um estudo comparativo entre o potencial calorífico do bagaço e de cana-de-açúcar e do palhiço, obtendo valores próximos a 2.042 kcal/kg.

De acordo com Nagaoka (2002) o BCA possui um poder calorífico inferior de 1999 kcal/kg, não considerando este resíduo como um combustível de alto potencial calorífico, devido ao seu alto teor de umidade.

Uma das alternativas para tornar mais eficiente a combustão do BCA e, conseqüentemente, aumentar o PCI, é adição de outro combustível. Considerando esta possibilidade, Innocente (2011) realizou uma pesquisa em que adicionou à, caldeira 50% de bagaço e 50% de palhiço, no qual, obteve o PCI de 2.407 kcal/kg. Durante este estudo, o autor verificou que houve aumento do potencial calorífico inferior quando comparado ao processo de combustão sem adição de palhiço.

Em consonância com o estudo realizado por Nagaoka (2002), a atual pesquisa concluiu que a utilização do BCA como fonte energética não se torna uma alternativa viável, devido ao alto teor de umidade (67%) desta biomassa. Desta forma, se torna necessário a secagem desta biomassa antes do processo de cogeração de energia, com o intuito de vaporizar toda água e tornar a combustão do BCA mais eficiente.

4.3 Avaliação da pozolanicidade da CBCA por meio dos métodos diretos

4.3.1. Titulação química pelo método de Fratini

De acordo com a NP EN 196-5 (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos”) foram comparadas as quantidades de hidróxido de cálcio presente na solução aquosa em contato com o cimento hidratado, mantidas por um período de 8 dias a 40°C, em estufa, com a quantidade de hidróxido de cálcio que faz saturar um meio da mesma alcalinidade.

Primeiramente, foram realizadas as aferições das soluções de EDTA e HCl. Na aferição de EDTA, foram medidos a massa de carbonato de cálcio utilizada (m_1), em gramas, e o volume da solução de EDTA utilizada na titulação (V_1), em mililitros. A partir destes resultados, foi possível obter o fator da solução de EDTA (f_1). Logo em seguida, foi realizada, também, a aferição da solução de HCl (0,1mol/l), na qual foram medidos a massa de carbonato de sódio utilizada (m_2), em gramas, e o volume de HCl utilizado para a titulação (V_2), em mililitros. (Tabela 18)

Tabela 18. Parâmetros obtidos na aferição da solução de EDTA, segundo a norma europeia NP EN (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos”).

Aferição de EDTA			Aferição de HCl	
m_1	1,00	gramas de CaCO_3	m_2	0,20 gramas (Na_2CO_3)
V_1	14,40	mL de EDTA	V_2	19,20 mL de HCl
f_1	2,78	g/mL	f_2	0,98 g/mL

Fonte (O Autor)

Após a da aferição das soluções, foram tituladas as soluções de água destilada, cimento e CBCA, obtendo, assim, as concentrações de íons hidroxilas (OH^-) e de óxido de cálcio (CaO), apresentadas na Tabela 19.

As concentrações obtidas durante os ensaios foram apresentadas no diagrama para determinação da pozolanicidade fornecida pela norma NP EN 196-5, que consiste em um gráfico “Concentração de íons hidróxilos (OH^-) x Concentração em óxido de cálcio (CaO)” e apresenta uma curva de concentração de saturação em óxido de cálcio. Os resultados deste experimento

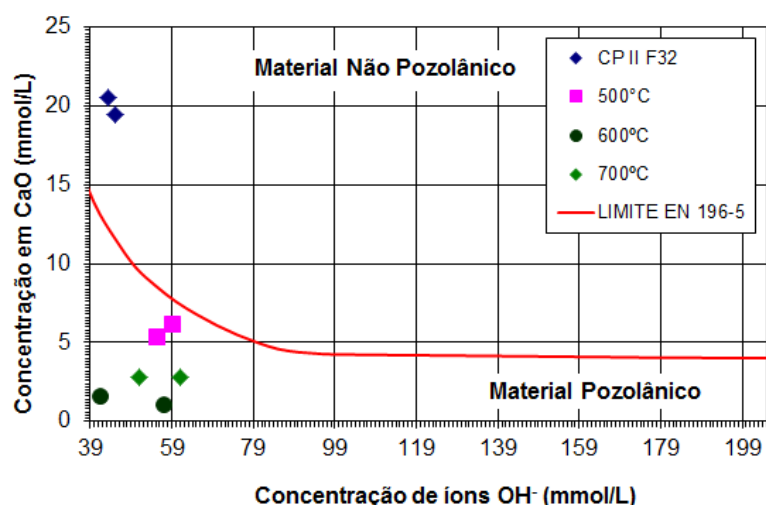
consideram o material estudado como pozolânico, se a concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na solução for menor que a concentração de saturação. Desta forma, ao observar a Figura 29 percebe-se que quanto mais longe da linha de saturação estiver o ponto obtido, mais pozolânica é a amostra.

Tabela 19. Concentrações de íons hidroxilos $[\text{OH}^-]$ e óxido de cálcio $[\text{CaO}]$ obtidos nas titulações das soluções de água destilada, cimento e CBCA, segundo a norma NP EN 196-5 (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânico”).

Amostras	Concentração (mmol/L)	
	$[\text{OH}^-]$	$[\text{CaO}]$
CP II F32-I	43,24	20,54
CPII F32-II	45,21	19,43
CBCA 500-I	55,04	5,41
CBCA 500-II	58,97	6,24
CBCA 600-I	41,28	1,67
CBCA 600-II	57,00	1,11
CBCA 700-I	60,93	2,78
CBCA 700-II	51,11	2,78

Fonte: (O Autor)

Figura 29. Resultados do ensaio de titulação química das amostras do cimento CP II F 32 e das cinzas obtidas nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, segundo a norma NP EN 196-5 (“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânico”).



Fonte (O Autor)

É possível observar que os resultados obtidos para o cimento CP II-F 32, utilizado neste experimento, encontram-se acima da linha de saturação, sendo considerado um material não pozolânico, como esperado.

Para as amostras contendo CBCA como substituto parcial ao cimento, é possível observar que os pontos no diagrama estão abaixo da linha de saturação, significando que há uma baixa concentração de Ca(OH)_2 quando comparadas com amostra referência. Isto significa que a portlandita proveniente da hidratação do cimento está sendo fixado pelo CBCA, havendo, assim, a existência da reação pozolânica. No entanto, observa-se que as amostras contendo a CBCA 600°C possuem uma menor concentração de Ca(OH)_2 e, conseqüentemente, maior atividade pozolânica, quando comparadas com as contendo CBCA 500°C e 700°C.

Ribeiro e Morelli (2013) utilizaram o mesmo método de ensaio para avaliar pozolanicidade de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar calcinadas nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C obtendo o mesmo resultado obtido no presente estudo. Os resultados obtidos na presente pesquisa ratificam os resultados encontrados por Cordeiro (2006), mostrando que as cinzas calcinadas em 600°C possuem maior atividade pozolânica quando comparadas as cinzas calcinadas em 500°C e 700°C.

Observa-se, também, que os teores de íons hidroxila nas cinzas são maiores quando comparados aos da solução de referência. Estudos realizados por Xu, Watt e Hudec (1995) apontam que a reação pozolânica consome os álcalis presentes, reduz a concentração de OH^- , diminui a alcalinidade da solução dos poros e promove a formação de C-S-H secundário. No entanto, observou-se um aumento do teor de OH^- , fator este que possibilita afirmar que as pastas de cimento com estas cinzas podem estar susceptíveis à formação de produtos expansivos provenientes da reação alcalis agregado (RAA), fazendo necessário uma avaliação cuidadosa.

Este fenômeno deve estar associado ao fato das cinzas possuírem teores de álcalis disponíveis acima do recomendado pela NBR 12653:2014, conforme pode ser visto na Tabela 15. Quanto maior o teor de álcalis das CBCA, maior o seu desprendimento para solução dos poros, resultando numa maior alcalinidade do meio.

Outro fator observado é a dispersão dos valores obtidos que, de acordo com Pontes (2011), está associada às diferentes formas que os materiais reagem com os fases mineralógicas do cimento Portland

Vale ressaltar que o método proposto por Fratini também pode ser utilizado para prever o comportamento da pozolana quanto à durabilidade de matrizes cimentícias devido à ocorrência de reações álcalis agregado, por meio da verificação do consumo de cal e dos hidróxidos. Muñoz (2007) com o intuito de avaliar a eficiência de adições minerais reativas em reduzir a reação álcalis-agregado, utilizou agregados potencialmente reativos e adicionou escória de alto forno, cinza volante, metacaulim e sílica ativa, em teores comumente utilizados na indústria. Após experimentos, demonstrou que a capacidade dessas adições em reduzir a expansão proveniente das reações álcalis agregado, depende da composição química e mineralógica das pozolanas.

A eficácia das adições de materiais pozolânicos em matrizes cimentícias depende da composição química da pozolana e da cinética das reações. Desta forma, este fenômeno pode ser explicado pelo fato das pozolanas consumirem os álcalis presentes e promoverem a formação de C-S-H secundários que irão preencher os poros matriz, reduzindo a permeabilidade da pasta de cimento e consequentemente a mobilidade de álcalis no concreto (Xu *et al.*, 1995).

Para Gillot (1975) a atuação da pozolana se baseia nas concentrações relativas e taxas de difusão dos íons sódio ou potássio em comparação ao cálcio presente. Assim, desta forma, ainda segundo Gillot (1975) se existir uma quantidade suficiente de sílica proveniente da pozolana, um gel não expansivo de cal-álcali-sílica se formará na borda da partícula e não um gel álcali-sílica que tem a capacidade de se expandir na presença de água.

Resultados obtidos em pesquisas realizadas por Bhatti (1991), indicam que a adição de pozolanas proporciona a formação de C-S-H com baixo teor de cálcio, com poder de retenção dos álcalis adicionais, reduzindo ou eliminando a expansão causada pela RAA.

No entanto, França *et al.* (2016) em um estudo com argamassa contendo a cinza de eucalipto como substituta parcial ao cimento Portland observou que ocorreu uma expansão máxima de 0,30% e de 0,28% para os teores de substituição iguais a 10% e 20% respectivamente, superiores aos verificados para argamassa de referência (0,27%). Desta forma, os autores relatam que,

nestas proporções, além de não reduzirem o processo de expansão, as cinzas contribuíram para um pequeno aumento da reatividade alcalis-agregado. No entanto, em contrapartida, os resultados obtidos por (CAMPOS, 2015) demonstraram que, nestas proporções, a cinza de biomassa mitigou a reação álcalis agregado.

O estudo realizado por Pontes (2011), utilizando metacaulim, indica que quanto mais reativo e maior o teor de pozolana em substituição ao cimento, maior será a possibilidade do material de consumir CaO e reduzir a quantidade de OH⁻ na solução. De acordo com o autor, este fator propicia a ocorrência da reação álcalis agregado na matriz cimentícia.

4.3.2. *Chapelle Modificado*

Diferente do método proposto por Fratini, o ensaio de Chapelle modificado avalia a cinética da reação pozolânica no sistema pozolana/cal. De acordo com Hewlett (1998) a cinética desta reação depende da área superficial específica da pozolana, da relação água/material sólido, além da temperatura de cura à qual são submetidas as matrizes cimentícias. Desta forma, ainda é possível avaliar a cinética desta reação sem a interferência das fases anidras do cimento.

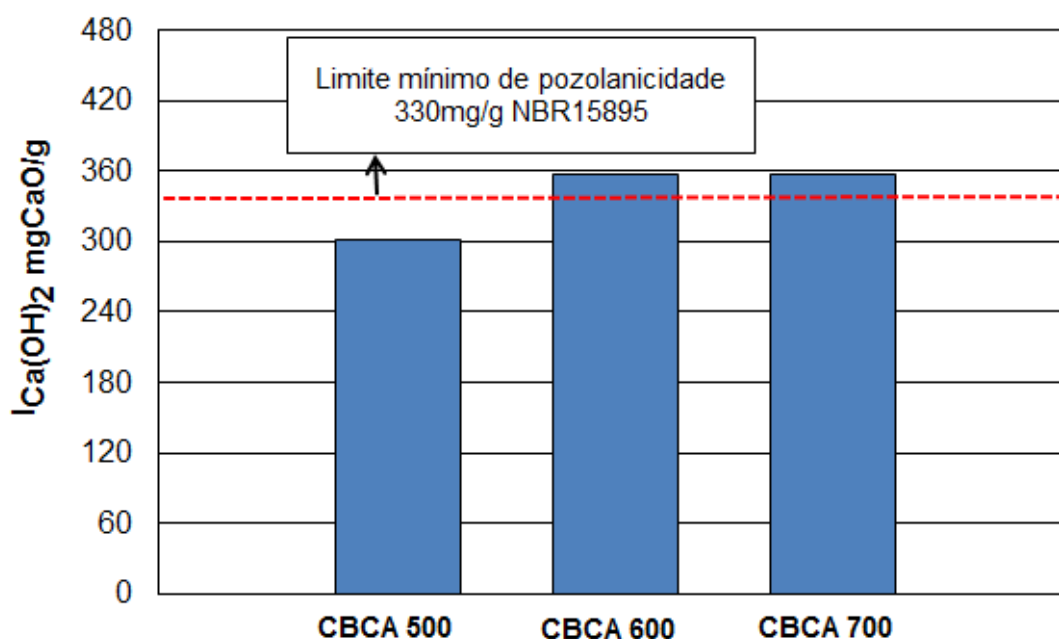
No presente estudo, este método foi aplicado com o intuito de aferir a reatividade química das amostras de CBCA, obtidas por meio da calcinação, em três temperaturas. Os resultados apresentados na Figura 30 representam o consumo de CaO obtido por grama de cinza.

De acordo com Abd-El.Aziz, Abd.El.Aleem e Heikal (2012), a temperatura de cura influencia diretamente no aumento da reatividade dos materiais pozolânicos. Estes autores demonstraram, em um estudo realizado em pastas composta por um sistema cal/pozolana, que o aumento da temperatura de cura propicia um maior consumo de portlandita, o que justifica a utilização do método acelerado proposto por Chapelle para analisar a cinética da atividade pozolânica.

Durante a reação, a fração vítrea das CBCA é gradativamente solubilizada pela ação dos íons hidroxila e reage com os íons cálcio para a precipitação dos hidratos (HOPPE FILHO, 2008). No entanto, os resultados indicam que a CBCA 500 apresenta o valor inferior ao mínimo de índice de atividade pozolânica proposto por Raverdy *et al.* (1980) para classificar o

material como uma pozolana, isto é, abaixo de 330 mgCaO/g. Porém, as cinzas obtidas em maiores temperaturas (600°C e 700°C), apresentaram os resultados acima do valor mínimo de índice de atividade pozolânica, assim, é possível concluir que o aumento da atividade pozolânica está associado com a quantidade de material amorfo, conforme apresentado no item anterior, além da mudança do quartzo- α para o quartzo- β . Apesar destas cinzas apresentarem características físico-químicas e mineralógicas similares, observa-se que, ao reagir com a cal, apresentam uma cinética diferente, influenciada pelo processo de calcinação.

Figura 30. Resultados do ensaio de Chapelle modificado para avaliação da pozolanicidade das amostras do cimento CP II F 32 e das cinzas obtidas nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C.



Fonte (O Autor)

Os valores obtidos neste estudo são considerados relativamente baixos, quando comparados aos resultados obtidos em pesquisas realizadas com materiais reconhecidamente pozolânicos (FERRAZ *et al.* 2010; QUARCCIONI, 2008). Este comportamento pode ser atribuído ao fato da composição química das CBCA apresentarem grande concentração de íons SiO_2 que, na prática, reagem lentamente, demandando um longo período de tempo para atingir um grau de reação representativo. Os íons Al^{2+} , que aparecem em concentrações

menores nas CBCA, são solubilizados rapidamente pelos íons hidroxilas proporcionando, assim, uma reação mais acelerada. (HOPPE FILHO, 2008)

Na pesquisa realizada por Almeida *et al.* (2015), a reatividade da areia de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (ACBC), analisada por meio do método proposto por Chappelle, é significativamente baixa, consumindo apenas 48 mg de CaO. Desta forma, pode-se afirmar que o aumento do teor de areia influencia diretamente na reatividade pozolânica das cinzas. Outros autores (CORDEIRO, 2006; BESSA, 2011) que avaliaram a atividade pozolânica de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, obtidas por meio da calcinação em temperaturas baixas (inferiores a 500°C), também não encontraram valores satisfatórios. Este fenômeno pode ser justificado pelo fato das cinzas estudadas apresentarem baixo grau de amorfismo o que influencia diretamente na reatividade pozolânica. Quarccioni *et al.* (2015), utilizando o método proposto por Chappelle para avaliar a reatividade de CBCA coletadas *in natura*, obtiveram resultados abaixo do limite proposto (330 mg/g de CaO) que demonstraram que as mesmas foram capazes de consumir 298 mg/g de CaO.

Hoppe Filho (2008) sugere o processo de moagem no estudo com materiais pozolânicos, com o intuito de aumentar o consumo de óxido de cálcio já que a taxa de reação pozolânica, embora não linear, aumenta com o aumento da área específica.

Ferraz (2010) com base no ensaio de Chappelle modificado, avaliou a reatividade do metaculim no sistema cal/pozolana e registrou um consumo entre 920 mg a 1.560 mg de Ca(OH)₂. De acordo com este resultado, é possível classificar este material como uma pozolana com alta reatividade. Porém, ainda de acordo com este autor, o método de Chappelle modificado não deve ser diretamente correlacionado com as propriedades mecânicas avaliadas após longo período de cura, uma vez que o ensaio é realizado durante um curto período. Para Andrejkovičová *et al.*, (2011) este método é também uma ferramenta que permite avaliar o potencial de um material em promover o desenvolvimento de reações pozolânicas num sistema alcalino.

As CBCA que são coletadas no local de produção e calcinadas em diferentes temperaturas e tempo, podem conter compostos químicos (fertilizantes) que podem influenciar no teor da fase vítrea e na reatividade química dos materiais (QUARCIONI, 2015). Estes aspectos justificam os

diversos resultados encontrados neste estudo para o consumo de CaO das CBCA.

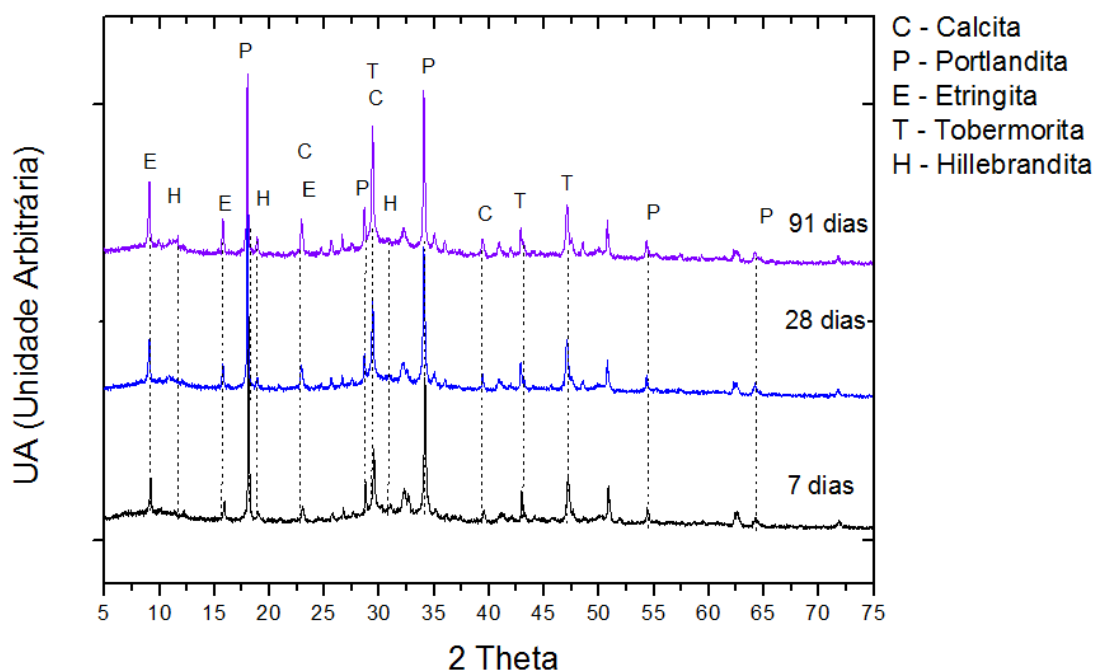
4.3.3. Análise mineralógica das pastas hidratadas de cimento contendo CBCA.

4.3.3.1. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland

Os materiais pozolânicos, quando adicionados nas pastas compostas por cimento Portland, interferem nas propriedades das mesmas, principalmente nos produtos hidratados que são formados. Desta forma, a difração de raios-X (DRX) visa, além de identificar os compostos cristalinos formados durante a hidratação, entender como acontece o fenômeno da reação pozolânica.

A evolução da hidratação, por difração de raios-X, da pasta de referência, apenas com cimento CP II-F 32, é apresentada na Figura 31. Nesta pasta foram identificadas as fases calcita, etringita, portlandita, tobermorita e hillebrandita.

Figura 31. Difratogramas de raios-X, das pastas de cimento Portland aos 7, 28 e 91 dias.



Fonte (O Autor)

Primeiramente foi possível observar, aos 7 dias, a formação do pico principal da etringita em $9,13^\circ$ (2θ) e a evolução da formação da mesma aos 28 e 91 dias. De acordo com um estudo realizado por Quarccioni (2008), a formação desta fase ocorre quando o cimento, ao entrar em contato com a água, permite que alguns sulfatos alcalinos do clínquer e a gipsita entrem em solução, originando uma suspensão alcalina rica em sulfatos de sódio e de potássio. Desta forma, inicia-se a formação da etringita, devido à reação do aluminato tricálcico, a fase mais reativa do cimento, com a gipsita. De acordo com difratograma apresentado na Figura 31, percebe-se a evolução da intensidade do pico principal da etringita e ausência do pico da gipsita, indicando aceleração da hidratação do cimento.

Apesar de ser composto por um gel amorfo, o C-S-H é metaestável, apresentando, assim, fases cristalinas que podem ser visualizadas durante análises de DRX. Foi possível identificar, aos 7 dias, os picos dos C-S-H tobermorita e hillebrandita. Segundo estudos realizados por Richardson (2008), a hillebrandita é considerada um C-S-H secundário, caracterizado por uma alta relação Ca/Si. No entanto, observou-se que nos difratogramas da pasta referência, a fase hillebrandita, apresentou picos com baixa intensidade. (SOUZA *et al.*, 2014)

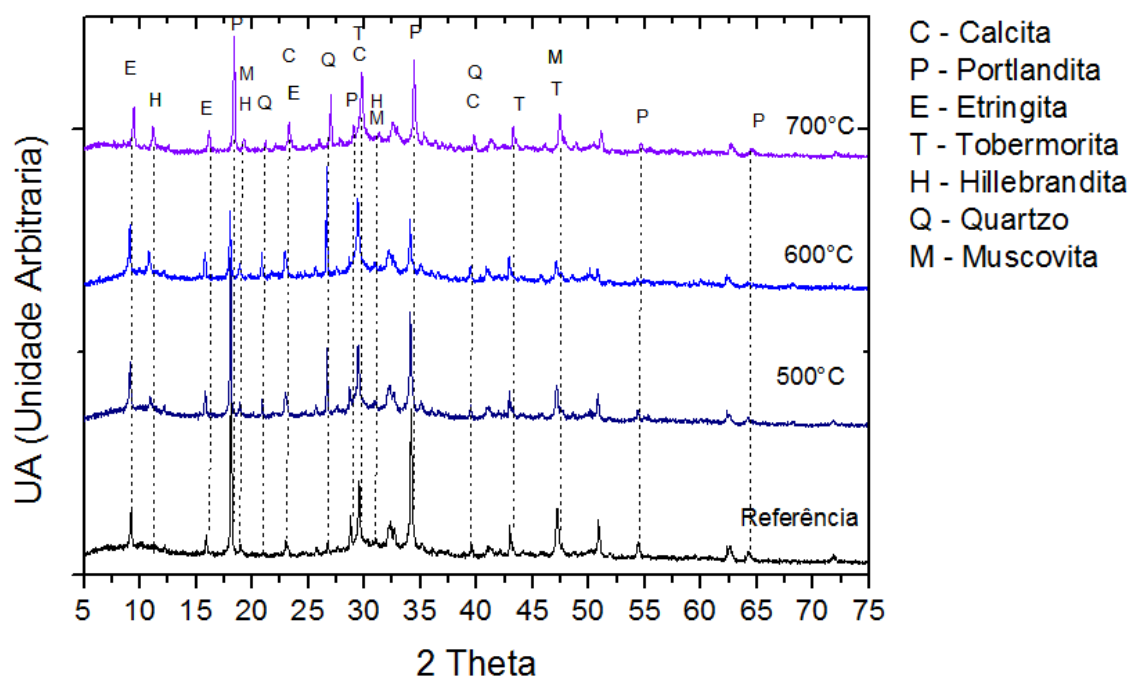
Analisando, ainda, o difratograma da Figura 31, observou-se que os picos referentes aos compostos anidros do cimento não foram identificados após as reações com água, destacando-se a faixa entre 32° e 33° , atribuídas principalmente às fases da alita e da belita, respectivamente. Estas fases são dissolvidas proporcionando a formação da fase portlandita (pico principal em 2θ igual a 34°). Observa-se que o pico principal da portlandita apresentou uma evolução em altas idades. Não foi possível identificar, também, os picos das fases ferroaluminato tetracálcico e do aluminato tricálcico, pois, estas sofreram o processo de hidratação por serem fases muito reativas.

4.3.3.2. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland com 20% de substituição de cimento por CBCA

Nos difratogramas das pastas de cimento Portland com 20% de cimento substituído por CBCA, até os 91 dias de hidratação, apresentados nas Figuras 32, 33 e 34, pode-se observar a presença de alguns minerais como o quartzo e a muscovita, proveniente das cinzas utilizadas, e ausência das fases anidras como alita, belita, aluminato tetracálcio e ferroaluminato tetracálcico. Observou-se, também, a presença dos compostos hidratados como hillebrandita, calcita, portlandita, tobermorita e etringita.

É possível visualizar no difratograma da Figura 32 que, aos 7 dias, para os três tipos de cinza, houve um indício da reação pozolânica, devido à redução do pico principal da portlandita em 34° (2θ). Vale ressaltar que nesta idade a pasta contendo CBCA 600 apresentou um maior consumo de portlandita, quando comparada com as demais, desta forma, pode-se afirmar que esta cinza apresentou maior reatividade inicial.

Figura 32. Evolução da hidratação da pasta de cimento, com 20% de substituição de CBCA aos 7 dias, avaliada por difração de raios-X.



Fonte (O Autor)

Calligaris *et al.* (2015) avaliaram a influência de CBCA coletadas *in natura* e que passaram por tratamento térmico a 700°C, na hidratação do cimento Portland com o teor de substituição de 20% até 90 dias, por meio da difração de raios-X. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que esta cinza apresentou uma elevada reatividade pozolânica, devido ao consumo significativo de portlandita.

Esta redução de intensidade do pico da portlandita é atribuída à sua reação com a sílica amorfa presente na CBCA. Também foi possível visualizar a evolução do pico em 10,98° (2 θ), referente ao mineral hillebrandita, resultante da reação pozolânica ocasionada pelo aumento da relação Ca/Si. Estes resultados estão em consonância com os estudos obtidos por Cordeiro (2006) e Bahurudeen (2015). Anjos *et al.* (2011) analisaram a influência das CBCA na formação de fases das matrizes cimentícias, submetidas a condições de cura térmica e identificaram a formação de alguns compostos C-S-H provenientes da alta relação Ca/Si, como a xonotlita, tobermorita e a chondrodita.

Luke (2004) também avaliou as pastas de cimento Portland contendo materiais pozolânicos, por meio da técnica de difração de raios-X, onde, além de identificar o mineral hillebrandita, verificou a presença de outros tipos de C-S-H como a xonotlita e a rosenhahnite.

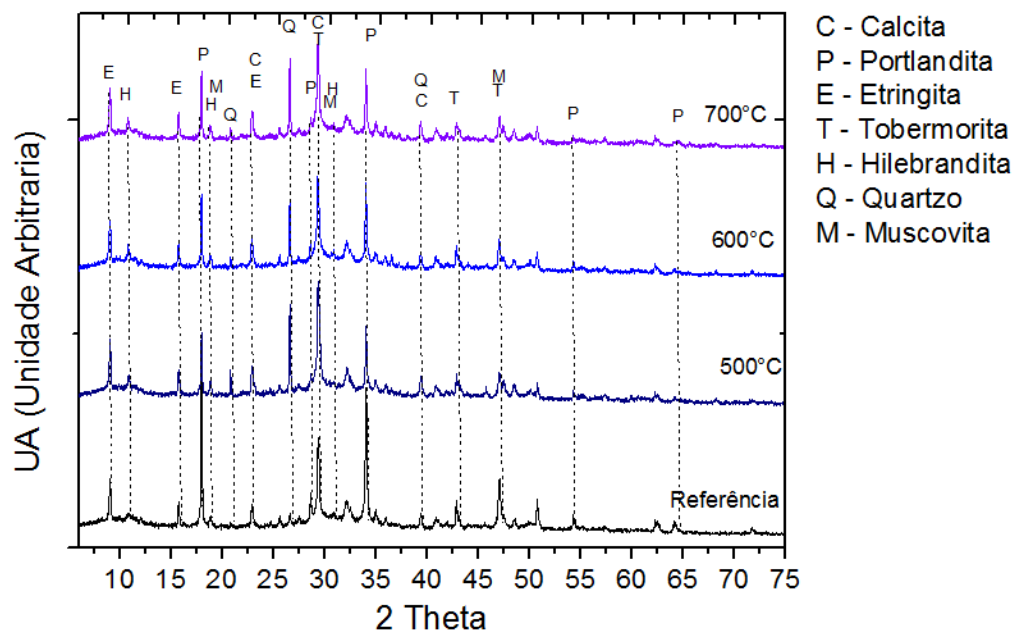
Com o auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear, Richardson (2007) identificou diversas fases de C-S-H, como, por exemplo, jenita, okenita e foshagita. Desta forma, observa-se que para realizar uma análise mais minuciosa destes minerais é necessário o uso de técnicas complementares, pois, estes minerais possuem baixa cristalinidade, o que dificulta a identificação das mesmas pela difração de raios-X.

Na Figura 33, é apresentado o difratograma das pastas de cimento com 20% de CBCA, após 28 dias de hidratação. Ao observar os resultados obtidos, pode-se dizer que não houve diferença significativa em relação ao difratograma analisado aos 7 dias pelo fato da atividade pozolânica ser caracterizada por uma reação lenta.

Aos 91 dias, como pode ser visto na Figura 34, foi possível observar a evolução do pico principal da etringita, quando comparado aos picos identificados nas pastas analisadas aos 7 e 28 dias. Após 91 dias, a pasta de

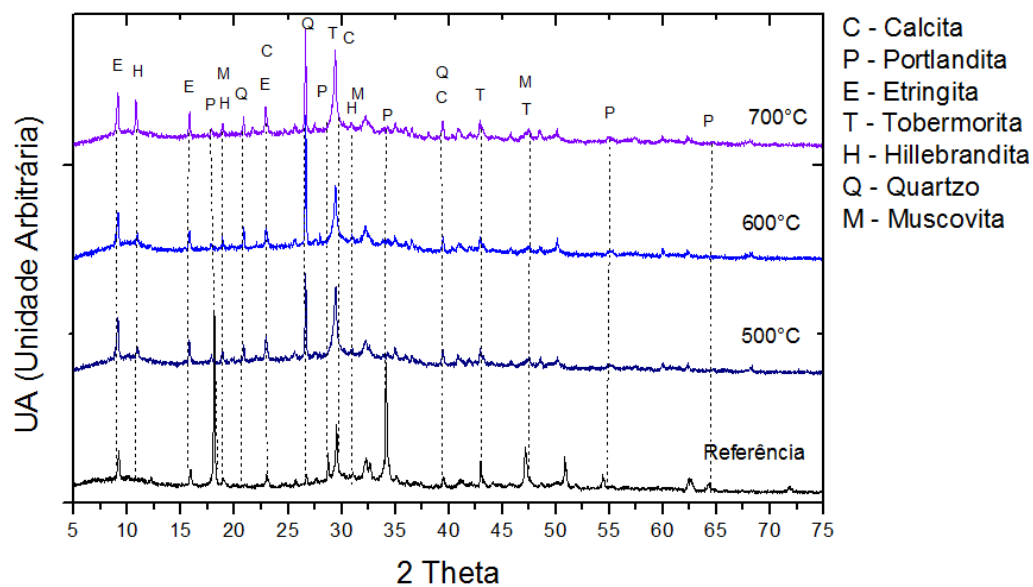
cimento Portland contendo 20% de substituição de cimento por CBCA apresentou uma redução significativa dos picos principais da fase portlandita.

Figura 33. Difratogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 28 dias, com 20% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.



Fonte (O Autor)

Figura 34. Difratogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 91 dias, com 20% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.

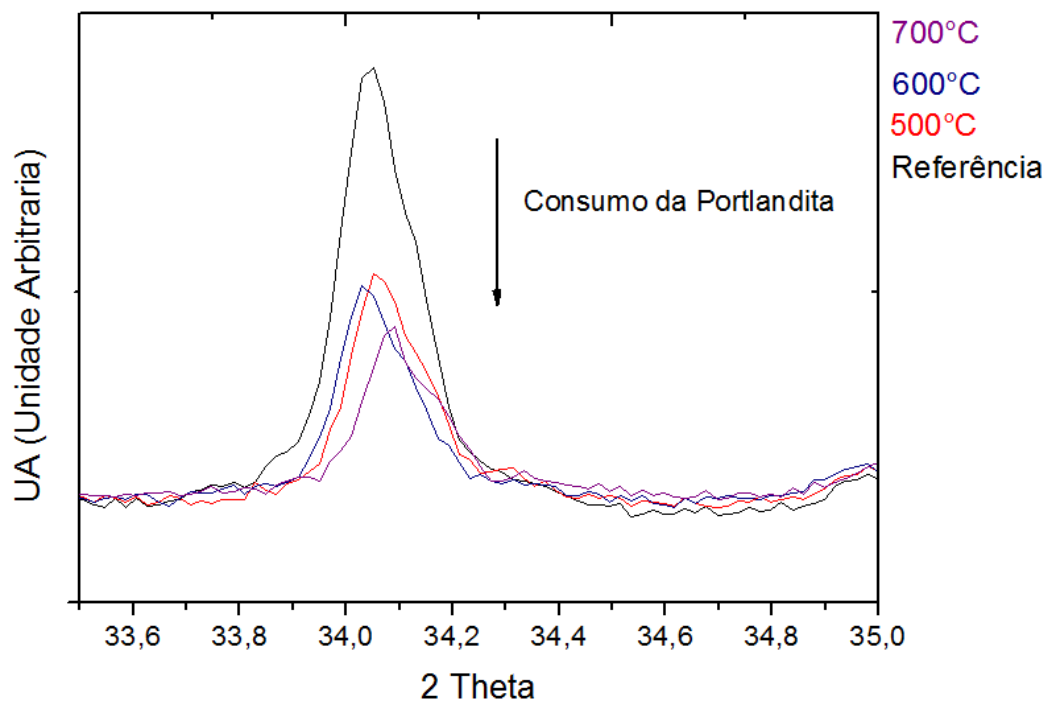


Fonte (O Autor)

Para analisar o consumo da portlandita de forma minuciosa, foi analisado o seu pico principal, aos 91 dias de hidratação, por não existir interferência de outras espécies químicas, como pode ser visto na Figura 35. A redução do pico principal da portlandita em 34° (2θ) é um indicativo do consumo desta fase e maior reatividade pozolânica, conforme já foi discutido anteriormente. O teor de portlandita das pastas, em idades diferentes, mostra também o consumo gradual com a evolução das reações pozolânicas.

Na Figura 35 é possível observar que, no fim do processo de hidratação, aos 91 dias, a CBCA 700 consumiu mais portlandita quando comparada às outras cinzas analisadas, porém, esta diferença não é significativa. No entanto, é importante ressaltar que as cinzas obtidas em todas as temperaturas contribuíram para o consumo de Portlandita.

Figura 35. Consumo da fase portlandita da pasta de cimento Portland contendo 20% de CBCA, obtidas aos 91 dias, por difração de raios-X



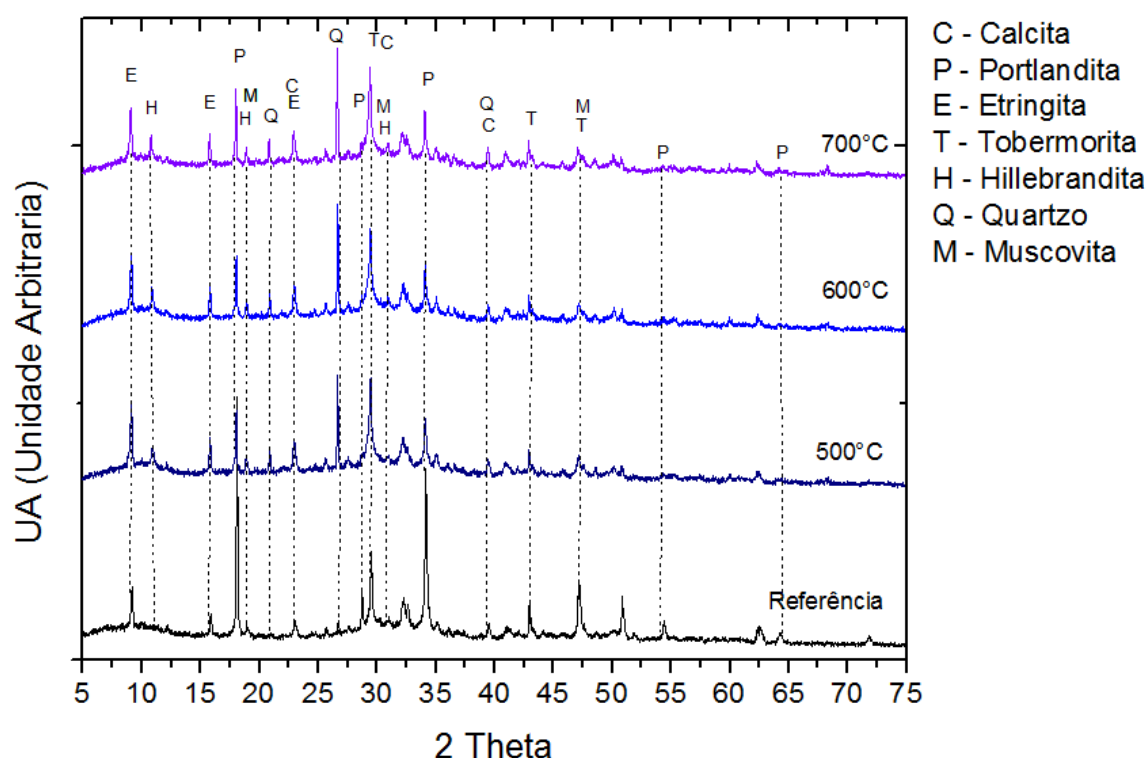
Fonte (O Autor)

4.3.3.3. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland com 35% de substituição de cimento por CBCA

A intensidade dos picos principais da portlandita em 18° e 34° (2θ), quando comparada à intensidade dos picos referentes à pasta referência e à pasta com 35% de substituição de cinzas, reduziu gradativamente até 91 dias em função do seu consumo pela CBCA, indicando que nesta proporção utilizada, a reação pozolânica foi acelerada (Figuras 36, 37 e 38).

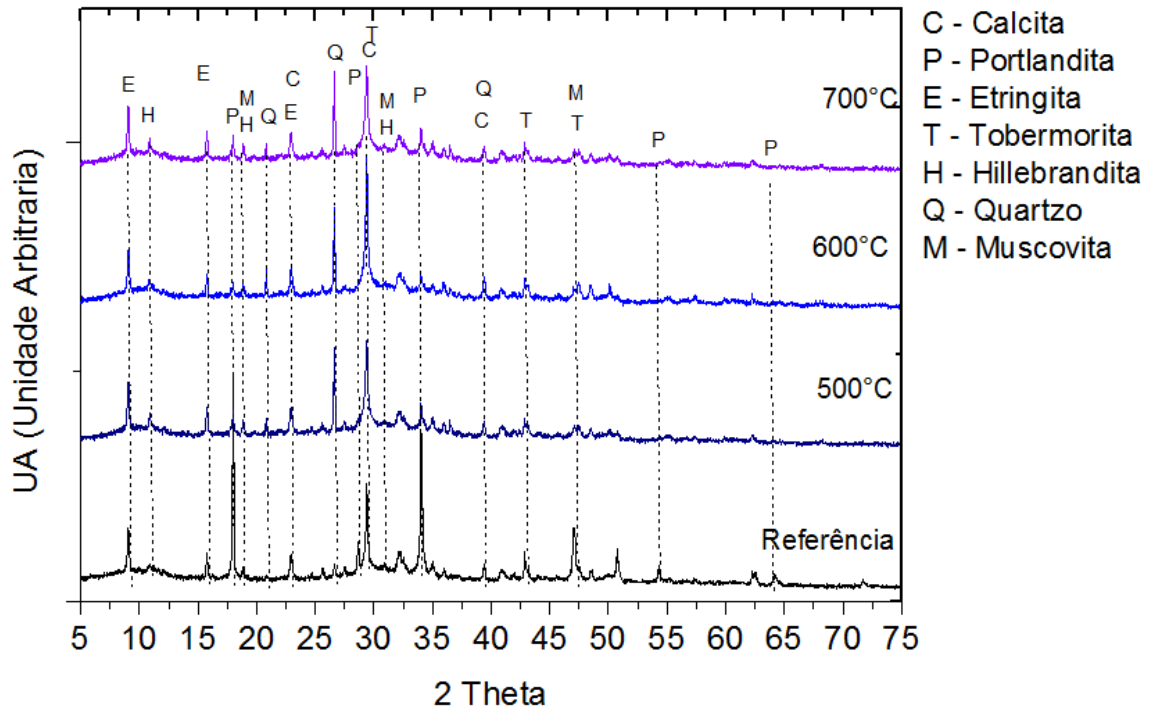
Observando os difratogramas das Figuras 38 e 39, é possível perceber que os picos referentes à hillebrandita e à tobermorita foram reduzidos. Este fenômeno pode estar atribuído à falta da reserva alcalina no sistema, o que pode culminar na interrupção da reação pozolânica e, conseqüentemente, dificultar a formação de compostos hidratados que influenciam diretamente nas características físicas das matrizes cimentícias.

Figura 36. Difratogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 7 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.



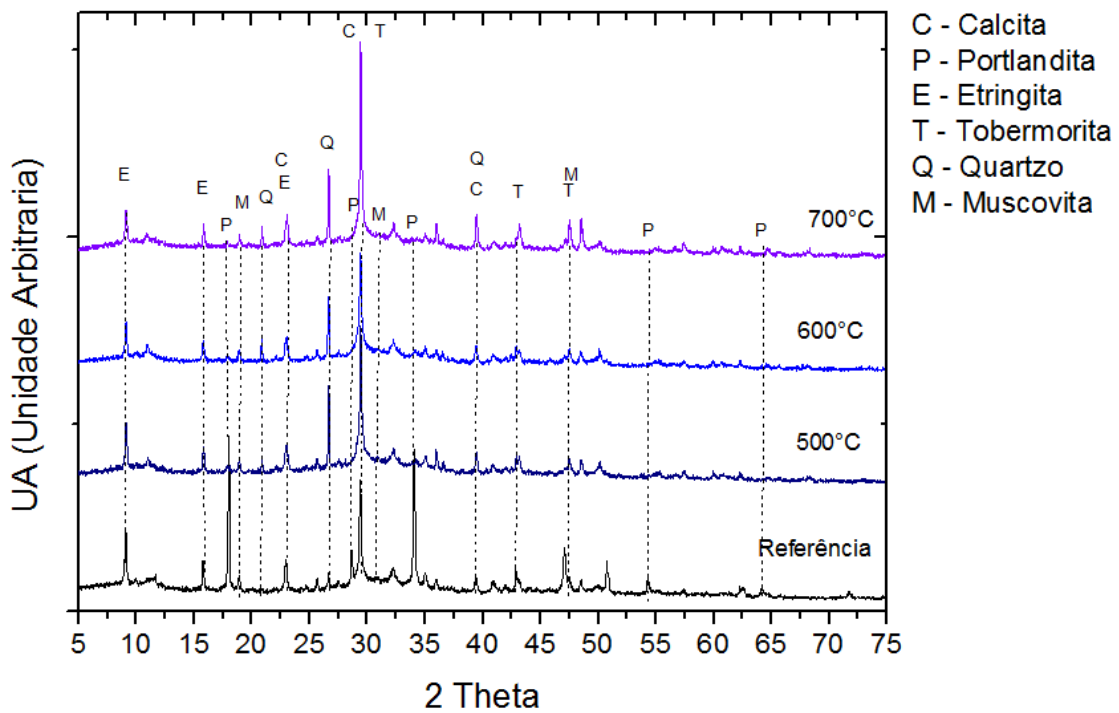
Fonte (O Autor)

Figura 37. Difratogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 28 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.



Fonte (O Autor)

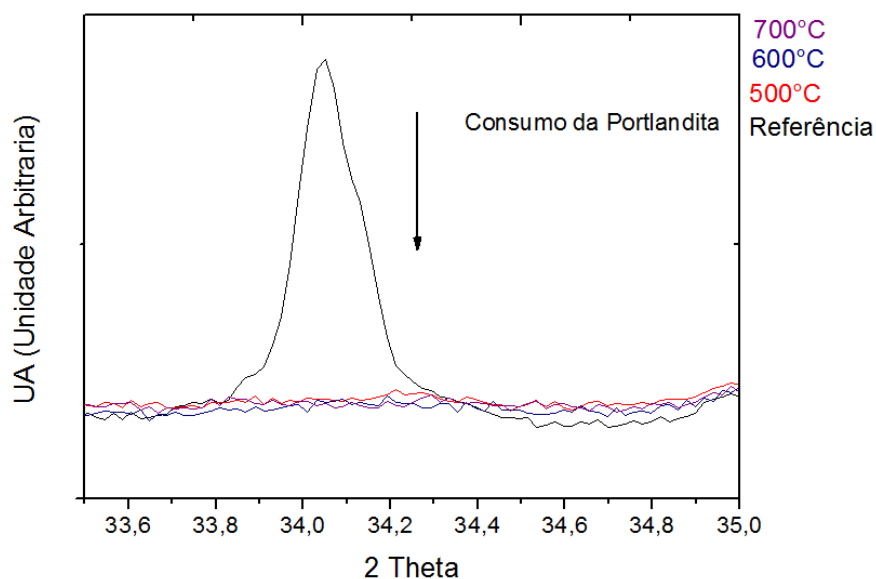
Figura 38. Difratogramas de raios-X das pastas de cimento, aos 91 dias, com 35% de substituição do cimento por CBCA obtidas em três temperaturas diferentes.



Fonte (O Autor)

Na Figura 39 é possível observar que, após 91 dias de hidratação, todas as pastas contendo 35% de CBCA não apresentaram o pico principal da portlandita, indicando que esta foi totalmente consumida.

Figura 39. Difratogramas de raios-X, da pasta de cimento, com 35% CBCA em substituição ao cimento, aos 91 dias, indicando o consumo total da fase portlandita.



Fonte (O Autor)

Estes resultados de difração de raios-X confirmam a alta reatividade destas cinzas. Desta forma, altos teores de CBCA podem provocar um consumo excessivo da portlandita o que pode, conseqüentemente, interromper as reações pozolânicas. Esse comportamento pode ocorrer devido à redução do volume de cimento e, conseqüentemente, à redução da portlandita disponível para a reação pozolânica. Com a indisponibilidade da portlandita para a reação, é possível que partículas da CBCA não entrem em contato com a portlandita, ocorrendo a saturação das mesmas, o que reduz a quantidade de produtos hidratados na matriz. (GONÇALVES; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2006)

O consumo desta reserva alcalina pode influenciar diretamente na durabilidade das matrizes cimentícias quanto ao processo de carbonatação. Quanto maior a concentração de portlandita na solução intersticial dos poros, menor será a velocidade de penetração do CO₂. Isto é, para a frente de carbonatação avançar, primeiro é necessário que o CO₂ reduza o pH dos poros

e reaja com todo hidróxido de cálcio disponível para então, continuar penetrando e precipitar o carbonato de cálcio (HELENE, 1993).

Para Medeiros *et al.* (2014), a importância da disponibilidade da portlandita pode ser observada no ensaio proposto por Chapelle na norma NBR 15895:2010, a qual preconiza a proporção de 2,0 gramas de óxido de cálcio para 1,0 g de pozolana a ser ensaiada. Frías *et al.* (2011) utilizando altos teores de CBCA como substituto parcial do cimento Portland, verificaram que esta reação intensa resulta no consumo total da portlandita, prevendo, assim, uma reposição da reserva alcalina, para melhorar o aproveitamento da reatividade do material pozolânico. Portanto, de acordo com os resultados apresentados na Figura 39, aos 91 dias, pode-se concluir que para uma substituição de 35% do cimento Portland CBCA é necessária a reposição da reserva alcalina.

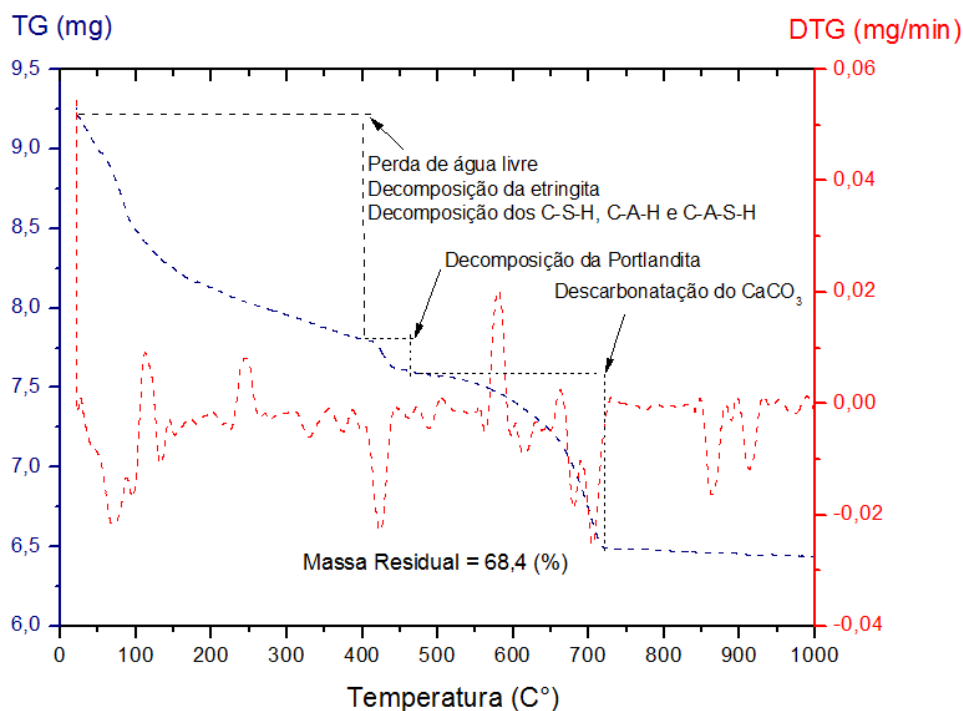
É importante ressaltar que os mecanismos de hidratação das pastas contendo os teores estudados de CBCA em substituição ao cimento Portland, não apresentam diferenças significativas. Desta forma, é possível afirmar que as três cinzas estudadas apresentam o mesmo efeito na reação de hidratação do cimento Portland, conforme também foi observado por Gava *et al.* (2007) e Kanning (2014).

4.3.4. *Análises termogravimétricas das pastas de cimento hidratada com CBCA.*

4.3.4.1. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland

O estudo das reações pozolânicas (GONÇALVES; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2006; ANJOS, 2009; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011) mostra que há uma relação linear entre o consumo da portlandita e o teor de água quimicamente combinada com a formação dos compostos hidratados (C-S-H, C-A-S-H e C-A-H). Desta forma, a termogravimetria foi a técnica analítica utilizada neste estudo para acompanhar a reação pozolânica das pastas de cimento contendo CBCA e determinar a referida relação, acima mencionada. Na Figura 40 pode ser visualizada a análise termogravimétrica da pasta de referência.

Figura 40. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, aos 91 dias.



Fonte (O Autor)

A interpretação do gráfico da TG destaca três faixas de perda de massa, em que, a primeira, entre 30°C e 400°C, representa a perda de água, decomposição da etringita e dos compostos C-S-H, C-A-H e C-A-S-H. A segunda faixa, entre 400°C e 450°C, representa a decomposição da portlandita e, a terceira entre 450°C e 730°C, a decomposição da calcita (descarbonatação).

Os dois primeiros picos entre 60°C e 100°C da DTG são atribuídos, principalmente, à máxima taxa de perda de água livre, decomposição da etringita e dos C-S-H, C-A-H e C-A-S-H. A portlandita tem a maior taxa de decomposição a 440°C, seguido da decomposição da calcita, com pico em 730°C. A presença da calcita está associada ao processo de carbonatação da portlandita. A calcita reage com o aluminato de cálcio, alterando significativamente a reação do C_3A na água, devido à rápida formação de uma barreira de monocarboaluminato, que é um composto termodinamicamente estável. Kakali *et al.*, (2000) relatam que a quantidade de calcita capaz de reagir com a maioria dos cimentos está entre 2% e 3%.

Já no estudo realizado por Castellote *et al.* (2004) a etringita foi decomposta a 90°C e o C-S-H, que se apresenta na forma de um gel, teve sua

desidratação entre 200°C e 450°C. Alonso e Fernandez (2004) verificaram que o pico da etringita desaparece completamente a 100°C. A decomposição da etringita foi observada por outros autores em temperaturas próximas a 110°C (SHA; PEREIRA, 2001), mas, também, foi identificada entre 140°C e 160°C (HEAP *et al.*, 2013). Os picos de decomposição térmica de um composto podem-se apresentar em faixas de temperaturas diferentes, em função da massa da amostra analisada. Segundo Cincotto (2011), alguns fatores afetam as curvas térmicas, tais como a granulometria da amostra, a atmosfera do forno, a taxa de aquecimento, a natureza e a geometria do suporte da amostra.

Segundo Quarcioni (2008) a evolução da hidratação proporciona um crescente aumento da portlandita e do teor de água quimicamente combinada, devido à hidratação das fases anidras C_3A , C_3S , C_2S e C_4AF . Os resultados apresentados na Tabela 20 mostram o teor de água quimicamente combinada (TH), além da quantidade de portlandita (TCH), presentes na matriz cimentícia, após 91 dias. Os resultados obtidos nesta pesquisa foram superiores aos obtidos durante estudos realizados por Silva *et al.* (2015) e Gonçalves, Toledo Filho e Fairbairn (2006).

Tabela 20. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e portlandita (TCH), presentes na matriz cimentícia, após 91 dias de hidratação.

Parâmetros	Referência
TCH	25%
TH	9,5%

Fonte (O Autor)

De acordo com as análises termogravimétricas (TG/DTG) destas pastas de cimento, observa-se que a faixa de temperatura em que os compostos hidratados perderam água quimicamente combinada (TH) é de 100°C a 450°C. O valor obtido de TH para estas pastas de cimento, após 91 dias de hidratação, foi de aproximadamente 9,5%.

De acordo com Giergiczny (2006), as faixas de temperatura em que os produtos hidratados perdem água quimicamente combinada, quando submetidos às análises térmicas são de 400°C a 500°C para $Ca(OH)_2$, 100°C a 300°C para

os C-S-H e de 700°C a 800°C para a calcita. Estes valores podem variar devido à composição química do cimento e à metodologia utilizada para retirada de água livre, adsorvida e interlamelar.

O teor de CH remanescente encontrado na matriz cimentícia, após 91 dias de hidratação, foi de 25%, conforme pode ser visualizado na Tabela 20. Este resultado corrobora com as análises termogravimétricas realizadas por Anjos (2009), em pastas de cimento Portland, após 91 dias de hidratação. Já no estudo realizado por Hoppe Filho (2006), em pastas de cimento Portland CP V, foi encontrado um teor de portlandita (TCH) remanescente de 31%, durante 28 e 360 dias de hidratação.

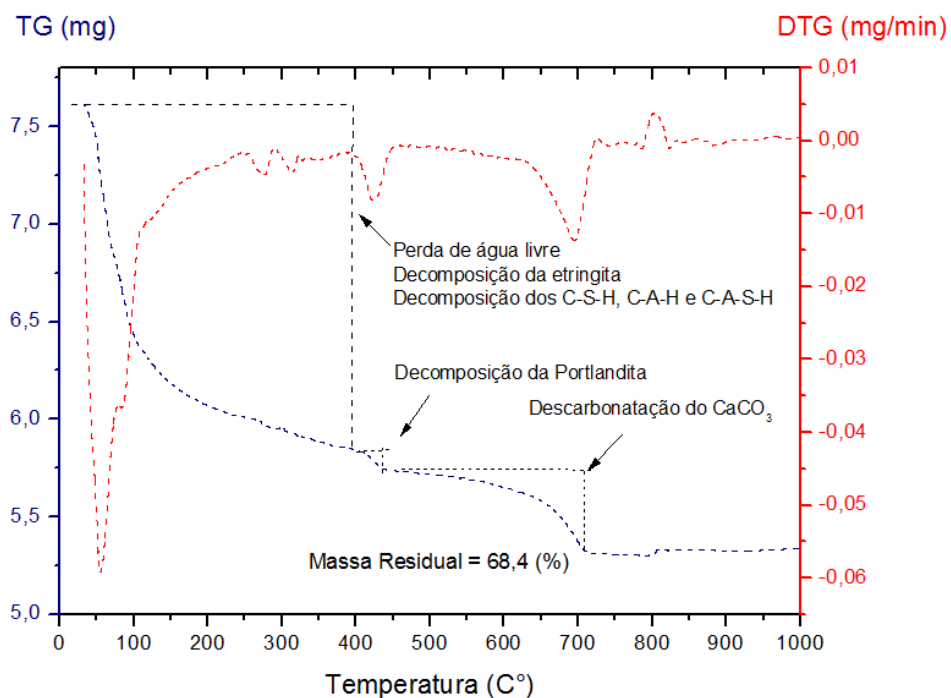
Com base nos resultados obtidos nas análises termogravimétricas e de difração de raios-X da pasta referência, é possível observar o aumento do teor de portlandita durante a hidratação da matriz cimentícia. De acordo com Hoppe Filho (2006), este fenômeno está associado diretamente à hidratação da alita e da belita que ocorre principalmente nos primeiros 28 dias.

4.3.4.2. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland com 20% de substituição de cimento por CBCA.

A evolução dos compostos hidratados nas pastas de cimento Portland contendo 20% de cimento substituído pelas CBCA 500, 600 e 700, após 91 dias, foi avaliada por meio das análises termogravimétricas, conforme pode ser visualizada nas Figuras 41 a 43.

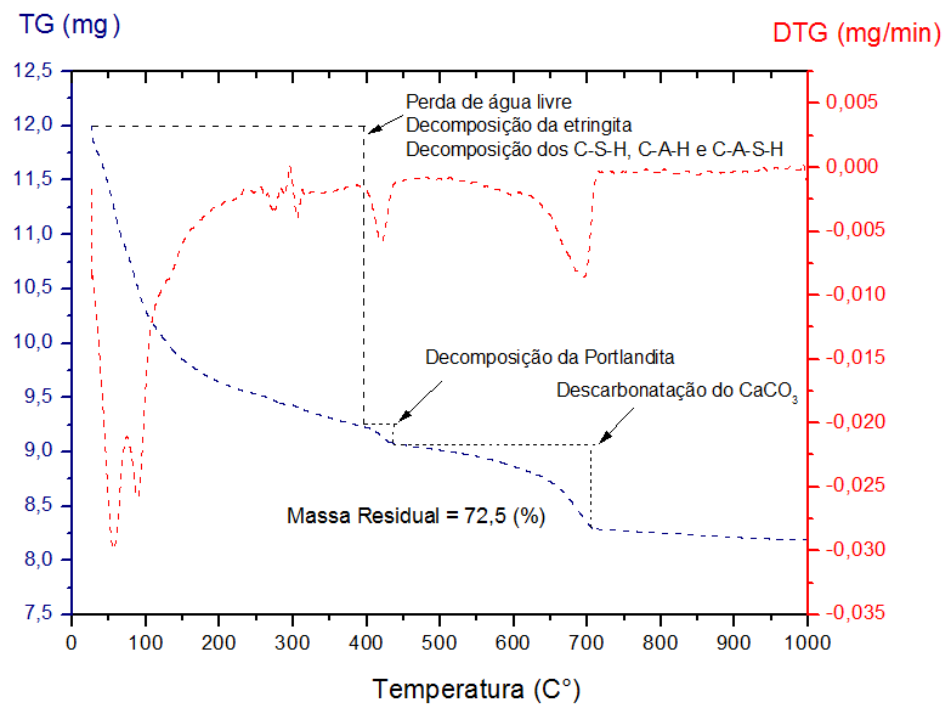
O objetivo destas análises é avaliar a influência da temperatura de calcinação do BCA na pozolanicidade das cinzas obtidas e, conseqüentemente, na hidratação das matrizes cimentícias. Durante estas análises foi possível identificar a decomposição de alguns minerais que compõe esta matriz, como etringita, C-S-H, C-A-H, C-A-S-H, portlandita e calcita.

Figura 41. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 500, após 91 dias de hidratação.



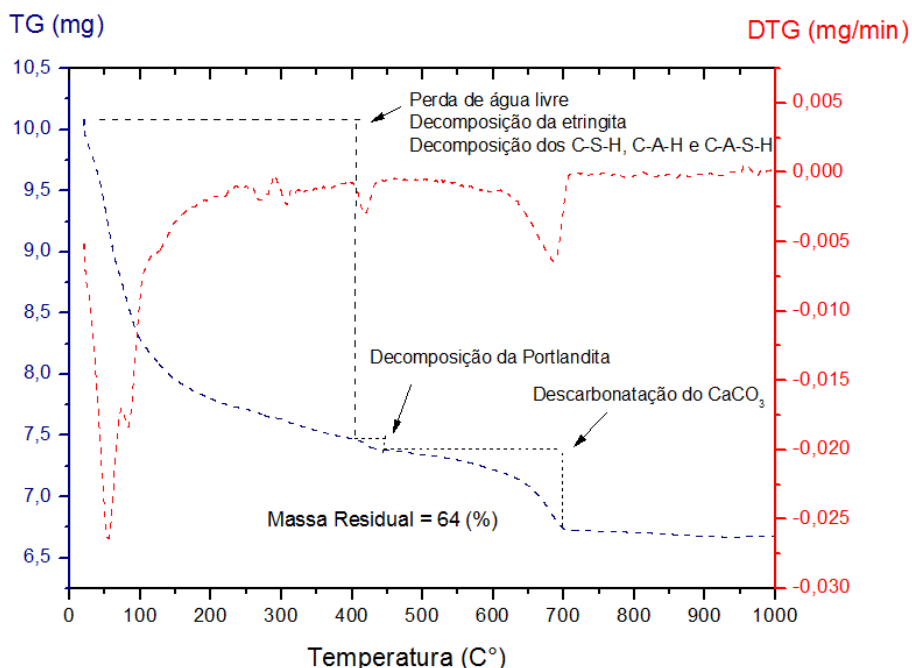
Fonte (O Autor)

Figura 42. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 600, após 91 dias de hidratação.



Fonte (O Autor)

Figura 43. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 20% de substituição de cimento por CBCA 700, após 91 dias de hidratação.



Fonte (O Autor)

Foi observado nas curvas da DTG (Figuras 41 a 43) o aumento da intensidade dos picos associados à decomposição de compostos hidratados como etringita, C-S-H, C-A-H e C-A-S-H, nas pastas de cimento contendo as CBCA obtidas em três diferentes condições, em relação à pasta de referência (Figura 40). Este fenômeno está associado à reação pozolânica, que é responsável pelo aumento da relação Ca/Si da matriz cimentícia, fator este que propicia a formação do C-S-H e do C-A-S-H. (VELÁZQUEZ *et al.*, 2016; SALVADOR *et al.*, 2016)

O crescimento gradual do percentual de certos compostos hidratados, inicialmente precipitados no cimento e na CBCA, por meio do processo de dissolução/precipitação, resulta em uma camada mais delgada sobre as partículas anidras remanescentes, em relação à matriz apenas com cimento. A menor espessura facilita a difusão da água durante a hidratação topoquímica e, em consequência, um maior grau de reação do cimento ao longo do tempo (HOPPE FILHO, 2008).

Estudos realizados por Lin *et al.*, (2013), com o intuito de analisar a reação pozolânica nas pastas de cimento contendo resíduos de refino de

petróleo, com teor de substituição ao cimento de 20%, aos 90 dias de idade, por meio da termogravimetria, identificaram a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, além do consumo de portlandita. Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram que o teor de C-S-H, C-A-H e C-A-S-H na pasta de cimento contendo 20% deste resíduo foi maior que o observado na pasta referência, comprovando, desta forma, que o resíduo utilizado aumentou o grau de hidratação da matriz cimentícia devido à reação pozolânica.

Payá *et al.* (2003), avaliando a pozolanicidade do metacaulim por meio de análises térmicas, observaram, também, o acréscimo das fases hidratadas como C-S-H, C-A-H e C-A-S-H.

Ainda é possível observar nas curvas da DTG a redução do pico de decomposição da portlandita em relação à pasta referência. O consumo da portlandita, neste caso, é atribuído à reação pozolânica que ocorre devido à presença da sílica amorfa nas CBCA (PACEWSKA; WILINSKA; BUROWSKA, 2009); DWECK *et al.*, 2009; HARBEC; TAGNIT-HAMOU; GITZHOFER, 2016)

Anjos, Martinelli e Melo (2011), avaliando a hidratação de pastas curadas a 22°C, por meio da termogravimetria, constataram que a adição de 20% de cinza de biomassa de cana-de-açúcar, em massa, causou uma redução no teor de portlandita em 65,70%. Este consumo da portlandita também está associado à aceleração da cinética da reação pozolânica, ocasionada pela elevada área superficial das CBCA, conforme a análise realizada pelo método B.E.T, proporcionada pelo diminuto tamanho das suas partículas. Este fenômeno também foi observado por Soares (2016), que evidenciou que 20% de substituição de cimento por CBCA resultou em um consumo considerável da reserva alcalina.

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que as CBCA atuam como material inerte na matriz, pois, requerem solubilização da fração vítrea para interagir com a portlandita proveniente da hidratação do cimento. Este processo de solubilização/interação depende do pH da solução dos poros, que dificilmente ocorre, expressivamente, antes de 7 dias de hidratação (HOPPE FILHO, 2008). De acordo com alguns estudos (HANEHARA *et al.*, 2001; MARSH; DAY 1988) sobre atividade pozolânica em matrizes cimentícias, esta reação passa a ser significativa após 28 dias de hidratação.

De acordo com Hoppe Filho, inicialmente, a fração vítrea da pozolana é parcialmente consumida ao interagir com o portlandita, de forma que uma parcela amorfa considerável se mantém remanescente na matriz. Porém, logo em seguida, segundo Sakai (2005), a reação superficial dos grãos da pozolana, ao atingir determinada espessura de hidratos depositados, restringe a solubilização da fase vítrea, paralisando a atividade pozolânica.

Resultado similar foi obtido por Hoppe Filho (2008), em um estudo que avaliou a influência de cinzas volantes no processo de hidratação de matrizes cimentícias. Por meio deste resultado, foi possível observar que há uma relação entre a quantidade água quimicamente combinada (C-S-H + aluminatos) e o consumo de portlandita. Segundo este autor, há uma tendência linear entre estes dois parâmetros, ou seja, a quantidade de hidratos formados é diretamente proporcional ao consumo de portlandita.

Na Tabela 21 são apresentados os teores de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) nas pastas de cimento hidratada contendo 20% de CBCA em substituição ao cimento Portland. Os teores de água quimicamente combinada (TH) das pastas de cimento contendo CBCA foram maiores em relação à pasta referência. O aumento do parâmetro TH resulta em um maior grau de hidratação da matriz cimentícia, além de indicar que a mesma possui mais compostos hidratados.

Tabela 21. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) das pastas contendo 20% das CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento Portland.

Parâmetros	500 - 20%	600 - 20%	700 - 20%
TCH	13,7	14,2	11,0
Redução do TCH	6,3	5,8	9,0
TH	13,5	16,1	14,9

Fonte (O Autor)

O teor de portlandita (TCH) remanescente observado nas pastas de cimento contendo as CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento, após 90 dias de hidratação, foi de 13,7%, 14,2% e 11,0%, respectivamente. Analisando estes resultados, é possível observar que estes teores de portlandita

apresentaram uma redução de 6,3%, 5,8% 9,0% em relação ao valor esperado (20%) para esta proporção, valor esse obtido a partir do TCH (25%) e observado na pasta referência. Esta redução ocorreu devido ao consumo da portlandita, o que está diretamente associado à atividade pozolânica e à formação de compostos hidratados

Com bases nestes resultados, pode-se supor que as CBCA atuaram por meio da reação pozolânica no refinamento da microestrutura, devido ao fato dos cristais de C-S-H secundário diminuírem o diâmetro médio dos poros da matriz cimentícia. A formação destes hidratos proporciona o aumento da resistência mecânica das matrizes cimentícias, além de melhorar o seu desempenho nos mais variados ambientes agressivos a que estará exposto. Além disto, observa-se, também, que não houve influência significativa da temperatura de calcinação do BCA na hidratação das pastas de cimento Portland contendo estas cinzas (SAKAI *et al.*, 2005; WANG; ZHANG; SUN, 2004).

Este fenômeno ocorre devido ao aumento considerável de pontos de nucleação que induzem a formação dos hidratos sobre as partículas do cimento e da CBCA. A formação destes hidratos sobre a superfície das partículas da CBCA promove o início da solubilização da fração vítrea da pozolana, resultando em uma camada hidratada, porosa e composta, em grande parte, por sílica e alumina no estado amorfo. A demanda de íons cálcio para reagir com a fração amorfa da CBCA concorre com a hidratação do próprio cimento, estimulando a dissolução dos compostos anidros e da portlandita para atender o consumo. Quando as fases anidras diminuem consideravelmente, a portlandita passa a atuar como uma única fonte de íons cálcio para a atividade pozolânica. Portanto, esta interação que ocorre entre o cimento e a CBCA em meio aquoso, proporciona a formação de mais hidratos em relação à massa de cimento (OGAWA; UCHIKAWA; TAKEMOTO, 1980).

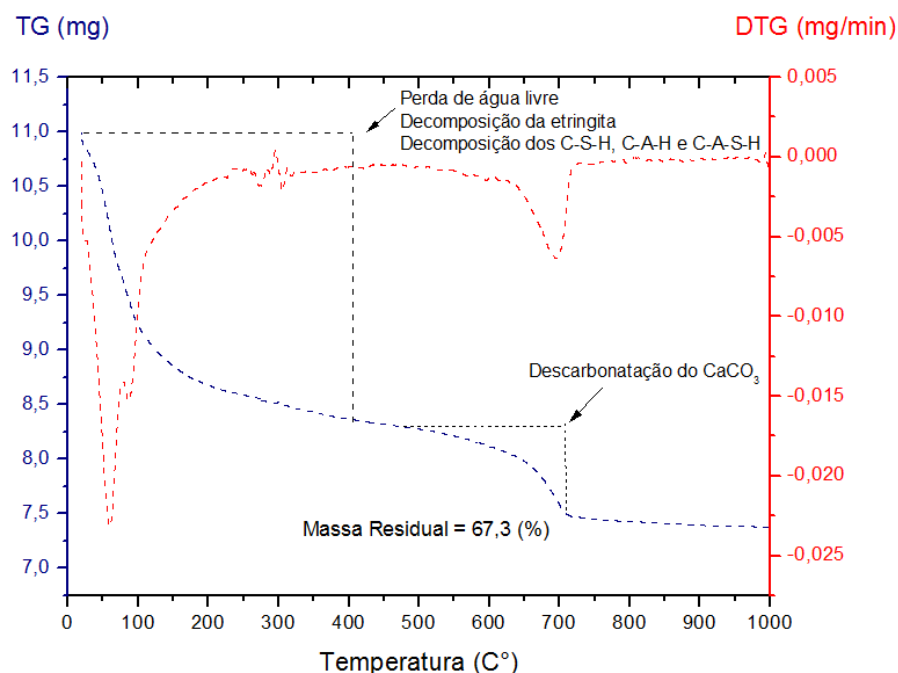
Alguns pesquisadores (SILVA *et al.*, 2015; VELAZQUEZ *et al.*, 2016) que também estudaram pastas de cimento contendo 20% de pozolana, em substituição ao cimento Portland, por meio das análises térmicas, observaram o aumento do parâmetro TH. De acordo com estes autores, este comportamento se deve à reação pozolânica, que produz uma quantidade adicional de compostos hidratados como C-S-H, C-A-H e C-S-A-H. No entanto, observa-se que a pasta de cimento contendo CBCA 600 apresentou um teor de água

quimicamente combinada superior as pastas contendo CBCA 500 e CBCA 700. Desta forma, conclui-se que a CBCA 600 proporcionou um maior grau de hidratação para a matriz cimentícia superior às demais cinzas estudadas.

4.3.4.3. Evolução dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland com 35% de substituição de cimento por CBCA.

Conforme pode ser visto nas Figuras 44 a 46, foram realizadas análises termogravimétricas das pastas de cimento, com 91 dias de hidratação e 35% de substituição de cimento por CBCA. De acordo com os resultados obtidos no gráfico da DTG, observa-se uma leve redução do pico responsável pela decomposição de compostos hidratados como C-S-H, C-A-H e C-A-S-H nas pastas de cimento com CBCA, em relação à pasta referência e às pastas contendo 20% de substituição de cimento por CBCA. Esta redução é mais evidente na pasta contendo a CBCA 600. Desta forma, é possível afirmar que teores elevados de CBCA dificultaram o processo de hidratação e, conseqüentemente, a formação dos compostos hidratados.

Figura 44. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 500, após 91 dias de hidratação.

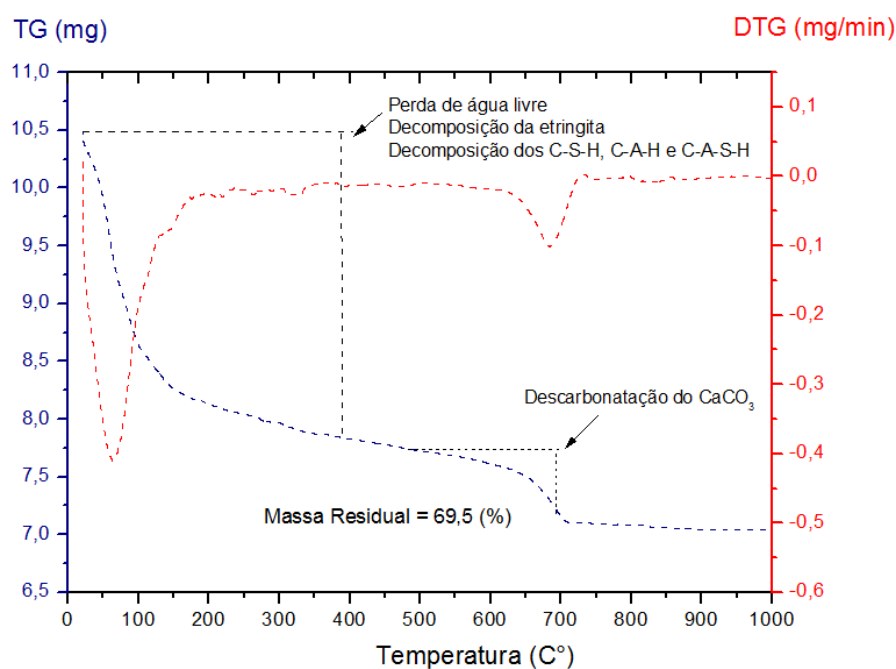


Fonte (O Autor)

Pode-se observar na curva da DTG da pasta de cimento com a cinza CBCA 500°C (Figura 44) o desaparecimento do pico que indica a máxima taxa de decomposição da portlandita (440°C). Desta forma, pode-se concluir que toda portlandita foi consumida pela fase vítrea da CBCA, indicando que, nesta proporção utilizada, a reação pozolânica foi mais acelerada, quando comparada à pasta com 20% de CBCA.

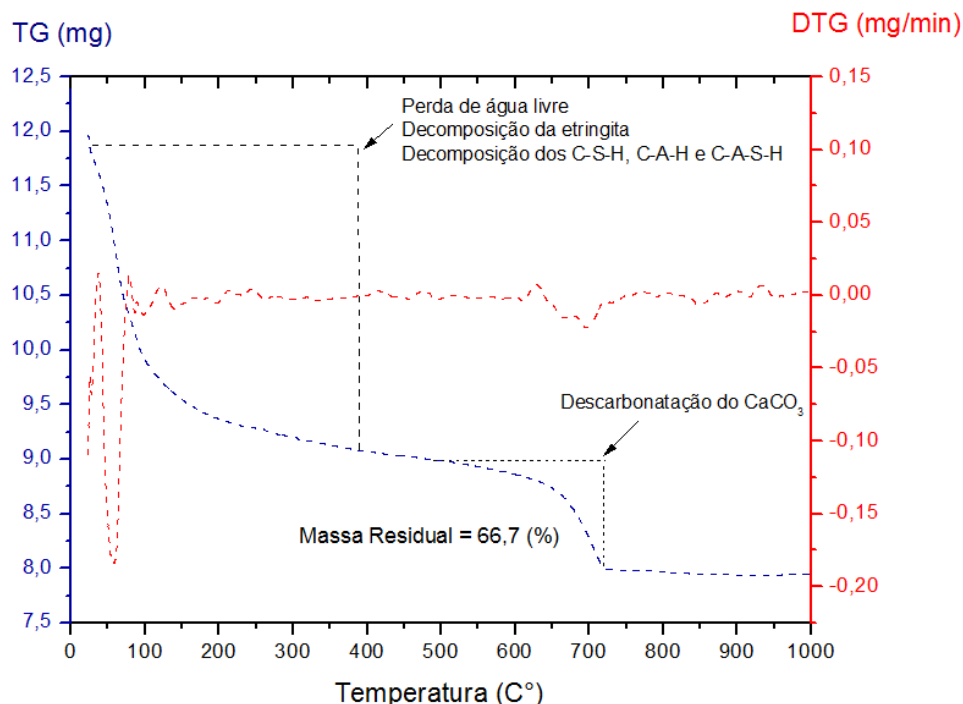
Observa-se, também, que o teor de substituição de 35% ocasionou uma redução considerada da reserva alcalina, podendo facilitar, assim, o processo de carbonatação. Segundo Helene (1993), o teor remanescente de portlandita é um dos fatores que restringe a difusão do dióxido de carbono na estrutura porosa da matriz. Desta forma, este consumo pode facilitar o fenômeno da carbonatação. Diversas pesquisas (FRANKE, 2007; VAGHETI, 2005) indicam que há uma maior profundidade da carbonatação da matriz cimentícia, quando o cimento Portland é substituído por altos teores de materiais pozolânicos. Para estes autores, o fenômeno da carbonatação somente acontecerá quando houver o consumo total da portlandita na zona de interface da pasta de cimento para a formação do carbonato de cálcio (calcita).

Figura 45. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 600, após 91 dias de hidratação.



Fonte (O Autor)

Figura 46. Análise termogravimétrica da pasta de cimento Portland, com 35% de substituição de cimento por CBCA 700, após 91 dias de hidratação.



Fonte (O Autor)

Já para Dal Molin (2011) a redução do pH dos poros da solução e o consumo de portlandita pela reação pozolânica, não é um problema quanto à proteção ao meio alcalino do concreto às armaduras, pois, o valor crítico do pH para despassivação das armaduras é 9,4, valor este, não atingido durante as reações pozolânicas.

Para dificultar o processo da carbonatação em matrizes cimentícias com altos teores de pozolanas, diversos pesquisadores (DAL RI, 2002; STUMPP, 2003) realizaram estudos que tinham como objetivo adicionar cal hidratada à matriz cimentícia, com o intuito de aumentar sua reserva alcalina. Esta adição de cal hidratada em pastas de cimento com altos teores de materiais pozolânicos pode aumentar o grau de hidratação da matriz, atuando na dissolução do cimento e estimulando a solubilização das fases aluminatos (HOPPE FILHO, 2008). No entanto, a eficiência da adição de cal hidratada sobre a susceptibilidade à carbonatação da matriz requer averiguação para comprovar a viabilidade da sua utilização como adição.

De acordo com STUMPP (2003) altos teores de pozolana também podem dificultar o processo de hidratação do cimento. Em consonância com este autor,

Hoppe Filho (2008) afirma que a substituição parcial do cimento por teores crescentes de materiais pozolânicos diminui a relação portlandita/pozolana, reduzindo o efeito químico na matriz cimentícia. Ainda segundo este autor, a redução do teor de portlandita na composição da matriz disponibiliza uma menor quantidade íons Ca^{2+} para interagir com a fração vítrea da pozolana.

Na Tabela 22 são apresentados os teores de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) das pastas de cimento hidratada contendo 35% de CBCA em substituição ao cimento Portland. De acordo com estes resultados, é possível observar uma redução do teor de TH e do parâmetro TCH. Vale ressaltar que a redução obtida para o parâmetro TCH está associada redução do volume cimento e o consumo da portlandita devido a reação pozolânica. Para avaliar apenas o efeito pozolânicos das CBCA, comparou-se os resultados obtidos com o valor de TCH esperado para esta proporção.

Tabela 22. Percentual de água quimicamente combinada (TH) e de portlandita (TCH) das pastas contendo 35% das CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento Portland.

Parâmetros	500 - 35%	600 - 35%	700 - 35%
TCH	0,9	1,0	1,2
Redução do TCH	15,3	15,2	15
TH	10,8	10,1	9,1

Fonte (O Autor)

De acordo com estes resultados, pode-se supor que não houve quantidade suficiente de portlandita para reagir com a sílica amorfa das CBCA, podendo acarretar na aglomeração e saturação das partículas destas cinzas na matriz cimentícia. Esta aglomeração reduz a área de interface entre as partículas da CBCA e as do cimento, dificultando a cinética da reação pozolânica. Além disto, observa-se que não houve influência significativa do processo de calcinação do BCA na hidratação das pastas de cimento Portland com o teor de substituição de 35% do cimento por CBCA (HOPPE FILHO, 2008).

Diante dos resultados obtidos no atual estudo, conclui-se que a eficiência das CBCA e, conseqüentemente, a formação de produtos hidratados adicionais, depende da disponibilidade de cálcio na mistura (função do teor de substituição)

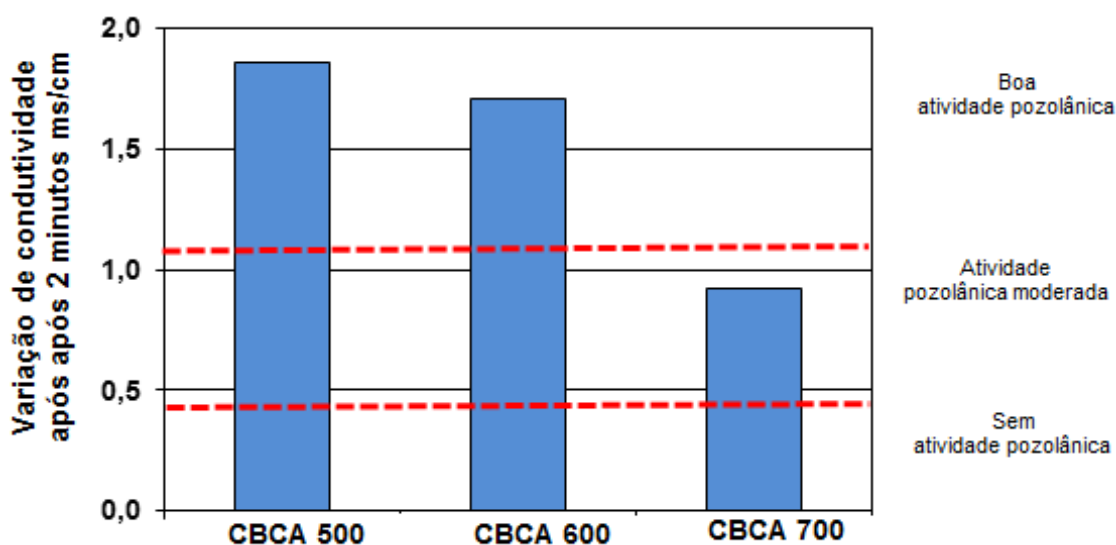
e da reatividade das pozolanas. Esta eficiência influenciará nas propriedades mecânicas e na distribuição do tamanho de poros das matrizes cimentícias. Desta forma, é possível concluir, por meio das análises térmicas, que, para as pastas contendo as CBCA 500, 600 e 700, com o teor de 35% de substituição, a matriz possui menos compostos hidratados e, conseqüentemente, menor grau de hidratação quando comparadas à pasta de referência e à pasta contendo 20% de substituição do cimento.

4.4 Avaliação da pozolanicidade da CBCA por meio dos métodos indiretos.

4.4.1. Condutividade elétrica

De acordo com Rosell-Lam, Villar-Cociña e Frías, (2011), a cinética da reação pozolânica pode ser avaliada em função da redução do teor de portlandita solúvel e do aumento de compostos hidratados como C-S-H, C-A-H e C-A-S-H. Na Figura 47, observa-se que as cinzas calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 700°C apresentaram variação de condutividade maior que 0,4 mS/cm. Neste caso pode-se considerar que os três materiais avaliados durante o ensaio podem ser considerados pozolânicos por esta técnica de análise.

Figura 47. Variação de condutividade das CBCA em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, após 2 minutos.



Fonte (O Autor)

As CBCA 500 e CBCA 600 apresentaram “boa atividade pozolânica”, fenômeno este, que está atribuído à formação de produtos insolúveis e ao decréscimo da concentração de hidróxido de cálcio na solução, devido a reação pozolânica. Já a CBCA 700 apresentou uma “moderada atividade pozolânica”, o que está associado ao fato desta cinza possuir uma área superficial menor quando comparada à das CBCA 500 e CBCA 600, conforme apresentado na Tabela 13, o que ocasiona um agrupamento das partículas e reduz a superfície de contato, tornando esta reação mais lenta.

Villar-Cociña *et al.* (2011), ao avaliarem a pozolanicidade do sistema cal/pozolana utilizando a cinza de folha de bambu, observaram que houve uma redução da condutividade ao longo do tempo, indicando a ocorrência da reação entre os íons e a formação de cristais resistentes. No entanto, para Rodrigues *et al.* (2013), o decréscimo da condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica do aditivo, devido, em muitos casos, à ocorrência da nucleação dos íons silício na reação com os íons cálcio, resultando na aceleração deste fenômeno, sem, necessariamente, ocorrer a reação de forma eficiente.

Desta forma, Poggiali (2010) submeteu as cinzas ao processo de moagem e verificou que sua granulometria influencia diretamente na reação pozolânica no sistema cal/pozolana. Em concordância, Cordeiro *et al.* (2009) verificou que partículas com granulometria inferiores a 60µm, influenciam na aceleração da reação. Paula (2006) analisando a pozolanicidade das CBCA, também observou que o tamanho das partículas influencia na cinética da reação pozolânica.

Rodrigues *et al.* (2013) em um estudo realizado com a cinza da palha de cana-de-açúcar (CPCA), em um sistema CH/cinza com tempo de medição de condutividade de 85.000 segundos, observou que as cinzas obtidas a 600°C e 700°C demonstraram maior reatividade que as cinzas obtidas a 900°C, concluindo, assim, que há influência da temperatura de calcinação na pozolanicidade das cinzas.

A pesquisa realizada por Payá *et al.* (2001), ao analisarem o sistema CH/cinza volante a 60°C, mostrou que as cinzas obtidas por meio da calcinação

nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, apresentaram-se mais reativas quando comparadas com as cinzas calcinadas a 900°C.

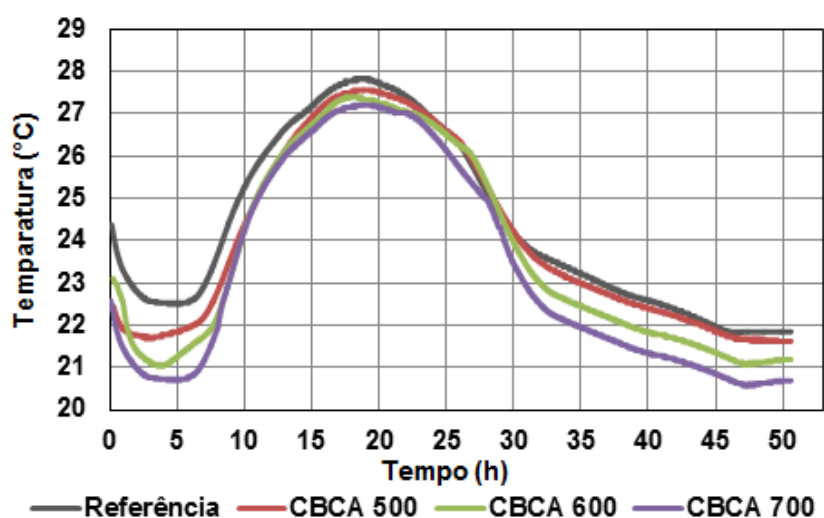
Cordeiro e Sales (2015) ao analisarem o efeito de calcinação (350°C e 600°C) sobre atividade pozolânica de cinzas de capim elefante (CCE), por meio do método de condutividade elétrica proposto por Luxán, observaram que todas as cinzas apresentaram boa pozolanicidade e que não houve influência significativa da temperatura na sua reatividade.

Apesar das diferenças de reatividade dos materiais analisados, os resultados obtidos neste estudo demonstram que as cinzas obtidas nos intervalos de calcinação entre 500°C e 700°C, podem ser utilizadas como material pozolânico, corroborando com o resultado obtido na análise de DTA. Soares *et al.* (2016) também obtiveram resultados satisfatórios ao avaliar a reatividade das CBCA por meio da técnica de condutividade elétrica.

4.4.2. Calor de hidratação

Neste estudo, o cimento Portland foi substituído por 20% de CBCA em pastas que tiveram o calor de hidratação acompanhado e comparado ao da amostra referência (sem CBCA). Os resultados são apresentados na Figura 48.

Figura 48. Calor de hidratação das pastas contendo 20% de CBCA obtidas a 500°C, 600°C e 700°C, em substituição ao cimento Portland.



Fonte (O Autor)

De acordo com Mehta e Monteiro (2014) os compostos do cimento Portland são produtos de reações em altas temperaturas que não estão em equilíbrio. Desta forma, quando estes compostos reagem com água, atingem estados estáveis e liberam calor (reação exotérmica).

Quando o cimento reage com água, é possível observar, nos momentos iniciais, no gráfico de calor de hidratação, o pico associado à liberação de calor devido à molhagem dos grãos e a solubilização dos aluminatos e sulfatos (período da pré-indução).

O período de indução da pasta referência e das pastas com 20% CBCA foi de aproximadamente 3 horas, conforme pode ser visualizado na Figura 48. Segundo Hoppe Filho (2008), neste período ocorre a precipitação da etringita e, em menor intensidade, de silicato de cálcio hidratado, resultando no recobrimento das partículas do cimento por um gel amorfo, rico em sílica e alumínio e com a presença de íons cálcio e sulfato. A formação deste gel reduz a solubilização das fases anidras, com consequente redução da taxa de calor liberado, indicando o início do regime de indução (KADRI; DUVAL, 2002). Desta forma, nas pastas com 20% de CBCA, foi possível observar que, neste período, houve a redução do calor liberado das pastas modificadas, fenômeno este que pode estar associado ao fato de ocorrer uma reação lenta entre a fase vítrea da sílica e a portlandita proveniente da hidratação do cimento Portland.

O período de aceleração da pasta referência teve a máxima taxa de liberação de calor por volta de 17h. Este intervalo de tempo é controlado por duas variáveis distintas. A primeira está relacionada à concentração de compostos anidros passíveis de reação e, a segunda, relacionada com a restrição da solubilização dos reagentes pelos hidratos precipitados sobre a fração anidra residual (HOPPE FILHO, 2008).

Nas pastas contendo 20% das CBCA observou-se a redução da taxa de calor de hidratação quando comparada com a pasta referência. Este fenômeno está associado à redução dos compostos do cimento Portland C_3A e C_3S , que são responsáveis pelas reações iniciais de hidratação e influenciam significativamente nas características de evolução do calor (BALLIM; GRAHAM, 2004; CHUSILP; JATURAPITAKKUL; KATTIKOMOL, 2009). Além disto, outro fator que pode ocasionar a redução do calor liberado no período de aceleração,

é a ocorrência de uma interação química entre a fase vítrea da sílica e a portlandita que, apesar de ser lenta, resulta na redução da quantidade de íons Ca^{2+} na solução, que é o principal agente responsável pela hidratação do cimento. (HOPPE FILHO, 2008)

Mostafá e Brown (2005) em um estudo que tinha como intuito avaliar a cinética da reação pozolânica por meio da calorimetria, verificou que a pasta com sílica ativa (alto teor de sílica), no período de aceleração, apresentou o calor liberado inferior ao observado na pasta com metacaulim (alto teor alumínio), fenômeno este que está atribuído ao fato da reação do alumínio com a portlandita ser mais acelerada.

Em concordância, o estudo realizado por Bahurudeen *et al.* (2015) demonstrou, por meio da análise da curva do calor de hidratação em concretos, que, com o aumento da substituição do cimento Portland nos teores de 10% e 20% de CBCA, reduziu-se o pico do calor de hidratação. A redução do calor liberado neste período também foi evidenciado nos estudos realizados por Zelic *et al.* (2000) e Huang e Feldman (1985).

Então, analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que a presença das CBCA 500, 600 e 700, em substituição ao cimento, em um teor de 20%, em massa, provocou a redução da taxa da temperatura máxima do calor de hidratação da matriz cimentícia.

4.4.3. Índice de atividade pozolânica (IAP).

Na Tabela 23 e na Figura 49 são apresentados os resultados de resistência à compressão axial, aos 28 dias, das argamassas de referência e confeccionadas com material pozolânico, segundo a NBR 5752:2014, além do índice de atividade pozolânica com cimento.

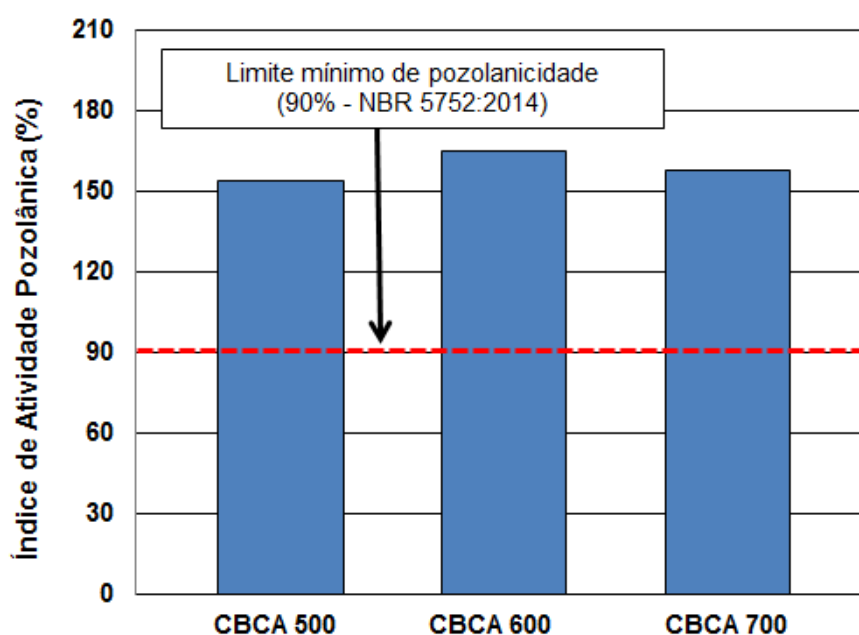
As amostras de referência (sem CBCA) tiveram resistência mecânica média de 19,51 MPa e as amostras com as CBCA 500, 600 e 700 apresentaram resistências mecânicas médias iguais a 30,11 MPa, 32,24 MPa e 30,90 MPa, respectivamente. Bahurudeen e Santhanam (2015) também encontraram valores superiores de resistência mecânica para matrizes cimentícias contendo CBCA.

Tabela 23. Resultados da resistência à compressão axial das argamassas confeccionadas conforme a NBR 5752:2014 e o índice de atividade pozolânica com cimento resultante.

Mistura	Resistência à compressão, após 28 dias (MPa)	Índice de Atividade Pozolânica
REFERÊNCIA	19,51 ± 0,7	1,00
CBCA 500	30,11 ± 1,75	1,54
CBCA 600	32,24 ± 1,93	1,65
CBCA 700	30,90 ± 3,12	1,58

Fonte (O Autor)

Figura 49. Índice de Atividade Pozolânica com cimento (IAP), em porcentagem, das argamassas contendo CBCA obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.



Fonte (O Autor)

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as cinzas obtidas nas três temperaturas de calcinação apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, acima do limite sugerido pela norma. De acordo com estes resultados, pode-se afirmar que as cinzas estudadas apresentaram índices de atividade pozolânica elevados, não havendo diferença significativa entre as mesmas.

A atividade pozolânica altera a microestrutura da matriz cimentícia, por meio da substituição da portlandita, que é um composto químico e lixiviável, por produtos hidratados secundários estáveis à ação da água. Em consequência, este fenômeno ocasiona o refinamento dos poros, aumentando a tortuosidade da rede capilar, além de densificar a zona de transição, aumentando a resistência mecânica da matriz cimentícia. Este fenômeno está atribuído ao refinamento da microestrutura devido à formação de cristas dos C-S-H secundários (HOPPE FILHO, 2008).

Além do efeito químico, os materiais pozolânicos podem aumentar a resistência mecânica das matrizes cimentícias por meio do efeito *filler*. Este efeito propicia maior quantidade de sítios de nucleação, resultando na aceleração da reação e, conseqüentemente, no aumento do consumo de portlandita. Além disto, o efeito físico dos grãos da pozolana permitem um maior empacotamento da matriz e redução do “efeito parede” na zona de transição entre a pasta e os agregados.

Desta forma, Cordeiro (2006), em uma pesquisa utilizando CBCA, avaliou a relação entre o índice de atividade pozolânica e a redução do tamanho das partículas. Os resultados obtidos demonstraram que quanto menor forem as partículas das CBCA, maior será a área superficial, fator este, que está associado ao efeito *filler* e implica no aumento da reatividade pozolânica. Em concordância, Embong *et al.* (2016), em uma pesquisa com argamassas, substituiu 5% de cimento por CBCA moída, e verificou que houve um aumento da resistência mecânica. De acordo Chusilp, Jaturapitakkul e Kattikomol (2009), este comportamento se deve ao fato das CBCA preencherem os espaços vazios na matriz cimentícia, o que, segundo Isaia, Gastaldini e Moraes (2003) é denominado de “efeito de empacotamento”.

Os resultados de resistência mecânica corroboram com as análises termogravimétricas e de difração de raios-X realizadas nos itens anteriores, indicando, assim, que estas cinzas apresentam alta reatividade pozolânica. Além disto, foi possível observar, neste método, que não houve influência da temperatura de calcinação do BCA na pozolanicidade das cinzas estudadas (Bahurudeen; Santhanam, 2015).

4.5 Considerações Finais

A partir das análises dos resultados apresentados, são realizadas algumas considerações dentro das condições e dos limites específicos dos ensaios realizados.

Foi realizada uma caracterização da biomassa, onde, foi quantificado o teor de umidade e o teor de sólidos totais voláteis. Logo em seguida foi determinado o potencial calorífico (PCS e PCI) desta biomassa. Em paralelo, foi também realizada uma correlação entre o teor de umidade do BCA e o potencial calorífico do mesmo. A partir destes resultados pode-se concluir que:

- O teor de umidade obtido do BCA foi de 67,91%, valor este considerado alto para biomassas com fins energéticos;
- O PCS do BCA obtido por meio de uma bomba calorimétrica neste estudo foi de 4.502 kcal/kg;
- O valor do PCI obtido neste estudo foi de 1.267 kcal/kg.

Considerando valor do PCI obtido durante este estudo e que o mesmo é a subtração entre o PCS e a fração de massa de água possível gerada durante o processo de combustão, pode-se afirmar que há realmente uma correlação entre a umidade e o potencial calorífico da biomassa.

É importante ressaltar a dificuldade de se correlacionar os métodos propostos para avaliar a reação pozolânica devido à complexidade do fenômeno. Durante o estudo, observou-se que estes métodos são realizados em sistemas e condições experimentais diferentes. Além disto, foi possível observar que alguns ensaios são realizados em um longo período de tempo (métodos não acelerados) e outros em um curto período de tempo (métodos acelerados). Considerando estas limitações, optou-se por correlacionar estes métodos separadamente.

Na primeira etapa foi realizada a análise térmica do bagaço de cana-de-açúcar, com o intuito de definir as temperaturas ideais de calcinação. Desta forma, foi avaliada a influência das condições da queima do BCA nas

características morfológica, físico-química e mineralógica das cinzas. De acordo com os resultados obtidos na análise de DTA, optou-se pelas cinzas obtidas nas temperaturas 500°C, 600°C e 700°C. Desta forma, foi possível avaliar, também, a influência destas temperaturas de calcinação na pozolanicidade das CBCA e, em paralelo, correlacionar os métodos acelerados que foram utilizados para avaliar este fenômeno. A partir destes resultados pôde-se observar que:

- No método de Fratini as pastas de cimento contendo a CBCA 600°C apresentaram uma menor concentração de portlandita e, conseqüentemente, maior atividade pozolânica, quando comparadas com as contendo CBCA 500°C e 700°C;
- Foi possível observar, no experimento proposto por Chapelle, que a CBCA 500°C apresenta quantidade de portlandita consumida ou fixada, por grama de material pozolânico, inferior ao mínimo exigido pela NBR 15895:2010, diferentemente do ocorrido para as cinzas obtidas em maiores temperaturas (600°C e 700°C), que apresentaram os resultados acima do valor mínimo para que o material seja considerado pozolânico, apesar destes valores obtidos serem inferiores aos encontrados em outros materiais tradicionalmente considerados pozolânicos pela literatura. Apesar destas cinzas apresentarem características físico-químicas e mineralógicas similares, observa-se que, ao reagir com a cal, apresentam uma cinética diferente, o que pode ser influenciado pelo processo de calcinação;
- Por meio do método de condutividade elétrica (Luxán), foi possível observar que apesar das diferenças de reatividade dos materiais analisados, as cinzas obtidas nos intervalos de calcinação entre 500°C e 700°C podem ser consideradas pozolanas.

Os resultados obtidos no ensaio de Chapelle modificado indicam que as CBCA apresentam baixa atividade pozolânica, divergindo dos resultados obtidos no ensaio proposto por Fratini, mostrando, assim, que não há uma correlação clara entre estes métodos. Este comportamento pode estar associado ao fato do

método de Chapelle modificado ser realizado em um sistema cal/pozolana, em que as reações acontecem mais lentamente.

No resultado obtido no ensaio de condutividade elétrica (sistema cal/pozolana), observou-se que as CBCA apresentaram uma boa reatividade pozolânica, em concordância com os resultados obtidos pelo método proposto por Fratini (sistema cimento/pozolana). Porém, no método proposto por Luxán, a CBCA 500 foi mais reativa do que as outras cinzas estudadas, divergindo com os resultados obtidos no método proposto por Fratini. Desta forma, pode-se concluir que não existe uma correlação entre os métodos citados anteriormente. Porém, apesar não haver correlação entre os ensaios citados, pode-se concluir que, por meio dos resultados obtidos nestes métodos, as cinzas estudadas mostraram ser pozolanas com alta reatividade.

A análise da influência das CBCA na hidratação do cimento Portland foi avaliada por meio de técnicas não aceleradas, como difração de raios-X, termogravimetria, calor de hidratação e Índice de Atividade Pozolânica (NBR 5752:2014). Desta forma, para as análises de DRX e TG/DTG foram preparadas pastas com teores de substituição de cimento por CBCA nos teores de 20% e 35% e, para avaliação do calor de hidratação, foram moldadas pastas com teor de substituição de 20%. A partir destes resultados pôde-se observar que:

- As argamassas com substituição do cimento por CBCA no teor de 20%, avaliadas por DRX, apresentaram uma elevada reatividade pozolânica, devido ao consumo significativo de portlandita. Já nas pastas com teor de 35% de substituição, observou-se uma redução gradativa no pico da portlandita, até os 91 dias, em função do seu consumo pelas CBCA, indicando que nesta proporção utilizada, a reação pozolânica foi acelerada. Com a indisponibilidade da reserva alcalina para a reação, é possível que partículas da CBCA não entrem em contato com a portlandita, provocando a saturação das mesmas, o que reduz a quantidade de produtos hidratados na matriz e reduzindo, conseqüentemente, o grau de hidratação da matriz cimentícia;
- É possível concluir, por meio das análises térmicas, que, para as pastas contendo as CBCA, com o teor de substituição igual a 35%, a

matriz possui menos compostos hidratados e, conseqüentemente, menor grau de hidratação quando comparadas à pasta de referência e à pasta contendo 20% de substituição do cimento;

- Na avaliação do calor de hidratação, foi possível observar nas pastas contendo 20% das CBCA, a redução da taxa de calor de hidratação quando comparada com a pasta referência. O fator que pode ocasionar a redução do calor liberado no período de aceleração é a ocorrência de uma interação química entre a fase vítrea da sílica e a portlandita (reação pozolânica);
- Os resultados de resistência mecânica corroboram com as análises termogravimétricas e de difração de raios-X realizadas, indicando, assim, que estas cinzas apresentam alta reatividade pozolânica. Além disto, foi possível observar, neste método, que não houve influência da temperatura de calcinação do BCA na pozolanicidade das cinzas estudadas.

De acordo com os resultados citados anteriormente, é possível concluir que o consumo da portlandita foi observado nas análises de difração de raios-X, termogravimétricas e na análise do calor de hidratação. Os resultados obtidos comprovam a correlação existente entre estes métodos. Além disto, observa-se que os resultados obtidos nos métodos citados anteriormente estão em consonância com o aumento da resistência mecânica evidenciada no ensaio do Índice de Atividade Pozolânica, proposto pela NBR 5752:2014. Desta forma, de acordo com estes resultados, nestas condições experimentais, observou-se que não houve influência da temperatura de calcinação na reatividade das CBCA. Por meio destes métodos, concluiu-se que estas cinzas obtidas em diversas temperaturas (500°C, 600°C e 700°C) apresentaram potencial para serem utilizadas como pozolanas, como substituição, em até 20%, ao cimento Portland.

Assim sendo, a partir de todos os resultados discutidos, pode-se concluir que não há uma correlação evidente entre os métodos acelerados (Fratini, Chapelle Modificado e condutividade elétrica) que foram utilizados durante esta

pesquisa, diferente do ocorrido entre os métodos não acelerados, que apresentaram uma boa correlação.

De forma resumida é apresentado um quadro (Tabela 24), resumindo os resultados obtidos para avaliação das propriedades pozolânicas das CBCA pelos diversos métodos.

Tabela 24. Avaliação das propriedades pozolânicas das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana de açúcar, obtidas em diferentes temperaturas de calcinação.

Métodos Acelerados	CBCA 500	CBCA 600	CBCA 700
Método de Fratini (EN NP 196-5)	E (menor que 7,0 mmo/L)	E (menor que 7,0 mmo/L)	E (menor que 7,0 mmo/L)
Chapelle Modificado (NBR 15895:2010)	N (menor que 340 mg/g de CaO)	B (menor que 360 mg/g de CaO)	B (menor que 360 mg/g de CaO)
Método de Luxán	E (maior que 1,5 ms/cm)	E (maior que 1,5 ms/cm)	M (menor que 1 ms/cm)
Métodos não Acelerados	CBCA 500	CBCA 600	CBCA 700
Difração de raios-X (DRX)	E	E	E
Termogravimetria (TG/DTG)	E	E	E
Calor de Hidratação	E	E	E
Índice de Atividade Pozolânica (NBR 5752:2014)	E (maior que 100%)	E (maior que 100%)	E (maior que 100%)

E – Pozolanicidade Elevada

M – Pozolanicidade Mediana

B – Pozolanicidade Baixa

N – Não pozolânico.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante o programa experimental e análises realizadas ao longo do estudo, pode-se concluir que:

- Não houve influência significativa na temperatura de calcinação nas características das cinzas geradas por meio da calcinação do BCA;
- A utilização do BCA como fonte energética não se torna uma alternativa viável, devido ao alto teor de umidade (67,91%) desta biomassa. Assim, sugere-se a secagem desta biomassa antes do processo de queima, com o objetivo de vaporizar toda água e tornar a combustão do BCA mais eficiente;
- Um aumento no teor de CBCA na matriz cimentícia acelera a reação pozolânica e melhora o grau de hidratação, até que seja atingido um limite (cerca de 35% de CBCA), quando esta começa a dificultar a hidratação da matriz cimentícia;
- Por meio do método de Fratini, é possível observar que a CBCA 600 apresentou um maior consumo de portlandita quando comparado à CBCA 500 e à CBCA 700;
- O ensaio de Chapelle modificado demonstrou que a CBCA 500 apresentou-se como não pozolânica e que as demais (CBCA 600 e CBCA 700) apresentaram baixa atividade pozolânica, quando comparadas com os métodos utilizados para avaliar a reação pozolânica;
- No ensaio de condutividade elétrica observou-se uma alta variação da condutividade das CBCA quando inseridas na solução de hidróxido de cálcio, comprovando, assim, a alta reatividade destas cinzas. Além disto, é possível concluir que a CBCA 700, para este método, nestas condições de ensaio, consumiu menos portlandita do que as outras cinzas estudadas.
- Apesar da variação dos resultados obtidos por meio dos métodos acelerados as CBCA apresentaram desempenho positivo na maioria dos experimentos realizados;
- Os fenômenos que ocorrem durante a reação pozolânica são complexos, o que dificulta na determinação da reatividade de um determinado material, sendo possível, apenas, identificar tendências gerais do comportamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Identificar e quantificar os gases gerados durante o processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar;
- b) Realizar estudos microestruturais mais detalhados em pastas de cimento Portland contendo CBCA;
- c) Realizar análise mais detalhada da influência da CBCA na matriz cimentícia por meio da ressonância magnética e transformada de Fourier;
- d) Avaliar o comportamento das pastas de cimento contendo as CBCA frente à reação álcalis-agregado (RAA) e à carbonatação;
- e) Avaliar o comportamento reológico das pastas cimento Portland contendo CBCA;
- f) Avaliar o comportamento das pastas de cimento contendo as CBCA com adição de cal hidratada.

7 REFERÊNCIAS

ABD-EL.AZIZ, M. A.; ABD.EL.ALEEM, S.; HEIKAL, M. Physico-chemical and mechanical characteristics of pozzolanic cement pastes and mortars hydrated at different curing temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 310-316, 2012.

ABRELPE. www.abrelpe.org.br. **www.abrelpe.org.br**, 2013. Acesso em: 20 set 2014.

ALMEIDA, F. C. R. Sugarcane bagasse ash sand (SBCAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 31-38, 2015.

ALONSO, C.; FERNANDEZ, L. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3015-3024, 2004.

ANDREJKOVIČOVÁ , S. Fine sepiolite addition to air lime-metakaolin mortars. **Clay minerals**, v. 46, p. 621-635, 2011.

ANJOS, M. A. S. **Adição de resíduos de biomassa de cana de açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. Tese apresenta ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 80-140. 2009.

ANJOS, M. A. S.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A. Effect of sugar cane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. **Materials Science and Engineering**, v. 529, p. 49-54, 2011.

ANTIOHOS, S. K. Influence of quicklime addition on the mechanical properties and hydration degree of blended cements containing different fly ashes. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1191-1200, 2008.

ARONI, A. S. **Avaliação da biomassa e qualidade de madeira do híbrido *Pinus tecunumannii* X *Pinus caribaea* var. *hondurensis* pela técnica de atenuação**

da radiação gama do 241 Am. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, p. 136. 2005.

ASTM C 150:1997. **Standard specification for Portland cement.**

BAHURUDEEN, A. Development of sugarcane bagasse ash base Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 68, n. 15, p. 465-475, Outubro 2014.

BAHURUDEEN, A. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and concrete composites**, Índia, v. 59, maio 2015.

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugar cane bagasse ash. **Cement & Concrete**, v. 56, p. 32-45, 2015.

BAJAY, S. V.; GORLA, F. D.; BORDONI, O. F. J. G. Os segmentos industriais energo-intensivos de maiores potenciais técnicos de conservação de energia no Brasil. **Revista Brasileira de energia**, v. 15, p. 89-107, 2009.

BALLIM, Y.; GRAHAM, P. C. Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and composition: implications for temperature development in large concrete elements. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 5, p. 417-426, Julio 2004.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, C. G. **Concreto Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 66.

BERNABÉ, G. A. **Estração e identificação de materiais lignocelulósicos presentes durante o processo de compostagem.** Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p. 90. 2008.

BERNSTEIN, L. **Climate change 2007: mitigation.** Cambridge. New York. 2007.

BESSA, S. A. L. **Utilização da cinza do bagaço de cana de açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana.**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 70-75. 2011.

BHATTY, J. I. A review of the application of thermal analysis to cement - admixture systems. **Thermochemica Acta**, v. 189, p. 313, Outubro 1991.

BOSMANS, A. The crucial role of waste-to-energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review. **Journal of Cleaner Production**, Heverlee, p. 10-23, 2012.

BRAND, M. A. Fontes de Biomassa para a geração de energia. Disponível em: <<http://www.solumad.com.br/artigos/20101117818441.pdf>>. Acesso em: junho 2016.

BRAND, R. **European pollutant emission register**. 2004.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 68-94, 2012.

CALEGARI, L. Características de algumas biomassas usadas na geração de energia do sul do Brasil. **Biomassa e Energia**, v. 2, n. 1, p. 37-46, 2005.

CALLIGARIS, G. A. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. **Construction and Building Materials**, v. 98, n. 15, p. 44-50, Novembro 2015.

CAMPOS, R. N. **Durabilidade em concretos contendo cinza de biomassa contendo elevado teor de álcalis**. Dissertação Universidade Federal de Feira Santana. Feira de Santana. 2015.

CARVALHO, A. **Características e propriedades da madeira**. Instituto Florestal de Lisboa. Lisboa. 2013.

CASSAL, S. B. Durabilidade de concreto com adição de casca de arroz frente ao ataque por ácidos, Porto Alegre, 2000.

CASTELLOTE, M. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1633-1644, 2004.

CEMBUREAU. **Cembureau.eu**, 2014. Disponível em: <<http://www.cembureau.eu/activity-reports>>. Acesso em: 24 Abril 2016.

CENBIO. Tecnologias de aproveitamento de biomassa. **www.biomassabr.com**, 2014. Disponível em: <<http://www.biomassabr.com/bio/resultadonoticias.asp?id=779>>. Acesso em: 7 maio 2014.

CENTURIONE, S. L.; MARINGOLO, V.; PECHHIO, M. Cadeia de transformações cristaloquímicas de minerais naturais em cimento Portland e concreto. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, João Pessoa, n. 47, 2003.

CERVO, T. C. **Influência da finura e da porcentagem de adição de pozolanas na durabilidade do concreto**. Dissertação apresentada ao mestrado de Engenharia Civil. Santa Maria. 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaróbios**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2007.

CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 11, p. 3352-3358, November 2009.

CIENFUGOS, F.; VAISTMAN, D. M. **Análise instrumental**. [S.l.]: Interciência, 2000.

CINCOTTO, A. M. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, C. G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 11.

CONAB. www.conab.gov.br. **www.conab.gov.br**, 2013. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 14 agosto 2015.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F. J. The nanogranular nature of C-S-H. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 55, n. 6, p. 64 - 90, Janeiro 2007.

COOK, D. J. Calcined clay, shale and oil soils. **Cement replacement materials**, 1986.

CORDEIRO, G. C. Utilização de Cinzas Ultrafinas de Bagaço de Cana de Açúcar e de Cinza de Casca de Arroz como aditivos em concretos, Abril 2006.

CORDEIRO, G. C. **Estudo do processo de moagem da cinza do bagaço da cana de açúcar visando seu emprego como aditivo mineral para concreto**. Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais. Pirassununga: novembro 2004.

CORDEIRO, G. C. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on mechanical properties of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 331-336, Janeiro 2015.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRNAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3301-3303, Outubro 2009.

CORDEIRO, L. D. N. P. **Análise da Avaliação do Índice de Amorfismo da Cinza da Casca de Arroz Sobre Atividade Pozolânica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GOMES, E. Biomassa para energia, Campinas, p. 728, 2008.

DAL MOLIN, C. D. Adições Mineraias. In: ISAIA, C. G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 8.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN,. Mineraias constituintes das rochas - Uma introdução. **Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkain**, n. 2, p. 558, 1992.

DIAMOND, S. The microstructure of cement past and concrete - a visual primer. **Cement and Concret**, v. 266, p. 919-933, 2004.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of tests methods to assess pozzolanic activity. **Cement e Concrete Composites**, v. 32, p. 121-127, 2010.

DWECK, J. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, p. 105-113, março 2000.

DWECK, J. Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrate cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of thermal analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 121-127, 2009. ISSN 2008.

EMBONG, R. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 953-962, Janeiro 2016.

EMOTO, T.; BIER, T. A. Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 647-654, 2007.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço de cana de açúcar visando o aproveitamento energético**. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2009.

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. A new model for hydrated portland cement and its practical implications. **Research Officer**, 1970.

FERRAZ, E. Pozzolanic activity of metakaolins by the french standard of the modified chappelle test: a direct methodology. **Acta**, v. 12, p. 289-298, 2015.

FERREIRA, J. C. C. **Hidrólise enzimática e digestão anaeróbia do bagaço de cana de açúcar aproveitamento energético**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2011.

FERREIRA, O. C. Teor de carbono em combustíveis da biomassa. **Economia e Energia**, Rio de Janeiro, v. 57, 2006.

FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço de cana de açúcar)**. FIESP/CIESP. p. 90. 2001.

FILHO, J. H. **Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. USP. São Paulo. 2008.

FRANÇA, D. S. Avaliação da reologia, da RAA e das propriedades de argamassa no estado fresco utilizando cinza de eucalipto como substituição parcial ao cimento Portland. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 16, p. 153-166, Julho 2016.

FREIRE, W. J. F.; BERALDO, A. L. **Tecnologias e materiais alternativos de construção**. São Paulo: Unicamo, 2005.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazillian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolan for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 490-496, 2011.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489 - 1498, Setembro 2004.

GARTNER, E. M. A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate. **Cement e Concrete Resarch**, Quentin Fallavier, France, v. 27, p. 665-672, Março 1998.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1999.

GAVA, G. P.; PRUDENCIO, L. R. Pozzolanic Activity tests as a measure of pozzolans performance. **Magazine of Concrete Research**, São Paulo, v. 10, abril 2007.

GIERGICZNY, Z. The hydraulic acitivity of high calcium fly ash. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.**, v. 83, p. 227-232, 2006.

GILLOT, E. J. Alkali-aggregate reactions in concrete. **Engineering Geology**, v. 9, p. 303-326, 1975.

GOMES, P. C. C. **Estudo de parâmetros que influenciam a produção e as propriedades dos concretos de alta resistência**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 1995.

GÓMEZ, E. O. **Projeto de construção e avaliação preliminar de um reator de leite fluidizado para gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campinas. Campinas. 1996.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. Study of the hydration of Portland cement pastes containing ceramic waste thermal analysis. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, n. 4, p. 83-94, outubro 2006.

HABERT, G.; ROUSSEL, N. Study of two concrete mix-design strategies to reach. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 397-402, 2009.

HAMMOND, G.; JONES, C. **Inventory of Carbon & Energy (ICE)**. University of Bath. 2008.

HANEHARA, S. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 31-39, 2001.

HARBEC, D.; TAGNIT-HAMOU, A.; GITZHOFER, F. Waste-glass fume synthesized using plasma spheroidization technology: Reactivity in cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 272-286, março 2016.

HARBEC, D.; TAGNIT-HAMOU, A.; GITZHOFER, F. Waste-glass fume synthesized using plasma spheroidization technology: Reactivity in cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 272-286, 2016.

HASANBEIGI, L.; PRINCE, E. L. I. N. Emerging energy efficiency and CO₂ emission reduction technologies for cement and concrete production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 622-623, 2012.

HEAP, M. J. The influence of thermal-stressing (up to 1000 °C) on the physical, mechanical, and chemical properties of siliceous-aggregate, high-strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 248-265, 2013.

HELENE, P. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado**. Tese apresentada a Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 231. 1993.

HEWLETT, P. C. **The chemistr of cement and Concrete**. New York: 1998.

HOFFMAN, B. S. **O ciclo combinado com gaseificação integrada e a captura de CO₂: uma solução para mitigar as emissões de CO₂ em termelétricas a carvão de larga escala no curto prazo**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) PPGE, UFRJ. Rio de Janeiro, p. 70-72. 2010.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia. São Paulo. 2008.

HUANG, C. Y.; FELDMAN, R. F. Hydration reactions in Portland cement – silica fume blends. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 585, 19885.

IBGE. Levantamento sistemática da produção agrícola. **www.ibge.net**, 2005. Disponível em: <<http://www.ibge.net/home/estatistica>>. Acesso em: 2014.

INNOCENTE, A. F. **COGERAÇÃO A PARTIR DA BIOMASSA RESIDUAL DE CANA-DEAÇÚCAR**. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP. Botucatu. 2011.

IPT. **Lixo municipal: manual de gerenciamento inegrado**. IPT. 2000.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete composites**, v. 25, p. 69-76, Janeiro 2003.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. Hydration of portland cement. In: BARNES, P. **Structure and performance of cement**. 1983. p. 237-318.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. **ACI Materials Journal**, v. 99, p. 138-142, março 2002.

KAKALI, G. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research.**, v. 30, p. 1073-1077, Julho 2000.

KANNING, R. C. Banana leaves Ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Construction e Building Materials**. v. 54, março 2014.

KANNING, R. C. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Constuction & Building Materials**, v. 50, p. 460-465, 2014.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. **O cimento Portland**. In: Isaia, G. C. Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, 2005.

KIVAISI , A. K.; ELIAPENDA, S. Application of Rumen microorganism for enhanced anaerobic degradation of bagasse and maize bran. **Biomass & Bionergy**, v. 8, p. 45-50, 1995.

KLAUTAU, J. V. P. **Análise experimental de uma fornalha a lenha de fluxo concorrente para secagem de grãos**. UFPR. Curitiba. 2008.

KNAPEN, E. **Microstructure in Cement Mortars Modified With Water-soluble Polmers**. Katholieke Universiteit Leuven. Leuven. 2007.

LEAL, M. R. The potential of sugar cane as an energy source proceedings of the international society of sugar cane technologists, 2007.

LIMA, S. A. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza de bagaço de cana de açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnologia**, n. Especial, p. 87-97, 2009.

LIN, K. L. Characteristics of waste catalyst reused as latent hydraulic materials.. **Environmental Progress & Sustainable Energy.**, v. 32, p. 94-98, 2013.

LORA, B. A. **Potencial de geração de créditos de carbono e perspectivas de modernização do setor sucroalcooleiro do Estado de São Paulo através do mecanismo de desenvolvimento limpo**. Universidade de São Paulo. 2008.

LUDOVICE, M. T. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático**. Unicamp. Campinas. 1996.

LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1772501732, Maio 2004.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid Evaluation of pozzolanic activity of natural by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63-68, 1989.

MACKNEDRY, P. Energy production from biomass: overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MARSH, B. K.; DAY, R. L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research.**, v. 18, p. 301-310, 1988.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2009.

MEDEIROS, M. H. F. Pozolanas 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. 19-22, Julho 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. M. **Concreto: Estrutura, Propiedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: Pini, 2014.

MINISTÉRIO DA CULTURA, P. E. A. MAPA, 2012. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 23 abril 2015.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo-processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2008.

MKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Biosource technology**, v. 83, p. 37-46, Maio 2002.

MORAES, B. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 98, n. 30, p. 670-677, 2015.

MORALES, E. V. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane wastes ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p. 22-28, 2009.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in. **Thermochimica Acta**, v. 435, p. 162-167, Setembro 2005.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N. Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse cellulose fibers and their applications as a reinforcing agent in low density polyethylene. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 233-238, Setembro 2013.

MUÑOZ, F. A. C. **Efeito de adições na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato**. Dissertação apresentada à Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo, p. 166. 2007.

N.CHUSILP; C.JATURAPITAKKUL; KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 11, p. 3352-3358, 2009.

NAGAOKA, M. P. T. **A comercialização da energia elétrica cogenerada pelo setor sucroalcooleiro em região do estado de São Paulo**. Dissertação apresentada a Faculdade de Ciências Agrônômicas. Botucatu. 2002.

NELSON, E.; GUILLOT, D. **Well Cementing**. 2. ed. Schlumberger: 2006.

NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins. **Interciência**, Rio de Janeiro, p. 23-29, 2003.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa energética**. Santa Catarina: 2007.

NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. **caracterização energética da biomassa vegetal**. Ministério de Minas e Energia (MME). Brasília, p. 52-3. 2008.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. **Applied Energy**, v. 127, p. 135-140, 2014.

ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of portland cement**. 4. ed. Oxford: Elsevier, 1998.

OGAWA, K.; UCHIKAWA, H.; TAKEMOTO, K. The mechanism of the hydration in the system C3S - pozzolana. **Cement and Concrete Research**., v. 10, p. 162-167, 1980.

PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUROWSKA, M. Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetru**, v. 97, p. 61-667, 2009.

PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUROWSKA, M. Calorimetric investigations of the influence of waste aluminosilicate on the hydration of different cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 61-6, 2009.

PANDEY, A. Biotechnological potential of agroindustrial residues. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 69-80.

PARROT, L. J. Monitoring Portland cement hydration comparison of methods. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 919-926, Novembro 1990.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço da cana de açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2006.

PAULON, V.; KIRCHHEIN, A. P. **Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto endurecido**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011.

PAYÁ, J. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cemente and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 41-49, Janeiro 2001.

PAYÁ, J. Studies in its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Tecnology and Biotechnology, Oxforde**, n. 77, p. 321-325, 2002.

PELLEGRINI, M. C. **Inserção de cenrais co-gerados a bagaço de cana de açúcar no parque energético do Estado de São Paulo: exemplos de aplicações de metodologia para análise dos aspectos locacionais e de integração energética.** USP. São Paulo. 2002.

PELLENQ, R. J. M.; VANDAME, H. Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement based material. **Material Research Society Bulletin**, v. 29, p. 319-323, 2004.

PEREIRA, A. M. **Análise da viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana de açúcar como aglomerante para a produção de matrizes cimentícias.** Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira. 2014.

PÉREZ, S. Energy potential of waste from 10 forest species in the North of. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6339-6345, 2007.

POGGIALI, F. S. J. **DESEMPENHO DE MICROCONCRETOS FABRICADOS COM CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-CAÇÚCAR.** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.

PONTES, J. M. P. N. **Reactividade de pozolanas para argamassas e betões.** Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 2011.

PORTEOUS, A. Why energy from waste incineration is an essential component of environmentally waste responsible waste management. **Waste Management**, v. 25, p. 451-459, 2005.

QUARCCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - estudo em pasta.** Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

QUARCCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta.** USP. São Paulo. 2008.

QUARCIONI, V. A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista Ibracon de Estrutura de Materiais**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 12, 2015.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in the concrete science technology**: principles, techniques and applications. Ottawa: Noyes Publications, 1999.

RAVERDY, M. **Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components**. Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components. France: 1980.

REGO, J. H. S. **viabilidade técnica da utilização da cinza de casca de arroz produzida sem controle de temperatura como adição mineral**. Universidade Federal de Goiânia. Goiânia. 2001.

REZENDE, M. A. **Uma abordagem não convencional sobre as principais características físicas da madeira, com ênfase para retratibilidade, massa específica e técnica de atenuação da radiação gama. Tese (Livre Docência)**. Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista. Botucatu, p. 138f. 1997.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição do pó de retífica em uma matriz de cimento de fosfato de magnésio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 128. 200.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 222. 2010.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of brazilian sugar cane bagasse ash (SCBA). **Materials Research**, São Carlos, v. 17, 2013.

RICHARDSON, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 137-158, Novembro 2008.

RODRIGUES, L. D. **Uso de briquetes compostos para produção de energia no Estado do Paraná**. Encontro de Energia no Meio Rural. 2008.

RODRIGUES, M. S. Cinza de palha de cana de açúcar como adição mineral em fibrocimento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 12, p. 1807, 2013.

RODRÍGUEZ, M. F. **Uso de água na produção de etano de cana de açúcar**. Unicamp. Campinas. 2010.

SAKAI, E. Hydration of fly ash cement. **Cement and Concrete Research**., v. 35, p. 1135, 2005.

SALVADOR, R. P. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 230-248, 2016.

SANTIAGO, F. L. S. **Estudo da viabilidade técnica e econômica para aproveitamento de cascas de Eucalyptus gerados no processo de fabricação de painéis de madeira**. Faculdade de Ciências Agrônômicas. Botucatu, p. 89. 2007.

SANTOS, M. L. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana de açúcar por análise térmica. **Química Nova**, p. 507-511, 2011.

SANTOS, T. A. Avaliação da pozolanicidade de adições minerais por meio de diversas técnicas laboratoriais. **IBRACON**, São Paulo, n. 57, p. 575, 2015.

SCHNEIDER, V. **Manual de gerenciamento de resíduos sólidos**. CLR Balieiro. 2002.

SHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential scanning calorimetry study of hydrated ground granulated blast-furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 327-329, Fevereiro 2001.

SILVA, E. F. **Variações dimensionais em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração.** Tese (Doutorado) - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 332. 2007.

SILVA, F. G. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 1089 - 1098, 2015.

SISIMPHON, K.; FRANKE, L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. **Cement and Concrete Research.**, v. 37, p. 1647-153, 2007.

SJOSTROM, C. Durability and sustainable use of building materials.. In: LLEWELLY, J. W.; DAVIES, H. **Sustainable use of materials.** London: BRE/RILEM, 1992.

SNIC. SNIC, 2014. Acesso em: 23 Março 2015.

SOARES, M. N. S. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO₂. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20-25, Agosto 2016.

SOUTO, J. M.; VANDERLEI, R. D.; NUNES, I. H. S. **Avaliação da cinza do bagaço de cana de açúcar em substituição parcial de cimento portland na produção de concretos.** 51º Congresso Brasileiro de Concreto. 2009.

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

SOUZA, L. M. S. Influence of initial CaO/SiO₂ ratio the hydration of rice husk ash-Ca(OH)₂ and sugar cane bagasse ash- Ca(OH)₂ pastes. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 10, Janeiro 2014.

SPERBE, J. E. K. **Carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos.** Dissertação de Mestrado

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2003.

SPRINGENSCHMID, P. **Prevention of Thermal Cracking in Concrete at Early**. Londres: E & FN SPON, 1998.

SUGITA, S. On the semi-industrial production of highly reactive rice husk and its effect on cement and concrete properties. **Internation congress on the chemistry of cement**, 1997.

SWAMY, R. N. Fly ash and slag: standards and specifications - help or hindrances? **Materials and Structures**, v. 26, p. 600-613, 1993.

TAYLOR, W. H. F. **Cement Chemistry**. [S.l.]: London: Thomas Telford, v. 2, 1998.

TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 6, p. 855 - 8863, June 2000.

VAGHETI, M. A. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais**. Tese apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.

VEDALAKSMI, R. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. **Thermochimica Acta**, v. 407, p. 49-60, 2003.

VELÁZQUEZ, S. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. **Thermochimica Acta**, v. 632, p. 29-36, 2016.

VIANA, H. Estabelecimento de modelos alométricos para predição da biomassa aérea de *Eucalyptus globulus*. **Congresso Florestal Nacional**, Outubro 2009.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. Dissertação apresentada á Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, p. 60-70. 2012.

VILLAR-COCIÑA, E. Pozzolanic Behavior of Bamboo Leaf Ash: characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 68-73, 2011.

VILLAR-COCIÑA, E. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffuse model. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 517-524, 2003.

WANG, A.; ZHANG, C.; SUN, W. Fly ashes effects: II. The active effect of fly ash. **Cement and Concrete Research.**, v. 34, p. 2057, 2004.

WBCSD. Cement Sustainability Initiative: Cement Industry Energy and CO2 Performance "Getting the Numbers Right", Geneva and Washington DC, 2014. Disponível em: <http://www.wbcd.org/DocRoot/IV5ZFD9dEsJoSb3h7kxM/csignrreportwithlabel.pdf>Acesso em: 15 setembro 2015.

WEIDMAN, D. F. **Contribuição ao estudo da influência da forma e da composição granulométrica de agregados miúdos de britagem nas propriedades do concreto de cimento Portland.** Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2008.

WINTER, N. B. **Understanding Cement:** An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete. nPublisher WHD Microanalysis Consultants Ltd, v. 1, 2009.

WWF. A blueprint for a climate friendly cement industry, 2014. Disponível em: http://wwf.pamda.org./aboutourerath/all_publications/?15162/Ablueprintforaclimatefriendlycement-ndustry>. Acesso em: abril 2015.

XU, G. J. Z.; WATT, D. F.; HUDEC, P. P. Effectiveness of mineral admixtures in reducing ASR expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 1225-1236, 1995.

ZELIC, J. The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1655-1662, 2000.