MICHELLE SANTOS RODRIGUES

AVALIAÇÃO DE CINZAS DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADIÇÃO MINERAL EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

CAMPINAS

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

MICHELLE SANTOS RODRIGUES

AVALIAÇÃO DE CINZAS DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADIÇÃO MINERAL EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO LUDOVICO BERALDO

Co-orientador: Prof. Dr. HOLMER SAVASTANO JUNIOR

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA MICHELLE SANTOS RODRIGUES E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO LUDOVICO BERALDO

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R618a

Rodrigues, Michelle Santos
Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias / Michelle Santos Rodrigues. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Antonio Ludovico Beraldo
Coorientador: Holmer Savastano Junior.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Raios X-Difração. 2. Cimento portland. 3. Compósitos. I. Beraldo, Antonio Ludovico, 1951-. II. Savastano Junior, Holmer. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. IV. Título.

Título em Inglês: Evaluation of sugar cane straw ash and its use as a mineral addition in cementitious matrices
Palavras-chave em Inglês: X ray diffraction, Portland cement, Composites
Área de concentração: Construções Rurais
Titulação: Doutora em Engenharia Agrícola
Banca examinadora: Jorge Luiz Akasaki, João Adriano Rossignolo, Gladis Camarini, Julio Soriano
Data da defesa: 31-08-2012
Programa de Pós Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Tese de Doutorado** defendida por **Michelle Santos Rodrigues,** aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de agosto de 2012, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.

Prof. Dr. Antonio Ludovico Beraldo – Presidente e Orientador
Feagri/Unicamp

Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki - Membro Titular
FEIS/Unesp

Prof. Dr. João Adriano Rossignolo – Membro Titular
FZEA/USP

Profa. Dra. Gladis Camarini - Membro Titular
FEC/Unicamp

Prof. Dr. Julio Soriano - Membro Titular
Feagri/Unicamp

FEAGRI
Faculdade de Engenharia Agrícola Unicamp

Dedico este trabalho aos meus pais,
Airton (*in memorian*) e Luzinete, e à
minha irmã Jéssica.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antonio Ludovico Beraldo, pela orientação, confiança, incentivo e dedicação ao longo desses sete anos.

Ao professor Holmer Savastano Junior, pela co-orientação, por me acolher na FZEA/USP, e por seu constante incentivo.

Ao professor Sergio Francisco dos Santos, pela amizade, pelo apoio sempre presente durante o meu doutorado.

Aos professores Inácio Maria dal Fabbro, Antonio Carlos de Oliveira Ferraz, José Teixeira Filho, Luiz Henrique Antunes Rodrigues e David de Carvalho, pelos conselhos e ensinamentos.

Aos professores Jordi Payá, Maria Victoria Borrachero e Jose Maria Monzó, que me receberam carinhosamente na Universidade Politécnica de Valência (UPV).

À Lourdes Soriano, aos pesquisadores e alunos do Laboratório GIQUIMA da UPV, pela amizade, ajuda acadêmica e por todos os nossos *almuerzos* vivenciados em Valência.

Aos professores Eduardo Morales e ao professor Jorge Veiga, pela orientação na Universidade Central de Las Villas, Cuba.

Ao LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, e ao Fabiano e à Margareth, pelo auxílio com os equipamentos e pela atenção dispensada.

À Profa. Dra. Elisabete Maria Saraiva Sanches, do Laboratório de Caracterização de Resíduos da Faculdade de Engenharia Mecânica, da UNICAMP, pelo auxílio na análise de termogravimetria da palha de cana-de-açúcar.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro para a realização da pesquisa.

Ao Santander, pela concessão da bolsa de intercâmbio para a Espanha.

Ao Programa CAPES/MÊS, pelo auxílio à viagem à Cuba.

Ao CTC - Centro de Tecnologia Canavieira, pelo fornecimento da palha de cana-de-açúcar.

A toda comunidade FEAGRI, alunos da graduação, alunos da pós-graduação, funcionários e professores que me auxiliaram durante o mestrado e o doutorado.

Aos colegas do Laboratório de Ensaios Não destrutivos da FEAGRI, à Profa. Dra. Gisleiva Cristina Ferreira, ao técnico André, ao profissional de pesquisa Paulo e à Profa. Dra. Raquel Gonçalves.

Aos meus queridos amigos e companheiros de trabalho do Constrambi, Laboratório de Construções e Ambiência da FZEA/USP, não apenas pelo auxílio no programa experimental e nas discussões de resultados, mas por tornar o nosso ambiente de trabalho um lugar sempre harmonioso.

À UNICAMP, por toda a sua magnitude como instituição.

Aos amigos que estiveram sempre ao meu lado, dando-me apoio incondicional.

À minha querida família pela compreensão, amor e apoio durante essa longa jornada na UNICAMP.

A Deus por me fazer acreditar que tudo pode dar certo, mesmo nos momentos mais difíceis. E, se ainda não deu certo, é porque ainda não terminou.

"*A imaginação é mais importante que o conhecimento*."

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho produziram-se cinzas de palha de cana-de-açúcar por queima controlada para avaliar a sua aplicação como adição mineral em matrizes cimentícias. As palhas foram submetidas a quatro diferentes temperaturas de queimas: 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, e as cinzas foram denominadas CPCA600, CPCA700, CPCA800 e CPCA900, respectivamente. Após a queima cada cinza passou por um processo de moagem e foi submetida a análises de fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, granulometria a laser, massa específica real por picnometria a gás e superfície específica por *B.E.T* (*Brunauer-Emmett-Teller*). A reatividade das cinzas foi avaliada por meio de medições de condutividade elétrica em soluções insaturadas de $Ca(OH)_2$/cinzas. Foram analisadas pastas com cimento Portland ou hidróxido de cálcio em função da idade de cura úmida (7, 28, 63 e 91 dias) por meio das técnicas de termogravimetria, compressão simples, compressão diametral, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria e difração de raios X de alta resolução, realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As cinzas CPCA600 e CPCA700 foram consideradas mais reativas e foram aplicadas em compósitos de fibrocimento. As caracterizações das cinzas mostraram que a CPCA600 e a CPCA700 contêm composição química de material pozolânico, partículas com elevada nano e microporosidade e elevadas áreas de superfície específica, assim como foi observado um halo de amorficidade nos difratogramas de ambas as cinzas. O ensaio de condutividade elétrica no sistema hidróxido de cálcio/cinzas mostrou elevada reatividade dessas cinzas. Na avaliação das pastas, as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram maior consumo de hidróxido de cálcio, maior resistência à compressão simples e menor volume de poros. As caracterizações físicas (absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente) e mecânicas (módulo de ruptura, energia específica, módulo de elasticidade e limite de proporcionalidade) dos compósitos mostrou que aqueles produzidos com a CPCA700 apresentaram características físicas e mecânicas similares àquelas do controle, o que viabiliza a substituição parcial do cimento Portland pela mesma.

Palavras chave: difração de raios X, cimento Portland, compósitos

ABSTRACT

This research work produced sugarcane straw ashes by controlled burning and evaluates its application as mineral admixture in cementitious matrices. Straws were subjected to four different burning temperatures. Straws were dried and burned at 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C that were named SCSA600, SCSA700, SCSA800 and SCSA900, respectively. After firing the material passed through a milling process and it was subjected to analysis of X ray fluorescence, X ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), particle size laser, real density and specific surface area by B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller). The reactivity evaluation of the ashes was performed by measuring the electrical conductivity of insaturated solutions of $Ca(OH)_2$/ash. Pastes with Portland cement or calcium hydroxide were evaluated according to the curing hydration age (7, 28, 63 and 91 days) by means of thermogravimetry, compressive strength, splitting test, water absorption, apparent porosity and bulk density, mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscopy, calorimetry and high-resolution X-ray diffraction, at the National Laboratory of Synchrotron Light. The ashes SCSA600 and SCSA700 were considered more reactive and have been applied in cement composite. The characterizations show that SCSA600 and SCSA700 ashes contain chemical composition of pozzolanic material, and nano particles with high microporosity, and consequently, with high specific surface areas, as has been observed halo amorphicity in both diffractograms ashes. Electrical conductivity obtained at the system calcium hydroxide/ashes showed high reactivity for these ashes. In the pastes evaluation, the ashes SCSA600 and SCSA700 showed higher consumption of calcium hydroxide, higher compressive strength and reduced volume of pores. The physical characterizations (water absorption, apparent porosity and bulk density) and mechanical (modulus of rupture, specific energy, elastic modulus and proportionality limit) of the composites showed that those produced with the ash SCSA700 were similar to the control ones, which enables the partial replacement of Portland cement by this kind of ash.

Key-words: X ray diffraction; Portland cement, composites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do programa experimental 5
Figura 2 – Consumo aparente de cimento no Brasil no período de 1970 a 2010 (Fonte: SNIC, 2012). 7
Figura 3 - Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland (Fonte: adaptado de NEVILLE, 1982). 9
Figura 4 – Calorimetria isotérmica do cimento Portland (Fonte: adaptado de BULLARD *et al.*, 2011) 11
Figura 5 - Esquemas das estruturas (a) SiO_2 na forma cristalina e (b) SiO_2 amorfo (Fonte: CALLISTER JR, 2002). 20
Figura 6 – Condutividade elétrica da solução saturada e da pasta de CH (Fonte: MCCARTER e TRAN, 1996). 23
Figura 7 – Partes constituintes da cana de açúcar (HASSUANI, 2005) 32
Figura 8. Central de energia da Usina Baldin, localizada em Pirassununga - SP. 33
Figura 9 - Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar (Fonte: CORDEIRO, 2006). 34
Figura 10 - Curvas com a distribuição granulométrica discreta e acumulada do cimento CPV-ARI 40. 42
Figura 11 – (a) Palha de cana-de-açúcar depositada no solo do Centro de Tecnologia Canavieira; (b) Secagem da palha no Laboratório de Construções e Ambiência da USP. 43
Figura 12 - Distribuição dos diâmetros médios das fibras e partículas utilizadas nos compósitos. 44
Figura 13 – Distribuição dos comprimentos das fibras e partículas utilizadas nos compósitos. 45
Figura 14 – Lavagem do bagaço de cana-de-açúcar 46
Figura 15 – Imagem de uma fibra do bagaço de cana-de-açúcar. 46
Figura 16 - (a) Curva da queima da palha; (b) Palha de cana-de-açúcar disposta em bandejas cerâmicas para a queima no interior da mufla. 48
Figura 17 – (a) Cinzas no interior do jarro com bolas de alumina; (b) Moinho rotativo de bolas. 50

Figura 18 - (a) e (b) Linha D10B-XPD – difração de raios X em policristais, (c) Difratômetro de 6 círculos Huber, (d) Suporte plano para a amostra. 52
Figura 19 – (a) Equipamentos utilizados para medir a condutividade elétrica do sistema CH/cinza, (b) Célula de condutividade aço inox, (c) Condutivímetro Digimed. 55
Figura 20 – (a) Misturas das matérias-primas em misturador planetário, (b) Moldagem dos minicilindros, (c) Moldagem dos discos.....58
Figura 21– Ensaio físico das pastas.....60
Figura 22 – Molde para corpos de prova na forma de discos para o ensaio de compressão diametral. 61
Figura 23 – (a) Calorímetro isotérmico e aquisição de dados; (b) Detalhe mostrando as ampolas e os canais do calorímetro. 63
Figura 24 - (a) Cura úmida das pastas; (b) Pasta de cimento endurecida; (c) Moagem da amostra idade de ensaio; (d) Filtragem da amostra após ser colocada em acetona.....64
Figura 25 – Sequência do processo de moldagem do compósito pelo método de sucção à pressão negativa e prensagem.....69
Figura 26 – (a) Estufa banho semi-automática MARCONI, (b) Corpos de prova dos compósitos na câmara da estufa banho semi-automática de envelhecimento acelerado.....71
Figura 27 – Ensaio de tração na flexão com quatro pontos e o deflectômetro posicionado no meio do vão 73
Figura 28 – Termogravimetria (TG) e derivada (DTG) da palha de cana-de-açúcar. O gráfico mostra a massa retida nas temperaturas indicadas, assim como as respectivas microscopias eletrônicas de varredura.....75
Figura 29 – Fotos da palha de cana-de-açúcar queimada a (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C e (e) 500 °C.....76
Figura 30 – Micrografias da palha calcinada a 500 °C 77
Figura 31 – Cinzas de palha de cana-de-açúcar, após a queima com dois patamares: (a) CPCA600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900.....78
Figura 32 – Difratogramas das cinzas (a) CPCA600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900.....82
Figura 33– Microscopias eletrônicas de varredura das cinzas antes da moagem: (a) e (b) CPCA600, (c) e (d) CPCA700, (e) e (f) CPCA800, (g) e (h) CPCA900 85

Figura 34 – Distribuições discretas e acumuladas de tamanho de partículas, antes e após a moagem, das cinzas (a) CPCA 600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900. 87
Figura 35 – Microscopias eletrônicas de varredura das cinzas após o processo de moagem: (a) e (b) CPCA600, (c) e (d) CPCA700, (e) e (f) CPCA800, (g) e (h) CPCA900.....89
Figura 36 - Distribuições granulométricas discretas das cinzas após a moagem e do cimento Portland CPV-ARI 40.....90
Figura 37 - Curva de perda relativa de condutividade elétrica *versus* tempo para as soluções de CH e cinzas.....94
Figura 38 – (a) Curvas de Fluxo de calor *versus* tempo para as pastas controle e com cinzas (b) detalhe das curvas.....97
Figura 39 – Calor acumulado das pastas controle e com cinzas. 98
Figura 40 - Evolução do consumo de CH nas pastas de cal/cinza em função da idade 99
Figura 41 – Curvas DTG para as pastas com CH/cinzas aos 63 dias de cura. 100
Figura 42 – Porcentagens de água combinada dos produtos hidratados das pastas de cal/cinza em função das idades de cura. 101
Figura 43 – Microscopias eletrônicas de varredura da pasta CH/CPCA700 em superfície fraturada (a) Indicação das placas de aluminatos de cálcio hidratados, (b) Indicação das agulhas formadas de CSH.....102
Figura 44 – Evolução do consumo de CH pelas cinzas para as pastas de CIM/cinzas com a idade. 104
Figura 45 – Curvas DTG das pastas controle e pastas CIM/cinza na idade de 28 dias.....105
Figura 46 - Porcentagens de água combinada dos produtos hidratados das pastas controle e pastas CIM/cinza em função das idades de cura 106
Figura 47 – Difratogramas de raios X das pastas controle e CIM/cinzas aos 7 dias de cura. .108
Figura 48 -Difratograma de raios X das pastas controle e pastas CIM/cinzas aos 28 dias de cura 109
Figura 49 – Difratograma de raios X das pastas controle e pastas CIM/cinzas aos 91 dias de cura. 111
Figura 50 – Valores das médias de resistência à compressão simples em função da idade de cura. 114

Figura 51 – Valores das médias de resistência à compressão simples em função do tipo de pasta. 115
Figura 52 – Médias de absorção de água para as pastas controle e CIM/cinzas 116
Figura 53 - Médias de porosidade aparente para as pastas controle e CIM/cinzas. 117
Figura 54- Médias e os respectivos desvios-padrão da massa específica aparente para as pastas controle e CIM/cinzas. 118
Figura 55 – Curva acumulada de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas controle e pastas com cinzas 119
Figura 56 - Distribuição do tamanho dos poros das pastas controle e das pastas com cinzas. 119
Figura 57 - Valores das médias de resistência à compressão diametral em função da idade de cura. 121
Figura 58 – Valores das médias de resistência à compressão diametral em função do tipo de pasta. 122
Figura 59 – Médias e os desvios padrão de (a) absorção de água, (b) porosidade aparente, (c) massa específica aparente, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 ensaiados aos 28 dias de cura. 125
Figura 60 - Curvas típicas tensão x flecha específica dos compósitos aos 28 dias de cura. ... 126
Figura 61 - Médias de (a) Módulo de ruptura, (b) Limite de proporcionalidade, (c) Energia específica e (d) Módulo de elasticidade, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 aos 28 dias de cura. 128
Figura 62 – MOR/LOP dos compósitos ensaiados aos 28 dias de cura. 129
Figura 63 - Médias de (a) Absorção de água, (b) Porosidade aparente, (c) Massa específica aparente, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 ensaiados após 100 ciclos de imersão e secagem. 130
Figura 64 - Curvas típicas tensão x flecha específica dos compósitos controle e com cinzas após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem. 131
Figura 65 - Médias de (a) Módulo de ruptura, (b) Limite de proporcionalidade, (c) energia específica e (d) Módulo de elasticidade, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem. 132
Figura 66 - MOR/LOP dos compósitos ensaiados após 100 ciclos 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland.....8
Tabela 2 - Composição química do cimento CPV-ARI 40 42
Tabela 3 - Taxa de resfriamento estimada para cada amostra de cinza.....49
Tabela 4 - Relação de bolas de alumina, com os diâmetros, massas e volumes, utilizadas na moagem das cinzas. 50
Tabela 5 - Ensaios realizados nas pastas 57
Tabela 6 – Reflexões analisadas no DRX das pastas 68
Tabela 7. Dosagens em massa dos compósitos preparados e as matérias-primas secas em %. 68
Tabela 8 – Perda de massa determinada por termogravimetria (TG) da palha de cana-de-açúcar 74
Tabela 9 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas 79
Tabela 10 – Fases cristalinas identificadas nas cinzas 81
Tabela 11 - Diâmetro equivalente das partículas antes da moagem.....84
Tabela 12 - Diâmetro equivalente das partículas após a moagem.....87
Tabela 13 – Superfície específica das cinzas.....91
Tabela 14 – Valores de condutividade elétrica dos sistemas H_2O/cinza para os períodos de avaliação de 100 s, 1000 s e 85000 s. 93
Tabela 15 - CH consumido (%) das pastas CH/cinza (1:1) em diferentes idades de cura 99
Tabela 16 - CH consumido (%) das pastas CIM/cinza (0,8:0,2) em diferentes idades de cura 103
Tabela 17 – Relação (R%) entre as somatórias das áreas dos picos da pasta controle e das pastas com cinzas*.....112
Tabela 18- Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão simples entre as idades das pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%). 113
Tabela 19 – Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão simples entre os tipos de pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%). 114
Tabela 20 - Comparação múltipla dos valores médios da massa específica aparente entre os tipos de pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%).....118

Tabela 21 - Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão diametral entre as idades das pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%). 121
Tabela 22 - Análise do fator tipos de pastas: Resistência à compressão diametral.....122
Tabela 23 – Valores médios e os desvios-padrão das propriedades físicas dos compósitos: controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, aos 28 dias.....125
Tabela 24 - Valores médios e desvios-padrão das propriedades mecânicas dos compósitos controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, para 28 dias de cura. 127
Tabela 25 – Valores médios e desvios-padrão das propriedades físicas dos compósitos controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, para 100 ciclos de imersão e secagem. 130
Tabela 26 - Valores médios e desvios-padrão das propriedades mecânicas dos compósitos avaliados após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem. 131

LISTA DE ABREVIATURAS

AFt – Sulfoaluminato de cálcio (etringita)

AFm – Monossulfoaluminato de cálcio hidratado

B.E.T - Brunauer-Emmett-Teller

C - CaO

C_3A – Aluminato - Aluminato tricálcico

C_4AF – Ferrita - Ferroaluminato tetracálcico

C_3S – Alita - Silicato tricálcico

C_2S – Belita - Silicato dicálcico

CAH – Aluminato de cálcio hidratado

CASH – Silicato aluminato de cálcio hidratado

CCA – cinza de casca de arroz

CH – Hidróxido de cálcio, Portlandita

CH/CPCA600 – pasta de hidróxido de cálcio e CPCA600

CH/CPCA700 – pasta de hidróxido de cálcio e CPCA700

CH/CPCA800 – pasta de hidróxido de cálcio e CPCA800

CH/CPCA900 – pasta de hidróxido de cálcio e CPCA900

CIM/CPCA600 – pasta de cimento Portland e CPCA600

CIM/CPCA700 – pasta de cimento Portland e CPCA700

CIM/CPCA800 – pasta de cimento Portland e CPCA800

CIM/CPCA900 – pasta de cimento Portland e CPCA900

Cim+CPCA600 – compósitos de cimento Portland e CPCA600

Cim+CPCA700 – compósitos de cimento Portland e CPCA700

CPCA600 - cinza de palha de cana-de-açúcar produzida pela queima da palha a 600 °C

CPCA700 - cinza de palha de cana-de-açúcar produzida pela queima da palha a 700 °C

CPCA800 - cinza de palha de cana-de-açúcar produzida pela queima da palha a 800 °C

CPCA900 - cinza de palha de cana-de-açúcar produzida pela queima da palha a 900 °C

CPII – cimento Portland composto

CPIII – cimento Portland de alto-forno

CPIV – cimento Portland pozolânico

CPV-ARI – cimento Portland de alta resistência inicial

CSH – silicato de cálcio hidratado

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira

D_{10} - tamanho de partícula abaixo do qual se situa 10% do material

D_{50} - tamanho de partícula abaixo do qual se situa 50% do material

D_{90} - tamanho de partícula abaixo do qual se situa 90% do material

DRX – difração de raios X

D10B-XPD - difração de raios X em policristais

EDS – Espectrometria de energia dispersiva de raios X

FRX – fluorescência de raios X

H – H_2O

LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica

LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MK – metacaulim

m_{110} – massa da amostra seca em estufa a 110 °C

m_{950} – massa da amostra calcinada a 950 °C

PF – perda ao fogo

SA – sílica ativa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 1
1.1 Hipótese do trabalho 2
1.2 Originalidade da pesquisa 2
1.3 Organização da tese 2
2. OBJETIVOS 4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6
3.1 O cimento Portland 6
3.1.1 Produção anual 6
3.1.2 Composição química 8
3.1.3 Reações de hidratação do cimento 9
3.1.4 O uso de adições minerais em cimento 13
3.2 Materiais pozolânicos 14
3.2.1 O uso de resíduos agroindustriais e/ou biomassas como pozolanas 16
3.2.2 Avaliação de pozolanicidade – métodos químicos, físicos e mecânicos 17
3.2.2.1 Composição química 17
3.2.2.2 Composição mineralógica 19
3.2.2.3 Finura do material 20
3.2.2.4 Avaliação de pozolanicidade por medida de condutividade elétrica 21
3.2.3 Estudo de hidratação em pastas 24
3.2.3.1 Calorimetria 25
3.2.3.2 Termogravimetria 26
3.2.3.3 Difração de raios X (DRX) em pastas 28
3.2.3.4 Avaliação mecânica 29
3.3 A cana-de-açúcar 31
3.3.1 A palha de cana-de-açúcar 34
3.3.2 Estudos com cinzas de bagaço e palha de cana-de-açúcar 35
3.4 Compósitos de fibrocimento 38
4. MATERIAIS E MÉTODOS 41
4.1 Materiais 41
4.1.1 Cimento Portland 41

4.1.2 Palha de cana-de-açúcar 42
4.1.3 Hidróxido de cálcio 43
4.1.4 Fibras e partículas de bagaço de cana-de-açúcar 43
4.1.5 Polpa celulósica de eucalipto branqueada 47
4.2 Metodologia 47
4.2.1 Calcinação da palha de cana-de-açúcar 47
4.2.2 Moagem das cinzas 49
4.2.3 Caracterização química das cinzas 51
4.2.3.1 Fluorescência de raios X (FRX) e perda ao fogo (PF) 51
4.2.3.2 Difração de raios X (DRX) 51
4.2.4 Caracterização física das cinzas 52
4.2.4.1 Distribuição granulométrica a laser 52
4.2.4.2 Massa específica real 53
4.2.4.3 Superfície específica das cinzas 53
4.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) 53
4.2.5 Avaliação da pozolanicidade das cinzas 54
4.2.6 Estudo das pastas 56
4.2.6.1 Preparação das pastas para os ensaios físicos e mecânicos 57
4.2.6.1.1 Resistência à compressão simples 58
4.2.6.1.2 Ensaio físico nos minicilindros – Método de Arquimedes 59
4.2.6.1.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio 60
4.2.6.1.4 Resistência à compressão diametral 61
4.2.6.2 Ensaio de calorimetria 62
4.2.6.3 Avaliação da reatividade das cinzas 63
4.2.6.3.1 Termogravimetria 65
4.2.6.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com CH 66
4.2.6.3.3 Difração de raios X (DRX) nas pastas 67
4.2.7 Preparação dos compósitos – fibrocimento 68
4.2.7.1 Moldagem dos compósitos 68
4.2.7.2 Envelhecimento acelerado de imersão e secagem 70

4.2.7.3 Caracterização física dos compósitos 71
4.2.7.4 Ensaio de flexão 71
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 74
5.1 Termogravimetria e análise de imagens das palhas de cana-de-açúcar queimadas 74
5.2 Caracterizações química e física das cinzas 78
5.2.1 Composição química e perda ao fogo 78
5.2.3 Massa específica real da cinza 83
5.2.4 Distribuição de tamanho de partículas das cinzas 83
5.3 Avaliação da pozolanicidade das cinzas por meio do ensaio de condutividade elétrica 92
5.4 Avaliação das pastas 95
5.4.1 Calorimetria 95
5.4.2 Termogravimetria 98
5.4.2.1 Pastas do sistema CH e cinzas 98
5.4.2.2 Pastas do sistema cimento Portland e cinzas 103
5.4.3 Difração de raios X das pastas 107
5.4.4 Compressão simples das pastas 112
5.4.5 Ensaio físico das pastas 115
5.4.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas 118
5.4.7 Compressão diametral das pastas 120
5.4.8 Considerações sobre os estudos das pastas 123
5.5 Caracterização dos compósitos cimentícios 124
5.5.1 Compósitos com 28 dias de idade 124
5.5.2 Compósitos envelhecidos – 100 ciclos de imersão e secagem 129
6. CONCLUSÕES 134
7. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO 136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 137

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com a expansão da atividade da construção civil no Brasil, o consumo *per capita* de cimento Portland em 2010 foi de 311 kg/habitante, representando um aumento de 15% em relação ao consumo de 2009 (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC, 2012). Na produção do cimento são gerados diversos impactos ambientais e sociais existindo, portanto, uma preocupação desse setor com o aprimoramento de tecnologias modernas, que minimizem ou evitem uma parte desses impactos.

A indústria de cimento brasileira atualmente possui um parque industrial moderno e é reconhecida internacionalmente por apresentar baixas emissões de CO_2 e pelo uso de adições minerais, e de biomassa na geração de energia.

O uso de cinzas volantes, sílica ativa e de outros materiais pozolânicos permite reduzir substancialmente o consumo de cimento Portland e, simultaneamente, propicia a produção de concretos e argamassas mais duráveis. Dessa forma, a utilização de resíduos em uma matriz cimentícia contribui para que uma indústria de materiais cimentícios se torne mais sustentável.

Muitas pesquisas sobre as aplicações de resíduos agroindustriais, na forma de adições minerais, têm se desenvolvido nas últimas décadas. Dentre elas, destacam-se as cinzas de casca de arroz e as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, que são resíduos gerados em grandes quantidades na agroindústria brasileira.

Com a colheita mecanizada, a palha de cana-de-açúcar se torna outro resíduo sólido oriundo desse setor agroindustrial. A manutenção da palha de cana-de-açúcar no solo contribui para a diminuição da erosão e também para a redução das emissões de carbono do solo para a atmosfera, na forma de gás carbônico (FAPESP, 2011). Ainda assim, o volume gerado de palha de cana-de-açúcar é muito elevado e, na maioria das usinas do estado de São Paulo, o resíduo está sendo apenas depositado no solo. No entanto, nas biorrefinarias encontra-se em fase de pesquisa e de desenvolvimento o uso de palha de cana-de-açúcar na geração de energia para a operação das plantas de produção (FAPESP, 2012), o que vai resultar em uma quantidade significativa de cinzas de palha de cana-de-açúcar.

Dentro desse contexto, estudou-se neste trabalho a produção de cinzas de palha de cana-de-açúcar obtidas mediante condições de queima controlada e avaliou-se sua aplicação em pastas de cimento Portland e em compósitos de fibrocimento.

1.1 Hipótese do trabalho

Com o controle da temperatura de queima da palha de cana-de-açúcar, espera-se obter cinzas que apresentem elevada reatividade, para que possam vir a serem utilizadas como adições minerais em matrizes cimentícias. Dessa forma, no presente trabalho propõe-se uma nova utilização para a palha de cana-de-açúcar, visando gerar um produto com alto valor agregado, e que possa melhorar as características físico-mecânicas de uma matriz cimentícia, contribuindo, dessa forma, para a sustentabilidade na construção civil.

1.2 Originalidade da pesquisa

Nos últimos anos, o uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foi objeto de estudo de diversos pesquisadores no Brasil e no mundo. No entanto, até o presente momento não foram disseminados, no meio científico, trabalhos realizados com cinzas de palha de cana-de-açúcar produzidas no Brasil, e de sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias e compósitos de fibrocimento.

Além disso, sabe-se que a reação pozolânica é bastante complexa e que ainda não é bem compreendida atualmente. Estudos com o monitoramento de pastas de cal ou de cimento e cinzas de palha de cana-de-açúcar, para diferentes idades de cura, permitem uma melhor compreensão dos produtos de hidratação formados e auxiliam nas discussões e no avanço científico nessa área de conhecimento.

1.3 Organização da tese

No primeiro capítulo da tese, foi apresentada uma introdução ao assunto e a justificativa de estudo desse tema, assim como se mostrou a originalidade da pesquisa.

No segundo capítulo, estão apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos da tese.

O capítulo 3 apresenta o estado da arte, com a revisão da literatura sobre os diversos assuntos abordados no trabalho, tais como: a indústria do cimento, a composição química do cimento e

a reação de hidratação; o uso de adições minerais em matrizes cimentícias, materiais pozolânicos, resíduos industriais e agroindustriais utilizados como pozolana; avaliação de pozolanas por diferentes técnicas; estudos com resíduos da cana-de-açúcar como adições minerais no exterior e no Brasil e aplicação de adições minerais em compósitos cimentícios.

No capítulo 4, são apresentados todos os materiais utilizados no programa experimental e suas caracterizações; a metodologia adotada para a queima controlada da palha, as caracterizações química e física das cinzas, avaliação pozolânica pelo ensaio de condutividade elétrica e pela avaliação das pastas de hidróxido de cálcio e cinzas e cimento e cinzas, por meio das técnicas: calorimetria, termogravimetria, difração de raios X, ensaios físicos e mecânicos das pastas, porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura. Foi avaliado também o efeito de cinzas de palha de cana-de-açúcar sobre a matriz de compósitos reforçados com polpa de celulose e fibras e partículas de bagaço de cana-de-açúcar.

Os resultados e discussões foram apresentados no capítulo 5. A discussão foi conduzida com base na caracterização das cinzas e no seu potencial como pozolana. Avaliou-se a sua aplicação em pastas com cal ou com cimento, relatando quais foram as cinzas mais reativas. Verificaram-se os efeitos da aplicação das cinzas nos compósitos cimentícios reforçados com polpa de celulose.

As conclusões foram apresentadas no capítulo 6, e as sugestões para trabalhos futuros encontram-se no capítulo 7. Em seguida, estão apresentadas as referências bibliográficas, em ordem alfabética.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho, o objetivo principal foi o de produzir cinzas de palha de cana-de-açúcar, obtidas em condições de temperatura de queima controlada, e avaliar seu potencial como adição mineral em matrizes cimentícias.

Os objetivos específicos foram:

- Produzir quatro amostras de cinzas de palha de cana-de-açúcar, com diferentes temperaturas de queima controlada em ambiente de laboratório, buscando-se a obtenção de cinzas reativas;
- Caracterizar essas cinzas por meio de análises químicas, físicas, microestruturais, morfológicas e avaliar a sua pozolanicidade em um sistema de hidróxido de cálcio/cinzas e água;
- Realizar um estudo de pastas de cal e de cimento com essas cinzas e observar, para diferentes idades de cura, as fases hidratadas formadas na reação de hidróxido de cálcio e cinza, por meio da aplicação de diferentes técnicas.
- Definir qual amostra seria a mais reativa, para as condições do estudo, e aplicá-la na produção de compósitos cimentícios, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas da matriz.

A Figura 1 apresenta um fluxograma com as principais etapas do programa experimental.

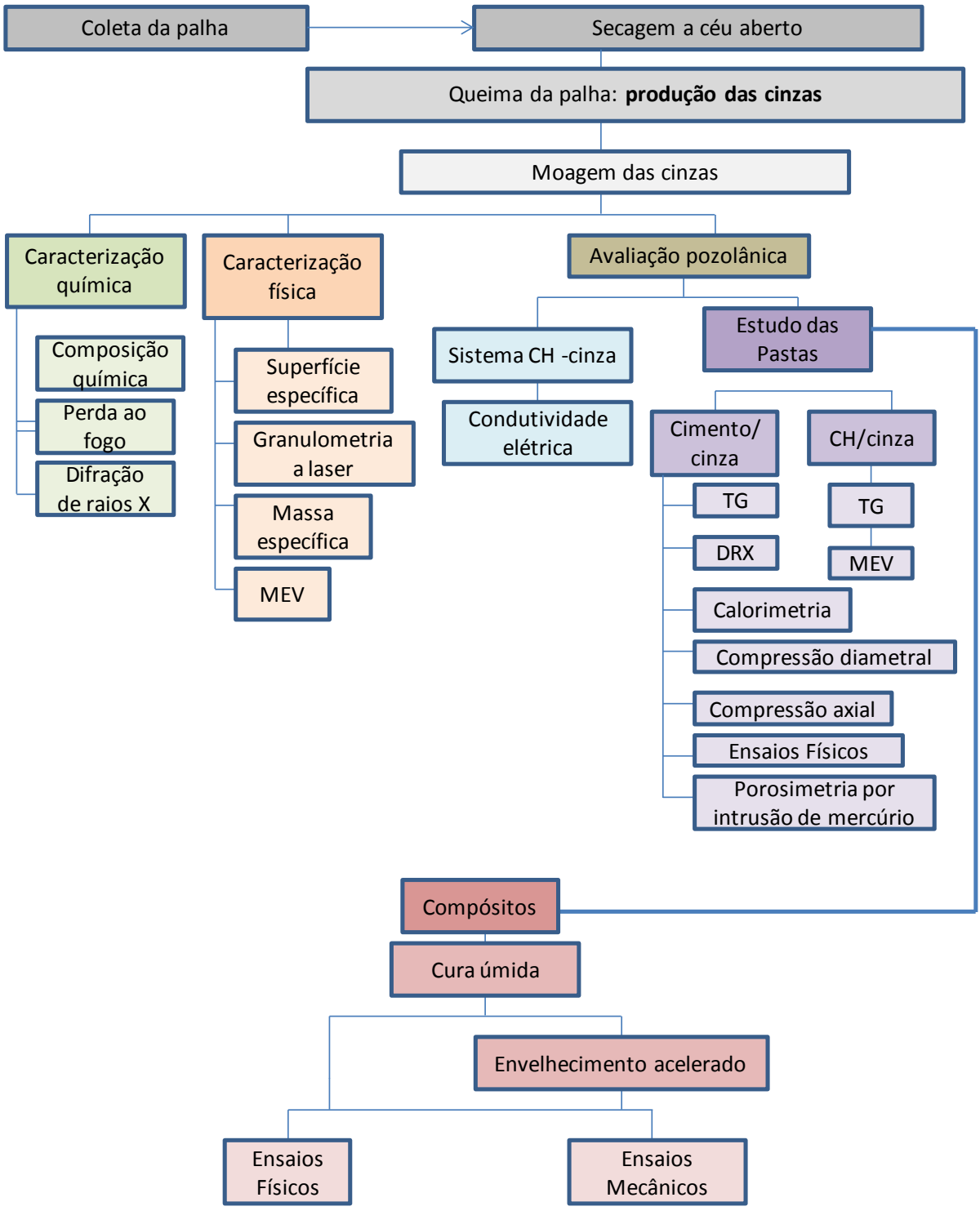


Figura 1 - Fluxograma do programa experimental

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O cimento Portland

Os materiais à base de cimento Portland são considerados como sendo aqueles mais importantes para a civilização humana, pois atendem as necessidades de edificações e obras de infraestrutura (ISAIA, 2005). Entretanto, mesmo sendo uma indústria vital para a sociedade, na produção do cimento são gerados diversos impactos ambientais e sociais. Logo, há uma preocupação desse setor com o aprimoramento de tecnologias modernas, que minimizem ou evitem parcialmente esses impactos.

A indústria de cimento brasileira atualmente possui um parque industrial moderno, sendo reconhecida internacionalmente por apresentar baixas emissões de CO_2, que é decorrente da produção do cimento em modernas unidades vias seca. A indústria cimenteira se destaca pelos sistemas de controle de poluição e de monitoramento dos gases, e pela utilização de consideráveis quantidades de adições minerais, além de biomassa para geração de energia (SNIC, 2012).

3.1.1 Produção anual

O consumo mundial de cimento Portland em 2010 foi da ordem de 3 bilhões de toneladas (CEMBUREAU, 2012). O Brasil é o 7° maior produtor de cimento mundial, com 51,7 milhões de toneladas, sendo o maior produtor da América Latina. A indústria de cimento tem o compromisso de atender à demanda crescente do mercado, consequência do crescimento do país com obras de infraestrutura e da expansão imobiliária (SNIC, 2012). A região sudeste é responsável por 52% dessa produção total.

O cimento Portland começou a ser produzido em escala industrial no Brasil a partir de 1926 pela Cia Brasileira de Cimento Portland Perus, em São Paulo (HOLCIM, 2012). Os anos 1960 foram marcados na indústria brasileira do cimento como sendo o período no qual se iniciou a produção do cimento pozolânico, com o aproveitamento de cinzas geradas nas usinas termelétricas. .

A Figura 2 apresenta o consumo aparente anual de cimento no Brasil entre os anos de 1970 e 2010. Pode-se observar que na década de 1970 houve um crescimento intenso no consumo de

cimento no Brasil, enquanto que, na década de 1980, período de recessão econômica no país, observou-se uma queda, seguida da estabilização no período de 1985 a 1989.

Com o Plano Real, implantado na década de 1990, o consumo voltou a crescer, atingindo, no ano de 2000, 40 milhões de toneladas de cimento.

Entre 2001 e 2005, observou-se novamente uma queda no consumo, como consequências de crises mundiais e da instabilidade econômica. Atualmente, em um bom momento da atividade econômica do país, esse cenário está mudando, com crescente aumento no consumo e consequentemente na produção de cimento.

Em 2010, com a expansão da atividade da construção, o consumo *per capita* foi de 311 kg/habitante/ano; o consumo aparente absoluto alcançou o valor de 60 milhões de toneladas, representando um aumento de 15% em relação ao consumo observado em 2009. Com esse aumento no consumo aparente nos últimos anos, houve necessidade de importação de cimento. Foram importadas 853 mil toneladas, sendo exportadas apenas 36 mil toneladas em 2010 (SNIC, 2012).

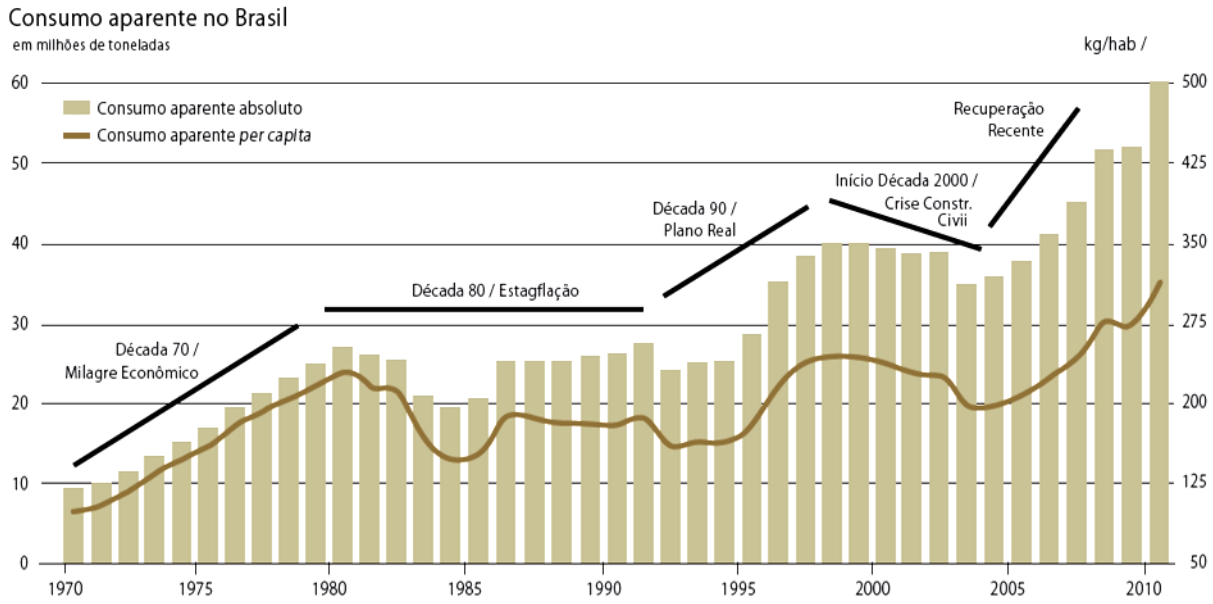


Figura 2 – Consumo aparente de cimento no Brasil no período de 1970 a 2010 (Fonte: SNIC, 2012).

3.1.2 Composição química

As matérias-primas utilizadas na produção do cimento Portland se constituem de gipsita, calcário, sílica, alumina e óxido de ferro. A partir da queima e moagem desses materiais e posterior queima em forno rotativo a 1450 °C origina-se um material em forma de pelotas, denominado clínquer.

O clínquer é resfriado e moído com 5% de gipsita, colocada para controlar o tempo de pega e regular o início das reações de hidratação, até atingir uma granulometria com partículas inferiores a 75 μm (MEHTA, 1986). A composição química do clínquer geralmente apresenta 67% de CaO, 22% de SiO_2, 5% de Al_2O_3, 3% de Fe_2O_3 e 3% de outros componentes (TAYLOR, 1997).

Os principais componentes do cimento Portland são: silicato tricálcico (conhecido como alita), silicato dicálcico (belita), aluminato tricálcico (aluminato) e ferroaluminato tetracálcico (ferrita). A Tabela 1 apresenta a composição e a abreviação desses compostos.

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland

Composto	**Composição**	**Símbolo**
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4CaO.\ Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF

Os silicatos e aluminatos presentes no cimento, na presença de água, formam os produtos de hidratação, que ao longo do tempo dão origem à pasta de cimento endurecida (NEVILLE, 1982). A Figura 3 esquematiza os principais óxidos, compostos e produtos de hidratação do cimento Portland.

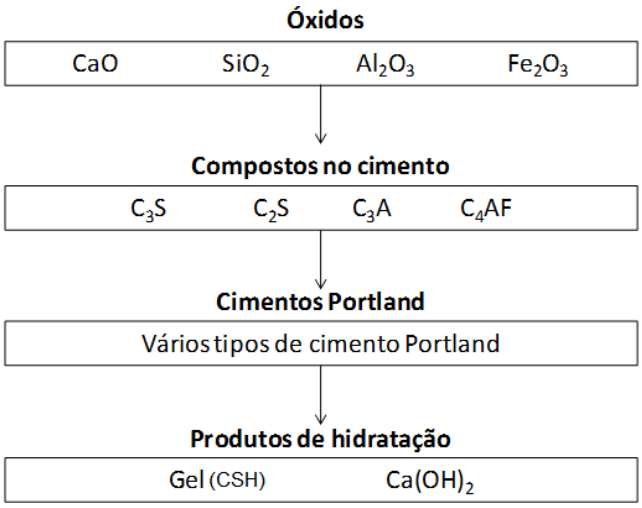


Figura 3 - Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland (Fonte: adaptado de NEVILLE, 1982).

A hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S) no cimento Portland forma como principais produtos um gel denominado de silicato de cálcio hidratado (CSH), cristais de hidróxido de cálcio ou portlandita (CH), etringita (AFt), aluminatos de cálcio hidratados (CAH) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). O C_3S é responsável pela resistência mecânica inicial na pasta em estado endurecido, enquanto que o C_2S é responsável pelo aumento da resistência em idades avançadas. As Equações 1 e 2 descrevem as reações de hidratação do C_3S e do C_2S, respectivamente.

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad \text{(Eq. 2)}$$

O CSH formado é um material pouco cristalino e forma um sólido poroso que exibe características de um gel rígido (MEHTA, 1986).

3.1.3 Reações de hidratação do cimento

O cimento Portland, quando misturado à água, adquire a propriedade adesiva, devido à reação química chamada de reação de hidratação. Após o contato do cimento anidro com a água,

ocorre uma combinação de processos químicos, físicos, além de outros processos tais como: aglomeração, liberação de energia térmica e adsorção, o que faz com que exista uma reação bastante complexa e ainda não muito bem compreendida (STARK, 2011).

Os estudos dos processos de hidratação do cimento apresentam grande complexidade devido à composição do material. Por isso, com o intuito de estudar essas reações ao longo do tempo, muitos autores realizam experimentos com pastas constituídas de CH ou de apenas algum dos componentes do cimento, como por exemplo, o C_3S (WESSELSKY e JENSEN, 2009).

Os mecanismos de hidratação do cimento ocorrem em distintos processos; nos estágios iniciais da hidratação, ela ocorre por dissolução-precipitação, com a dissolução de compostos anidros, a formação de hidratos na solução e a precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada. Nos estágios avançados, ocorre o processo topoquímico ou hidratação no estado sólido, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem entrarem em solução (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

As reações de hidratação são exotérmicas, portanto, essa liberação de calor pode ser expressa por uma curva típica com a taxa de evolução de calor *versus* tempo de reação. Essa curva é apresentada com a divisão em quatro diferentes estágios (Figura 4).

Esses estágios podem ser divididos em período de pré-indução (I), que ocorre entre 0 e 15 min, período de indução (II) entre 15 min e 4 h, período de aceleração (III) entre 4 h e 8 h, período de desaceleração (IV) entre 8 h e 24 h e estágio final (V), período de reação lenta por difusão, entre 1 e 8 dias (TAYLOR, 1997; ZAMPIERI, 1989 *apud* QUARCIONI, 2008; CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

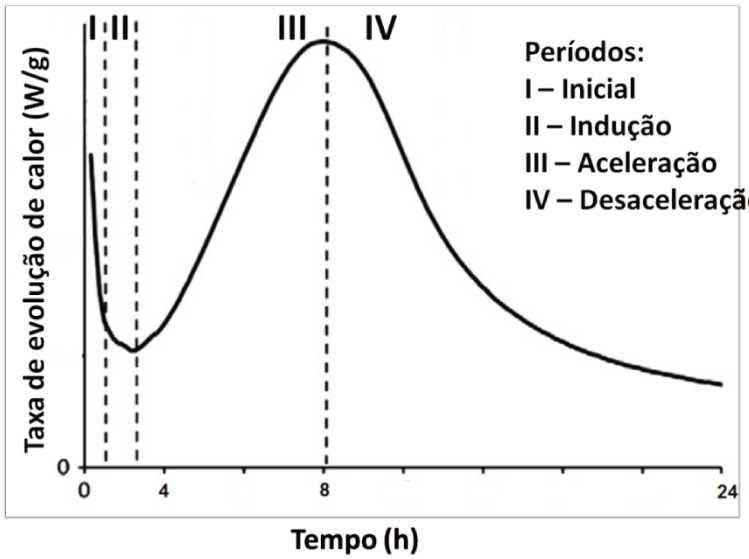


Figura 4 – Calorimetria isotérmica do cimento Portland (Fonte: adaptado de BULLARD *et al.*, 2011)

- Período inicial: *pré-indução* quando ocorre o molhamento das partículas e o calor é rapidamente liberado. Nesse período, ocorrem as reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e a liberação dos íons K^+, Na^+, SO_4^{-2}, a dissolução do sulfato de cálcio até a saturação, com a liberação dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-}. Inicia-se também a dissolução das fases anidras C_3S, C_3A, C_4AF, originando uma camada em gel de CSH que reveste a superfície dos grãos anidros. Com a dissolução do C_3A e do C_4AF, os íons liberados reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{-2} e formam um gel amorfo, sobre a superfície dos grãos ou aparecem pequenas agulhas de etringita (fase AFt);
- Período de *indução ou dormência* caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor, tem duração aproximada de 30 min a 3 h. A hidratação do β-C_2S é pouco significativa nesse período. Uma camada de gel amorfo, originária da precipitação inicial de etringita e de CSH, se deposita sobre os grãos do cimento anidro e forma uma barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Ocorre o aumento das concentrações de íons K^+, Na^+, SO_4^{-2}, Ca^{2+} e OH^-, em solução. A concentração de íons de cálcio na fase aquosa atinge o seu patamar de saturação e então diminui. O $Ca(OH)_2$ atinge um elevado grau de supersaturação até que se inicia a precipitação. O tempo para atingir a supersaturação depende da relação de água/cimento (a/c) e do tamanho do cristal de

C_3S. O período termina quando a camada de gel depositada se torna mais permeável à difusão iônica.

- Período de *aceleração* caracterizado pelo aumento nas taxas de reação, com predomínio do mecanismo dissolução-precipitação. Nessa fase ocorre a hidratação do C_3S e também do β-C_2S. Os principais produtos formados são o CH e CSH, com consequente declínio da concentração de íons Ca^{2+} na solução. Com a formação dos compostos hidratados, ocorre o desenvolvimento da resistência mecânica e a diminuição da porosidade. Ocorre a dissolução do sulfato de cálcio, diminuindo assim a concentração de SO_4^{-2} na fase líquida, com a formação da etringita e adsorção de SO_4^{-2} na superfície do CSH formado. O fim desse período é marcado com o aparecimento do segundo pico na curva (Figura 4), e nessa fase a geração de calor no sistema começa a diminuir.
- Período de *desaceleração* ocorre a diminuição da taxa de calor gerada, devido à redução gradual da concentração dos íons em solução, com a precipitação de hidratos que recobrem as partículas de cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. Nesse período, o mecanismo passa a ser controlado por difusão iônica (ou reação topoquímica), onde ocorrem as reações lentas que também originam o CSH e o CH, tanto pela hidratação do C_3S, como pelo β-C_2S. A contribuição do β-C_2S vai aumentando com o tempo e a taxa de formação de CH vai diminuindo. O sulfato de cálcio se esgota e a etringita, formada nas idades iniciais, reage com o C_3A e o C_4AF e forma o monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

  No período *final*, ocorre a densificação da microestrutura formada, a hidratação da ferrita e a formação de placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

A reatividade das diferentes fases na hidratação do cimento geralmente segue a ordem de $C_3A > C_3S > C_2S \sim C_4AF$. No início da hidratação do cimento, as reações são governadas pelas fases dos aluminatos, particularmente o C_3A; a pega e o desenvolvimento da resistência mecânica inicial dependem da hidratação dos silicatos, principalmente do C_3S (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).

3.1.4 O uso de adições minerais em cimento

Quando adições são utilizadas no cimento Portland, são obtidas vantagens ambientais e econômicas, como o aproveitamento de resíduos industriais, a redução no uso do clínquer e, consequentemente, a menor emissão de CO_2 decorrente do consumo de combustíveis nos fornos e da calcinação do calcário. Portanto, esse uso atende os objetivos da indústria do cimento Portland, tais como: a redução do custo do cimento Portland, redução do consumo de matérias-primas, proteção do meio ambiente e melhora na qualidade do cimento (DWIVEDI *et al*., 2006).

As adições minerais são divididas em três grandes grupos: os materiais cimentícios – como as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos – as cinzas volantes, a sílica ativa, e os materiais não reativos – como o *fíller* calcário.

Na indústria de cimento brasileira, a produção de cimento com escória de alto forno, que é um subproduto da manufatura de ferro-gusa em alto forno, teve início em 1952, sendo produzidos os cimentos CPII (cimento Portland composto com até 34% de escória) e o CPIII (cimento Portland de alto-forno com adição de 35% a 70% de adição de escória). Os cimentos pozolânicos começaram a ser produzidos no Brasil em 1969, com a adição de cinza volante, o CPII-Z (cimento Portland composto de 6% a 14% de pozolana) e o CPIV (cimento Pozolânico com teor de 15 a 50% de pozolana). O *filler* carbonático é utilizado na produção do cimento CPV-ARI (cimento Portland de alta resistência inicial), com teores de até 5%. Os cimentos CPII-E e CPII-Z podem conter até 10% de *filler*, enquanto que o CPIII e o CPIV podem conter até 5% desse material (ABNT NBR 5733, 1991; NBR 5735, 1991; NBR 5736, 1991; NBR 11578, 1991; SILVA, 2007).

A cinza volante - resíduo da queima do carvão nas centrais termoelétricas, é uma pozolana artificial muito utilizada na produção de cimentos (ALONSO e WESCHE, 1991), e como substituição parcial ao cimento em uma matriz cimentícia (TASHIRO *et al.*, 1994; PAYÁ *et al.*, 2001, ISAIA *et al.*, 2003). As partículas desse material são esféricas e possuem finura bastante elevada (TANGPAGASIT *et al.*, 2005; SILVA, 2007). Para que seja utilizada de forma efetiva junto ao cimento, a cinza volante deve ser rica em sílica e alumina, e possuir teor de carbono inferior a 3% e baixos teores de Na e K (MISHRA *et al.*, 2003). Mishra *et al*. (2003) relataram que ao avaliar a influência da cinza volante no calor de hidratação do cimento Portland, há uma contradição, pois alguns autores afirmam que a cinza volante

acelera a hidratação do cimento e principalmente do C_3S, enquanto outros afirmam que ela retarda a hidratação do C_3S, do C_3A e do C_4AF. Sanchez de Roja e Frías (1996) relataram que não há aumento no calor de hidratação de uma mistura, ao incorporar cinza volante, e que esse calor pode até mesmo ser reduzido com sua incorporação, pois se trata de uma pozolana lenta.

A sílica ativa (SA) é um subproduto do processo de obtenção do ferro silício e do silício metálico. A maior parte de suas partículas possui diâmetro inferior a 1µm, ou seja, são muito mais finas do que o cimento Portland e do que a cinza volante. É composta essencialmente por sílica amorfa, apresentando rápida reatividade (MASSAZZA, 1993; SILVA, 2007). Mitchell *et al*. (1998) relataram que convencionalmente acredita-se que a sílica ativa tenha uma rápida reação inicial em pastas de cimento, devido ao tamanho, forma e superfície específica das suas partículas individuais, entretanto, os autores mostraram em seu trabalho que o comportamento da sílica ativa é dominante não pelas propriedades de suas partículas, mas sim pela estrutura aglomerada que é formada. Comentaram ainda que essa estrutura aglomerada que é formada pode contribuir para um aumento na demanda de água, ao adicionar a SA em uma matriz.

O metacaulim (MK), que é uma adição mineral aluminosilicosa, possui alta pozolanicidade, apresentando comportamento similar ao da sílica ativa, porém sendo mais reativo do que a cinza volante (FRÍAS *et al.*, 2000). Segundo Ambroise *et al.* (1994) *apud* Frías e Cabrera (2002), o MK quando aplicado em uma matriz cimentícia melhora a trabalhabilidade, a microestrutura, fornecendo ao produto menor permeabilidade, maior resistência mecânica e alta durabilidade.

3.2 Materiais pozolânicos

Materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente moídos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos, com propriedades aglomerantes (ABNT NBR 12653, 1992).

A ABNT NBR 12653 (1992) classifica as pozolanas em três grupos: classe N, classe C e classe E. A classe **N** é composta por pozolanas naturais, de origem vulcânica, e por pozolanas artificiais, que são os subprodutos industriais provenientes de tratamento térmico; a classe **C** é composta por cinzas volantes, que são resíduos finamente moídos que resultam da queima de

carvão mineral em termelétricas; e a classe **E,** composta por outras pozolanas, tais como: cinza volante e cinzas de resíduos vegetais.

A reação pozolânica é a reação entre a pozolona e o hidróxido de cálcio; compostos quimicamente ativos do aditivo mineral podem reagir com o hidróxido de cálcio, produzidos pela hidratação dos silicatos do cimento Portland, para formar novos produtos hidratados (MEHTA e MONTEIRO, 1994; CORDEIRO, 2006). A Equação 3 apresenta de forma simplificada o que ocorre nessa reação:

$$xSiO_2 + yCaO + zH_2O \rightarrow xCaO.ySiO_2.zH_2O \qquad \text{(Eq. 3)}$$

O CSH, que é o principal produto de hidratação dos cimentos Portland, é o resultado dessa reação (JOHN *et al.*, 2003).

A importância técnica da produção de cimentos pozolânicos se fundamenta em três aspectos da reação pozolânica: a reação é lenta (a taxa de liberação de calor é lenta e o tempo de trabalhabilidade da matriz aumenta); a reação irá consumir hidróxido de cálcio e não produzi-lo, melhorando, assim, a durabilidade da pasta endurecida quando em contato com meios ácidos; os produtos de reação que são formados são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e a impermeabilidade da matriz (NEVILLE, 1982; MEHTA e AÏTCIN, 1990; MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Em presença de água, a reação de CH e pozolana varia de acordo com os seguintes fatores: natureza das fases ativas da pozolana (SiO_2, Al_2O_3), conteúdo de pozolana na mistura, teor de SiO_2 ativo na pozzolan e razão CH-pozolana na mistura. A taxa de reação é função da área superficial da pozolana, da relação sólido-água na mistura e da temperatura (CORDEIRO, 2006). O aumento da temperatura na cura acelera a reação de hidratação (FRÍAS e SÁNCHEZ ROJAS, 2005).

3.2.1 O uso de resíduos agroindustriais e/ou biomassas como pozolanas

O processo de hidratação em cimentos com adições minerais é considerado muito complexo, pois envolve reações de adições minerais ou materiais pozolânicos, além da hidratação do próprio cimento Portland (PANE e HANSEN, 2005).

Cinza de biomassa é um tipo de resíduo resultante da queima de fontes de energias renováveis, resíduos da agricultura e de resíduos agroindustriais (SATA *et al.*, 2012). Muitas pesquisas com aplicações de resíduos agroindustriais como adições minerais tem se desenvolvido nas últimas décadas.

A cinza de casca de arroz é um dos resíduos mais estudados e utilizados como pozolana (MEHTA e MONTEIRO, 1994; PAYÁ *et al.*, 2001; BUI *et al*., 2005). O Brasil produz 13 milhões de toneladas de arroz anualmente (CONAB, 2012), gerando grande quantidade de casca de arroz que pode ser transformada em cinza, que pode ser aplicado em argamassas e concretos (TASHIMA *et al*., 2011).

Sata *et al.*(2012) estudaram a cinza de combustível de óleo de palma, oriundas de usinas na Tailândia, e aplicaram em argamassas cúbicas de 50 mm de aresta. Essas cinzas apresentaram 65% de SiO_2, 6% de CaO e perda ao fogo de 10,05%. Os autores estudaram as substituições de 10%, 20%, 30% e 40% do cimento pela cinza. O material mostrou alta reatividade, caso o teor adotado fosse de 10% a 20%.

Dwivedi *et al*. (2006) realizaram estudos de avaliação de pozolanicidade em cinzas de folha de bambu. Foram coletadas as folhas de bambu na Índia, que junto com a China e o Japão detém 50% da produção mundial de bambu. O material foi calcinado mediante queima controlada, com temperatura de 600 °C, durante 2 h. A composição química da cinza mostrou 75% de SiO_2 e teores de contaminantes muito baixos. Os autores estudaram misturas com 80% de cimento Portland e 20% de cinzas de folhas de bambu e observaram que após 28 dias de cura a resistência à compressão da mistura foi próxima do controle (100% de cimento). Concluíram que a cinza é uma boa pozolana e que sua atividade pozolânica aumentou com a idade de cura.

Villar-Cocina *et al*. (2011) também apresentaram seus estudos com cinzas de folhas de bambu. As folhas de bambu foram coletadas no estado de São Paulo e foram calcinadas a 600 °C, durante 2 h. A avaliação pozolânica do material foi realizada por meio da medição da condutividade elétrica em uma solução saturada de CH/cinza. A composição química da cinza apresentou 80% de SiO_2, 5% de CaO e baixos teores de álcalis; no entanto, a perda ao fogo foi

de 8%. Com a queima controlada, obteve-se uma cinza totalmente amorfa. A condutividade elétrica mostrou alta reatividade nas primeiras idades, para essa cinza. A análise quantitativa realizada com base nos valores dos parâmetros cinéticos mostrou que essa cinza era altamente reativa.

3.2.2 Avaliação de pozolanicidade – métodos químicos, físicos e mecânicos

Para a avaliação da pozolanicidade de materiais, faz-se necessário a aplicação de ensaios físicos, químicos e mecânicos.

A utilização de pozolanas em matrizes cimentícias contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica como resultado da combinação de efeitos físicos e químicos. Os efeitos químicos estão relacionados com a hidratação normal dos compostos do cimento Portland e água e a reação pozolânica do material, do hidróxido de cálcio e água. Por outro lado, os efeitos mecânicos, estão associados aos efeitos de empacotamento ocorrente nas misturas e depende do tamanho das partículas da pozolana (SATA *et al.*, 2012).

Gava e Prudencio Jr. (2007) relataram que diversos estudos têm mostrado que testes químicos e mecânicos baseados na resistência mecânica de misturas de cal-pozolana, são limitados e não refletem o desempenho real da pozolana no concreto. Os autores avaliaram três diferentes pozolanas (cinza volante, sílica ativa e cinza de casca de arroz), com base no índice de atividade pozolânica, por meio de seis diferentes técnicas e correlacionaram os resultados com as características físicas e químicas dos materiais. Sugeriram que, ao avaliar uma pozolana, deve ser traçado um programa experimental no qual a influência de alguns parâmetros como: relação a/c, tipo de pozolana e conteúdo, tipo de cimento e idade de cura devem ser considerados e investigados.

3.2.2.1 Composição química

Segundo a ASTM C-618 (2012), para que um material seja considerado pozolana deve apresentar, no mínimo, 50% da somatória dos óxidos $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ e, no máximo, 5% de SO_3 e que o teor máximo de álcalis disponíveis em Na_2O deve ser de 1,5%. Para esse cálculo adota-se a equação 4, sugerida por Mehta e Monteiro (1994):

$$Alcalis\ equivalentes\ em\ Na_2O = Na_2O + 0{,}64K_2O \qquad \text{(Eq.4)}$$

A presença de determinados elementos químicos, tais como Na e K, em uma pozolana, pode ser indesejável, pois estes podem causar problemas decorrentes da reação álcali-agregado na matriz cimentícia, causando a desintegração da mesma.

A análise de espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que identifica os elementos químicos presentes em uma amostra e também permite uma análise quantitativa apresentando a proporção com a qual cada elemento se encontra presente. Uma fonte de raios-X é aplicada na superfície da amostra e, em seguida, pode-se efetuar a análise dos raios-X fluorescentes emitidos. O uso dessa técnica se faz necessário para conhecer a composição química de materiais que serão utilizados como adição mineral.

O teor de carbono deve ser igualmente controlado, pois o mesmo não participa das reações de hidratação; portanto, quanto maior for o teor de carbono, menor será a quantidade real de pozolana disponível para a reação (JOHN *et al.*, 2003). A perda ao fogo deve ser de, no máximo, 6% (ASTM C-618, 2012).

A verificação da perda ao fogo pode ser realizada por meio da termogravimetria (TG), que é uma análise na qual se registra a perda de massa da amostra submetida a diferentes temperaturas. O material é caracterizado por meio da curva termogravimétrica, que relaciona a temperatura com a perda de massa ao longo do tempo.

Outro método utilizado é aquele prescrito pela ABNT NBR 5743, que consiste na queima do material em uma mufla em uma temperatura de 950 °C $\pm$ 50 °C, durante o período de 15 min, para obter-se o valor da perda ao fogo (PF) por meio da Equação 5:

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} 100 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Onde:

m_{110} = massa da amostra seca em estufa a 110 °C $\pm$ 10 °C;

m_{950} = massa da amostra calcinada na mufla a 950 °C $\pm$ 50 °C.

Cordeiro (2006) fez uso das duas técnicas, a termogravimetria e a ABNT NBR 5743, para pesquisas com a cinza de bagaço de cana-de-açúcar e obteve boa correlação entre os resultados obtidos segundo os dois métodos.

3.2.2.2 Composição mineralógica

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para avaliação mineralógica de materiais, na determinação da estrutura cristalina. Além disso, permite a identificação química qualitativa e quantitativa das fases cristalinas encontradas no material.

Na avaliação de pozolanas, é importante conhecer sua composição mineralógica. A forma na qual se apresenta a sílica nas pozolanas é de extrema importância, pois a presença de fases amorfas (vítreas) está diretamente relacionada com a atividade pozolânica. Quanto maior a quantidade de sílica amorfa, mais reativo será o material (MARTIRENA *et al*., 1998; MALHOTRA e DAVE, 1999; SÁNCHEZ DE ROJA *et al.*, 1999; PAYÁ *et al.*, 2001).

As condições de queima de resíduos para a produção de cinzas reativas devem ser consideradas. Para o obtenção de sílica amorfa (SiO_2), com estrutura atômica desorganizada, de fácil moagem e altamente reativa, devem ser consideradas a temperatura de queima, o tempo de permanência no material na câmara de aquecimento e também o resfriamento desse material (CORDEIRO, 2006). O resfriamento rápido favorece a formação de um sólido não cristalino, já que o tempo é insuficiente para o processo de ordenação dos átomos (CALLISTER JR, 2002).

Um material cristalino é aquele cujos átomos estão situados em um arranjo, posicionados em um padrão tridimensional repetitivo, onde cada um dos átomos está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. Por outro lado, um material amorfo é aquele que não apresenta um arranjo atômico regular, possuindo estruturas atômicas (ou moleculares) relativamente complexas (CALLISTER JR, 2002).

As Figuras 5a e 5b apresentam esquemas das estruturas do dióxido de silício (SiO_2) nas formas cristalina e amorfa, respectivamente. Em ambas as estruturas, cada átomo de silício se liga a três de oxigênio; no entanto, a forma amorfa (b) é desordenada e irregular.

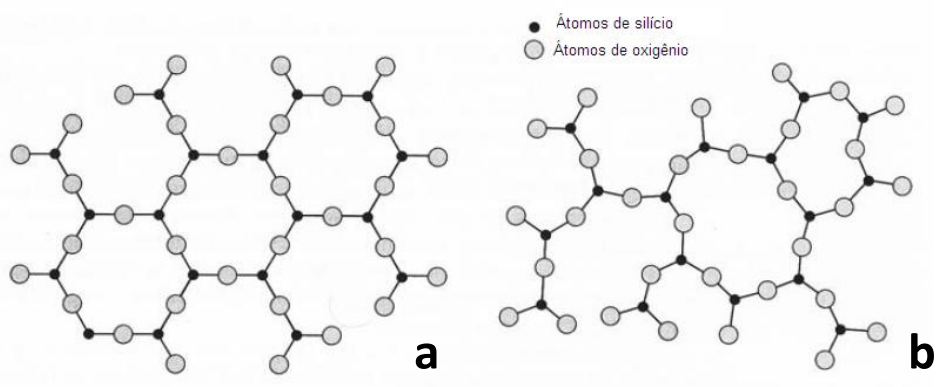


Figura 5 - Esquemas das estruturas (a) SiO_2 na forma cristalina e (b) SiO_2 amorfo (Fonte: CALLISTER JR, 2002).

A sílica cristalina se encontra em três diferentes formas na natureza: quartzo, tridimita e cristobalita. Dentre elas, o quartzo é a forma mais estável, o quartzo-α se transforma em quartzo-β a 573 °C. A cristobalita é uma forma estável a alta temperatura, desde 1470 °C até seu ponto de fusão (1713 °C), mas pode existir na forma metaestável acima de 200 °C a 275 °C. A tridimita na forma metaestável pode existir desde a temperatura ambiente até 117 °C (CORDEIRO, 2006, THE QUARTZ PAGE, 2012).

3.2.2.3 Finura do material

O efeito pozolânico de um material depende não apenas da reação pozolânica, como também do efeito físico ocasionado pelas pequenas partículas na mistura (ISAIA *et al.*, 2003).

Quanto maior for a superfície de contato da pozolana com o hidróxido de cálcio, maior será a taxa da reação pozolânica. A fragmentação das partículas de aditivos minerais é necessária para ativar suas reações químicas; as taxas de reação são proporcionais à superfície específica do material, que varia com o inverso do tamanho das partículas (CORDEIRO, 2006).

Cordeiro *et al*. (2008) trabalharam com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas diretamente da indústria de açúcar e etanol, tendo realizado diferentes tipos de moagem desse material. Verificaram que todas as amostras moídas que apresentaram D_{80} (tamanho de partícula abaixo do qual se situa 80% do material) abaixo de 60 µm e superfície específica acima de 30 m^2/kg poderiam ser utilizadas como pozolanas.

Para se obter os valores de superficie específica de cinzas de origem vegetal, cuja morfologia é mais complexa, faz-se necessário o uso de uma técnica mais sensível a variações de área devido à porosidade dos grãos - a tecnica de absorção de nitrogênio – B.E.T (*Brunauer-Emmett-Teller*) (JOHN *et al*., 2003).

A análise granulométrica das pozolanas pode ser realizada por meio de um analisador de tamanho de partículas a laser. A difração a laser baseia-se no princípio de que, quanto menor for o tamanho de partícula, maior será o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas (FRANÇA e COUTO, 2007). Portanto, essa técnica não mede partículas individualmente. São realizadas transformações matemáticas complexas e calcula-se uma estatística de distribuição de tamanho dessa população de partículas. Ao fazer referência ao tamanho de uma partícula, o termo diâmetro equivalente é utilizado, pois corresponde ao diâmetro da menor esfera que circunscreve a partícula. Esse diâmetro é calculado pela Lei de Stokes.

3.2.2.4 Avaliação de pozolanicidade por medida de condutividade elétrica

Avaliar pozolanas por meio de ensaio de condutividade elétrica é uma técnica que vêm sendo muito utilizada por pesquisadores, com a vantagem de se obterem resultados em um tempo menor, quando comparados com outros ensaios.

O desenvolvimento da reação de pozolana/hidróxido de cálcio forma produtos insolúveis; portanto a concentração de CH na solução diminui. O decréscimo de íons de Ca^{2+} devido ao aumento de fases de CSH diminui a condutividade elétrica, da qual a velocidade da mudança depende, se a reatividade da pozolana for alta ou baixa (VILLAR-COCIÑA, 2005).

Rassk and Bhaskar (1975) *apud* Villar-Cociña, (2005) foram os primeiros a desenvolver um método para avaliar a atividade pozolânica pelo método da condutividade elétrica. Com o método fez-se a medição da quantidade de sílica dissolvida numa solução na qual o material reativo foi disperso e calculou-se o índice de atividade pozolânica.

Luxán *et al*. (1989) trabalharam com um método simples e rápido para avaliar de forma indireta a atividade pozolânica das pozolanas naturais, provenientes da Espanha. O método é baseado na medida da condutividade elétrica da suspensão hidróxido de cálcio/pozolana. Os autores estabeleceram um índice obtido pela variação entre a condutividade final e a inicial, para um período de tempo de apenas 120 s. Este tempo foi suficiente para obter a estabilização

da curva de condutividade versus tempo, para os diferentes materiais estudados. Esse método mostrou-se bastante eficaz na avaliação de pozolanas naturais; no entanto, não ofereceu bons resultados na avaliação da pozolanicidade de cinzas volantes (PAYÁ *et al.*, 2001).

Tashiro *et al.* (1994) propuseram um método rápido para avaliar a atividade pozolânica pela medida da resistência elétrica (necessita-se apenas de 72 h para a realização do teste), em pastas de pozolanas e hidróxido de cálcio.

McCarter e Tran (1996) trabalharam com a medição de condutividade elétrica em dois métodos: em uma solução saturada de CH/pozolana e em pasta de CH/ pozolana; as pozolanas avaliadas foram metacaulim e microssílica. Os autores identificaram quatro estágios nas curvas (Figura 6): a região I, referente às primeiras 4 h, quando a condutividade cai aproximadamente 10% do seu valor inicial, que pode ser decorrente de alguma atividade química nas partículas e também pode estar associada a um indicador de atividade pozolânica; quanto maior for a redução da condutividade, maior é a pozolanicidade do material; a região II, até aproximadamente as primeiras 14 h; nesse período, os valores de condutividade permaneceram relativamente constantes, mostrando uma redução na atividade química na pasta, e os autores classificaram esse período como sendo de indução (similar ao do cimento Portland). No período entre 14 e 22 h, denominado de região III, ocorreu uma perda significativa na condutividade da amostra e ocorreu um aumento na rigidez da pasta. A parte decrescente reflete a taxa da atividade química que ocorre na pasta. A região IV ocorre nos períodos superiores a 22 h, não ocorrendo mudanças de condutividade nesse período. Essa redução foi atribuída à diminuição da atividade química e, ao final desse período, o material estava sólido.

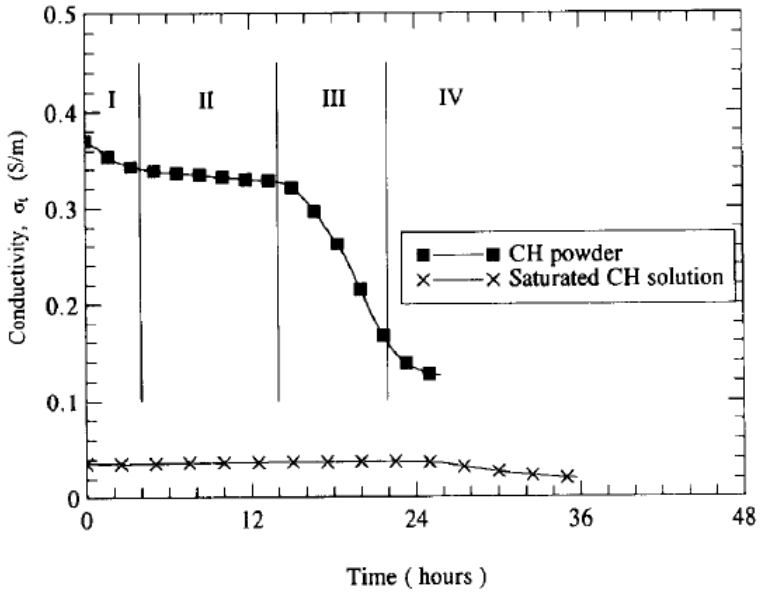


Figura 6 – Condutividade elétrica da solução saturada e da pasta de CH (Fonte: MCCARTER e TRAN, 1996).

Payá *et al*. (2001) propuseram um método rápido para avaliar o comportamento da cinza volante em uma solução de hidróxido de cálcio, baseado no método de Luxan *et al.* (1989), para diversos tempos de reação (100, 1000 e 10000 s). Os autores utilizaram uma solução insaturada de hidróxido de cálcio, em uma concentração de 800 mg de $Ca(OH)_2$/L de água deionizada e temperatura de 80 °C, para aumentar a taxa de dissolução do $Ca(OH)_2$. Ao colocar a cinza volante no sistema, realizaram medições em sistemas com temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C. Além disso, consideraram a condutividade das pozolanas dispersas em água, pois muitas partículas de sódio, potássio e cálcio podem ficar aderidas na superfície das partículas e esses sais solúveis podem influenciar nos valores de condutividade no sistema. Uma perda relativa de condutividade foi estabelecida, para a comparação dos dados, e a determinação desse parâmetro para intervalos de tempo de 100 s, 1000 s e 10000 s foi proposta para avaliar a atividade pozolânica dos materiais avaliados.

Salem (2002) trabalhou com medições de condutividade elétrica em dois diferentes grupos de pastas: com cimento Portland e com hidróxido de cálcio. Os ensaios foram conduzidos em uma câmara termostática com 100% de umidade relativa e adotando-se duração de 24 h, para temperaturas de 25 °C e 45 °C. Nos ensaios conduzidos com cimento, o autor destacou a presença de dois picos nas curvas de condutividade elétrica *versus* tempo. O primeiro pico,

que ocorre entre os 30 a 60 min iniciais, é atribuído à hidrólise inicial dos componentes do cimento, resultando nos íons Ca^{2+}, OH^-, SO_4^{2-} e álcalis; a presença desses íons provoca o aumento da condutividade inicial. Depois disso, a interação entre esses íons no sistema, conduz à formação dos hidratos do cimento e esses produtos de hidratação formam uma fina camada isolante em torno dos grãos hidratados de cimento. Essa camada consiste de íons de cálcio adsorvidos e que acarreta um decréscimo da quantidade e da mobilidade dos íons e, consequentemente, os valores de condutividade diminuem após esse primeiro pico. Esse pico aparece no tempo de hidratação correspondente ao período de dormência. O segundo pico é deslocado para um menor tempo de cura, com o aumento do teor de sílica ativa (SA) nas pastas de cimento com SA.

Villar-Cociña *et al.* (2003) realizaram experimentos com medição da condutividade elétrica da mistura saturada de CH-pozolana e medições das pozolanas em água, para avaliar a contribuição da condutividade dos íons Na^+, K^+, Mg^{2+}, dentre outros. Os autores propuseram um modelo matemático cinético-difusivo que permite descrever a cinética de reação das pozolanas avaliadas e calcularam os coeficientes cinéticos (coeficiente de difusão e a constante da taxa de reação) Esse método avalia os aspectos qualitativo e o quantitativo da reação pozolânica, pois é obtido um índice de atividade pozolânica para os materiais avaliados.

Tashima *et al.* (2008) avaliaram a atividade pozolânica por meio do monitoramento da condutividade elétrica e do pH de suspensões cal/pozolana, nas temperaturas de ensaio de 40 °C, 50 °C e 60 °C, durante 7 dias. Os autores também trabalharam com a representação dos dados em perda de condutividade (%). Com este método foi possível verificar a redução nos valores de condutividade elétrica e do pH ao longo do tempo, dependendo da reatividade da pozolana utilizada.

3.2.3 Estudo de hidratação em pastas

Existem vários métodos para medir o grau de hidratação dos cimentos Portland, entretanto, para determinar o grau de hidratação em matrizes cimentícias com pozolanas se torna muito mais complexo, pois o progresso da reação entre a pozolana e o cimento depende de vários fatores e se mostra altamente relacionado com as propriedades da mesma, com o tempo de hidratação e com a temperatura de cura (FRÍAS e SANCHEZ ROJAS, 2005).

Pesquisadores realizaram diversas análises em pastas visando monitorar o comportamento das pozolanas junto ao cimento e junto à cal, em diferentes idades de cura (UBBRIACO, 1996; MARTIRENA *et al.*, 1998; MOROPOULOU e AGGELAKOPOULOU, 2004; CORDEIRO, 2006; SORIANO, 2007). Algumas delas estão discutidas nos itens subsequentes.

Sata *et al*. (2012) trabalharam com cinzas de combustível de óleo de palma e com cinzas de cascas de arroz e de eucalipto, em pastas com diferentes relações de a/c: 0,50; 0,575 e 0,65. Os autores observaram que nas pastas com o mesmo teor de substituição do cimento Portland pela cinza houve um aumento no grau de reação pozolânica com o aumento da relação a/c.

3.2.3.1 Calorimetria

O método de calorimetria pode fornecer medidas contínuas e se mostra um bom método para estudar a fase inicial da hidratação onde a taxa de calor é relativamente elevada. Essa técnica é muito utilizada por pesquisadores para detectar a reatividade em diferentes pozolanas, (SÁNCHEZ DE ROJAS *et al.*, 1993; SÁNCHEZ DE ROJAS e FRÍAS, 1996; ZHANG *et al.*, 2002), embora seja difícil acompanhar a reação pozolânica por meio dessa técnica, visto que a reação pozolânica pode se desenvolver em idades mais avançadas, além disso, apresentando baixa taxa de calor.

Em estudos de calorimetria com pastas de cimento/pozolanas na razão 60:40, observou-se que o segundo pico que aparece na curva de calorimetria (fluxo de calor *versus* tempo) representa a hidratação do C_3S e o terceiro pico está relacionado à transformação da etringita em AFm; o aparecimento desses picos ocorre em períodos anteriores quando comparados ao controle. Entretanto, quando a adição de pozolana varia de 0 a 90%, os autores notaram o seguinte efeito: para baixas porcentagens de pozolana houve uma aceleração nas reações de hidratação, enquanto que nas pastas com alto teor de pozolanas, ocorreu a dissipação de calor (RAHHAL e BATIC, 1994 *apud* RAHHAL e TALERO, 2010).

Segundo Frías *et al.* (2000), devido à alta atividade pozolânica de materiais como o Metacaulim (MK), a temperatura de pastas com esse material aumenta e pode ser mais elevada quando comparada à pasta do cimento Portland comum, para idades iniciais, devido ao duplo efeito exotérmico das reações de hidratação e pozolânica.

Pane e Hansen (2005) realizaram estudos de hidratação em pastas cimentícias com cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa, adotando duas técnicas experimentais: a

calorimetria isotérmica e a análise térmica, com objetivo de determinar o grau de hidratação de pastas com pozolanas e o grau de reação das mesmas. Observaram que para pastas produzidas com relação a/c de 0,35, naquelas com cimento e cinza volante, o calor foi mais elevado quando comparado às pastas controle (apenas cimento). Porém, ao analisar as pastas com sílica ativa, uma pozolana com alta reatividade, os autores verificaram que essa pasta apresentou comportamento similar à pasta controle.

Rahhal e Talero (2010) avaliaram o efeito da inclusão de três diferentes pozolanas naturais em dois tipos de cimento Portland com composições químicas diferentes (um deles com alto teor e outro com baixo teor de C_3A). Os autores observaram que o aparecimento dos picos significativos nas curvas de calorimetria depende mais do tipo de cimento que foi utilizado (por sua composição química), do que das pozolanas. Tais picos apareceram antecipados ou retardados de acordo com o teor de C_3A.

Em grande parte dos trabalhos com uso de calorimetria foram estudadas pastas de cimento com pozolanas naturais ou pozolanas artificiais já conhecidas comercialmente, tais como MK, sílica ativa e cinza volante.

3.2.3.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica onde se registra continuamente a variação de massa de uma amostra que é colocada em uma atmosfera controlada, em função da temperatura, ou do tempo, ao aumentar a temperatura da amostra. A representação da massa em função do tempo se denomina termograma ou curva de decomposição térmica (DTG). A curva DTG é a representação gráfica da derivada da curva TG e proporciona informação sobre a velocidade da perda de massa com a temperatura ou com o tempo.

A análise termogravimétrica com a análise térmica diferencial (DTA) são técnicas adequadas para o estudo de hidratação em pastas para idades avançadas, segundo Pane e Hansen (2005).

Esses autores realizaram um estudo com foco em análises quantitativas na hidratação de misturas cimento/pozolanas, com uso de duas técnicas: calorimetria isotérmica e a TG. As medidas foram realizadas em pastas de cimento curadas em três condições isotérmicas: 9 °C, 23 °C e a 32 °C; os testes foram realizadas nas idades de 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 7, 14, 28, 180 e 210 dias. A partir da análise DTA/TG duas importantes informações foram obtidas: a água quimicamente ligada, definida como a perda de massa devido à decomposição, correspondeu

ao intervalo de temperatura de 140 °C a 1100 °C, e pode ser considerada como a água necessária para o cimento reagir; e a segunda, é correspondente à decomposição do $Ca(OH)_2$, que ocorre entre 440 °C e 520 °C. Os resultados indicaram que a hidratação é retardada pelas pozolanas e que os dados das medições da decomposição do $Ca(OH)_2$ podem ser utilizados para quantificar as reações pozolânicas.

Payá *et al*. (2002) utilizaram a técnica de termogravimetria para monitorar pastas de cal e pastas de cimento com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, na idade de cura de 56 dias. Os autores ilustram no trabalho uma curva TG e sua derivada para as pastas de cimento e apontaram três zonas que podem ser identificadas nessas curvas: um pico referente à perda de massa entre 100 °C e 180 °C, que foi atribuída à desidratação do CSH e da etringita, outro pico localizado entre 180 °C e 250 °C, referente à decomposição do silicato aluminato de cálcio hidratado (CASH) e aluminato de cálcio hidratado (CAH) e o pico entre 520 °C a 580 °C, referente à desidroxilação do hidróxido de cálcio. Essa perda no último pico corresponde à decomposição, de acordo com o processo apresentado na Equação 6.

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \uparrow \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Os autores calcularam o consumo de hidróxido de cálcio com base nos valores da perda de água referente a esse pico da decomposição do CH. A porcentagem de perda de massa total (obtida entre 35 °C e 600 °C), subtraída da porcentagem da perda de massa referente ao pico entre 520 °C a 580 °C; forneceu a porcentagem de água associada aos hidratos, que os autores denominaram de água combinada, que também é um importante parâmetro a ser considerado. Para as pastas com cal, o cálculo de cal consumida foi feita com base na quantidade inicial e final de CH.

Frías e Cabrera (2001) estudaram, por meio de análises de TG/DTA e DRX, pastas de cal/metacaulim (MK) e cimento/MK curadas a 20 °C. As idades de ensaio foram de 1, 2, 3, 5, 9, 23, 56, 90, 180 e 360 dias. As porcentagens de substituição do cimento por MK foram de 10%, 15%, 20% e 25%, tendo sido preparada também a pasta controle (sem substituição). Nas pastas com cal o pico referente à formação do CSH apareceu aos 2 dias de idade de cura, e aos 9 dias apareceram o CASH e o CAH; aos 90 dias observou-se que todo o CH foi consumido. As pastas com cimento apresentaram um comportamento distinto das pastas com cal - o

CASH foi formado entre 3 a 7 dias (variou de acordo com a substituição de cimento por MK), a formação do CAH ocorreu entre 180 a 360 dias e apareceu apenas nas pastas com teores acima de 20% de MK. Os autores relataram que esse comportamento ocorreu devido a maior complexidade do sistema cimento/pozolana em relação ao sistema cal/pozolana, devido a grande presença de íons, que podem alterar a cinética e o desenvolvimento das fases hidratadas.

Moropoulou e Aggelakopoulou (2004) estudaram a atividade pozolânica de pastas com cal e pozolana, por meio da técnica DTA/TG. Para essa análise foram preparados corpos de prova cúbicos de 2 cm de aresta, curados em ambiente com temperatura de 25 °C e umidade relativa de 98%. Os testes foram realizados para as idades de cura de 0, 3, 7, 14 e 28 dias. Nas pastas produzidas com MK, aos 3 dias de idade, um pico apareceu em 120 °C, sendo atribuído à presença de CSH; nas idades posteriores o pico dessa fase aumentou, enquanto que a quantidade de portlandita diminuiu. Os autores concluíram que a cal consumida, determinada por essa técnica em pastas cal/pozolana, pode ser um fator indicativo de avaliação da reatividade de pozolanas e que idades posteriores, como 90 e 180 dias, devem ser investigadas.

3.2.3.3 Difração de raios X (DRX) em pastas

A técnica de difração de raios X é bastante utilizada nos estudos de pastas com cal, pastas com cimento Portland ou com C_3S. Quando uma adição mineral é colocada nesse sistema o grau de complexidade se intensifica e dificulta a identificação das fases hidratadas formadas.

Um dos estudos de pasta e pozolana com o uso de DRX foi conduzido por Ubbriaco (1996). As pastas estudadas eram de CH/cinza volante e as idades de cura foram de 1, 3, 7, 28 e 90 dias. A fase principal identificada pelo autor nas pastas foi a etringita.

Martirena *et al*. (2001) utilizaram a técnica de difração de raios X para estudar a cinética de reação de hidratação em pastas de CH. A estrutura do CH é cristalina e no difratograma é identificada como portlandita; os autores associaram a intensidade do pico no difratograma com a maior ou menor presença desse mineral nas amostras que foram avaliadas. Os difratogramas das pastas de CH/cinzas de palha de cana e CH/cinzas de bagaço de cana confirmaram o aparecimento de um pico que corresponde ao CSH aos 7 dias de idade de cura. Para confirmar o aparecimento dessa fase, os autores realizaram MEV nas pastas e observaram

a presença de CSH na forma de agulhas fibrosas tronco-cônicas, que irradiam dos grãos da pozolana.

Frías e Sánchez de Rojas (2003) utilizaram DRX para estudar pastas cal/MK e cimento/MK curadas a 60 °C. As pastas com cal foram avaliadas com 21 h, 30 h e 2, 3, 5, 9, 34, 62 e 123 dias de cura, e as pastas com cimento com 30 h, 3, 9, 34 e 123 dias. Nos difratogramas com cal foram identificadas as fases C_2ASH_8 e C_3ASH_6, mas não foi encontrada a fase C_4ASH_{13}. Nos DRX das pastas com cimento observou-se uma diferença ao identificar as fases hidratadas cristalinas. A fase C_2ASH_8 não apareceu como fase cristalina, segundo os autores, e esse fato pode ser um indicativo de baixa cristalinidade desse componente em pastas cimentícias. A fase C_3ASH_6 foi observada para pastas com 20% e 25% de MK.

Cassagnabère *et al.* (2008) realizaram estudos em pastas de cimento e MK, em pó, por meio de DRX. Ao acompanhar a evolução do consumo de portlandita nas pastas, identificaram seus dois picos principais: 39,7° 2θ e 20,9° 2θ. Foram identificados também os picos 12,1° 2θ, correspondente à fase C_4AH_{13} hidratada, o pico 23,9° 2θ que é correspondente a C_3ASH_6, a etringita no pico 20,6 ° 2θ e os picos de quartzo referentes às impurezas presentes no MK. Para a obtenção de uma informação completa com a técnica de DRX para as pastas, os autores sugeriram que deve ser realizada uma análise quantitativa nas fases amorfas hidratadas, tais como o CSH.

Scrivener *et al.* (2004) quantificaram as fases de hidratação, pelo método de Rietveld, em pastas com cimento, sem adição mineral, e compararam os resultados com aqueles obtidos por meio de outras técnicas. Os autores quantificaram as fases: alita, belita, aluminato, ferrita, hidróxido de cálcio, anidrita, calcita, periclásio, gipsita, etringita, monossulfoaluminato de cálcio, monocarboaluminato de cálcio e a fase amorfa. Os autores concluíram que quando a quantidade de material amorfo é baixa o erro na análise se torna mais elevado. Entretanto, o consumo de alita correspondeu à formação do material amorfo (CSH) e o consumo de aluminato à formação de etringita. As quantificações das fases medidas após 24 h corroboraram com aquelas medidas por meio de outras técnicas.

3.2.3.4 Avaliação mecânica

O CH, produzido na hidratação do cimento, contribui muito pouco para a resistência da pasta de cimento e dentre os produtos de hidratação é o primeiro a ser lixiviado pela água

(NEVILLE, 1982). Desse modo, o uso de pozolanas junto ao cimento Portland pode aumentar a resistência mecânica e a durabilidade de concretos e materiais à base de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 1994; ISAIA *et al.*, 2003). Essa melhora na matriz é decorrente da mudança da microestrutura do material, com a diminuição da sua porosidade. O CH, ao ser consumido pelas pozolanas, origina novos produtos hidratados. A formação desses novos produtos deixa a estrutura do material mais densa e menos susceptível à fratura e a resistência à compressão simples é um indicador confiável para avaliar o comportamento da pasta (MARTIRENA *et al.*, 1998).

As pozolanas apresentam um efeito químico e também um efeito físico ("efeito *filler*"), de preenchimento de vazios, que confere maior compacidade à mistura e contribui para o aumento da resistência mecânica (JOHN *et al*., 2003; CORDEIRO, 2006).

A ação física de uma pozolana torna uma pasta mais densa, homogênea e uniforme (ISAIA *et al*. 2003), mas esse efeito está relacionado à morfologia das partículas, à distribuição granulométrica e à superfície específica (OLIVEIRA *et al*., 2000). Uma forma de medir indiretamente a atividade pozolânica de uma mistura da pozolana com a cal hidratada ou o cimento Portland é por meio da avaliação da resistência mecânica de corpos de prova submetidos à cura úmida (JOHN *et al*., 2003)

Mehta (1981) estudou pastas de cimento Portland com pozolanas naturais e notou que, com 20% e 30% de pozolana, não foram observados poros maiores que 0,1µm nas pastas curadas durante 1 ano, e que se mostraram mais resistentes e impermeáveis do que a pasta de cimento referência.

Goldman e Bentur (1993) estudaram a aplicação de sílica ativa (SA) em pastas e concretos. Concluíram que o efeito de *microfiller* é tão importante e talvez até mais significativo que o próprio efeito pozolânico na resistência mecânica.

Segundo Mehta e Aïtcin (1990), as partículas de pozolanas quando são dispersas em uma pasta, geram um grande número de pontos de nucleação favorecendo a precipitação de produtos de hidratação. Esse mecanismo torna a pasta mais homogênea e densa com respeito à distribuição dos poros mais finos, em consequência das reações pozolânicas entre a sílica da adição mineral e o hidróxido de cálcio produzido pela hidratação do cimento. Além disso, o efeito físico dos grãos mais finos permite um empacotamento mais denso com o cimento e

reduz o efeito de parede na zona de transição entre a pasta e os agregados, fazendo com que sejam melhoradas as propriedades e a microestrutura do concreto.

Cordeiro *et al*. (2008) investigaram o efeito pozolânico e físico de uma cinza de bagaço de cana residual em argamassas. Com base no resultado de resistência à compressão das argamassas, entre outras técnicas utilizadas, os autores concluíram que a cinza apresenta propriedades físico-químicas apropriadas para utilização como adição mineral e que sua reatividade depende principalmente da forma e da finura das partículas.

3.3 A cana-de-açúcar

A produção de cana-de-açúcar no Brasil em 2011 foi da ordem de 623,9 milhões de toneladas, cultivada em uma área estimada em 8440 mil ha. Dentre os estados produtores, São Paulo é responsável por 58% da produção total do país. A produção total de açúcar foi da ordem de 40,9 milhões de toneladas, com um acréscimo de 7,3% em relação à safra passada. A produção do álcool representou em volume 27,1 bilhões de litros, também com um aumento em relação à safra de 2010 de 1,83% (CONAB, 2012).

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, de açúcar e de álcool etílico (FAPESP, 2007). Consequentemente, a indústria sucroalcooleira brasileira gera uma grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos.

A cana-de-açúcar é uma planta originária da Ásia, do gênero *Saccharum* e se desenvolve em climas tropicais e subtropicais. No Brasil, a sua cultura teve origem com o início da colonização portuguesa, e sua possível procedência é o sudeste da Oceania (CASTRO *et al.*, 2009).

A planta é dividida em colmos, onde está concentrada a sacarose, pontas e folhas. As partes constituintes da cana estão apresentadas na Figura 7.

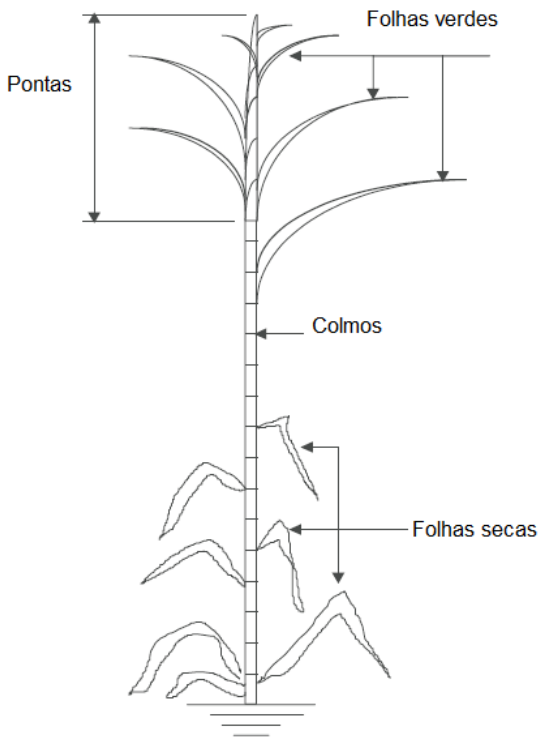


Figura 7 – Partes constituintes da cana de açúcar (HASSUANI, 2005)

Os principais subprodutos dessa indústria são: folhas e pontas, água de lavagem, bagaço, torta de filtro, leveduras e vinhaça. O bagaço de cana-de-açúcar é o principal resíduo agroindustrial gerado no Brasil. Cada tonelada de cana-de-açúcar rende cerca de 250 kg de bagaço úmido, com 50% de umidade, 48% de fibras, 2% de sólidos solúveis (CORTEZ *et al.*, 1992).

O bagaço pode ser reaproveitado de diversas formas, mas seu principal uso é na produção de energia, para atender às necessidades energéticas da indústria.

Algumas centrais termelétricas existentes em indústrias de cana, já operam com uso do bagaço. Acredita-se que a valorização do bagaço possa torná-lo uma fonte de renda tão importante quanto o açúcar e o álcool. Um exemplo de central termelétrica em usinas é a da Usina Baldin, localizada na cidade de Pirassununga - SP, que teve capacidade de geração de 32 MWh de energia, no ano de 2010. O consumo interno foi de 10 MWh e a usina exportou o excedente. Na própria usina foi colocada uma subestação da empresa de energia Elektro (Figura 8).

Figura 8. Central de energia da Usina Baldin, localizada em Pirassununga - SP.

Com a queima desse bagaço é gerado um outro subproduto, que é a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, utilizado muitas vezes como adubo nas lavouras de cana, apesar de ser um material com poucos nutrientes minerais e de difícil degradação (CORDEIRO, 2006). Na queima de uma tonelada do bagaço são gerados 25 kg de cinza residual, que pode encontrar aplicação na indústria da construção civil na forma de adição em matrizes cimentícias (CORDEIRO *et al*., 2009b; TEIXEIRA, 2010).

Foram realizados estudos sobre o comportamento térmico do bagaço (Sugita, 1994 *apud* CORDEIRO, 2006) e verificou-se que para a temperatura de 350 °C ocorre uma perda de massa igual a 70,28%, que é indicativa da eliminação total da água livre e de grande parte do carbono e materiais voláteis, como pode ser observado na curva termogravimétrica (Figura 9). O autor adotou esse tipo de queima, pois assim conseguiu grande economia de energia durante a calcinação do bagaço.

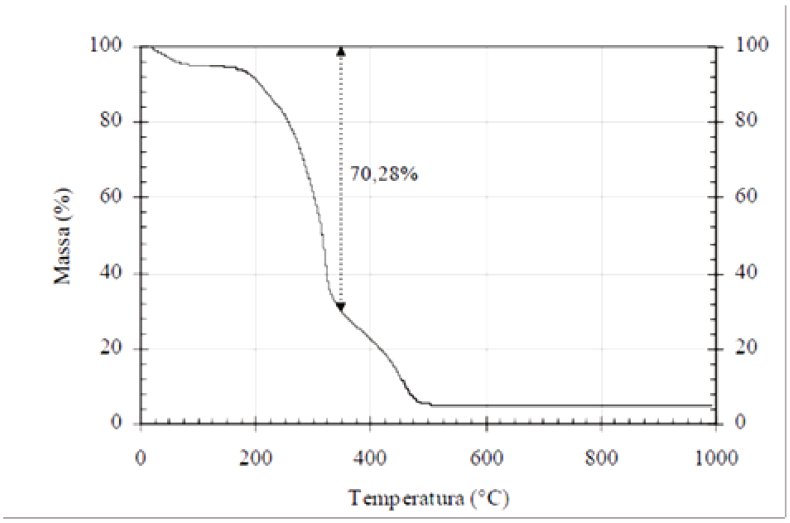


Figura 9 - Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar (Fonte: CORDEIRO, 2006).

3.3.1 A palha de cana-de-açúcar

No setor sucroalcooleiro denomina-se palha de cana de açúcar ao conjunto das folhas verdes e secas e dos ponteiros da cana. No entanto, alguns trabalhos na bibliografia diferem as folhas (secas e verdes) dos ponteiros. Ripoli e Ripoli (2008) *apud* Alves (2011) denominaram palha como sendo a folha seca, e palhada como sendo as folhas e os ponteiros. Neste trabalho, adotou-se o termo "palha de cana" no programa experimental para as folhas secas da cana, conforme foi definida por Azzini *et al.* (1996).

A ponteira da cana e a palha juntas correspondem a cerca de 35% a 40% da massa de cana verde (CORTEZ *et al.*, 1992).

No Brasil, a tradição do setor sucroalcooleiro é a de realizar a colheita da cana com a queimada no campo. Com essas queimadas, ocorre um aumento considerável dos níveis de poluição atmosférica (AZZINI *et al.*, 1996). No entanto, esse cenário tem mudado; o estado de São Paulo, que detém a maior produção de cana do país, aprovou recentemente uma Lei Estadual 11.241/02, regulamentada pelo decreto 47.700/03, que estabelece 20 anos de prazo para a eliminação desse tipo de colheita, ou seja, até 2021 a queima deverá ser reduzida em 100% da área cultivada. As áreas que não são mecanizáveis, com declividade superior a 12%, terão prazo mais longo, até o ano de 2031.

Dessa forma, com a colheita mecanizada da cana surge mais um subproduto com alto valor agregado, permitindo o aproveitamento total dos produtos oriundos da cultura de cana-de-

açúcar. A ponteira pode ser utilizada na produção de ração animal e as folhas podem ser utilizadas na produção de ração animal, papel e celulose, produtos químicos, ou também como combustíveis (CORTEZ *et al.*, 1992; SUPERBIA e DE PAULA, 2011).

Até o momento, não há muitos relatos sobre a operação de caldeiras que utilizam a palha da cana, embora diversos pesquisadores tenham estudado sistemas de cogeração em usinas, com o uso do bagaço e da palha da cana (LEME, 2005; ALVES, 2011).

No entanto, é valido ressaltar a importância da manutenção de parte da palha retirada da cana no solo, para conservação do solo e para controlar seus índices de umidade, redução da erosão, reciclagem de nutrientes e para o controle de ervas daninhas (BRAUNBECK e CORTEZ, 2002).

3.3.2 Estudos com cinzas de bagaço e palha de cana-de-açúcar

A maioria dos estudos relata o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar com grande potencial para ser utilizado como aditivo mineral. No entanto, não há muitos estudos com uso da cinza da palha da cana para essa finalidade (MARTIRENA *et al.*, 2006; GUZMAN *et al.*, 2011). Ou seja, não foram encontrados trabalhos científicos publicados sobre a utilização de cinzas de palha de cana-de-açúcar produzidas no Brasil como adição mineral em concretos e/ou compósitos cimentícios.

Cincotto e Kaupatez (1988) realizaram algumas análises com cinzas de bagaço de cana. Quando colocadas junto ao cimento Portland, em teores máximos de 30%, comportaram-se como material pozolânico, embora as cinzas tenham apresentado baixo consumo de cal, avaliado por meio do ensaio *Chapelle*.

Martirena *et al.* (1998) estudaram cinzas de bagaço e de palha de cana-de-açúcar em Cuba. As cinzas foram retiradas diretamente de usinas do setor sucroalcooleiro. As amostras foram retiradas cuidadosamente com o intuito de evitar as presenças de solo contaminante, de material não queimado e de outros materiais indesejáveis. Essas cinzas foram comparadas com uma amostra de cinza de casca de arroz reativa. Os autores concluíram que as cinzas de palha se mostraram altamente reativas, acreditando que sua queima deve ter ocorrido a baixas temperaturas, gerando, portanto, sílica amorfa. No entanto, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar tiveram sua reatividade comprometida, devido às presenças de sílica cristalina e de impurezas.

Singh *et al.* (2000) também utilizaram cinzas de bagaço de cana oriundas da indústria. Prepararam pastas com 10%, 20% e 30% de cinzas em substituição parcial ao cimento Portland. Os estudos indicaram que as cinzas poderiam ser utilizadas como pozolanas e que as pastas com 90% de cimento e 10% de cinza apresentaram resistência mecânica superior às pastas controle (100% de cimento), para as idades de cura estudadas de 1, 3, 7 e 28 dias.

Payá *et al.* (2002) utilizaram cinzas de bagaço de cana coletadas em usina na Colômbia e calcinaram também bagaço de cana em laboratório a 600 °C, durante 1 h, para que fosse utilizada como amostra referência. Após as análises de caracterização e avaliação da pozolanicidade das amostras concluíram que as cinzas das usinas apresentaram alto teor de carbono e que eram muito finas para serem utilizadas na produção de materiais cimentíceos, pois podiam afetar negativamente as propriedades da argamassa e do concreto no estado fresco. Entretanto, mesmo com alta cristalinidade e alto teor de carbono, verificaram que as cinzas apresentaram alta reatividade e poderiam aumentar a resistência mecânica quando utilizadas como aglomerante hidráulico.

Mesa Valenciano (2004) utilizou cinzas de bagaço de cana fornecidas por uma usina localizada no estado de São Paulo. Essas cinzas foram aplicadas em misturas solo-cimento e foram ensaiadas à compressão simples. A autora concluiu que, em misturas com incorporação de 3% de cimento, ou na sua substituição parcial por 20% das cinzas de bagaço, a mistura solo-cimento mostrou um aumento na resistência à compressão simples aos 60 dias de idade.

Freitas (2005) retirou amostras de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar de duas indústrias no estado do Rio de Janeiro e as submeteu a uma requeima em três diferentes temperaturas: 500 °C, 600 °C e 700 °C. A autora concluiu que uma das cinzas avaliadas, requeimada a 600 ºC, apresentou sílica na fase cristalina e baixa atividade pozolânica, enquanto que a outra cinza avaliada, após ser submetida à requeima também a 600 ºC em laboratório, não apresentou carbono residual e nem melhor desempenho como pozolana. De acordo com os resultados obtidos, a autora confirmou o potencial das cinzas para serem utilizadas em substituição parcial ao cimento Portland em argamassas.

Cordeiro (2006) apresentou um extenso trabalho com uso de cinzas de bagaço de cana, tendo produzido cinzas de bagaço de cana em escala laboratorial, com condições de queima controladas. As temperaturas adotadas foram de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, nos períodos de 3 h e 6 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento no

período aproximado de 8 h. Na produção dessas cinzas, o autor considerou adequada a metodologia de queima com dois patamares a 350 ºC e na temperatura final de queima, para a produção de cinzas com baixo teor de carbono. No entanto, o autor relatou um inconveniente ao produzirem-se as cinzas por queima controlada, que é a elevada perda ao fogo do bagaço, tornando difícil a obtenção de cinzas em grande quantidade. Portanto, não utilizou essas amostras nas pastas e concretos, em sua pesquisa. Desse modo, o autor trabalhou com cinzas provenientes de usina de cana-de-açúcar e realizou um estudo com diferentes tipos de moagens (com variação de tipos de moinho e de tempos de moagem) e produziu 56 amostras; aplicou 4 delas em pastas e concreto para avaliação da pozolanicidade das mesmas. Com relação aos resultados das cinzas ultrafinas do bagaço, o autor observou que até o teor avaliado de 20% de cinza, o aditivo promoveu benefícios reológicos ao concreto, pois reduziu a absorção capilar de água e a penetração iônica, melhorando a durabilidade. Atribuiu esse efeito promovido pela cinza à sua atividade pozolânica e ao refinamento da estrutura de poros do concreto.

Ganesan *et al.* (2007) trabalharam com a avaliação de cinza de bagaço de cana como adição mineral em matrizes cimentícias. As cinzas foram coletadas de uma usina de cana em Tamilnadum, na Índia e, posteriormente, as cinzas foram requeimadas em laboratório com temperatura controlada a 650 °C, durante 1 h, sendo que com essa queima foi possível diminuir o teor de carbono presente na amostra. Após esse tratamento o material foi caracterizado e utilizado na preparação de pastas com cimento Portland, nos teores de substituição de 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%, para avaliação de propriedades físicas e mecânicas. Os resultados obtidos mostraram que a utilização da cinza de bagaço como substituinte parcial do cimento Portland melhorou as propriedades mecânicas e a impermeabilidade das pastas. Até 20% de substituição do cimento pela cinza poderia ser utilizado no concreto sem efeitos adversos nas suas propriedades mecânicas.

Frías *et al*. (2011) trabalharam com três diferentes cinzas de bagaço de cana-de-açúcar: cinza obtida em laboratório, com queima controlada a 400 °C durante 20 min e, em seguida, a 800 °C por 60 min; cinza proveniente de usina de cana queimada à temperatura aproximada de 300 °C e cinza de usina queimada a, aproximadamente, 800 °C. A matéria prima (bagaço) e os resíduos (cinzas) foram obtidos no estado de São Paulo. A caracterização das cinzas mostrou que todas apresentaram os mesmos óxidos, mas em diferentes proporções, sendo que

a cinza de usina (300 °C) apresentou um elevado valor de perda ao fogo: 18%. O DRX mostrou que todas as cinzas apresentaram o quartzo como sendo a principal fase cristalina, mas a cinza de usina (800 °C) apresentou também a cristobalita. O ensaio químico mostrou que a cinza de 800 °C não apresentou propriedades pozolânicas; a cinza de 300 °C apresentou média reatividade, enquanto que a cinza produzida em laboratório mostrou excelentes propriedades. A análise quantitativa por meio do modelo cinético-difusivo mostrou que as cinzas da usina apresentaram baixa atividade pozolânica. Os autores sugeriram que para se pudessem utilizar as cinzas de bagaço oriundas diretamente da usina em matrizes cimentícias, seria preciso remover os materiais contaminantes do bagaço, antes de enviá-lo para a queima como combustível, e controlar a temperatura de queima para aproximadamente 800 °C.

Martirena *et al.* (2006) investigaram a queima de palha de cana-de-açúcar, em Cuba, em um forno rudimentar que foi projetado com o objetivo de obter cinzas mais reativas. Para efeito de comparação, utilizaram cinzas de palha de cana-de-açúcar que não tiveram queima controlada. Para a produção das cinzas, o forno foi projetado para que a temperatura de queima fosse inferior a 700 °C e o tempo de permanência do material no forno fosse de 2 h. Os resultados obtidos mostraram que não houve melhoria na reatividade da cinza de queima controlada, quando comparada à cinza da usina. Os autores atribuíram esse fato ao longo tempo de permanência do material no forno, tornando-o cristalino e também devido ao resfriamento lento que foi adotado.

Guzmán *et al.* (2011) estudaram o potencial pozolânico das cinzas da folha da cana-de-açúcar na Colômbia. Para produção de cinzas reativas, os autores trabalharam com três diferentes processos de queima: queima a 700 °C durante 2 h, a 590 °C por 2 h e uma pré-queima a 427 °C e depois queima a 700 °C por 2 h, sendo que nesse último processo foram obtidas cinzas com maior reatividade. Os autores concluíram que a cinza apresentou atividade pozolânica com porcentagens de adição inferiores a 40% em uma matriz, e que os valores mais elevados de resistência mecânica, devido ao efeito da atividade pozolânica, foram obtidos para as adições entre 10 % e 20% de cinzas.

3.4 Compósitos de fibrocimento

O compósito de fibrocimento é um material à base de cimento, com adições minerais, sem agregados e com incorporação de fibras de reforço distribuídas pela matriz (SAVASTANO JR e SANTOS, 2007).

Na preparação de compósitos à base de cimento Portland e fibras vegetais devem ser considerados dois fatores – o ataque alcalino às fibras e a incompatibilidade física e química entre a fibra e a matriz. A degradação de materiais cimentícios com fibras vegetais ocorre principalmente devido à elevada alcalinidade da água presente nos poros da matriz do cimento Portland (com pH superior a13). A interface, região da matriz em torno da fibra, tem alta porosidade e permite o acúmulo de água; com a presença de quantidades elevadas de $Ca(OH)_2$, propicia-se a formação de uma região com elevada alcalinidade (AGOPYAN e SAVASTANO JR, 2003).

Uma solução para minimizar esse ataque exercido pela matriz é a substituição parcial do cimento por pozolana, que pode ter sua alcalinidade reduzida em consequência do consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica e/ou pela menor quantidade de clínquer presente (NITA, 2006).

Em estudos desenvolvidos com uso de pozolana visando reduzir a alcalinidade da matriz, foram observadas grandes melhorias nas matrizes com a utilização de cimento com elevado teor de alumina e de pozolanas naturais; a substituição de 45% de cimento por sílica ativa (SA) manteve a tenacidade do compósito; no entanto, com a substituição parcial do cimento Portland por cinza volante ou escória, nenhuma melhora significativa foi obtida (TOLEDO FILHO *et al.*, 2003).

Lima e Toledo Filho (2008) estudaram matrizes cimentícias com 30% de MK, com o intuito de melhorar o desempenho de compósitos reforçados com fibras de sisal. Com base nos resultados, os autores observaram que com a utilização desse teor de MK tornou-se possível produzir uma matriz livre de CH e com maior resistência mecânica, menores absorção e índice de vazios, quando comparada à matriz controle. Nas matrizes livres de CH, os autores observaram que as fibras mantiveram o comprimento de arrancamento e não apresentaram alterações visíveis após o ensaio de envelhecimento acelerado.

Correia (2011) estudou compósitos com substituição parcial do cimento Portland por 25% de MK; esses compósitos foram submetidos ao ensaio de envelhecimento acelerado para a avaliação de sua durabilidade. Os autores observaram que o uso de MK como adição mineral

foi efetivo, pois houve redução de CH ao longo das idades de avaliação do material envelhecido, tendo sido tal fato comprovado por meio da técnica de DRX. Com o aumento dos ciclos de envelhecimento, houve queda na absorção de água e na porosidade dos compósitos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram produzidas cinzas de palha de cana-de-açúcar para utilizá-las como adições minerais em matrizes cimentícias. Para isso foram realizadas queimas a diferentes temperaturas (600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C) e, posteriormente, as cinzas foram avaliadas quanto à sua reatividade, por meio de caracterizações químicas, físicas e avaliação de sua pozolanicidade.

Para tanto, foram realizados estudos de hidratação em pastas com cimento Portland e com hidróxido de cálcio e cinzas, para diferentes idades de cura, adotando-se diferentes métodos de avaliação.

Após a avaliação das cinzas e das matrizes (pastas) com cinzas, as duas cinzas consideradas como sendo as mais reativas dentre elas foram utilizadas na produção de fibrocimento reforçado com fibras vegetais.

A durabilidade desses compósitos, após serem submetidos ao envelhecimento acelerado por imersão e secagem durante 100 ciclos, foi avaliada por meio da determinação de suas características físicas, mecânicas e microestruturais.

4.1 Materiais

Esta seção apresenta os materiais utilizados em todo o programa experimental e descreve de forma detalhada os métodos utilizados nas caracterizações e avaliações desses materiais.

4.1.1 Cimento Portland

Foi utilizado o cimento de alta resistência inicial (CPV-ARI), da marca Cauê, que está de acordo com a ABNT NBR 5733 (1991). A pureza e a granulometria desse cimento Portland comercial justificam o seu uso nesse trabalho, pois o mesmo não contém adições minerais, apresentando maiores quantidades de C_3S (silicato tricálcico-$3CaO.SiO_2$) e C_2S (silicato dicálcico-$2CaO.SiO_2$), o que faz com que seja aumentada a sua reatividade. Além disso, por se tratar de um material bastante fino, com D_{50} (50% do material se encontra abaixo desse tamanho) =12,09 μm, reage mais rápido do que os outros tipos de cimento Portland. A Figura 10 mostra a distribuição de tamanho das partículas desse cimento, determinada em um

equipamento Malvern Mastersizer 2000. A composição química do cimento utilizado neste trabalho (% em massa dos óxidos), determinada por espectrometria de fluorescência de raios X em um equipamento Axios Advanced, marca Panalytical, está listada na Tabela 2. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Tabela 2 - Composição química do cimento CPV-ARI 40

% em massa dos óxidos										
SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**SO_3**	**TiO_2**	**P_2O_5**	**PF***
18,05	4,23	2,68	61,50	2,19	0,98	0,34	6,03	0,28	0,15	2,89

* PF – perda ao fogo;

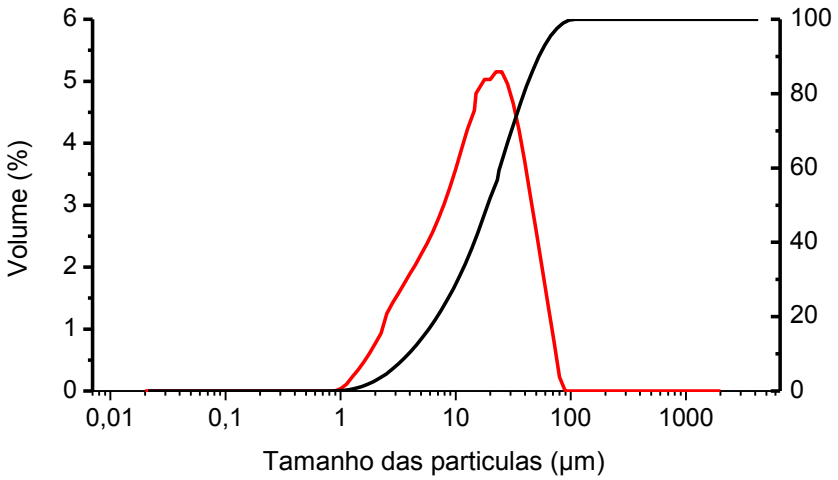


Figura 10 - Curvas com a distribuição granulométrica discreta e acumulada do cimento CPV-ARI 40.

4.1.2 Palha de cana-de-açúcar

Toda a palha de cana-de-açúcar utilizada no trabalho, para a produção de cinzas, foi coletada durante o período de colheita da cana, no Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), localizado na cidade de Piracicaba, no estado de São Paulo.

Após a colheita da cana, a palha fica depositada no solo, como está apresentada na Figura 11a. Portanto, o material utilizado para a queima nesse trabalho foi retirado diretamente do solo, e não passou por nenhum processo de limpeza.

O procedimento posterior à coleta foi o de colocar esse material em bandejas plásticas e deixá-lo exposto ao ambiente para que fosse realizada a secagem natural, durante 24 h. A Figura 11b apresenta a palha durante a secagem no Laboratório de Construções e Ambiência da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, situada em Pirassununga - SP.

Figura 11 – (a) Palha de cana-de-açúcar depositada no solo do Centro de Tecnologia Canavieira; (b) Secagem da palha no Laboratório de Construções e Ambiência da USP.

4.1.3 Hidróxido de cálcio

Para o ensaio de condutividade elétrica, descrito na seção 4.2.5, e na preparação de pastas avaliadas no ensaio de termogravimetria (seção 4.2.6.3), foi utilizado o hidróxido de cálcio (CH) da marca *Synth*, com teor mínimo de pureza de 95%. A grande vantagem de utilizar esse material na produção das pastas é que o teor de CH disponível é mais elevado quando comparado com pastas de cimento Portland, o que favorece a sua reação com a pozolana.

4.1.4 Fibras e partículas de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço utilizado para a produção dos compósitos foi coletado na empresa Abengoa Bioenergia, produtora de biocombustível, localizada na cidade de Pirassununga - SP, que o utiliza no processo de cogeração de energia tanto para consumo próprio como para venda de excedentes, caso houver.

Após a coleta, o material foi colocado em bandejas plásticas para secagem natural durante 24 h. Após a secagem, o material foi passado por peneiras e foi utilizado apenas o material passante na peneira de abertura de 2,38 mm (# *mesh* 8) e que ficou retido na peneira de abertura de 1,19 mm (# *mesh* 16); portanto, neste trabalho adotou-se a denominação de fibras e partículas de bagaço.

A distribuição de diâmetro e o comprimento de fibras e de partículas estão apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Essas medidas de diâmetro e comprimento foram obtidas em um microscópio óptico, marca Carl Zeiss, modelo Axio Image AZM AX10, com câmera de captura Carl Zeiss, modelo Axiocam MRC5 e software Axio Vision.

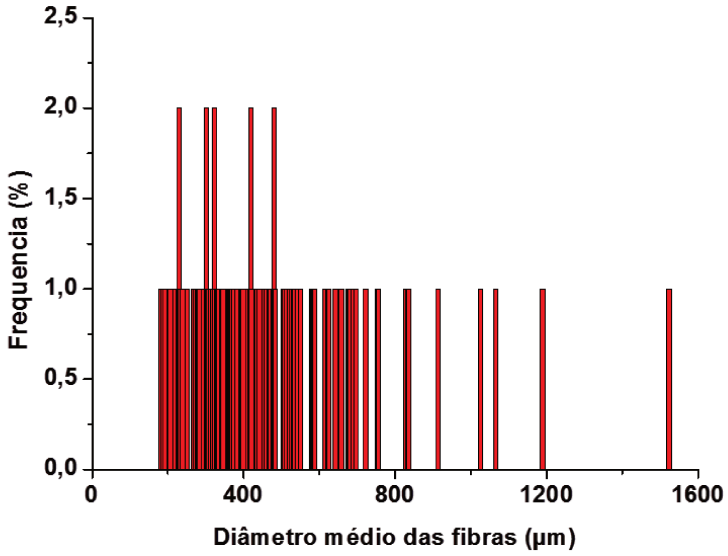


Figura 12 - Distribuição dos diâmetros médios das fibras e partículas utilizadas nos compósitos.

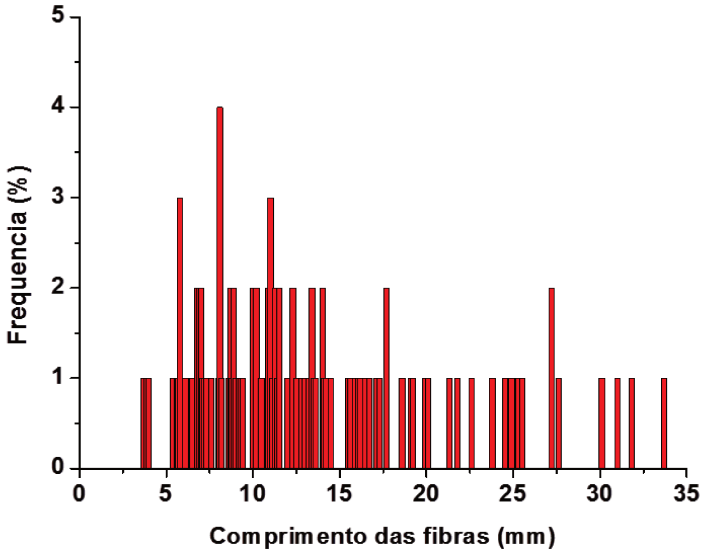


Figura 13 – Distribuição dos comprimentos das fibras e partículas utilizadas nos compósitos.

As fibras e partículas de bagaço podem ainda apresentar açúcar e impurezas que produzem um efeito inibidor à hidratação do cimento Portland. Com o objetivo de diminuir o teor de açúcar residual nas fibras foi adotado o procedimento de lavagem das fibras em água quente (SARMIENTO e FREIRE, 1997; TEIXEIRA, 2010).

O material foi lavado em água, em um condensador Soxleht, marca Nova Ética, durante 30 min a 100 °C, como está apresentado na Figura 14.

Foram utilizados 2000 g de água para 16,5 g de fibras e partículas de bagaço, ou seja, adotou-se a razão de 1 : 0,00825 (em massa). Foi utilizada essa relação de água/material seco, para garantir que todas as fibras e partículas ficassem imersas.

Figura 14 – Lavagem do bagaço de cana-de-açúcar

Após a lavagem, o material foi seco em estufa com circulação de ar, Marconi, modelo MA035, a 60 °C durante 24 h. Após a secagem, as fibras e partículas de bagaço foram utilizadas nos compósitos. A Figura 15 apresenta uma imagem do bagaço após o tratamento, realizado em um microscópio óptico, marca Carl Zeiss, modelo Axio Image AZM AX10.

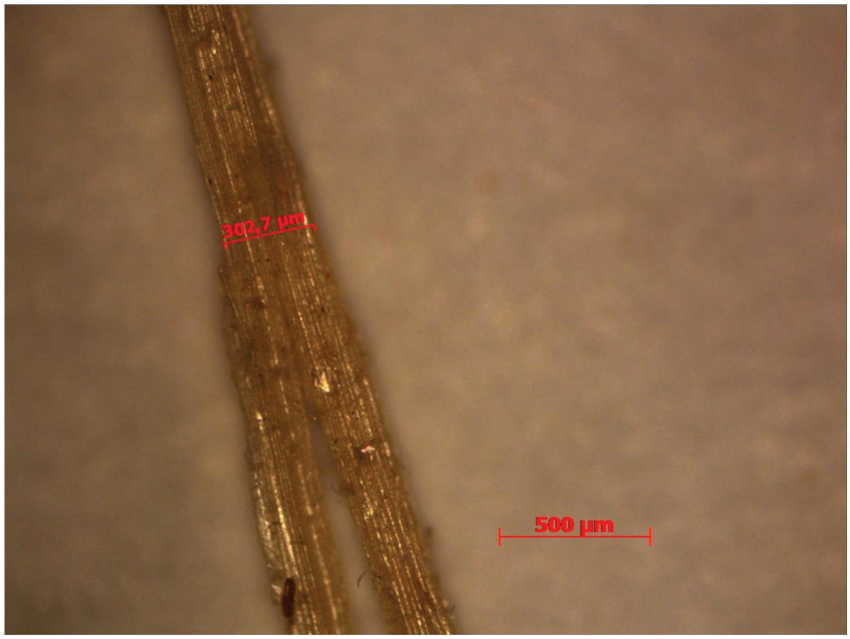


Figura 15 – Imagem de uma fibra do bagaço de cana-de-açúcar.

4.1.5 Polpa celulósica de eucalipto branqueada

A polpa celulósica branqueada de eucalipto (*Eucalyptus urograndis*), utilizada na produção dos compósitos, foi fornecida na forma de placas pela Fibria (Jacareí – SP).

Na preparação da polpa foram adotados os seguintes procedimentos: primeiramente foi picotado 300 g de papel retirado das placas e colocados em um agitador mecânico vertical TEDMIX com 15 L de água (concentração de 20 g/L de água), sob agitação, durante 60 min. Após a desagregação da polpa, a água excedente foi drenada em uma centrífuga, durante 10 min. A polpa foi então desagregada em pequenos flocos irregulares em um misturador planetário EMIC, modelo AG5, e mantida em um refrigerador com temperatura de 2,0 $\pm$ 2 °C, para evitar ataques por fungos, até a data de utilização na preparação dos compósitos.

Antes dessa preparação, o procedimento foi o de determinar o teor de umidade dessas polpas, para que fosse feita a correção de água utilizada na matriz e determinar a quantidade de massa seca na formulação do compósito. Para tanto, foram pesadas três amostras do material e levadas à estufa a 100 °C. Após 24 h, as amostras foram retiradas e pesadas novamente. O teor de umidade (em base seca) foi calculado com base na Equação 7:

$$h(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s}\right).100 \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Onde:

h (%) é o teor de umidade;

m_u é a massa úmida do material;

m_s é a massa seca do material.

4.2 Metodologia

4.2.1 Calcinação da palha de cana-de-açúcar

A queima da palha de cana-de-açúcar a diferentes temperaturas foi objeto de estudo desse trabalho, com o intuito de avaliar qual seria a melhor condição para obtenção de cinza reativa.

As temperaturas de queima estudadas foram de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C e o resfriamento da mufla foi natural. Esses parâmetros de queima foram adotados com base na

bibliografia estudada (CORDEIRO, 2009, TEIXEIRA, 2010, GUZMAN *et al*., 2011, FRIÁS *et al*., 2011) e em ensaios preliminares realizados com outros resíduos agroindustriais.

Para esse trabalho foi adotada a queima em dois patamares (CORDEIRO, 2006) com o objetivo de garantir-se uma queima homogênea (Figura 16a). No primeiro patamar, a água livre e uma parte do carbono são eliminados e todo o material permanece no mesmo estágio de queima. No segundo patamar, a queima é realizada na temperatura máxima desejada, considerando que todo material se encontra no mesmo estágio de queima, garantido pelo primeiro estágio.

O forno utilizado foi do tipo mufla com dimensões internas de 27 cm x 40 cm x 100 cm, da marca Jung, modelo 10013, com aquecimento até 1300 °C. O material seco (palha de cana-de-açúcar) foi colocado em bandejas cerâmicas e levado para a queima, como está apresentado na Figura 16b.

Figura 16 - (a) Curva da queima da palha; (b) Palha de cana-de-açúcar disposta em bandejas cerâmicas para a queima no interior da mufla.

A taxa de aquecimento adotada para a queima foi de 10 °C/min (TEIXEIRA, 2010, FRIÁS *et al*., 2011). A Figura 16a indica **t1** que é o tempo necessário para a mufla atingir a temperatura de 400 °C. Ao atingir essa temperatura o primeiro patamar tem duração de 20 min (**t2**), para todas as queimas. Ao calcinar o material a 400 °C, a matéria orgânica é eliminada, conseguindo-se melhor homogeneização da cinza na bandeja durante o período **t2** (Figura 16a). Inicia-se então a segunda parte da queima, quando a temperatura deve elevar-se de

400 °C até atingir o valor máximo estipulado de temperatura (**t3**). Ao atingir esse valor máximo, o tempo de permanência do material nessa temperatura (**t4**) é de 1 h. Ao término desse período, a mufla era desligada automaticamente e iniciava-se o processo natural de resfriamento. Na Tabela 3, apresenta-se a taxa de resfriamento estimada para cada patamar máximo de temperatura.

Tabela 3 - Taxa de resfriamento estimada para cada amostra de cinza

Amostra	**Taxa de resfriamento (°C/min)**
CPCA 600	1,10
CPCA700	1,00
CPCA 800	0,90
CPCA 900	0,80

As cinzas foram denominadas de cinza de palha de cana-de-açúcar, tendo sido adotadas as seguintes nomenclaturas: CPCA 600 (temperatura máxima de queima foi de 600 °C), CPCA 700 ($Temp_{max}$ de 700 °C), CPCA 800 ($Temp_{max}$ de 800 °C) e CPCA 900 ($Temp_{max}$ de 900 °C). Com o objetivo de acompanhar os fenômenos que ocorrem na queima da palha de cana-de-açúcar, também foram realizadas queimas a 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e a 500 °C na palha, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência na mufla de 20 min após atingir a temperatura de queima. Posteriormente, o material queimado foi levado para observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além disso, foi realizada uma TGA desse material no Laboratório de Caracterização de Resíduos, da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual de Campinas, em uma balança termogravimétrica da marca BP Engenharia, modelo RB300200, operando com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C, em uma atmosfera oxidante, com fluxo de ar de 20 mL/min.

4.2.2 Moagem das cinzas

A moagem das cinzas foi realizada em um moinho rotativo (de bolas) da marca Tecnal, (Figuras 17a e 17b). Foram utilizadas 69 bolas correspondentes a uma massa de 3000 g, como

está apresentada na Tabela 4. A velocidade de rotação foi de 200 RPM e o período de moagem foi de 120 min (CORDEIRO, 2006). Para a moagem foram utilizados 300 g de cada uma das amostras de cinza (CPCA 600, CPCA 700, CPCA 800 e CPCA 900).

Tabela 4 - Relação de bolas de alumina, com os diâmetros, massas e volumes, utilizadas na moagem das cinzas.

Número de bolas	Diâmetro das bolas (mm)	Massa (g)	Volume (mL)
3	20	74,41	100
53	25 a 30	1730,16	1000
14	35	940,21	800
1	50	271,85	100
	Total:	**3016,63**	**2000**

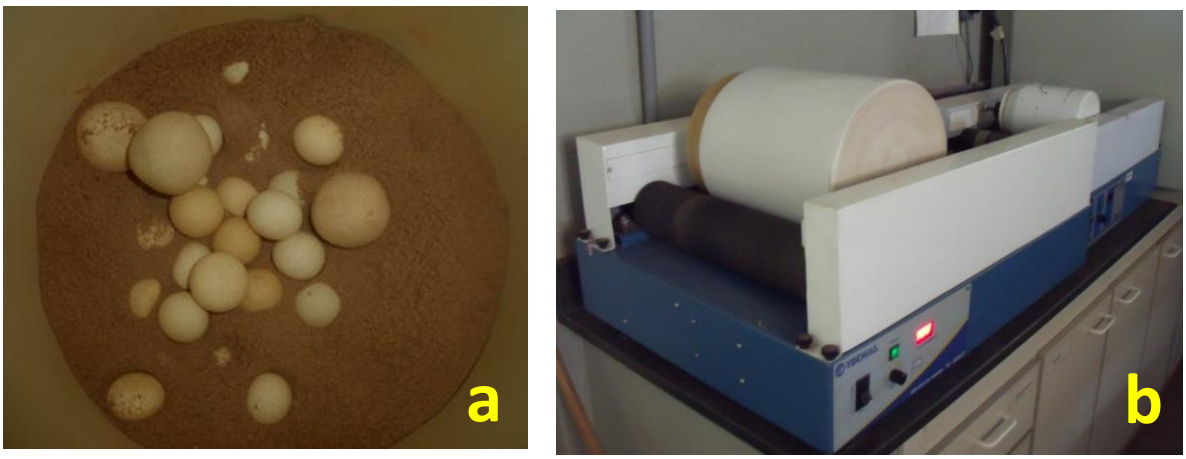


Figura 17 – (a) Cinzas no interior do jarro com bolas de alumina; (b) Moinho rotativo de bolas.

Após a moagem das amostras no moinho de bolas, as mesmas foram encaminhadas para os ensaios de caracterização e para a produção de pastas e de compósitos.

4.2.3 Caracterização química das cinzas

4.2.3.1 Fluorescência de raios X (FRX) e perda ao fogo (PF)

A composição química das amostras de CPCA foi obtida por meio de análise de fluorescência de raios X semiquantitativa, com elementos químicos de flúor a urânio, em um espectrômetro por fluorescência de raios X Axios, marca Pananalytical. A análise foi realizada no LCT, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A perda ao fogo foi efetuada a 1050 °C durante 1 h, de acordo com a norma ASTM C114 (2003).

4.2.3.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas na linha D10B-XPD (difração de raios X em policristais – Figuras 18a e 18b) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A linha de luz XPD é voltada para estudos de difração de raios X em policristais, com uso de radiação eletromagnética emitida pela porta B do dipolo D10 do LNLS. O principal elemento da linha é um difratômetro de 6 círculos Huber, de alta resolução.

Algumas das vantagens de se utilizar a radiação síncrotron do LNLS, para análise de difração de raios X, em relação às fontes convencionais de raios X são: *a alta resolução*, que minimiza a sobreposição de picos de Bragg vizinhos, diminuindo a perda de informação estrutural que ocorre em difração de pó devido à sobreposição; *a alta intensidade***,** com alto fluxo de fótons na linha XPD permitindo que se obtenham medidas de perfis de difração em intervalos de tempo menores do que aqueles obtidos em equipamentos que utilizam tubos de raios X; *a energia***,** pode-se escolher as energias apropriadas para evitar a emissão de fluorescência, que contribui com um *background* indesejado nos difratogramas (FERREIRA *et al.*, 2006).

As Figuras 18c e 18d mostram o difratômetro de 6 círculos Huber, com cristal analisador Ge(111) e detector linear Mythens a 9 keV (λ =1.3776). Os dados foram obtidos a temperatura ambiente, usando a geometria θ-2θ, com um suporte plano para a amostra, em um intervalo 2θ de 10°-70°, com um passo de 0,01° e tempo de 1 s. O software *MATCH* versão 1.1 foi utilizado para a identificação do quartzo nas cinzas.

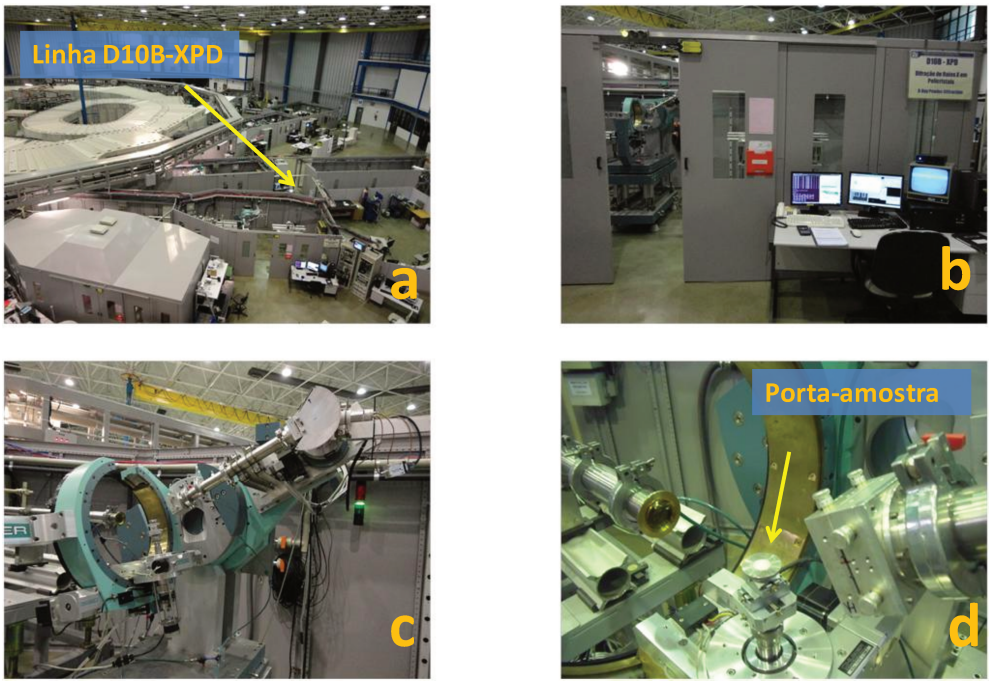


Figura 18 - (a) e (b) Linha D10B-XPD – difração de raios X em policristais, (c) Difratômetro de 6 círculos Huber, (d) Suporte plano para a amostra.

4.2.4 Caracterização física das cinzas

4.2.4.1 Distribuição granulométrica a laser

Para avaliar a distribuição dos tamanhos das partículas das cinzas, fez-se uso do analisador de tamanho de partículas a laser (Malvern Mastersizer 2000). O tamanho das partículas é relacionado com o diâmetro equivalente. O cálculo dos diâmetros equivalentes é feito com base na Lei de Stokes, que diz que a velocidade de queda de uma partícula esférica, de peso conhecido, em um meio líquido, rapidamente atinge um valor constante, e esse valor é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula.

As análises foram conduzidas com água deionizada como meio suspensor e ultrassom, durante 60 s, em todas as amostras de cinzas moídas e não moídas. A quantidade de material (cinza) em solução foi determinada de tal forma que a obscuração, medida pelo analisador, apresentasse valores entre 10% e 15%. A faixa de medição do tamanho das partículas foi de 0,02 a 2000 µm. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais *do Instituto de*

Ciencia y Tecnologia del Hormigón da Universidade Politécnica de Valência, na Espanha. O CPV-ARI 40 também foi analisado em um analisador de partículas Malvern Mastersizer 2000, porém o meio de dispersão utilizado foi o álcool isopropílico, sendo o ensaio conduzido no Laboratório de Caracterização Tecnológica, da EPUSP-USP.

4.2.4.2 Massa específica real

A massa específica real da cinza foi determinada por meio do multipicnômetro a gás hélio, Quantachrome Instruments, modelo 1000. O gás hélio é injetado no equipamento para que possa preencher todos os vazios que existem na amostra. O volume de uma massa conhecida da amostra foi então determinado por meio da variação de pressão do gás em um volume calibrado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Construções e Ambiência da FZEA-USP.

4.2.4.3 Superfície específica das cinzas

A determinação de área de superfície específica das cinzas foi realizada por meio da técnica BET (*Brunauer-Emmett-Teller*), obtida por absorção de nitrogênio. O equipamento utilizado para a preparação das amostras foi o VacPrep 061 e, para a análise, utilizou-se o Gemini III 2375. Os ensaios foram efetuados na temperatura de 77 K. As amostras foram tratadas a vácuo (100 μm de Hg) com tratamento térmico de 15 h (sem vácuo) e tratamento térmico a vácuo por 6 h, na temperatura de 110 °C. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A morfologia das cinzas foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Tabletop da Hitachi Oxford Instruments Analytical, modelo TM3000, do Laboratório de Tecnologia de Alimentos, na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, da Universidade de São Paulo. As amostras de cinzas foram analisadas antes e após passarem pelo processo de moagem. Além disso, foi realizada a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

nas cinzas, com uso do equipamento Swift ED 3000 e software versão 1.7. Essa técnica analítica foi utilizada para a análise química elementar de uma região da amostra.

A preparação das amostras para o MEV seguiu os procedimentos: a cinza foi dispersa em água deionizada e após a dispersão foi colocada sobre uma fita de carbono que estava fixada no porta-amostra. Esse porta-amostra permaneceu 24 h em estufa a 60 °C e, após esse período, o material foi levado para a análise no MEV.

4.2.5 Avaliação da pozolanicidade das cinzas

O ensaio de pozolanicidade consiste em determinar o índice de atividade pozolânica de uma adição mineral, por meio da medida da condutividade elétrica em uma solução de hidróxido de cálcio.

A medição da condutividade elétrica foi realizada para duas soluções: uma delas foi com a cinza e a água deionizada. Esse procedimento teve como objetivo avaliar a contribuição da condutividade total dos íons Na^+, K^+, Mg^{2+} e outros íons que porventura pudessem estar presentes na cinza, mesmo que ocorressem em baixa concentração. A segunda medição foi efetuada em uma solução com o hidróxido de cálcio, água deionizada e cinza.

As medições de condutividade elétrica de solução CH/adição mineral (PAYÁ et al., 2001), seguiram as seguintes etapas:

- Colocou-se 250 mL de água deionizada em um balão de fundo chato de três bocas paralelas (Figura 19);
- A temperatura da água foi elevada a 80 °C (agitador magnético com aquecimento, modelo RCT Basic, da Ika e com controlador digital de temperatura, modelo ETS-D5, Ika),
- Com a água a 80 °C colocou-se 200 mg de $Ca(OH)_2$ para se obter uma solução insaturada de CH;
- A solução ficou sob agitação durante 1 h para garantir que todo CH fosse dissolvido, visto que com o aumento de temperatura a velocidade de dissolução do CH aumenta;
- Após 1 h, efetuou-se a mudança da temperatura da solução para 60 °C, e essa temperatura foi adotada por ser similar à temperatura da reação exotérmica no cimento, durante as primeiras horas de hidratação;

- Quando a tempaeratura atingiu 60 °C inicou-se a coleta de valores de condutividade elétrica por meio de um condutivímetro elétrico, modelo DM-32, da Digimed, com um programa de coleta de dados, desenvolvido pela Digimed e a célula de condutividade de aço inox, modelo DMC-001 XTX, da Digmed, com leitura de 0,001 µS/cm a 20000 µS/cm;
- Foi imediatamente colocada 5,25 g de adição mineral na solução CH/água;
- As informações foram coletadas durante 24 h.

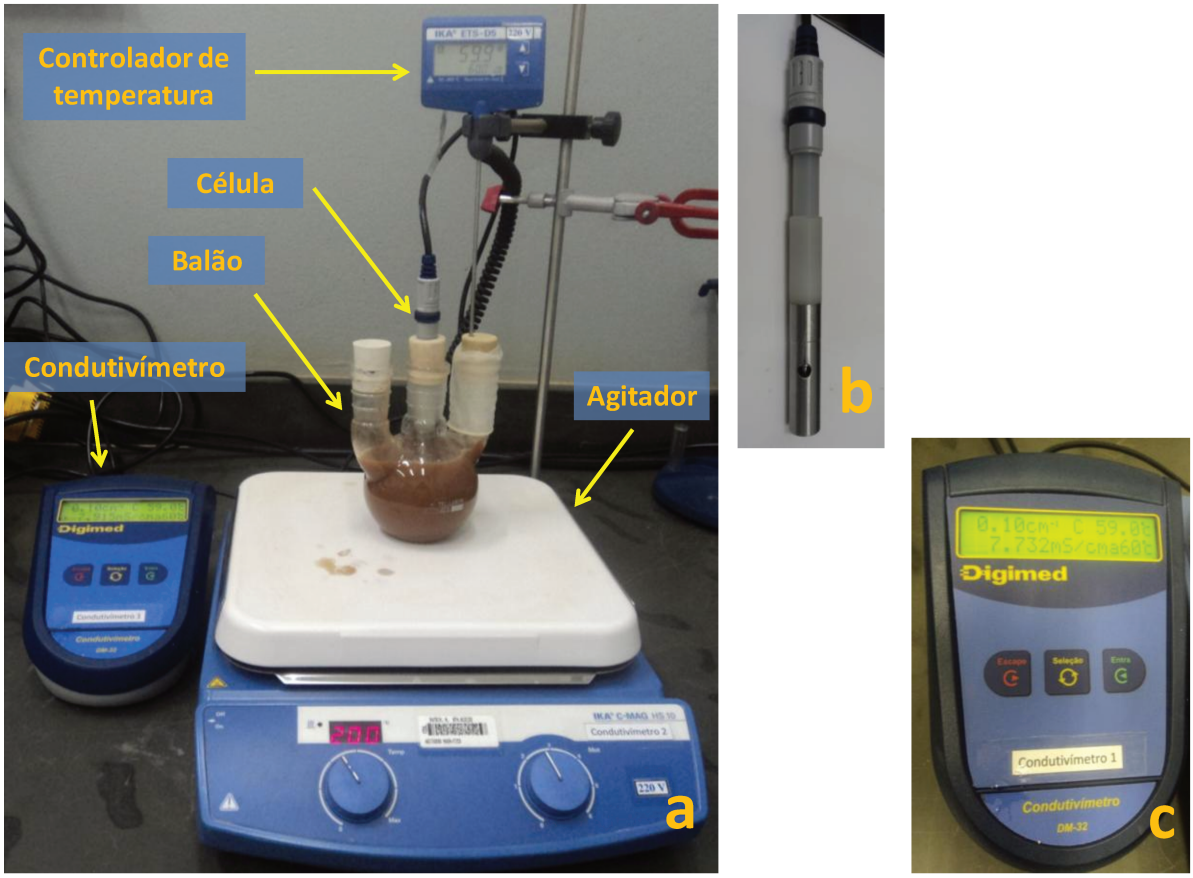


Figura 19 – (a) Equipamentos utilizados para medir a condutividade elétrica do sistema CH/cinza, (b) Célula de condutividade aço inox, (c) Condutivímetro Digimed.

Devido à contribuição dos sais em uma suspensão cinza volante/água foi proposta uma medição da variação em condutividade para o sistema solução CH/cinza volante com a subtração dos valores de condutividade da cinza volante, de acordo com a metodologia

desenvolvida por Payá *et al.*, (2001). Para o cálculo da perda em condutividade, foram adotados os seguintes procedimentos:

- primeiramente obteve-se a curva da condutividade da solução CH/cinza volante *versus* tempo (C_{pch});
- depois foi plotada a curva água/cinza volante (C_p);
- a perda absoluta em condutividade (C_{pa}) foi calculada a partir da subtração: $C_{pch} - C_p$**,** e tais valores representam a perda em condutividade devido o consumo de CH;
- Para comparação entre os dados, fez-se necessário o cálculo da perda relativa (PR) de condutividade, em porcentagem, a partir da Equação 8:

$$(\%PR)_t = \frac{C_o - (C_{pa})_t}{C_o}\ 100 \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Onde C_o é o valor de condutividade elétrica da solução insaturada de CH antes da adição da pozolana (a cinza volante) e C_{pa} é a perda absoluta em condutividade para um dado tempo t (em s). Após os cálculos foram traçadas curvas de perda relativa em condutividade elétrica (PR%) *versus* tempo e obtiveram-se os valores de PR para os períodos de 100 s $(\%PR)_{100}$, 1000 s $(\%PR)_{1000}$ e 10000 s $(\%PR)_{10000}$.

O mesmo procedimento e cálculos foram adotados para as cinzas estudadas nesse trabalho, porém, o período de medições foi de 24 h. Fez-se necessário adotar um período maior de avaliação para as CPCAs, visto que os valores de condutividade elétrica não se encontravam estabilizados após 10000 s.

4.2.6 Estudo das pastas

Para os estudos da hidratação das pastas com cimento Portland e cinzas foram preparados quatro formas diferentes de amostras: minicilindros, discos, no estado fresco e em pó. A Tabela 5 apresenta as caracterizações que foram realizadas para os diferentes tipos de abordagem.

Foram produzidas cinco misturas: controle (100% de cimento), cimento/CPCA 600, cimento/CPCA 700, cimento/CPCA 800 e cimento/CPCA 900. A relação água/cimento para todas as pastas foi de 0,5. (SATA *et al.*, 2012).

Em cada uma das misturas com cinza, foi adotada a mesma formulação de 80% de cimento Portland e 20% de cinzas, em massa. Esse teor de substituição de cimento Portland por cinzas foi único devido ao fato de que para a produção das cinzas em mufla foi necessário um longo período de queima, inviabilizando dessa forma, o estudo de pastas com outros teores. Além disso, esse teor foi adotado com base em trabalhos anteriores com cinzas agroindustriais e na bibliografia consultada (McCARTER e TRAN, 1996, SINGH *et al*., 2000, GANESAN *et al*., 2007, SATA *et al*., 2012)

Tabela 5 - Ensaios realizados nas pastas

Tipo de amostra	**Ensaios realizados**	**Idades de ensaio (dias)**
Minicilindros	Compressão Axial	7, 28, 91
	Ensaio Físico	7, 28, 91
	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	91
Discos	Compressão Diametral	28, 91
Estado fresco	Calorimetria	1
Amostras em pó (partículas < 45µm)	DRX	7, 28, 91
	Termogravimetria	3, 7, 28, 63, 91

4.2.6.1 Preparação das pastas para os ensaios físicos e mecânicos

Na preparação da pasta foram adotados os seguintes procedimentos:

- Em um almofariz de alumina, foram colocados o cimento Portland e a cinza e misturados até obter-se a completa homogeneização (Figura 20a);
- Os materiais secos foram levados a um misturador planetário e foi colocada a água deionizada. Iniciou-se a mistura dos materiais na velocidade baixa (140 $\pm$ 5 RPM) durante 2 min (de acordo com a ABNT NBR 7215, 1996), parando o misturador durante 30 s ;

- Misturou-se durante 2 min na velocidade alta (285 ± 10 RPM) e, a seguir, foi realizada a moldagem dos dois tipos de corpos de prova cilíndricos (Figura 20b e Figura 20c);
- Adensamento em mesa vibratória (frequência de 60 Hz) durante 1 min;
- Os corpos de prova foram mantidos em cura úmida, em ambiente com temperatura de 22 ± 2 °C, até as idades de ensaio (7, 28 e 91 dias).

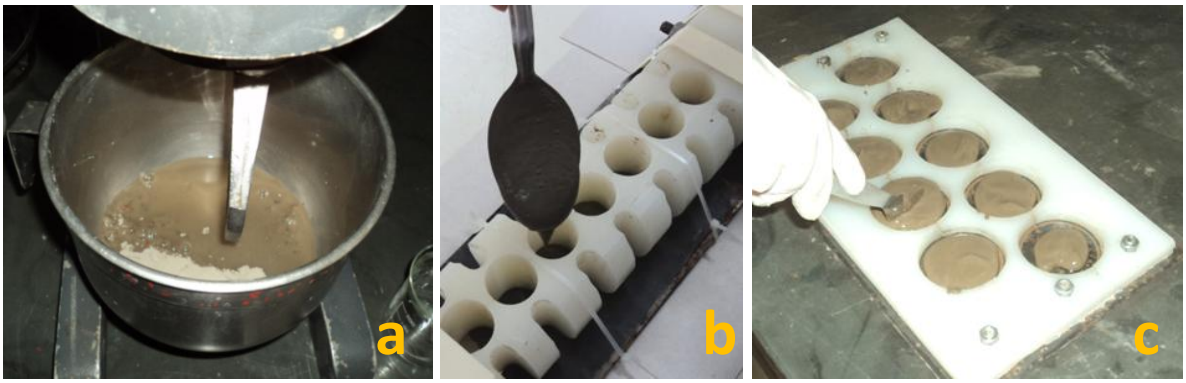


Figura 20 – (a) Misturas das matérias-primas em misturador planetário, (b) Moldagem dos minicilindros, (c) Moldagem dos discos.

4.2.6.1.1 Resistência à compressão simples

Para realizar o ensaio de compressão simples das pastas (de acordo com seção 4.2.6.1) com cimento e cinza foram produzidos corpos de prova cilíndricos com dimensões de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura. Adotando tais dimensões para os corpos de prova utilizou-se uma menor quantidade de cinzas para a produção das pastas. Ambroise *et al.* (1985) utilizaram tais dimensões na produção de corpos de prova de pastas. Cordeiro (2006) comparou argamassas com mesmo traço, utilizadas em moldes cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, com os moldes cilíndricos de menores dimensões (25 mm de diâmetro e 50 mm de altura) e obteve correlação entre as médias de resistência à compressão simples.

Com objetivo de avaliar o comportamento mecânico sob compressão simples das pastas produzidas com e sem a aplicação das cinzas, foram moldados catorze corpos de prova para cada uma das misturas produzidas, sendo onze deles avaliados no ensaio mecânico, um foi avaliado no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio e dois no ensaio físico. Foi utilizada a máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-30000, equipada com uma célula

de carga de 50 kN. A velocidade de deslocamento do atuador foi de 0,3 mm/min (CORDEIRO, 2006). Os corpos de prova tiveram suas bases regularizadas por uso de lixa d'água de grã 180. O ensaio mecânico das pastas foi realizado no Laboratório de Materiais e Estruturas, da Faculdade de Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual de Campinas.

Para o cálculo dos valores de Tensão (em MPa), dividiu-se a carga de ruptura pela área da seção do corpo de prova, obtendo-se a média das onze repetições.

Os dados foram analisados por meio de um software estatístico *Statgraphics Plus* for Windows, versão Centurion, submetidos à análise multifatorial de variância (ANOVA) para avaliar o efeito dos dois fatores: tipos de pastas que foram produzidas (controle, CIM/CPCA600, CIM/CPCA700, CIM/CPCA800 e CIM/CPCA900) e idades de avaliação (7, 28 e 91 dias) das pastas e da possivel interação entre os fatores (tipo de pasta e idade).

A comparação das médias foi feita por meio do teste de Tukey ao nível de 5% de significância estatística. Para o fator idade foram avaliados cinquenta e cinco corpos de prova (onze corpos de prova para cada tipo de pasta) e para o fator tipo de pasta foram considerados trinta e três corpos de prova (onze corpos de prova para cada idade).

4.2.6.1.2 Ensaio físico nos minicilindros – Método de Arquimedes

A caracterização física das pastas foi realizada para as idades de cura de 28 e 91 dias. Primeiramente os corpos de prova foram imersos em água, durante 24 h. Após esse período, foram colocados em um frasco de vidro, o qual estava acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 21) e permaneceram no frasco durante 2 h. Em seguida, foram registrados os valores de massa saturada imersa em água dos corpos de prova e também suas massas saturadas em água com superfície seca. Os corpos de prova foram levados à estufa a 105 °C, e após 24 h, foram obtidos os valores de massa seca das pastas.

Figura 21– Ensaio físico das pastas

Com os dados de massa seca, massa saturada imersa e massa saturada com superfície seca foram calculadas a absorção de água (AA), em %, a porosidade aparente (PA), em % e a massa específica aparente (MAP), em g/cm^3, das pastas, com base nas equações 9, 10 e 11.

$$AA = \left(\frac{M_{sss} - M_{seca}}{M_{seca}}\right).100 \quad \text{(Eq.9)}$$

$$PA = \left(\frac{M_{sss} - M_{seca}}{M_{sss} - M_i}\right).100 \quad \text{(Eq.10)}$$

$$MAP = \left(\frac{M_{seca}}{M_{sss} - M_i}\right) \quad \text{(Eq.11)}$$

Onde:

M_{sss} é a massa saturada em água com superfície seca

M_{seca} é a massa seca

M_i é a massa saturada imersa

4.2.6.1.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado para as pastas aos 91 dias de idade. Essa técnica fornece a distribuição de tamanho de poros da amostra, por meio da

quantidade de mercúrio introduzida no material em função da pressão de intrusão, e o correspondente tamanho de poro.

O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Micromeritics, modelo Poresizer 9320. As amostras cúbicas com 10 mm de aresta foram extraídas da região central dos corpos de prova minicilíndricos (de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura), por meio de uma cortadeira de precisão, marca Struers, modelo Miniton, com disco de corte M1D15. Para esse ensaio foi utilizada uma amostra de cada pasta.

Esse ensaio foi realizado no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física da USP de São Carlos.

4.2.6.1.4 Resistência à compressão diametral

O ensaio de tração por compressão diametral é um ensaio que fornece informações de resistência à tração indiretamente. Os corpos de prova utilizados nesse ensaio (Figura 22) apresentam dimensões reduzidas de 50 mm de diâmetro e 10 mm de espessura (ROCCO *et al.*, 1999). Com tais medidas utilizou-se uma menor quantidade de cinzas para a produção das pastas. Para o ensaio mecânico foram utilizados nove corpos de prova.

Figura 22 – Molde para corpos de prova na forma de discos para o ensaio de compressão diametral.

Para o cálculo da resistência à compressão diametral, utilizou-se a Equação 12:

$$\sigma = \frac{2P}{\pi\, D\, L} \qquad \text{(Eq.12)}$$

Onde:

P é a carga máxima aplicada;

D é o diâmetro;

L é o comprimento.

Os dados foram analisados por meio do software *Statgraphics*, versão Centurion, submetidos à ANOVA para avaliar o efeito dos dois fatores: tipos de pastas produzidas e idades de avaliação (28 e 91 dias) das pastas e da possível interação entre os fatores (tipos de pasta e idades).

A comparação das médias foi feita por meio do teste de Tukey ao nível de 5% de significância estatística.

4.2.6.2 Ensaio de calorimetria

O estudo de calor de hidratação das pastas cimentícias foi realizado com objetivo de verificar a influência da cinza nos estágios iniciais dos processos de hidratação. Nesse período a taxa de calor é relativamente alta, o que pode dificultar o estudo das pozolanas, visto que a reação pozolânica se desenvolve em idades mais avançadas e com baixas taxas de calor (ZHANG *et al.*, 2002).

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Microestrutura e Eco-eficiência da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP). Foram preparadas cinco amostras para a análise: controle (100% de CPV-ARI) e quatro amostras com 80% de CPV-ARI e 20% de cada uma das cinzas, totalizando 20 g de cada pasta (com relação a/c de 0,5), que foram colocadas em uma ampola de vidro (Figura 23a). As ampolas com a amostra e outra de referência (vazia) foram colocadas nos canais do calorímetro isotérmico TA Instruments, TAM air (Figura 23b). O monitoramento das pastas foi realizado durante um período de 72 h.

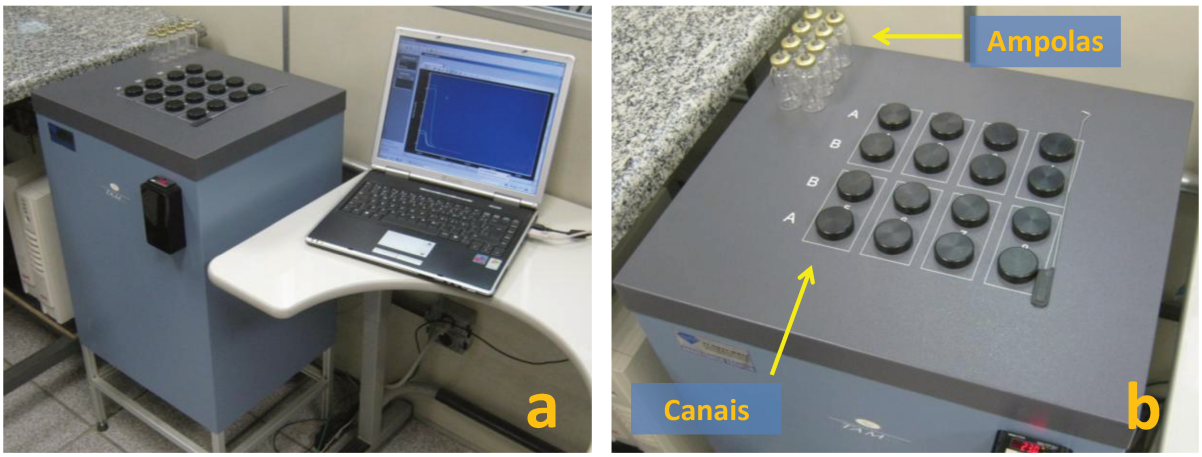


Figura 23 – (a) Calorímetro isotérmico e aquisição de dados; (b) Detalhe mostrando as ampolas e os canais do calorímetro.

Os dados registrados foram utilizados para traçar as curvas de calor liberado em função do tempo de hidratação. A massa da amostra era variável para cada amostra, portanto, os resultados foram normalizados para que fosse feita a análise comparativa entre a amostra controle (100% cimento) e aquelas com cinza. Para normalizar dividiu-se o sinal obtido pelo equipamento pela massa da amostra. Para tanto, as curvas foram expressas em fluxo de calor (W/g) *versus* tempo (h). Além dessa curva, foram plotadas também as curvas de calor total liberado (J/g) *versus* tempo (h).

4.2.6.3 Avaliação da reatividade das cinzas

Para avaliar a reatividade das cinzas moídas foram preparadas amostras em pó a partir de pastas com cimento Portland e hidróxido de cálcio (CH). As amostras foram utilizadas para determinação de fases cristalinas por meio de difração de raios X, assim como de produtos de hidratação por meio de termogravimetria.

As pastas com CH foram preparadas com traço de 50% em massa de CH e 50% em massa de cinzas moídas, sendo a relação água/CH de 1,0. Para esse tipo de pasta não foi necessário produzir uma pasta controle (somente com CH). Desse modo, foram produzidas quatro diferentes pastas com as cinzas (CPCA 600, CPCA 700, CPCA 800 e CPCA 900). Para o preparo das amostras, misturou-se o material seco (CH e cinzas) em um recipiente plástico e, em seguida, foi colocada a água deionizada e efetuou-se a mistura até se obter uma pasta

homogênea. Após a preparação das pastas, os recipientes plásticos foram colocados em uma câmara úmida à temperatura de 22 ± 2 °C.

O mesmo procedimento foi adotado para as pastas preparadas com cimento Portland. No entanto, o traço utilizado foi de 80% de cimento Portland e 20% de cinzas. Nesse caso foi necessário produzir também uma pasta controle (100% de cimento).

Nas respectivas idades das pastas foram extraídas pequenas amostras do recipiente, as quais foram moídas em um almofariz de ágata e misturadas com acetona para interromper o processo de hidratação. Essas amostras foram então filtradas e levadas à estufa a 60 °C para secagem durante 1 h. Em seguida, foram armazenadas em um dessecador até o momento das análises. As Figuras 24a a 24d ilustram as etapas de preparação das amostras em pó.

Figura 24 - (a) Cura úmida das pastas; (b) Pasta de cimento endurecida; (c) Moagem da amostra idade de ensaio; (d) Filtragem da amostra após ser colocada em acetona.

4.2.6.3.1 Termogravimetria

A termogravimetria foi utilizada para avaliar o percentual de cal consumida nas pastas produzidas com cimento Portland e com CH. A análise de termogravimetria permite registrar continuamente a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo enquanto esta é submetida a um ambiente e a uma programação controlados. A representação da massa em função do tempo se denomina termograma ou curva de decomposição térmica. Essa técnica vem sendo bastante utilizada no estudo da reatividade de um material, com a avaliação da cal fixada em pastas cal/pozolana ou cimento/pozolana (PAYÁ *et al.*, 2002; SORIANO, 2007; TASHIMA *et al.*, 2008).

Nos estudos das pastas de cimento/pozolana essa técnica é bastante útil, pois permite observar as reações de desidratação, tais como: desidratação do silicato de cálcio hidratado, decomposição do silicato aluminato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado e a desidroxilação do hidróxido de cálcio. A partir desta última desidratação, torna-se possível avaliar a quantidade de cal que não reagiu com a pozolana, determinando-se a quantidade de cal fixada pela pozolana na pasta (SORIANO, 2007).

O cálculo da cal consumida (CH_{cons}) em pastas com cimento foi realizado por meio da diferença de massa da amostra entre 100 °C e 600 °C, conforme as equações 13 e 14.

$$CH_{cons} = \frac{[(CH_c).C_{\%}]-(CH)_{cinza}}{[(CH_c).C_{\%}]}.100 \qquad \text{(Eq. 13)}$$

$$CH_c = \frac{H}{PM_H}.PM_{CH} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Onde:

CH_c é a quantidade de CH na pasta controle (com cimento Portland);

CH_{cinza} é a quantidade de CH na pasta com cinza;

$C_{\%}$ é o teor de cimento na pasta;

H é a perda de água entre as temperaturas de 520 °C a 580 °C;

PM_H é o peso molecular da água;

PMC_H é o peso molecular do hidróxido de cálcio.

Para calcular a porcentagem de cal consumida (CH_{cons}) nas pastas com hidróxido de cálcio utilizou-se a equação 15:

$$CH_{cons} = \frac{(CH)_o - (CH)_{cinza}}{(CH)_o} . 100 \quad \text{(Eq. 15)}$$

Onde:

CH_o é a quantidade inicial de CH na pasta;

CH_{cinza} é a quantidade final de CH na pasta.

O conteúdo de CH na pasta está relacionado a dois processos: a liberação dos produtos de hidratação e/ou à reação desses produtos com a pozolana (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A água combinada é outra informação importante que pode ser obtida por meio dessa técnica, pois se encontra relacionada à perda total de massa da amostra avaliada; com essa informação torna-se possível avaliar a porcentagem dos produtos de hidratação formados.

A água combinada foi calculada com base na porcentagem de perda de massa total (entre 35 °C a 600 °C), subtraída da porcentagem de perda de água entre 520 °C e 580 °C.

4.2.6.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com CH

As pastas produzidas com CH foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura aos 91 dias de idade.

Para cada uma das pastas foi retirada uma parte do material o qual foi colocado em acetona, para cessar o processo de hidratação. Após a imersão do material na acetona e posterior secagem em estufa a 60 °C, a amostra foi recoberta com ouro em um equipamento BLATEC SCD 005, com um tempo de exposição da amostra de 90 s, a uma intensidade de 40 mA e pressão de $2{,}4.10^{-2}$ mbar.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um JEOL JSM6300, com uma voltagem aplicada na amostra de 20 kV. O programa de aquisição da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi o *X Ray analysis* e o de quantificação foi o *SEM Quant ZAF*. A aquisição

de imagens foi realizada pelo programa *Autobeam*. A caracterização foi realizada na Universidade Politécnica de Valência.

4.2.6.3.3 Difração de raios X (DRX) nas pastas

Para as análises de DRX nas pastas foi utilizado o difratômetro de 6 círculos, com cristal analisador Ge (111) e detector cintilador a 8 keV (λ =1.5489). Esse modo foi escolhido por apresentar alta resolução, com objetivo de minimizar a sobreposição dos picos de Bragg vizinhos, de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.2.2.2.

Para a identificação das fases nas pastas foi utilizado o software *Fullprof* 2009, versão 1.1. Devido à complexidade do sistema cimento-cinza foram identificadas apenas as fases alita e portlandita.

Para a avaliação da intensidade desses picos, primeiramente foi realizado um ajuste dos mesmos, com a função *pseudo-voigt* utilizando o software *Origin* 8.0, nas reflexões apresentadas na Tabela 6. Após o ajuste foi realizado o cálculo da área sob os principais picos das fases portlandita (3 picos) e alita (2 picos), de todas as pastas. O passo posterior foi calcular a somatória das áreas desses picos, para cada idade e tipo de pasta. Desse modo, foi realizada a comparação entre as áreas dos picos referente às pastas com cinzas em relação à pasta controle. Essa relação (R) foi calculada conforme a equação 16:

$$R(\%) = \left(\frac{\sum \text{área dos picos do controle} - \sum \text{área dos picos da pasta com cinza}}{\sum \text{área dos picos do controle}}\right).100 \quad \text{(Eq. 16)}$$

O objetivo dessa análise foi o de verificar para cada idade o quanto as pastas com cinzas apresentam de portlandita e alita, em relação à pasta controle. Sendo assim, os valores de "R" obtidos quando são positivos representam menores valores de área de picos para as pastas com cinza em relação ao controle, e os valores negativos representam maiores valores de área para as pastas com cinza em relação ao controle.

Tabela 6 – Reflexões analisadas no DRX das pastas

Fases	Reflexões	2θ
Portlandita	(0 0 1)	18,20
	(0 1 1)	34,33
	(1 1 0)	51,05
Alita	(1 -3 0)	29,56
	(-2 -7 2)	47,34

4.2.7 Preparação dos compósitos – fibrocimento

Para a preparação dos fibrocimentos utilizou-se o cimento Portland, as fibras e partículas de bagaço de cana de açúcar, a polpa celulósica de eucalipto e as duas diferentes cinzas consideradas como sendo as mais reativas dentre aquelas analisadas.

4.2.7.1 Moldagem dos compósitos

Para a preparação dos compósitos foram utilizados cimento: Portland CPV ARI 40 (100% para o controle e 80% para os compósitos produzidos com cinza), polpa de eucalipto branqueada, fibras e partículas de bagaço de cana-de-açúcar e cinzas de palha de cana-de-açúcar (20% de substituição). A Tabela 7 lista as dosagens, em massa, que foram utilizados para preparar os compósitos.

Tabela 7. Dosagens em massa dos compósitos preparados e as matérias-primas secas em %.

	Compósitos (traço em massa)		**Matéria prima Seca (%)**	
	Controle	com cinzas	Controle	com cinzas
CPV – ARI 40	1	0,8	90,9	72,7
Cinza	-	0,2	-	18,2
Polpa branqueada de eucalipto	0,05	0,05	4,55	4,55
Fibras de bagaço	0,05	0,05	4,55	4,55

Os compósitos foram preparados no Laboratório de Construções e Ambiência, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, da Universidade de São Paulo. O processo utilizado foi baseado no método de sucção à pressão negativa e prensagem (TONOLI, 2009; CORREIA, 2011).

O procedimento experimental para a moldagem seguiu a sequência apresentada na Figura 25.

Figura 25 – Sequência do processo de moldagem do compósito pelo método de sucção à pressão negativa e prensagem.

1. Em um agitador de polpas com 1600 mL de água destilada, foram dispersas as polpas celulósicas sob agitação mecânica a 3000 RPM, durante 5 min, para auxiliar na desagregação das fibras antes de colocá-las junto ao cimento;
2. Após a desagregação, a polpa foi levada a um misturador com o cimento Portland, introduzindo-se a seguir, a cinza (quando utilizada) e as fibras e partículas de bagaço e ficaram sob agitação por 4 min a uma rotação de 1000 RPM;

3. A suspensão foi colocada em uma caixa de moldagem, sendo aplicado o vácuo para drenar a água;
4. Foi realizado o adensamento manual até a obtenção de uma superfície sólida;
5. Os compósitos foram pressionados a 3,2 MPa durante 5 min;
6. Após a prensagem, as placas foram pesadas, identificadas e colocadas em sacos plásticos selados à temperatura ambiente durante 2 dias. Após esse procedimento, foram imersas em água por 26 dias para completarem a cura úmida.

Após os 28 dias de cura úmida, as placas foram cortadas em serra de disco, tendo sido produzidos quatro corpos de prova com dimensões nominais de 160 mm x 40 mm x 6 mm. Para cada formulação foram produzidas quatro placas, totalizando dezesseis corpos de prova. Os corpos de prova permaneceram imersos em água durante 24 h, sob condição saturada antes de serem submetidos aos ensaios físicos e mecânicos.

4.2.7.2 Envelhecimento acelerado de imersão e secagem

O ensaio de envelhecimento acelerado, com ciclos de imersão e secagem, foi utilizado para avaliar a durabilidade dos compósitos após a cura úmida durante 28 dias.

Os corpos de prova foram colocados em uma estufa banho semi-automática Marconi, modelo MA035, de envelhecimento acelerado que realiza os ciclos. Os corpos de prova ficaram totalmente imersos em água durante 170 min e após esse períodos foram aquecidos até 70 °C $\pm$ 5 °C por igual período de 170 min (Figura 26). Esse procedimento foi repetido até se completar o número de ciclos desejado, nesse caso, de 100 ciclos.

Figura 26 – (a) Estufa banho semi-automática MARCONI, (b) Corpos de prova dos compósitos na câmara da estufa banho semi-automática de envelhecimento acelerado.

4.2.7.3 Caracterização física dos compósitos

A caracterização física foi realizada para os compósitos que foram submetidos à cura úmida durante 28 dias e ao envelhecimento acelerado (100 ciclos).

Foram utilizados seis corpos de prova para obter os valores de absorção de água (*AA*), de porosidade aparente (*PA*) e de massa específica de aparente (*MAP*), de acordo com os procedimentos especificados na ASTM C-948 (1982) e detalhados no item 4.2.6.1.2.

4.2.7.4 Ensaio de flexão

Para realizar o ensaio mecânico de tração na flexão com quatro pontos, dois apoios e dois de aplicação, foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-30000, equipada com uma célula de carga de 1 kN (Figura 27). Os vãos entre apoios superiores e inferiores foram de, respectivamente, 45 mm e 135 mm. A velocidade do atuador foi de 1,5 mm/min; a deflexão durante o teste foi coletada por meio de um deflectômetro que foi posicionado no meio do vão, na face inferior do corpo de prova. Foram utilizados dez corpos de prova. Com base nos resultados do ensaio de flexão, foram determinados os valores de módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e energia específica (EE), baseando-se nas equações 17, 18, 19 e 20 respectivamente.

$$MOR = \frac{P_{max}.L_v}{b.h^2} \quad \text{(Eq.17)}$$

$$MOE = \frac{276.{L_v}^3}{1296.b.h^3}.m \quad \text{(Eq.18)}$$

$$LOP = \frac{P_{lop}.L_v}{b.h^2} \quad \text{(Eq.19)}$$

$$EE = \frac{EA}{b.h} \quad \text{(Eq.20)}$$

Onde:

P_{max} é a força máxima aplicada no corpo de prova;

L_v é a distância entre apoios inferiores (135 mm);

b é a largura do corpo de prova;

h é a espessura do corpo de prova;

m é a tangente do ângulo de inclinação da curva força *versus* deflexão durante a deformação elástica;

P_{lop} é a força no maior ponto da parte linear da curva força *versus* deflexão;

EA é a energia absorvida durante o teste de flexão, que foi obtida pela integral da área sob a curva força *versus* deflexão até o ponto que corresponde à redução da capacidade da força para 30 % da força máxima atingida.

Figura 27 – Ensaio de tração na flexão com quatro pontos e o deflectômetro posicionado no meio do vão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Termogravimetria e análise de imagens das palhas de cana-de-açúcar queimadas

A Tabela 8 lista as perdas de massa da termogravimetria (TG) da palha de cana-de-açúcar; a Figura 28 mostra as curvas da análise termogravimétrica, e a derivada (DTG) para a palha de cana-de-açúcar e as micrografias (MEV) das queimas realizadas nas temperaturas de 100 °C a 500 °C.

Com base nos dados da Tabela 8 e na DTG (Figura 28), o primeiro estágio de decomposição de 14% ocorreu no intervalo de temperatura ambiente a 100 °C, com a perda de água livre, no intervalo entre 100 °C e 200 °C, sendo a perda de massa de 18%, que está relacionada à perda de água e de CO_2. Entre 200 °C e 370 °C a perda de massa foi em torno de 31%, e é atribuída à decomposição dos compostos orgânicos presentes na palha, tais como a lignina, hemicelulose e celulose (MIRANDA, 2009; MORAES *et al*., 2012). Na faixa de 400 °C a 800 °C são decompostos os materiais orgânicos restantes e, no final da análise resta em torno de 12% de material inorgânico na forma de cinza.

Tabela 8 – Perda de massa determinada por termogravimetria (TG) da palha de cana-de-açúcar

Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Perda de massa (%)
30	100	13,82
100	200	17,62
200	370	37,40
370	500	6,19
500	800	12,98
Perda total		**88,01**
Resíduo cinza		**11,99**

As microscopias eletrônicas de varredura (Figura 28) indicam a perda de material orgânico e a mudança de morfologia da palha em função do aumento da temperatura de queima. Observa-se que à medida que o material orgânico é decomposto a estrutura inorgânica do material fica evidente.

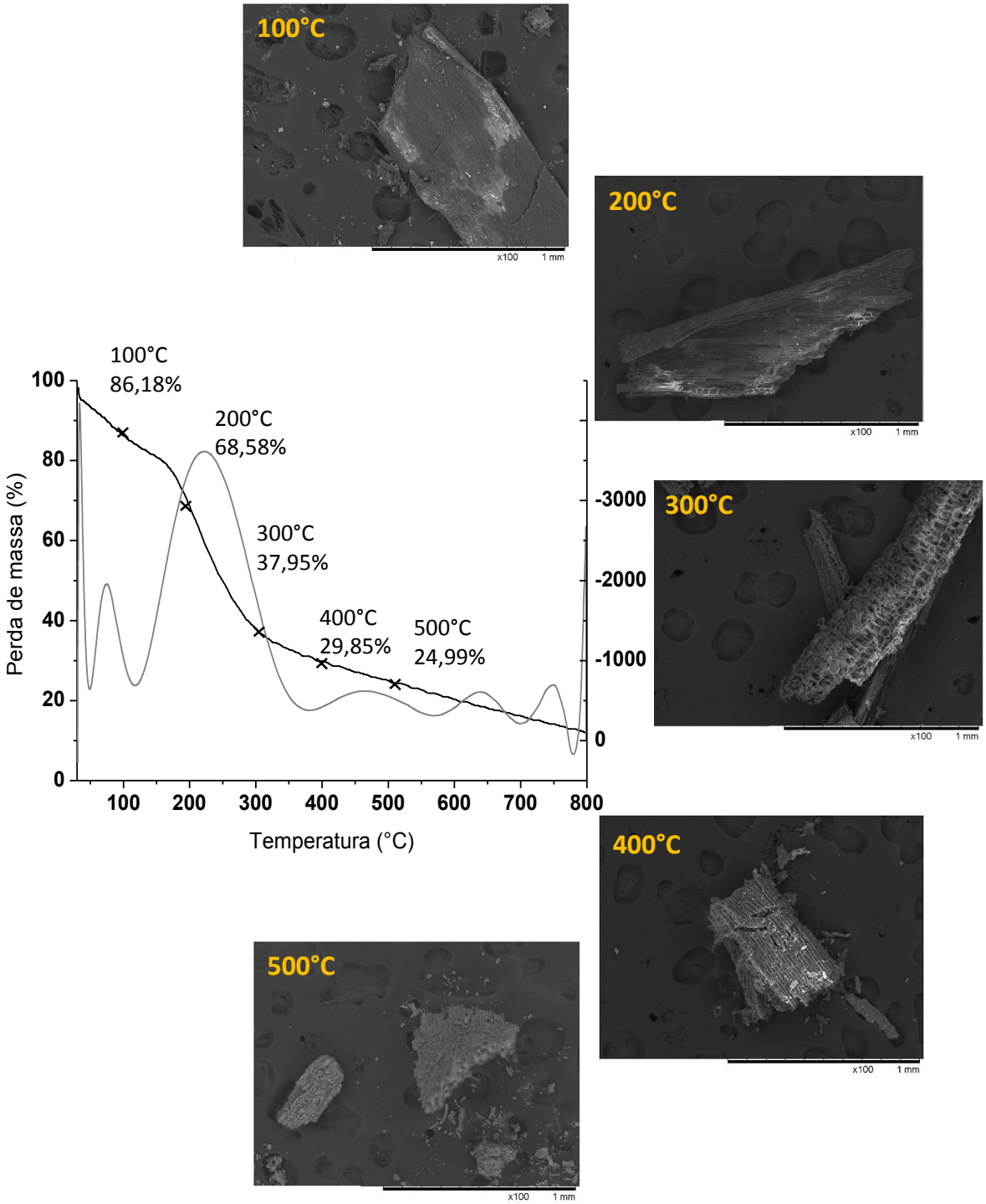


Figura 28 – Termogravimetria (TG) e derivada (DTG) da palha de cana-de-açúcar. O gráfico mostra a massa retida nas temperaturas indicadas, assim como as respectivas microscopias eletrônicas de varredura.

As Figuras 29a a 29e apresentam as fotos das palhas de cana-de-açúcar após os diferentes tratamentos térmicos aplicados na mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 20 min, nas seguintes temperaturas 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C.

Figura 29 – Fotos da palha de cana-de-açúcar queimada a (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C e (e) 500 °C.

Nas Figuras 28, 29a a 29c entre 100 °C e 300 °C, observa-se que o material perde água livre e alguns compostos orgânicos voláteis (por exemplo, hidrocarbonetos não-metânicos) que são compostos que apresentam a temperatura de ebulição entre 50 °C e 260 °C e um valor de pressão de vapor maior que 0,01 kPa, segundo Pereira e Cardeal (2005) *apud* Lopes (2010). A partir de 400 °C e 500 °C (Figuras 28, 29d e 29e) o material perde principalmente os

compostos carbonílicos (por exemplo, formaldeído e acetaldeído). O material a 400 °C apresenta uma coloração preta, indicando que ainda existe grande quantidade de carbono na amostra. Quando a queima atinge essa temperatura 70,2% da massa do material já foi eliminada, como pode ser comprovada por meio da TG. Essa perda é similar àquela apresentada por Cordeiro (2006) para o bagaço de cana.

A 500 °C observa-se uma coloração mais clara, indicando uma perda significativa de carbono, assim como alteração no tamanho e na estrutura das partículas, que podem ser observadas nas Figuras 30a e 30b.

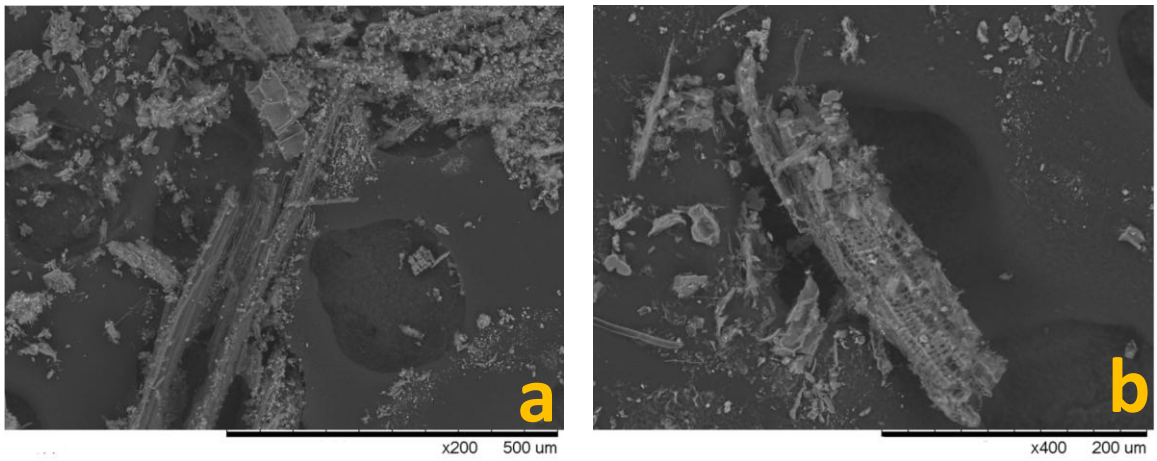


Figura 30 – Micrografias da palha calcinada a 500 °C

As Figuras 31a a 31d mostram os estágios finais de queima para cada patamar de temperatura proposta neste trabalho, de acordo com os procedimentos descritos no item 4.2.1.

Com base nas análises de TG, e nas avaliações dos materiais queimados na mufla e das microscopias eletrônicas de varredura, foi mantida a queima com dois patamares, primeiramente a 400 °C, por se mostrar efetiva com relação à obtenção de uma melhor homogeneização do material.

Para cada queima realizada, foram colocados 750g de palha de cana-de-açúcar na mufla e o rendimento de cinzas foi entre 7% a 10%, esses valores foram inferiores ao obtido por meio da termogravimetria de 12% de cinzas (item 5.1).

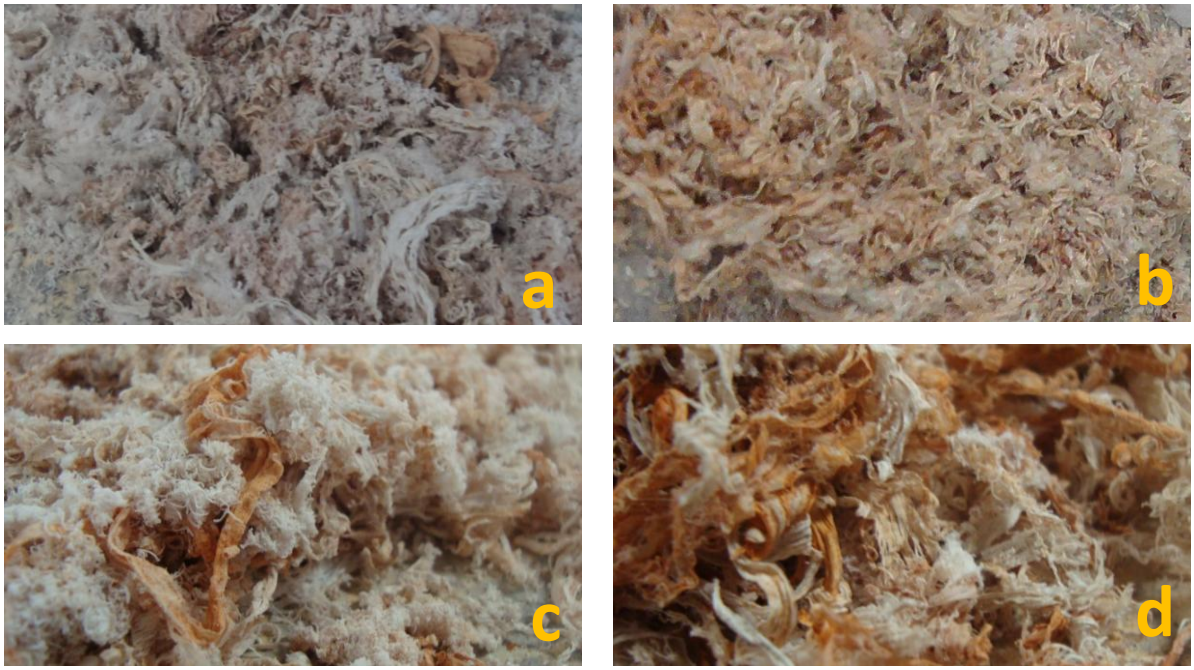


Figura 31 – Cinzas de palha de cana-de-açúcar, após a queima com dois patamares: (a) CPCA600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900.

5.2 Caracterizações química e física das cinzas

5.2.1 Composição química e perda ao fogo

A análise química, realizada por meio da espectroscopia por FRX, permitiu determinar a composição dos óxidos presentes em cada uma das cinzas produzidas e seus respectivos valores de perdas ao fogo (PF). Os teores dos óxidos são listados na Tabela 9.

Uma pozolana deve apresentar em sua composição química no mínimo 44% de SiO_2 (CINCOTTO e KAUPATEZ, 1988). Além disso, deve ter um teor mínimo de 50% da somatória dos óxidos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (ASTM C-618, 2012). Todas as cinzas estudadas neste trabalho atenderam essas condições. Ou seja, a composição química das cinzas mostra que todas as amostras atendem o mínimo estipulado pela norma com relação à exigência química para uma pozolana.

Tabela 9 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas

	CPCA 600	**CPCA700**	**CPCA 800**	**CPCA 900**
		% em óxidos		
SiO_2	**64,4**	**61,0**	**62,3**	**65,7**
Al_2O_3	9,29	9,20	8,55	9,62
K_2O	**5,44**	**6,98**	**6,42**	**5,37**
Fe_2O_3	3,93	4,99	4,57	4,54
CaO	3,83	4,40	5,24	4,11
SO_3	3,29	3,85	4,30	2,64
MgO	2,54	2,79	2,70	2,79
P_2O_5	2,00	2,29	2,20	2,50
TiO_2	1,19	1,29	1,14	1,21
Cl	0,68	0,55	0,17	0,06
MnO	0,19	0,26	0,36	0,22
ZrO_2	0,11	0,11	0,10	0,11
Na_2O	0,07	0,15	0,14	0,16
SrO	0,03	0,03	0,03	0,02
NiO	0,01	0,01	-	0,01
Cr_2O_3	-	0,02	0,01	0,01
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01
SrO	0,03	0,03	0,03	0,02
PF	2,97	2,08	1,74	0,89

Martirena *et al.* (2006) investigaram cinza de palha de cana-de-açúcar, proveniente de Cuba, e a composição química encontrada pelos autores foi de 61,8% de SiO_2, 3,3% de Al_2O_3, 3,6% de Fe_2O_3, 10,4% de CaO, 3,6% de MgO, 2,7% de K_2O, 1,2% de SO_3 e perda ao fogo de 1,2%.

Guzman *et al.* (2011) utilizaram palhas de cana-de-açúcar retiradas em usinas na Colômbia, e a composição química das cinzas foi bastante diferenciada das cinzas produzidas em Cuba,

com 81% de SiO_2, 0,6% de Al_2O_3, 0,7% de Fe_2O_3, 6% de CaO, 3% de K_2O e 1,4% de SO_3 e perda ao fogo de 4%.

As cinzas estudadas neste trabalho apresentaram composição química similar às cinzas produzidas a 600 °C, em Cuba. Entretanto, as cinzas cubanas apresentaram perda ao fogo e teores de contaminantes (SO_3, K_2O) mais baixos, o que torna o material cubano mais vantajoso para ser utilizado como pozolana. Essa diferença na composição química das cinzas produzidas em Cuba, na Colômbia e no Brasil pode ser decorrente dos diferentes tipos de solos onde a cana é plantada e dos tipos e teores de fertilizantes que são empregados (GAVA, 1999 *apud* DELLA *et al.*, 2001).

Os óxidos de sódio e de potássio (Na_2O e K_2O), quando presentes em elevado teor em uma matriz cimentícia, podem reagir com outros materiais e causar a desintegração do material, como a reação álcali-agregado ocorre no concreto. O teor máximo de álcalis disponíveis em Na_2O deve ser de 1,5% (ASTM C-618, 2012). As cinzas estudadas neste trabalho apresentaram os seguintes teores de álcalis: 3,55% (CPCA600), 4,62% (CPCA700), 4,25% (CPCA800) e 3,60% (CPCA900); tais teores encontram-se acima do que preconiza a norma. No entanto, Mehta (1992) relatou a utilização de CCA com teor de 5% de K_2O.

O teor de SO_3 e de perda ao fogo em uma pozolana devem ser de, no máximo, 5% e 6%, respectivamente (ASTM C-618, 2012). As cinzas investigadas atenderam esse valor máximo estipulado pela norma. Cinzas com elevada perda ao fogo demandam mais água e, consequentemente, alteram as propriedades reológicas das matrizes produzidas com esses materiais. Além disso, quanto maiores os valores de perda ao fogo, menor será o teor de sílica na cinza, diminuindo consequentemente sua reatividade (MALHOTRA e MEHTA, 1996).

Com base na análise dos valores de perda ao fogo, pode-se inferir que a queima com dois patamares (400 °C e os patamares máximos propostos neste trabalho), possibilitou a obtenção de materiais com pouco carbono residual.

5.2.2 Análise de difração de raios X nas cinzas

As análises de difração de raios X das amostras de cinzas CPCA600, CPCA700, CPCA800 e CPCA900 estão apresentadas nas Figuras 32a, 32b, 32c e 32d, respectivamente.

As cinzas apresentaram fases cristalinas; essa cristalização pode ser atribuída ao longo período de permanência das cinzas na mufla, devido à inércia térmica do forno ao ser desligado, de 8 h para a CPCA600, e de 16 h para a CPCA900. As amostras CPCA800 e CPCA900, que foram calcinadas com temperaturas de queima mais elevadas, apresentaram uma maior cristalização (FRÍAS *et al.*, 2007; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2008, CORDEIRO *et al.*, 2009). A Tabela 10 apresenta as fases cristalinas que foram encontradas nas cinzas.

Tabela 10 – Fases cristalinas identificadas nas cinzas

Amostras	**Fases cristalinas**
CPCA600	Quartzo (SiO_2), Anidrita ($CaSO_4$), Silvita (KCl), Hematita (Fe_2O_3), Calcita ($CaCO_3$)
CPCA700	Quartzo (SiO_2), Anidrita ($CaSO_4$), Silvita (KCl)*, Hematita (Fe_2O_3), Calcita ($CaCO_3$)
CPCA800	Quartzo (SiO_2), Anidrita ($CaSO_4$), Hematita (Fe_2O_3), Calcita ($CaCO_3$)
CPCA900	Quartzo (SiO_2), Anidrita ($CaSO_4$), Hematita (Fe_2O_3)

* Possível presença

Com base nas informações da Tabela 10 e das Figuras 32a e 32b, observa-se que a CPCA600 e a CPCA700 apresentaram as mesmas fases cristalinas. No entanto, na CPCA600 foram identificados dois picos de silvita (KCl) e na CPCA700 ocorreu possível presença dessa fase.

A CPCA800 (Figura 32c) apresenta as mesmas fases que a CPCA600 e a CPCA700, com exceção da silvita, pois o ponto de fusão do KCl é a 770 °C (KRISHNARAO *et al*., 2001).

Na CPCA900, a fase calcita não foi identificada, visto que a decomposição da calcita ocorre a 900 °C e o seu ponto de fusão encontra-se entre 825 °C e 999 °C (MENEZES, *et al.*, 2010).

Segundo John *et al.* (2003), para pozolanas produzidas a partir da queima de cinzas vegetais em que a sílica é originalmente amorfa, o aumento da temperatura próxima a pontos de fusão provoca a aglomeração de partículas e a recristalização da sílica. Óxidos como K_2O, CaO e P_2O_5 são considerados fundentes, já que tendem a abaixar o ponto de fusão do material (DELLA *et al*., 2001).

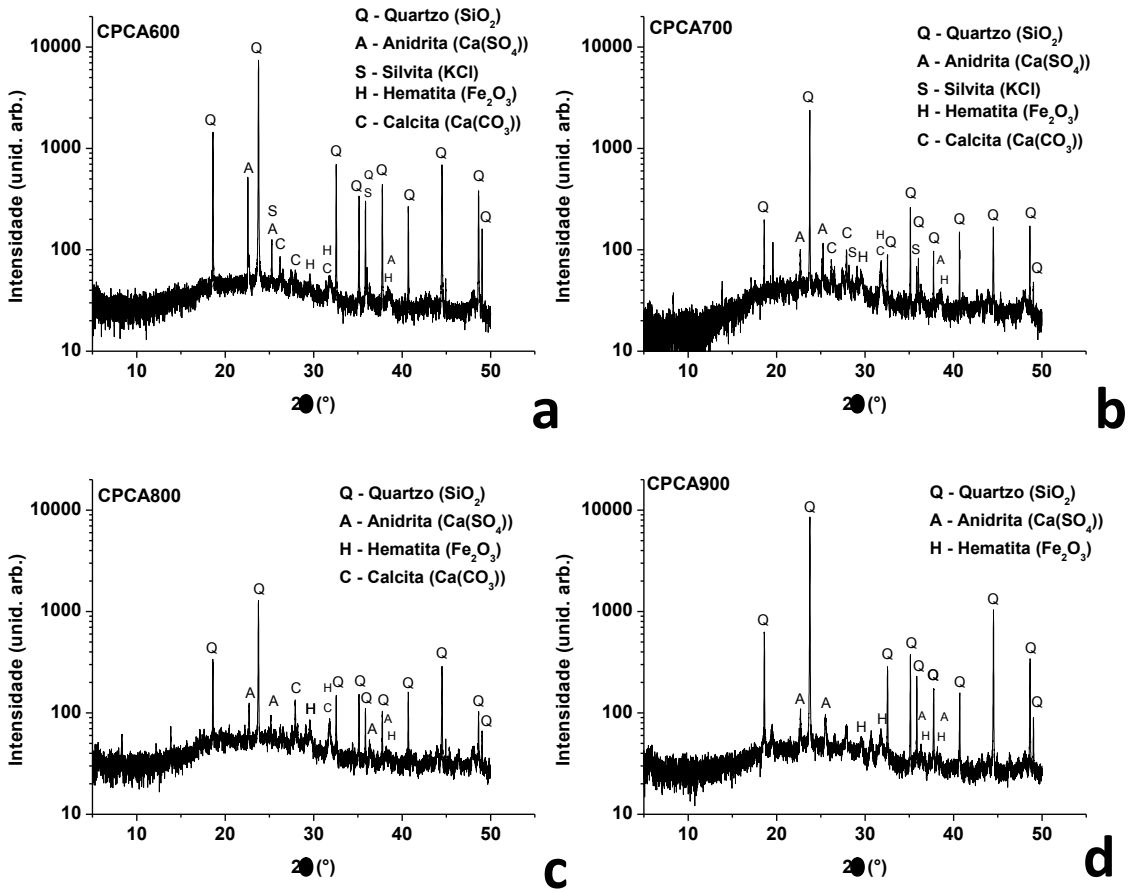


Figura 32 – Difratogramas das cinzas (a) CPCA600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900.

A fase cristalina da sílica encontrada nas cinzas deste trabalho foi o quartzo, assim como foi identificado por outros autores que trabalharam com cinzas de bagaço de cana (PAYÁ *et al.*, 2002; CORDEIRO, 2006; SALES e LIMA, 2010). Na cinza de casca de arroz (CCA), a sílica é normalmente encontrada na forma de cristobalita ou de tridimita (NAIR *et al.*, 2008; CORDEIRO, *et al*., 2009; RODRIGUES e BERALDO, 2010). A presença de potássio na CCA pode acelerar a fixação de carbono na cinza, causando a fusão de sua superfície e acelerando a cristalização da sílica amorfa na forma de cristobalita (NAKATA *et al*., 1989; KRISHNARAO *et al*., 2001).

Morales *et al.* (2009) trabalharam com cinzas de bagaço e cinzas de palha de cana calcinadas com temperaturas controladas de 800 °C e 1000 °C. As cinzas de palha de cana apresentaram

sílica na forma de quartzo quando foram calcinadas a 800 °C, e sílica na forma de cristobalita quando foram calcinadas a 1000 °C, ambas apresentando sílica na fase amorfa e alta reatividade. Martirena *et al*. (2000) também encontraram as fases de quartzo, cristobalita e material amorfo em cinzas de palha de cana obtidas de usinas em Cuba, e atribuíram a presença das fases cristalinas à queima superior a 800 °C.

Além das fases cristalinas encontradas nas cinzas deste trabalho, pode-se observar que em todas as amostras houve um halo de amorficidade com ângulo de Bragg (2θ) entre 20° e 30°. Materiais vítreos apresentam um halo centrado vítreo com 2θ em torno de 22°, e a esse halo podem estar associados e sobrepostos picos de formas cristalinas da sílica (SILVA, 2007). Desse modo, esse halo de amorficidade é um indicativo de reatividade das cinzas avaliadas.

5.2.3 Massa específica real da cinza

O valor de massa específica real para as cinzas foi de 2,65 g/cm^3. O cimento CPV-ARI 40, utilizado no programa experimental, tem massa específica de 3,10 g/cm^3, segundo informação do fabricante. A cinza de bagaço de cana calcinada a 900 °C, produzida por Cordeiro (2006), apresentou valor de massa especifica de 2,68 g/cm^3, valor esse muito próximo daquele encontrado para as cinzas neste trabalho. Vale ressaltar que a massa específica real encontra-se relacionada com a porosidade interna das partículas da cinza (CASTRO e PANDOLFELLI, 2009).

5.2.4 Distribuição de tamanho de partículas das cinzas

Foi realizada a análise do tamanho das partículas das cinzas antes e após o processo de moagem. A Tabela 11 lista os diâmetros equivalentes e médio das partículas antes da moagem. A metodologia aplicada nessa análise se baseia na hipótese de que as partículas apresentam formato esférico.

Tabela 11 - Diâmetro equivalente das partículas antes da moagem

Cinzas	D_{10}(µm)	D_{50}(µm)	D_{90}(µm)	Diâmetro médio (µm)
CPCA 600	5,079	20,672	53,602	28,884
CPCA 700	6,081	24,258	62,300	31,671
CPCA 800	7,891	27,750	66,824	37,059
CPCA 900	10,361	40,722	100,459	55,236

Legenda: D_{10}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 10% do material; D_{50}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 50% do material; D_{90}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 90% do material

Com base nos valores dos diâmetros equivalentes, observa-se que a CPCA 600 possui 90% de suas partículas com diâmetro inferior a 53 µm e para a CPCA700, suas partículas encontram-se abaixo de 62 µm. No entanto, ao comparar as cinzas CPCA600 e CPCA700 com a CPCA900 observou-se uma diferença considerável, pois essa cinza possui 90% das partículas com diâmetro abaixo de 100 µm.

Esses resultados mostram que quanto maior foi a temperatura máxima de queima, maiores foram os diâmetros (D90) das partículas. No entanto, a MEV mostrou algumas particularidades das partículas das cinzas (Figuras 33a a 33h).

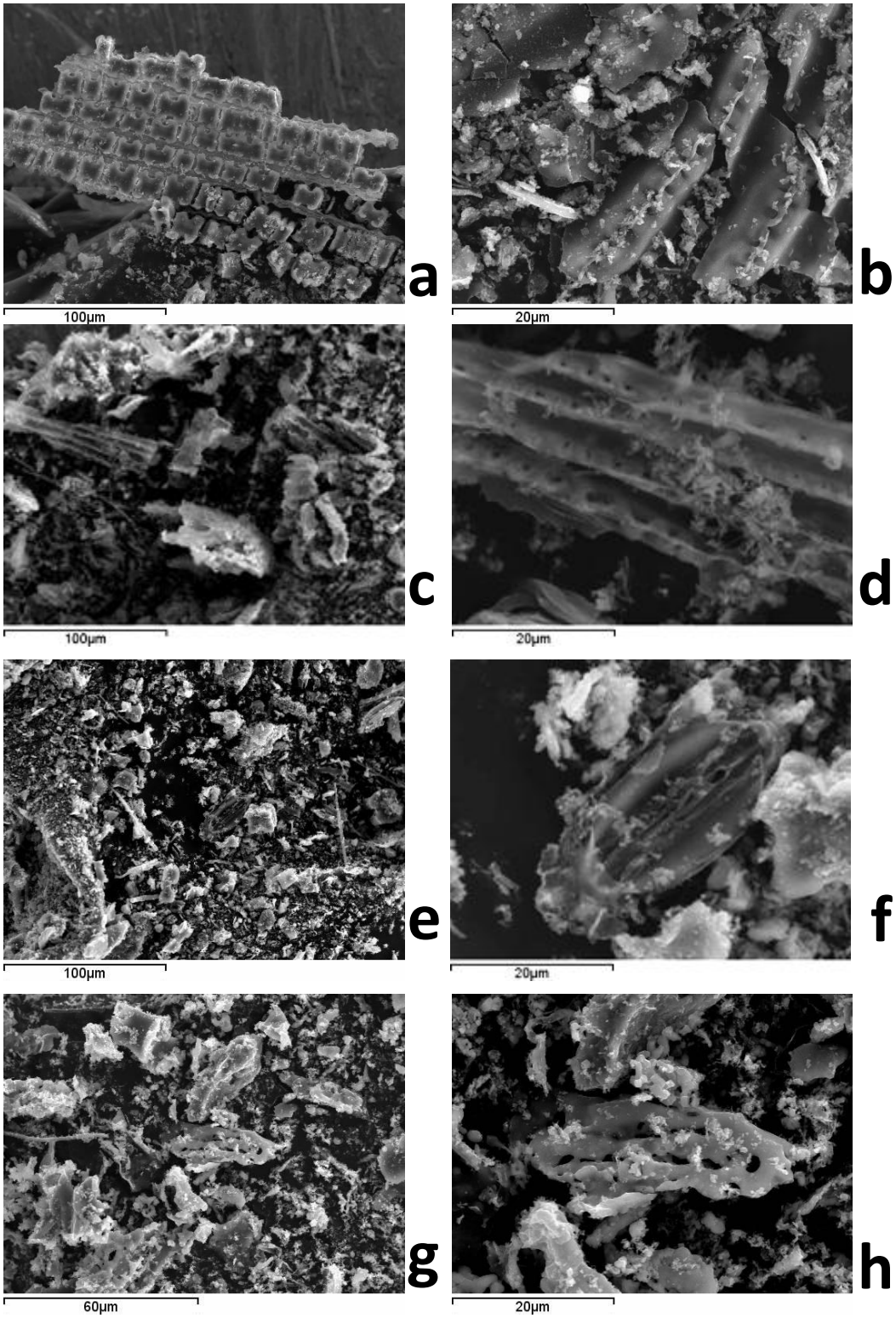


Figura 33– Microscopias eletrônicas de varredura das cinzas antes da moagem: (a) e (b) CPCA600, (c) e (d) CPCA700, (e) e (f) CPCA800, (g) e (h) CPCA900

As micrografias da CPCA600 (Figuras 33a e 33b) mostram uma estrutura inorgânica e com estruturas nano e microporosas. Nota-se que parte dessa estrutura é conservada na cinza CPCA 700 (Figura 33c e 33d). Porém, existem partículas que perderam parte da estrutura inorgânica, mas que ainda conservam o seu formato inicial.

As micrografias da CPCA800 (Figuras 33e e 33f) e da CPCA900 (Figuras 33g e 33h) mostram partículas que perderam a estrutura inorgânica (celular) observada nas demais cinzas. A maioria das partículas tem um aspecto de "sinterizada", por apresentar superfície lisa e estrutura menos porosa. Essa diferença na morfologia dessas cinzas pode ser atribuída ao fato de que as partículas podem ter se fundido a partir de 800 °C, visto que com a presença do potássio a tendência é a de diminuir o ponto de fusão do material (DELLA *et al*., 2001). Por isso, o que se observa nas cinzas CPCA800 e CPCA900 em realidade é um aglomerado de partículas que podem ter sido sinterizadas.

Nas Figuras 34a a 34d, estão representadas as distribuições discretas e acumuladas de tamanho de partículas das cinzas CPCA600, CPCA700, CPCA800 e CPCA 900, respectivamente, antes e após a moagem.

Para todas as cinzas após o processo de moagem, observou-se uma mudança no perfil das curvas discreta e acumulada, com o aumento de partículas com menor diâmetro equivalente. As distribuições discretas das partículas moídas indicam uma tendência de um perfil bimodal e mais largo do que aquele correspodente às cinzas não moídas, que mostram um perfil monomodal e mais estreito.

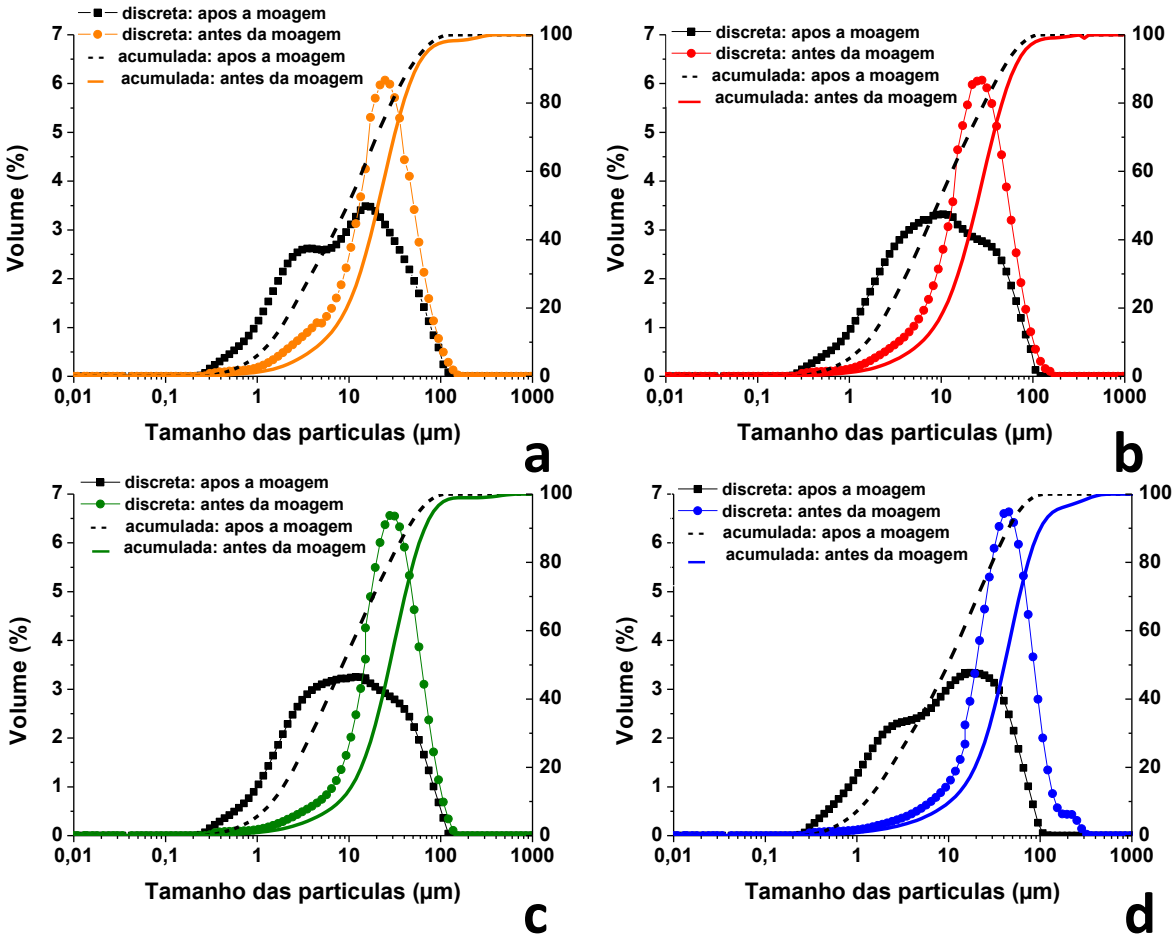


Figura 34 – Distribuições discretas e acumuladas de tamanho de partículas, antes e após a moagem, das cinzas (a) CPCA 600, (b) CPCA700, (c) CPCA800 e (d) CPCA900.

Os diâmetros equivalentes das cinzas após o processo de moagem são listados na Tabela 12.

Tabela 12 - Diâmetro equivalente das partículas após a moagem

Cinzas	D_{10}(µm)	D_{50}(µm)	D_{90}(µm)	Diâmetro médio (µm)
CPCA600	1,390	9,626	45,811	17,439
CPCA700	1,545	9,022	46,995	17,401
CPCA800	1,465	8,508	43,809	16,331
CPCA900	1,263	9,804	44,996	17,213

Legenda: D_{10}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 10% do material; D_{50}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 50% do material; D_{90}: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 90% do material

As distribuições granulométricas discretas das cinzas após a moagem se mostraram similares. As Figuras 35a a 35h apresentam a morfologia das partículas das cinzas após o processo de moagem. Verifica-se que os tamanhos das partículas observadas nas micrografias não apresentam grandes diferenças em função da temperatura de queima e corroboram com a análise granulométrica a laser.

Observa-se nessas micrografias que as partículas apresentadas na forma de quartzo possuem estrutura bastante diferenciada quando comparadas às cinzas antes do processo de moagem (Figuras 33a a 33h). Essas partículas de quartzo presentes nas cinzas foram identificadas por meio da análise de EDS. O quartzo nas cinzas corrobora com o que foi encontrado por outros pesquisadores ao trabalharem com cinzas de resíduos de cana-de-açúcar (CORDEIRO *et* al., 2008; GUZMÁN *et al.*, 2011). Cordeiro (2006) afirmou que o quartzo encontrado na cinza de bagaço de cana-de-açúcar é atribuído a presença de contaminantes na matéria-prima, não sendo consequente da queima.

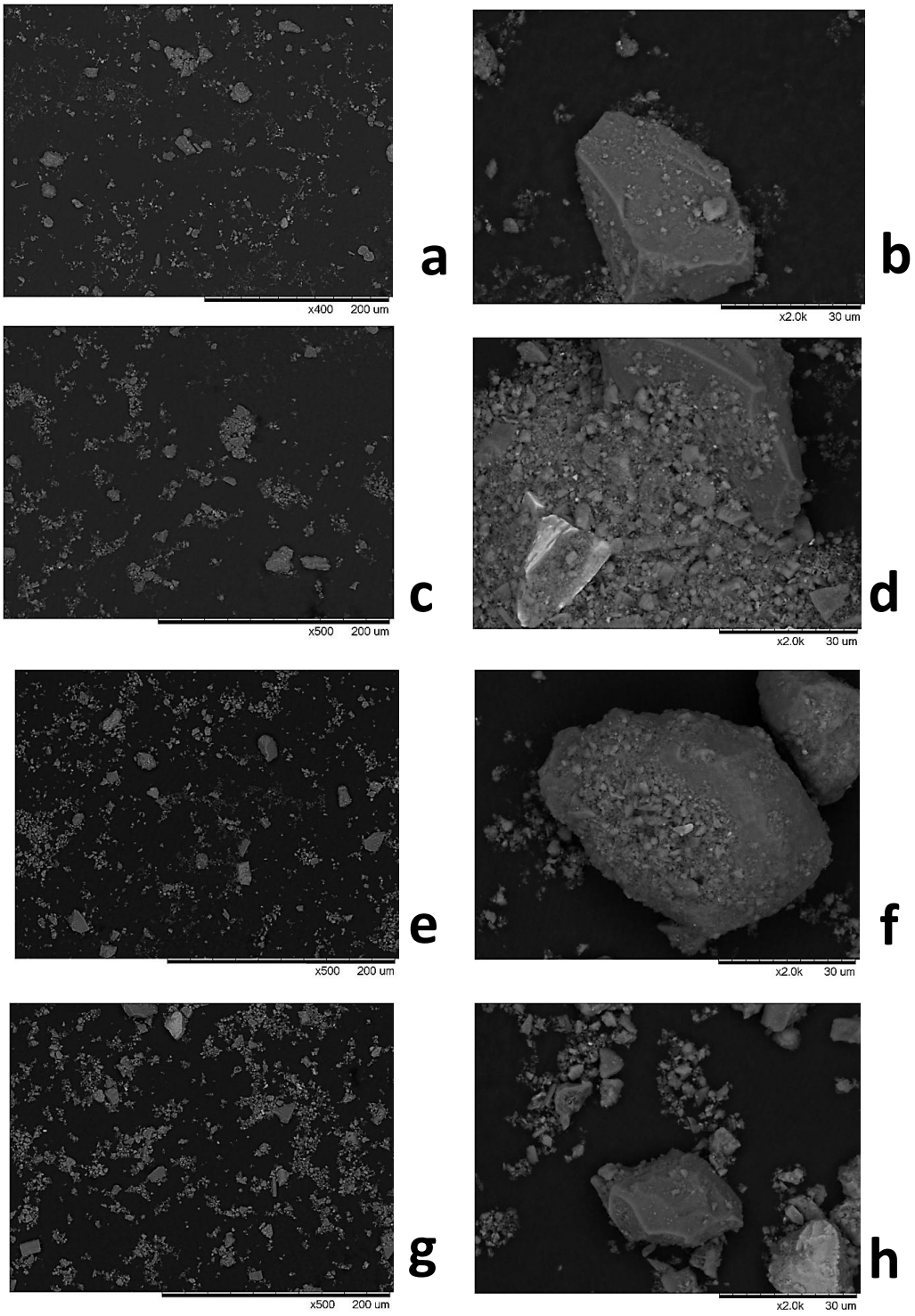


Figura 35 – Microscopias eletrônicas de varredura das cinzas após o processo de moagem: (a) e (b) CPCA600, (c) e (d) CPCA700, (e) e (f) CPCA800, (g) e (h) CPCA900.

A Figura 36 mostra a similaridade entre as distribuições granulométricas discretas das cinzas após a moagem e do cimento Portland CPV-ARI. É interessante recordar que o D_{50} do cimento é igual a 12,09 µm (item 4.1.1). A sobreposição de distribuições granulométricas pode influenciar no comportamento reológico de uma pasta no estado fresco, se o sistema apresentar partículas de tamanhos similares e com geometria irregular, pois existirá uma dificuldade espacial de movimentação entre as mesmas (OLIVEIRA *et al.,* 2000). Consequentemente, essa sobreposição pode interferir no empacotamento das partículas na pasta com cimento e cinza.

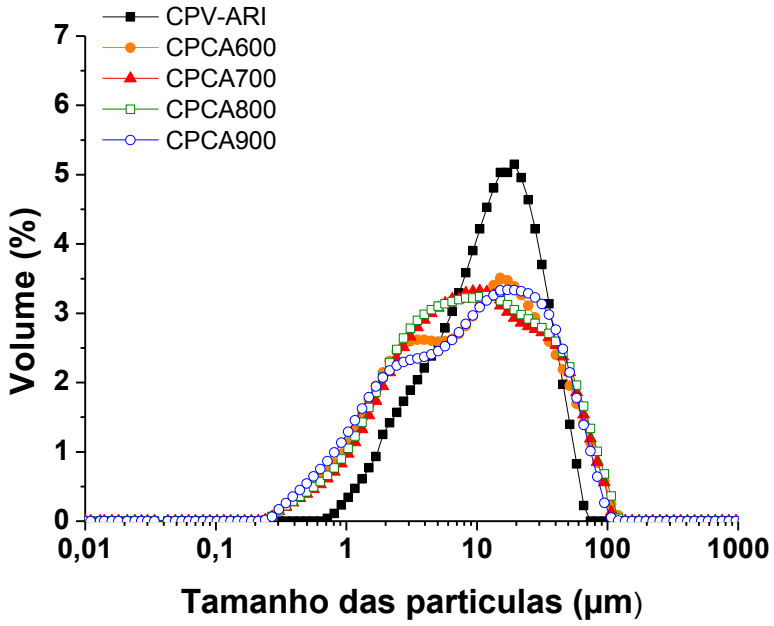


Figura 36 - Distribuições granulométricas discretas das cinzas após a moagem e do cimento Portland CPV-ARI 40.

A avaliação da superfície especifíca é outro parâmetro importante que deve ser considerado ao se avaliarem as características físicas das cinzas. Vale ressaltar que a área superficial específica é um importante parâmetro para a cinética química. O aumento da área superficial de um material geralmente aumenta a taxa de reação química. A Tabela 13 lista os valores de superfície específica das cinzas de palha de cana-de-açúcar. A estrutura interna nano e microporosa das partículas das cinzas, observada por meio da microscopia eletrônica de

varredura (Figuras 35a a e 35h), é um fator que pode estar interferindo no valor da superfície específica das cinzas, o que, por sua vez, afetará o processamento, pois ambas possuem uma maior capacidade de absorção de fases líquidas através dos poros.

Os valores de superfície específica mostram que à medida que aumenta a temperatura de queima das cinzas ocorre a diminuição na superfície específica das amostras. Desse modo, esses resultados corroboram que CPCA600 é a cinza que apresenta as partículas mais porosas (Figuras 35a e 35b).

Tabela 13 – Superfície específica das cinzas

Cinzas	**Área de superfície específica (m^2/g)**
CPCA600	33,9
CPCA700	12,2
CPCA800	8,03
CPCA900	5,33

Cordeiro (2006), ao produzir cinza de casca de arroz (CCA) com queimas controladas para diferentes temperaturas, observou que a cinza produzida a 400 °C apresentou superfície específica mais elevada do que as cinzas produzidas a maiores temperaturas. O autor atribuiu o resultado ao alto teor de carbono dessa cinza.

As cinzas CPCA800 e CPCA900 apresentaram valores baixos de superfície específica, possivelmente decorrente da estrutura sinterizada das partículas promovida pela queima, que mudou o volume de microporos presentes nas partículas.

A finura e a morfologia das partículas de adições minerais são alguns dos fatores determinantes para que o material seja reativo. Segundo Cordeiro (2006), para tal, as partículas devem apresentar D_{80} abaixo de 60 µm. No entanto, segundo Oliveira *et al.* (2000), a reatividade entre as partículas também está relacionada com a dispersão, o empacotamento, assim como com os teores de cada matéria-prima, e a composição química das mesmas.

As partículas que apresentam porosidade interna fechada resultam em misturas com densidade superior e as partículas com porosidade interna aberta perturbam o empacotamento devido ao seu formato irregular, consequentemente resultarão em misturas com menores densidades de

empacotamento (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Esses autores sugeriram que para a obtenção de um empacotamento com densidade máxima necessita-se da utilização de partículas não porosas, mas afirmaram que essas partículas não são as mais usuais. Assim é o caso das cinzas utilizadas nesse trabalho, com alta porosidade, como pôde ser observada na MEV e pela medida de sua superfície específica.

Considerações parciais sobre as caracterizações química e física das cinzas:

- Todas as cinzas apresentaram, no mínimo, 61% de SiO_2 na composição química, teores de SO_3 e perda ao fogo inferiores a 4,3% e 3%, respectivamente, e teores de álcalis disponíveis em Na_2O entre 3,55% a 4,62%. Tais valores satisfazem às condições estipuladas pelas normas e/ou aplicações práticas para adições minerais (MEHTA, 1992; ASTM C-618, 2012);
- A análise de DRX mostrou que as cinzas têm fases cristalinas, mas todas possuem também fase amorfa, de acordo com halo encontrado no difratograma nos ângulos de Bragg, 2θ, entre 20° e 30°, indicando possível reatividade das amostras;
- A caracterização física das cinzas moídas mostrou os seguintes resultados:
    - a análise granulométrica indicou que 90% das partículas têm diâmetro equivalente menor que 47 μm; e
    - as cinzas CPCA600 e CPCA700 possuem elevada superfície específica de 33,9 m^2/g e de 12,2 m^2/g, respectivamente, denotando alta porosidade interna dessas cinzas. As cinzas CPCA800 e CPCA900 apresentaram baixa superfície específica, devido à estrutura sinterizada das partículas, superfície lisa e pouca porosidade, devido às elevadas temperaturas e à permanência no forno por um maior período durante o resfriamento natural.

5.3 Avaliação da pozolanicidade das cinzas por meio do ensaio de condutividade elétrica

A avaliação da reatividade das cinzas nesse ensaio foi associada à perda relativa da condutividade elétrica do sistema CH/cinza. Com a formação dos produtos insolúveis de CSH,

há uma menor quantidade de íons de Ca^{2+} e, consequentemente, ocorre um decréscimo da condutividade elétrica. Para acompanhar o consumo de CH pelas cinzas, em função do tempo, foi calculada a perda relativa da condutividade, de acordo com a metodologia proposta na seção 4.2.5 (PAYÁ *et al.*, 2001).

Um fato importante que deve ser destacado nas análises de condutividade elétrica foi a avaliação do comportamento das cinzas em água deionizada, sem o hidróxido de cálcio, com a finalidade de conhecer a contribuição dos íons gerados pela cinza na condutividade do sistema CH/cinza. Verificou-se que quanto mais elevada foi a temperatura de queima das cinzas, menores foram os valores de condutividade elétrica do sistema cinza/água, como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de condutividade elétrica dos sistemas H_2O/cinza para os períodos de avaliação de 100 s, 1000 s e 85000 s.

Amostras/Tempo	**100 s**	**10000 s**	**85000 s**
	Condutividade elétrica (mS/cm)		
CPCA600+ H_2O	2,35	2,58	2,78
CPCA700+ H_2O	1,92	2,21	2,39
CPCA800+ H_2O	1,72	1,81	1,77
CPCA900+ H_2O	1,29	1,57	1,62

A Figura 37 mostra as curvas da perda relativa de condutividade elétrica das soluções de CH e cinzas *versus* tempo.

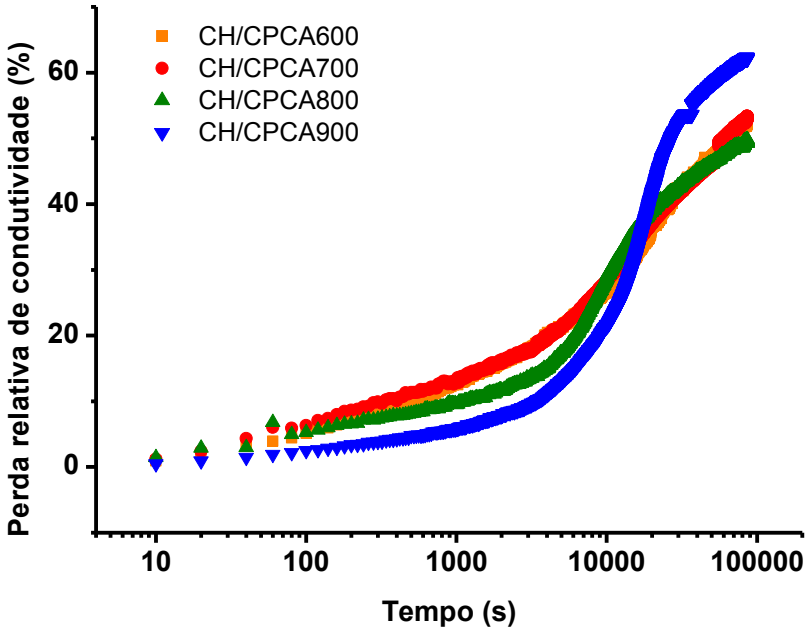


Figura 37 - Curva de perda relativa de condutividade elétrica *versus* tempo para as soluções de CH e cinzas.

Nos primeiros 100 s, observa-se que a perda relativa de condutividade elétrica das cinzas foi menor que 10%, o que já era esperado, visto que nesse período as cinzas ainda estavam sendo dissolvidas na solução.

Após 1000 s, as soluções CH/CPCA600 e CH/CPCA700 apresentaram os maiores valores de perda relativa de condutividade elétrica e esse comportamento prevaleceu até o período de 10000 s, como pode ser observado nas curvas (Figura 37). Ambas apresentam comportamento similar até o final do experimento.

Payá *et al*. (2001), ao avaliarem o sistema CH/cinza volante a 60 °C com a mesma proporção cinza:CH utilizada nesse trabalho, obtiveram perda relativa de condutividade elétrica no período de 10000 s de 38,7% para a cinza volante mais reativa dentre suas amostras estudadas. As soluções CH/CPCA600, CH/CPCA700 e CH/CPCA800 apresentaram valores próximos de 30% de perda relativa de condutividade elétrica nesse mesmo período, mas a CH/CPCA900 apresentou perda de apenas 21%.

Nos trabalhos de Luxán *et al*. (1989) e de Payá *et al*. (2001), o tempo de medição da condutividade elétrica foi de apenas 120 s e 10000 s, respectivamente. Para ambos, esse

período de análise foi o suficiente para serem obtidas conclusões a respeito da reatividade do material. Neste trabalho, adotou-se o período de 85000 s, uma vez que as cinzas continuaram perdendo condutividade elétrica após o período de 10000 s.

Após 16 h de análise (60000 s), observou-se que a perda relativa de condutividade elétrica aumentou consideravelmente, com valores de 60% para a solução CH/CPCA900 e de 50% para as demais. Nesse período ocorreu uma mudança de comportamento das soluções a CH/CPCA900 apresentou a maior perda relativa de condutividade elétrica. Aos 85000 s as demais soluções apresentaram valores próximos, com pequena superioridade para a CPCA900.

Os resultados do ensaio de condutividade mostraram que, nas primeiras horas, as soluções de CH/CPCA600 e CH/CPCA700 tiveram as maiores perdas relativas de condutividade elétrica, indicando uma maior reatividade, com a diminuição da condutividade elétrica decorrente de uma possível formação de CSH, entre outros produtos de hidratação (VILLAR COCIÑA, 2005). No entanto, a partir de 5 h de análise a solução CH/CPCA900 começou a mostrar maior perda relativa de condutividade elétrica em relação às demais e esse comportamento ocorreu até completar 24 h de ensaio. Ao observar as curvas das soluções avaliadas verificou-se que não houve estabilização dos dados, portanto, para obter maiores conclusões sobre essas cinzas, faz-se necessário um tempo maior de avaliação.

5.4 Avaliação das pastas

5.4.1 Calorimetria

Os estudos de calorimetria isotérmica nas pastas controle e com cinzas estão apresentados nas Figuras 38a e 38b e 39. Na Figura 38a, estão traçadas as curvas das cinco pastas, com o fluxo de calor *versus* tempo. Na Figura 39b, observam-se com maior detalhamento das reações de hidratação nas primeiras horas.

Durante o período de indução (ou de dormência) para essas curvas, entre 2 h e 3,5 h (Figura 38), não foram observadas mudanças significativas do processo de hidratação entre as pastas. Esse período é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor em pastas de cimento Portland.

No período de aceleração entre 3,5 h e 12 h, ocorreu um aumento nas taxas de reação e a hidratação do C_3S e do C_2S, com a formação do CH e CSH. Observou-se que a pasta com CPCA 800 foi aquela que apresentou um processo de hidratação mais parecido com o da amostra controle, enquanto que as curvas das demais pastas mostram-se deslocadas para a direita, denotando uma perturbação (atraso) na pega do cimento.

Um pico de liberação de calor pode ser observado às 13,2 h para a pasta com CPCA800, e às 15,8 h para a pasta controle. No pico referente à pasta com a CPCA800 observou-se maior fluxo de calor do que o do pico da pasta controle. Segundo Quarcioni (2008), esse pico, que aparece quando começa o período de desaceleração, pode estar associado à formação de etringita (fase AFt). A curva referente à pasta com CPCA900 apresentou os menores valores de fluxo de calor em relação a todas as pastas e verificou-se que houve um maior atraso na liberação de calor, quando comparada à curva da pasta controle.

As curvas discretas das pastas com CPCA600 e com CPCA700 foram aquelas que apresentaram liberação de calor com tempo superior ao das demais (Figuras 38a e 38b). O pico característico, que marca o período de desaceleração, ocorreu às 15 h, para a CPCA700, e às 16,4 h, para a CPCA600.

Quando a adição mineral apresenta alta reatividade, pode ocorrer um aumento na temperatura de pastas com essa adição, e a temperatura pode ser mais elevada quando comparada à pasta de cimento, em idades iniciais. Esse comportamento ocorre devido à somatória do duplo efeito exotérmico das reações de hidratação e pozolânicas (FRÍAS *et al*., 2000). Portanto, o elevado fluxo de calor liberado pelo sistema com as cinzas, CPCA600 e CPCA700, indica que ambas são mais reativas, mas que retardaram significativamente o processo de hidratação do sistema, ao reagirem com o cimento, quando comparadas com o sistema com as demais cinzas (CPCA800 e CPCA900). A reação pozolânica é lenta, logo, a taxa de liberação de calor e o desenvolvimento da resistência mecânica da pasta também são lentos (NEVILLE, 1982; MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Observando-se o gráfico do calor acumulado (Figura 39), verificou-se que as curvas da pasta controle e a com CPCA900 encontram-se praticamente sobrepostas.

Após 72 h de análise, verificou-se que as pastas com CPCA600, CPCA700, CPCA800 e CPCA900 apresentaram, respectivamente, 89,6%, 91,5%, 92,2% e 91,8% do calor acumulado em relação ao valor apresentado pela pasta controle.

Com essas análises, verificou-se que as cinzas provocam alterações no processo de hidratação, ou seja, quando foram comparadas com a pasta controle notou-se que houve um atraso na formação das fases hidratadas. Nas curvas de fluxo de calor observou-se maior liberação de calor pela pasta com CPCA700, durante o período de aceleração, caracterizado pela formação de CSH, CH e etringita.

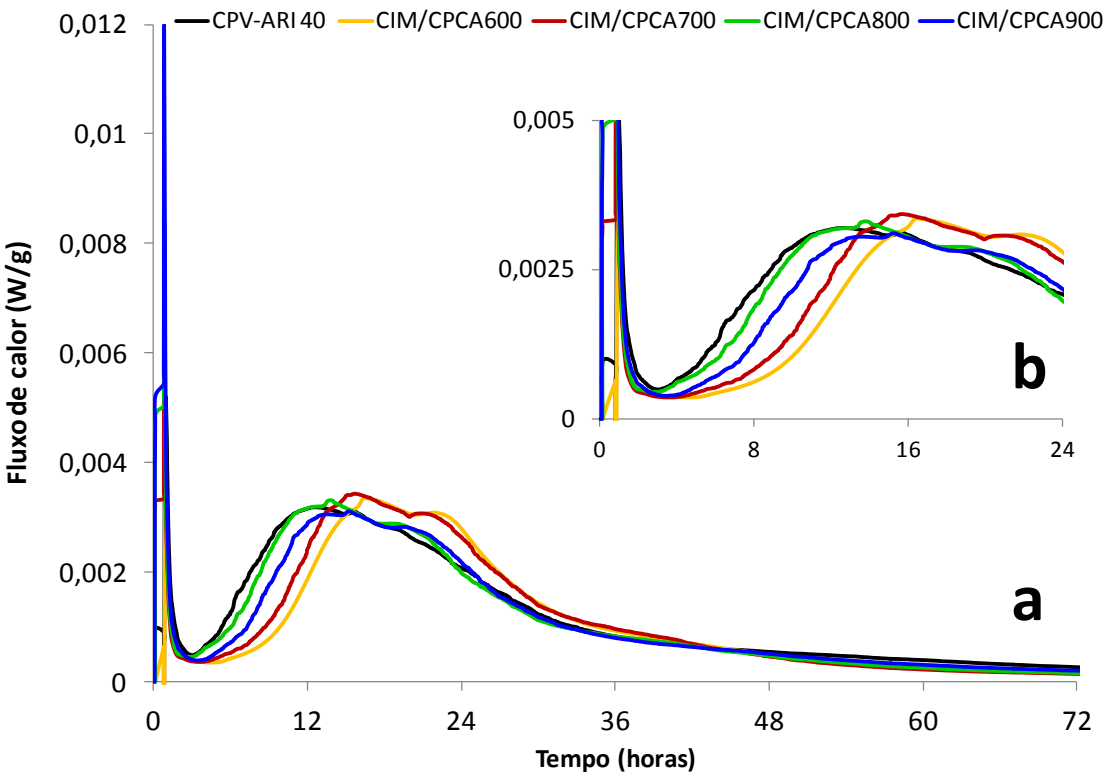


Figura 38 – (a) Curvas de Fluxo de calor *versus* tempo para as pastas controle e com cinzas (b) detalhe das curvas

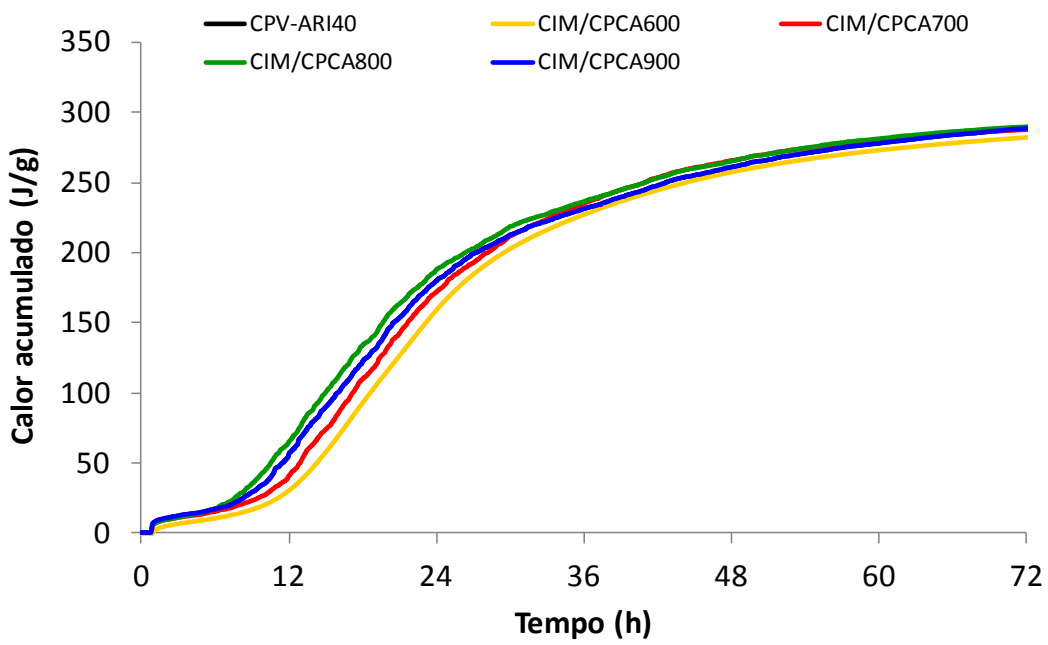


Figura 39 – Calor acumulado das pastas controle e com cinzas.

5.4.2 Termogravimetria

As análises de termogravimetria foram realizadas para pastas com cinzas produzidas com hidróxido de cálcio (CH) e com cimento CPV-ARI. O objetivo foi o de avaliar a reatividade das cinzas por meio da determinação do CH consumido, para cada uma dessas pastas, de acordo com a metodologia proposta na seção 4.2.6.3.1.

5.4.2.1 Pastas do sistema CH e cinzas

A Tabela 15 e a Figura 40 apresentam o consumo de CH para as quatro diferentes pastas que foram produzidas: CH/CPCA600, CH/CPCA700, CH/CPCA800 e CH/CPCA900, nas idades de cura de 7, 28, 63 e 91 dias.

Tabela 15 - CH consumido (%) das pastas CH/cinza (1:1) em diferentes idades de cura

Pastas	Idades de cura (dias)			
	7	28	63	91
	CH consumido (%)			
CH/CPCA 600	88,07	90,01	91,71	87,23
CH/CPCA 700	76,14	79,66	86,35	83,24
CH/CPCA 800	72,37	78,31	80,56	79,40
CH/CPCA 900	50,71	65,35	72,90	74,15

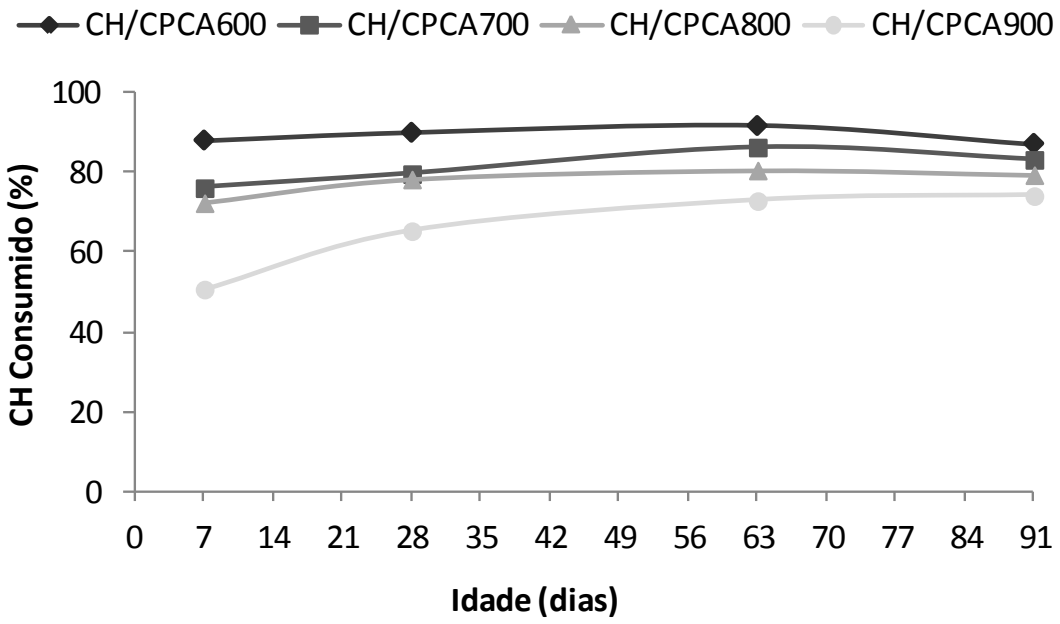


Figura 40 - Evolução do consumo de CH nas pastas de cal/cinza em função da idade

As pastas produzidas com cal apresentaram teores de consumo de CH bastante elevados já aos 7 dias, com exceção para a CPCA900. Em todas as idades de cura, verificou-se que as pastas com CPCA600 apresentam maior consumo de CH do que as demais pastas. A pasta produzida com CPCA900 apresentou apenas 50% de consumo de CH aos 7 dias. No entanto, o consumo de CH da CPCA900 evoluiu significativamente até alcançar nível similar ao do consumo da cinza CPCA800 aos 91 dias.

Soriano (2007), ao estudar catalisadores da quebra catalítica do petróleo (FCC) como pozolana, e analisar pastas de CH/pozolana por meio da TG, com a mesma proporção de cal: pozolana (1:1), observou que a CH consumida aos 28 dias foi acima de 92%, o que indicou uma alta reatividade. As pastas com as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram consumo de CH de 90% e 79,7% aos 28 dias, respectivamente, indicando alta reatividade. Aos 63 dias, para a pasta com CPCA700 o consumo foi de 86,3%.

A pasta CH/CPCA900 mostrou um aumento gradual de consumo de CH e atingiu valor máximo de 74% aos 91 dias. Essa pasta foi a única que apresentou aumento no consumo de CH aos 91 dias de cura, sendo que as demais apresentaram uma leve queda do consumo; esse comportamento pode ser decorrente de uma possível carbonatação das amostras.

A Figura 41 mostra a DTG das pastas com cal e cinzas aos 63 dias de cura, quando os valores começaram a se estabilizar e atingiram o máximo de consumo de CH, com exceção da pasta com a CPCA900.

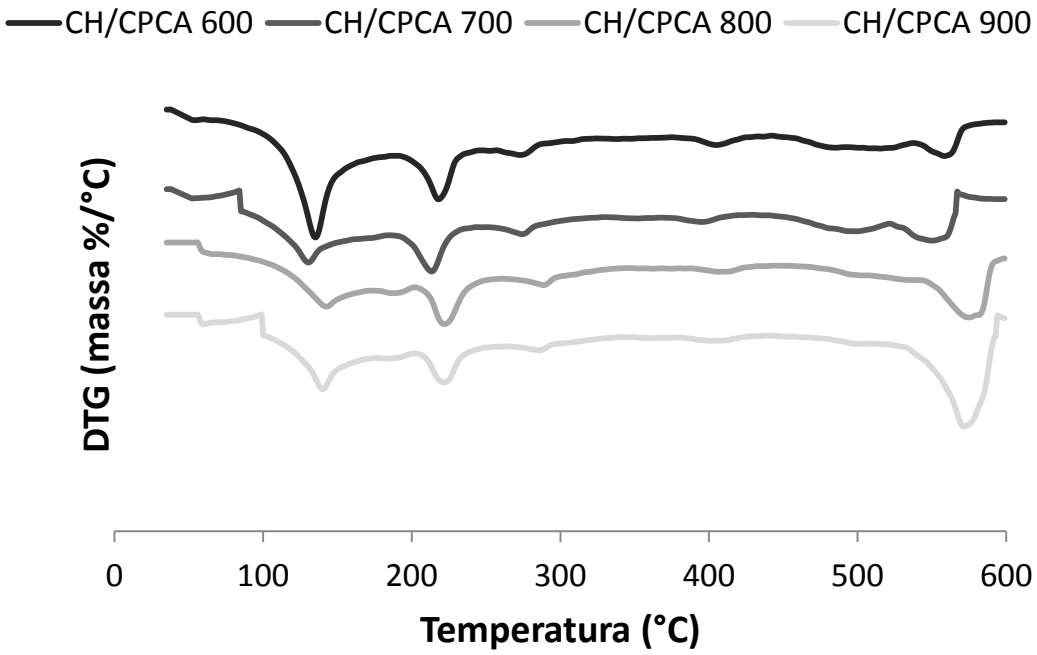


Figura 41 – Curvas DTG para as pastas com CH/cinzas aos 63 dias de cura.

Nas curvas, o pico entre 100 °C e 180 °C é atribuído às desidratações do CSH e da etringita; o pico entre 180 °C e 250 °C é referente à decomposição do CASH e do CAH e o pico entre 520

°C a 580 °C é referente à desidroxilação do CH. Desse modo, observa-se que as desidratações do CSH e da etringita são mais acentuadas para a pasta CH/CPCA600. A decomposição dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados se mostrou similar para todas as pastas. Com relação ao pico da perda de água correspondente ao CH (520 °C a 580 °C), a pasta CH/CPCA900 apresentou a maior perda de massa dentre as pastas, indicando um menor consumo de CH dessa cinza. Por sua vez, a CH/CPCA600 mostrou a menor perda de água nesse pico, possivelmente devido ao consumo de CH e à formação dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados.

A quantidade de água combinada que se encontra associada aos produtos de hidratação, em porcentagem, é um parâmetro muito útil na análise termogravimétrica. A determinação dessa porcentagem foi apresentada na seção 4.2.6.3.1. As porcentagens de água combinada dos produtos formados nas pastas de cal/cinzas estão apresentadas na Figura 42.

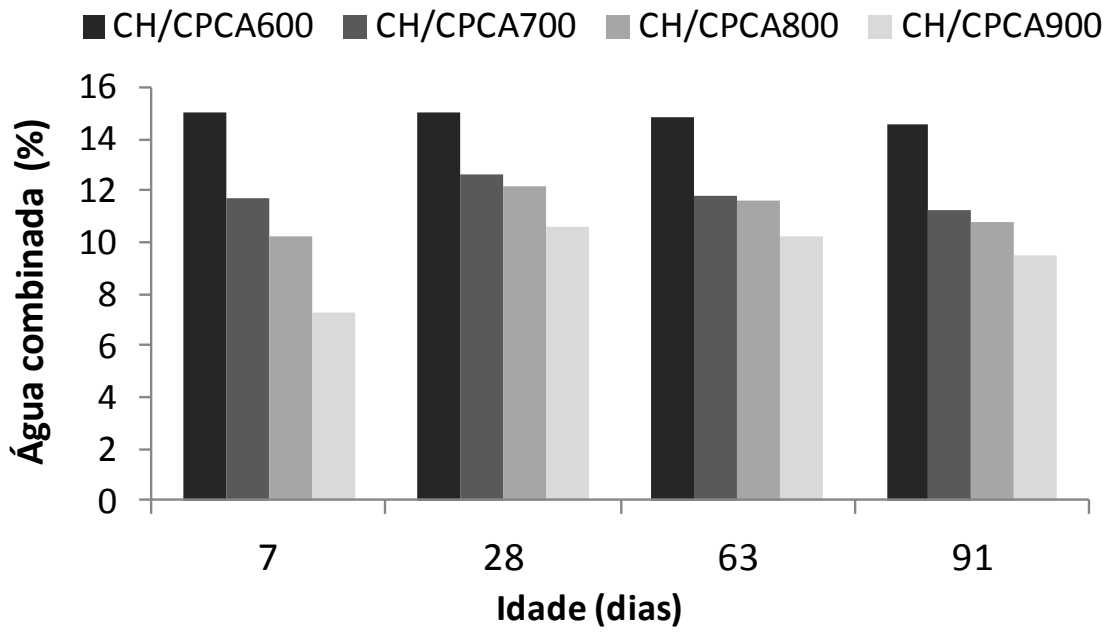


Figura 42 – Porcentagens de água combinada dos produtos hidratados das pastas de cal/cinza em função das idades de cura.

Esses resultados corroboram com o que já foi discutido a respeito dessas pastas, pois à medida que aumenta a idade de cura são formadas maiores quantidades de produtos de hidratação que,

por sua vez, estão correlacionados com o aumento da porcentagem de água combinada. A pasta CH/CPCA600 apresentou maiores porcentagens de água combinada para todas as idades de cura, como se esperava, visto que indicou os valores mais elevados de consumo de CH. A pasta CH/CPCA900 foi aquela que apresentou os menores valores de água combinada dentre todas, para todas as idades. As pastas CH/CPCA700 e CH/CPCA800 apresentaram valores similares de porcentagem de água combinada. As Figuras 43a e 43b apresentam as microscopias eletrônicas de varredura da pasta CH/CPCA700 aos 91 dias de idade de cura e a formação de produtos de hidratação nessa pasta, respectivamente. Observa-se nessa pasta o CSH acicular (formato de agulhas), conforme apresentado por outros autores em sistemas similares de CH/pozolana (MARTIRENA *et al*., 2006; WATTANASIRIWECH *et al*., 2009) e também placas de aluminatos de cálcio hidratados, que podem ser visualizadas na Figura 43a.

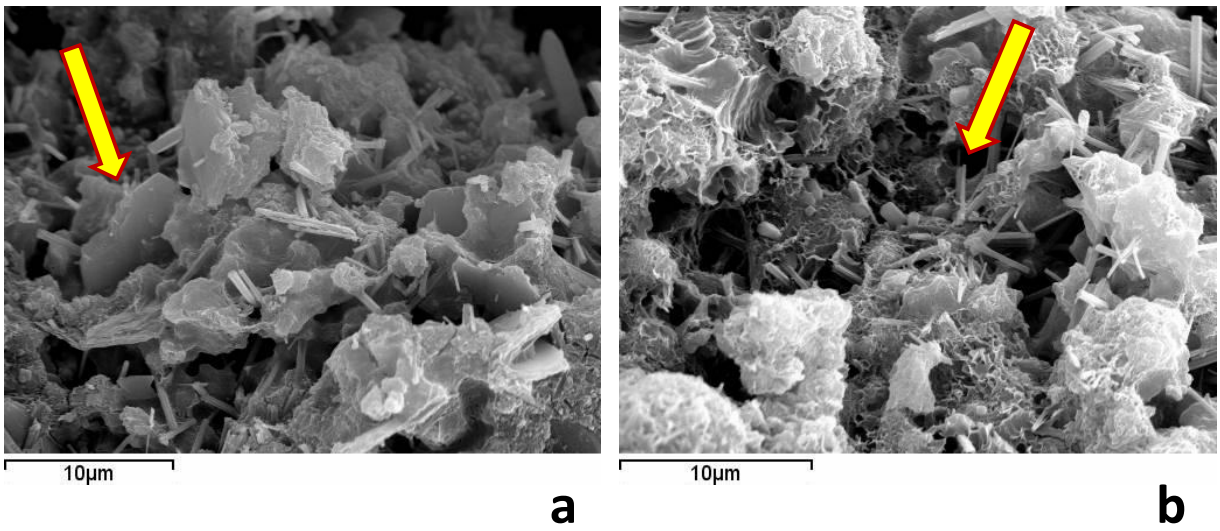


Figura 43 – Microscopias eletrônicas de varredura da pasta CH/CPCA700 em superfície fraturada (a) Indicação das placas de aluminatos de cálcio hidratados, (b) Indicação das agulhas formadas de CSH.

Considerando todos os resultados termogravimétricos apresentados do sistema CH/cinzas neste trabalho, verificou-se que as pastas com CPCA600 e CPCA700 foram as amostras mais reativas, ou seja, aquelas que apresentam alta reatividade inicial (7 dias) e, posteriormente, para maiores idades de avaliação (28, 63 e 91 dias), esses valores se estabilizaram. A pasta

CH/CPCA800 mostrou maior reatividade do que a pasta CH/CPCA900, nas primeiras idades de cura (7 e 28 dias); no entanto, a pasta com CPCA900 mostrou aumento da sua reatividade ao longo das idades (63 e 91 dias).

5.4.2.2 Pastas do sistema cimento Portland e cinzas

Ao analisar os resultados termogravimétricos com pastas de cimento Portland é importante considerar que a porcentagem de substituição de cinza por cimento foi de 20%, diferente das pastas com cal, onde havia mais cinza disponível na pasta (50%). As análises nessas pastas foram conduzidas em pastas controle (100% cimento) e pastas CIM/cinza (80% de cimento Portland e 20% de cinza). A Tabela 16 e a Figura 44 apresentam as porcentagens de CH consumidas para as pastas CIM/cinza.

Tabela 16 - CH consumido (%) das pastas CIM/cinza (0,8:0,2) em diferentes idades de cura

Pastas	**Idades de cura (dias)**				
	3	**7**	**28**	**63**	**91**
	CH consumido (%)				
CIM/CPCA600	30,54	40,75	63,39	51,56	57,66
CIM/CPCA700	22,49	45,46	51,37	57,12	67,89
CIM/CPCA800	4,98	15,42	35,31	41,25	24,62
CIM/CPCA900	0,00	31,14	49,59	31,43	33,55

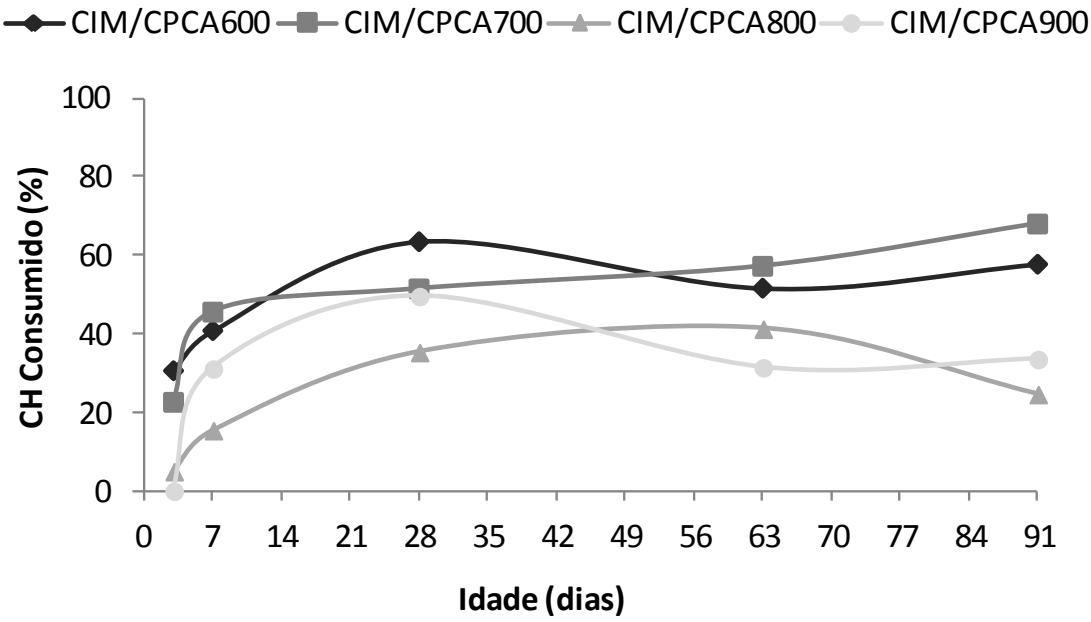


Figura 44 – Evolução do consumo de CH pelas cinzas para as pastas de CIM/cinzas com a idade.

A reatividade das cinzas nas pastas de cimento foi diferente daquela apresentada nas pastas com CH, com valores de consumo de CH inferiores. No entanto, as cinzas CPCA600 e CPCA700, com cimento Portland, mantiveram a superioridade de consumo de CH em relação às demais pastas, com destaque para a pasta CIM/CPCA700 que apresentou os maiores valores de consumo de CH para 63 e 91 dias.

Aos 3 dias, observou-se que as pastas CIM/CPCA600 e CIM/CPCA700 apresentaram elevados valores de consumo de CH, superiores a 20%, enquanto que as pastas CIM/CPCA800 e a pasta CIM/CPCA900 não apresentaram uma reatividade significativa. A partir dos 7 até os 28 dias de idade foram detectados aumentos de consumo de CH para todas as cinzas avaliadas. Aos 28 dias, a pasta CIM/CPCA600 apresentou o maior consumo dentre elas. A partir dos 63 dias, as pastas com CPCA600 e CPCA900 apresentaram os menores consumos de CH. A pasta com CPCA800 apresentou um aumento no consumo aos 63 dias e uma queda de 42% aos 91 dias em relação à idade anterior. A pasta com CPCA700 foi o único sistema que apresentou um aumento contínuo de reatividade e de consumo de CH em função da idade de cura, atingindo valores de 67%.

A irregularidade de reatividade em função da idade da maioria das pastas pode ser atribuída ao fato de que o sistema com cimento Portland é mais complexo quando comparado a uma pasta com CH. Frias e Cabrera (2001) afirmaram que a presença dos íons (álcalis, cloretos, SO_4^{-2}, CO_2^{-2}), pode alterar a cinética e o desenvolvimento das fases hidratadas. Desse modo, o consumo de CH nas pastas com cimento Portland foi, no mínimo, 25% inferior àqueles que foram obtidos nas pastas com cal aos 91 dias.

Essa diferença de consumo de CH nas pastas de cal e de cimento Portland também foi encontrada por Frías e Cabrera (2001) e Soriano (2007). Segundo esses pesquisadores, esse fato é consequência da forma com que a cal está disponibilizada no cimento e como é liberada lentamente com a hidratação do cimento, para que então a pozolana possa reagir com a mesma. Tal fato é diferente do que ocorre com as pastas com cal, nas quais o CH encontra-se disponível completamente nos períodos iniciais para então reagir com a pozolana.

As curvas DTG das pastas CIM/cinzas e controle, na idade de 28 dias, são apresentadas na Figura 45. Nessas curvas são identificadas também as três zonas referentes à desidratação do CSH e da etringita (100 °C e 180 °C), do CASH e CAH (180 °C e 250 °C) e à desidroxilação do CH (520 °C a 580 °C).

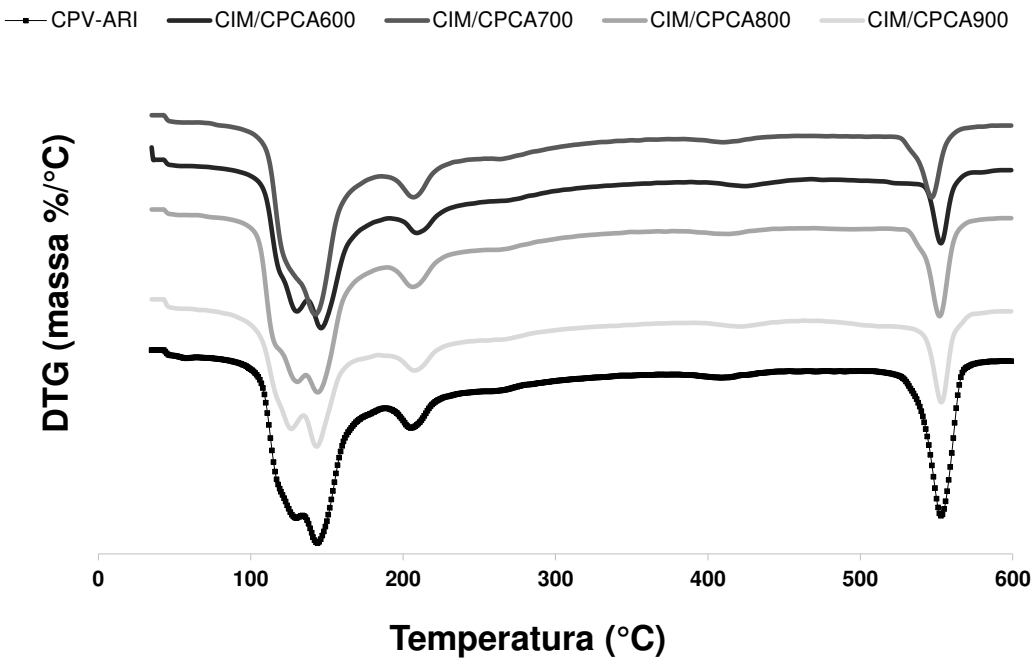


Figura 45 – Curvas DTG das pastas controle e pastas CIM/cinza na idade de 28 dias

Observando-se as curvas, verifica-se que os picos da perda de água referente às desidratações de CSH e da etringita das pastas, com as cinzas CPCA600, CPCA700 e CPCA800, estão bastante evidenciados. Quanto à desidroxilação do CH, verificou-se uma menor perda de massa das pastas com CPCA600 e CPCA700, assim como nas pastas com cal, em consequência da formação do CSH.

A Figura 46 apresenta as porcentagens de água combinada dos produtos de hidratação formados dos sistemas CIM/cinzas. Os resultados corroboram com o que foi apresentado sobre o consumo de CH, ou seja, as pastas que apresentaram os maiores consumos apresentam também as maiores porcentagens de água combinada, como é o caso da pasta CIM/CPCA700. Essa pasta, aos 3 dias, apresentou 15% de água combinada e, aos 91 dias, houve um aumento para 19%. A CPCA600 apresentou alta porcentagem de água combinada aos 7 dias, porém esse valor decresceu para idades posteriores, podendo tal comportamento estar associado a uma possível carbonatação dessa amostra.

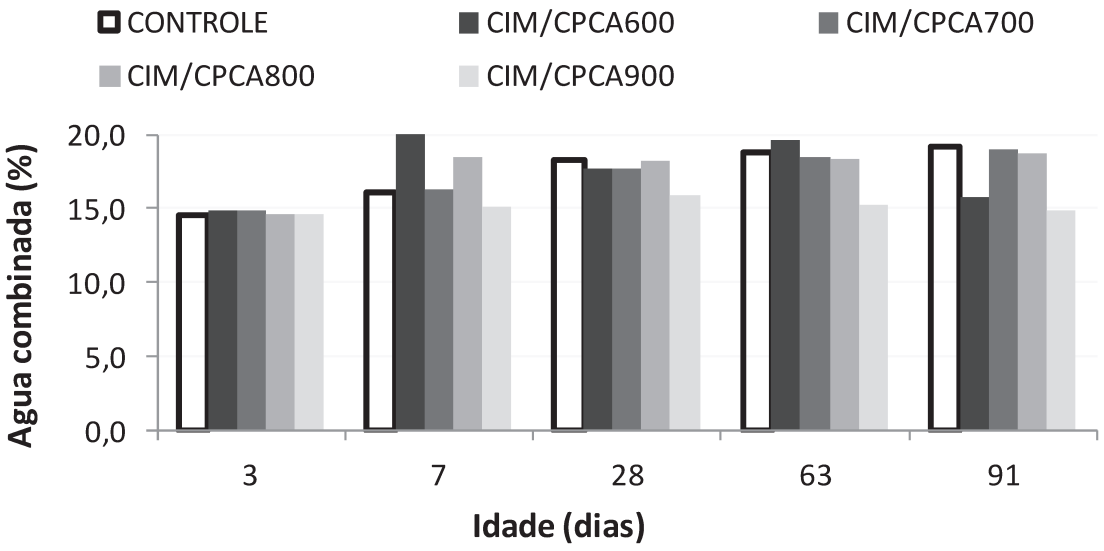


Figura 46 - Porcentagens de água combinada dos produtos hidratados das pastas controle e pastas CIM/cinza em função das idades de cura

5.4.3 Difração de raios X das pastas

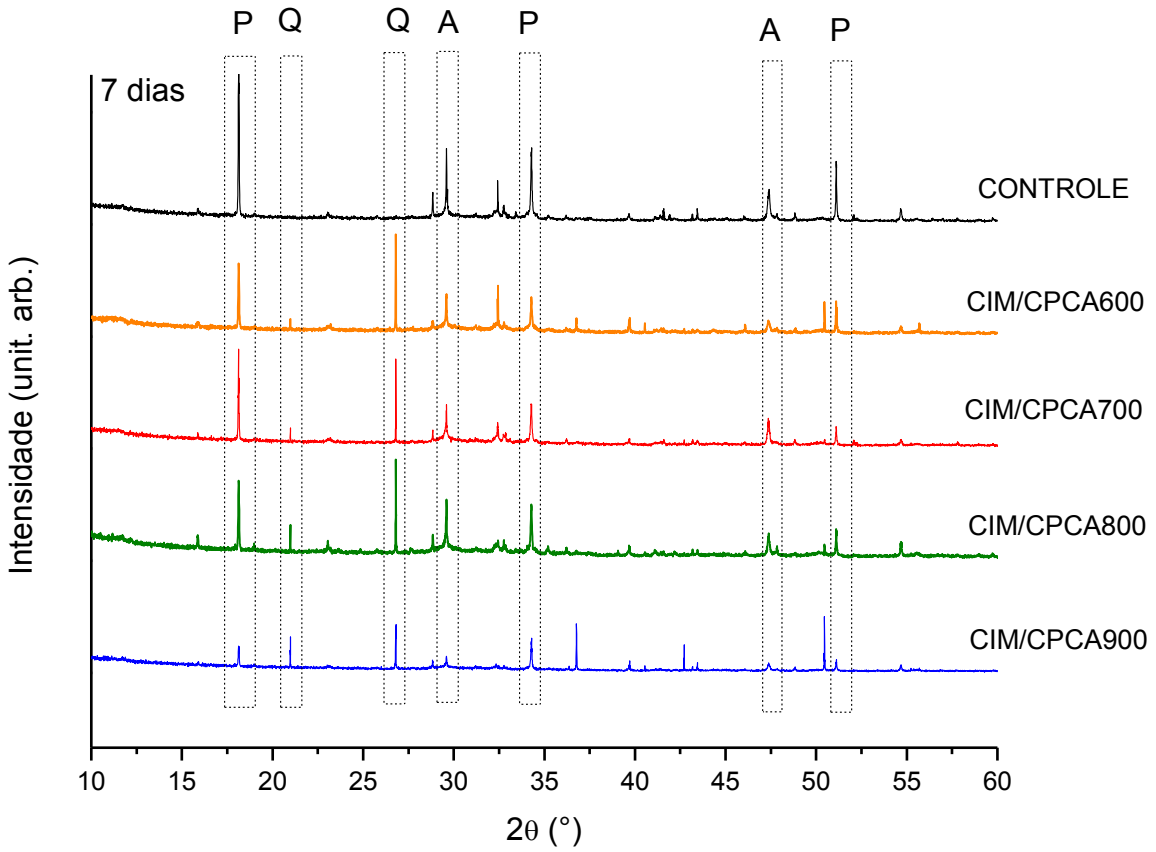
As fases cristalinas identificadas nas pastas de CIM/cinza foram comparadas àquela da pasta controle, quanto às somatórias das áreas dos principais picos correspondentes a essas fases, de acordo com a metodologia semi-quantitativa apresentada na seção 4.2.6.3.2.

A Figura 47 apresenta os difratogramas das pastas aos 7 dias de idade de cura, observando-se que para os picos de portlandita (ângulos de Bragg (2θ): 18,2°, 34,33° e 51,05°), as pastas CIM/CPCA600 e CIM/CPCA700 apresentaram 39% e 43% a menos de portlandita formada, em relação à pasta controle, respectivamente. A pasta com a CPCA800 foi aquela que apresentou maiores áreas dos picos de portlandita dentre as cinzas, aos 7 dias, com 30% de área a menos que a pasta controle. A pasta com a CPCA900 mostrou uma reatividade distinta, conforme pode ser observado na Figura 47, apresentando os menores picos de portlandita, com uma somatória de área de 69% a menos que a pasta controle.

Nos picos de alita (ângulos de Bragg (2θ): 29,56°, 47,34°), observou-se que as pastas com as cinzas CPCA600, CPCA700 e CPCA800, com 7 dias de idade, apresentaram queda nas áreas de 29%, 6% e 5%, respectivamente, quando comparadas à pasta controle, mas a pasta com CPCA900 apresentou queda de 65%.

Para 7 dias de cura, observou-se que houve diminuição do CH, ou seja, da somatória das áreas dos principais picos da portlandita, para as pastas com cinza em relação à pasta controle. As fases de alita também apresentaram picos com menor somatória de área em relação à pasta controle, como era esperado, visto que essa fase corresponde à formação do CSH (SCRIVENER *et al.*, 2004). No entanto, é importante ressaltar que aos 7dias as fases hidratadas ainda estão sendo formadas.

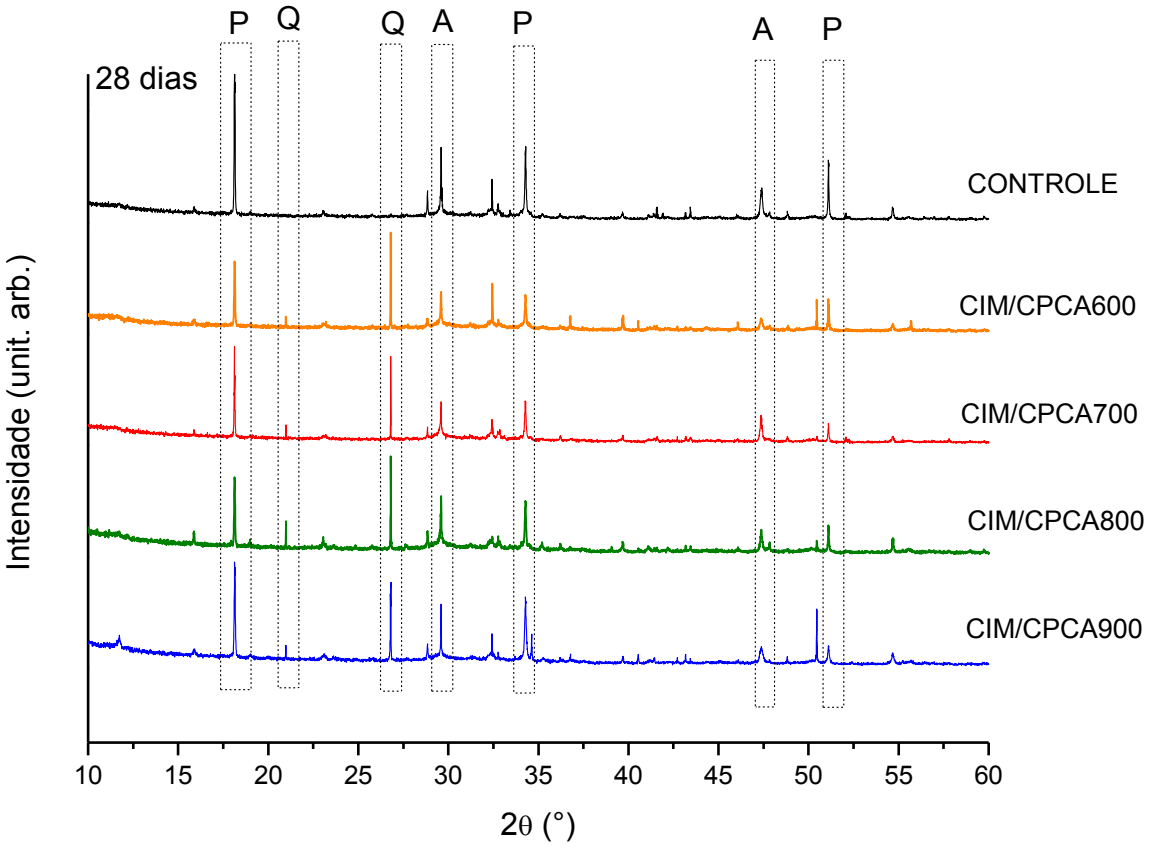
Os picos do quartzo puderam ser observados apenas nas pastas com cinzas, devido à presença dessa fase na composição das cinzas (Figuras 47 a 49). As reflexões do quartzo estão nos seguintes ângulos 2θ: 20,99 ° e 26,807 °.



Legenda: P = Portlandita, A = Alita, Q = Quartzo

Figura 47 – Difratogramas de raios X das pastas controle e CIM/cinzas aos 7 dias de cura.

A Figura 48 apresenta os difratogramas das pastas controle e CIM/cinzas avaliadas aos 28 dias.



Legenda: P = Portlandita, A = Alita, Q = Quartzo

Figura 48 -Difratograma de raios X das pastas controle e pastas CIM/cinzas aos 28 dias de cura

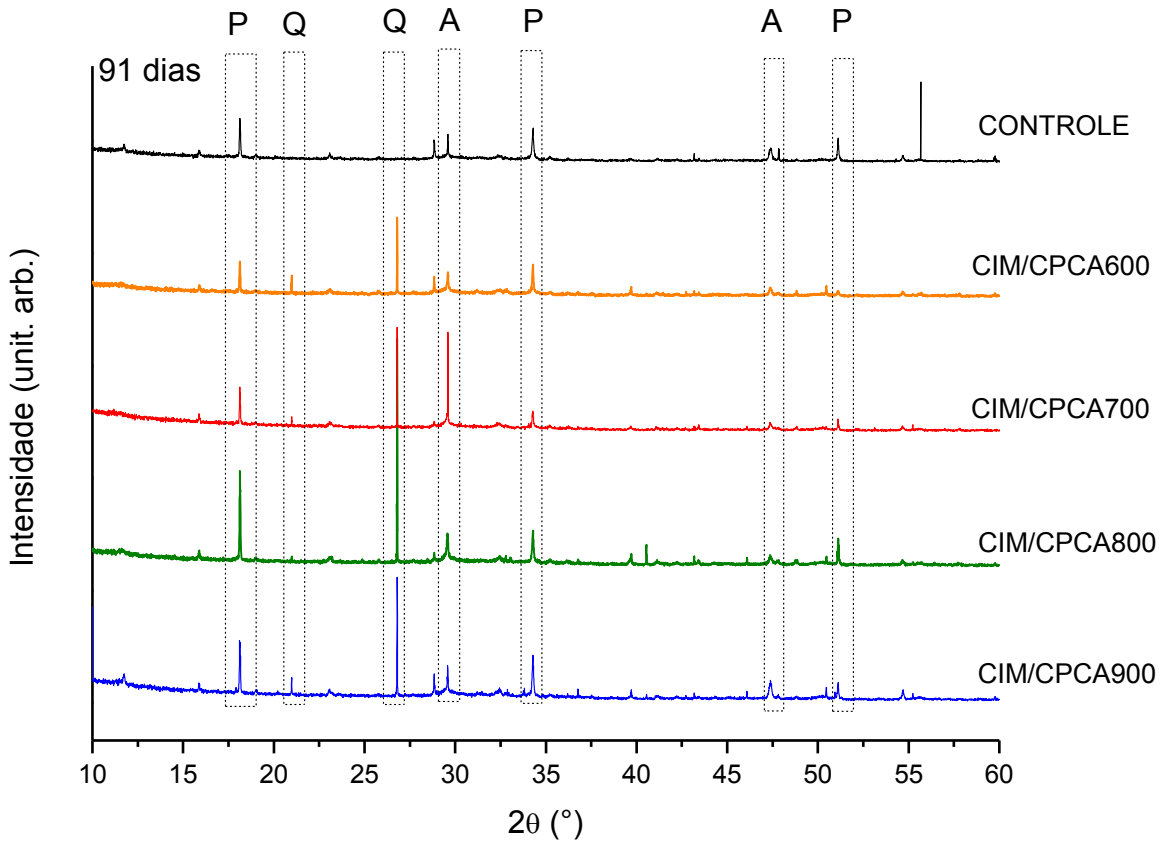
Aos 28 dias de idade de cura, observou-se que a somatória das áreas dos principais picos de portlandita das pastas com CPCA600 e CPCA700 foram as menores em relação ao controle, com queda no valor das áreas de 37% e 18%, ou seja, houve um maior consumo de CH nessas pastas. Por sua vez, as pastas com as cinzas CPCA800 e CPCA900 apresentaram valores de área muito próximos da pasta controle, ou seja, nessas pastas observou-se um menor consumo de CH.

Nas análises dos picos de alita (C_3S), as pastas com CPCA600 e com CPCA900 apresentaram valores de área de 7% e 1%, respectivamente, menores do que a pasta controle. Por sua vez, as pastas com CPCA700 e CPCA800 apresentaram os valores de área com aumento de 19% e 26%, respectivamente, ou seja, havendo indicação de que existe mais alita do que na pasta

controle. Esse resultado não era o esperado, visto que as pastas de CIM/cinza mostraram maior consumo de CH, portanto esperava-se que ocorresse uma diminuição da alita, com a formação de CSH. No entanto, a fase CSH, que normalmente é encontrada como um complexo gel nano estruturado, tem o seu pico principal, 2θ igual a 29,1°, valor esse muito próximo ao do pico principal da alita, 29,56°, e, portanto, torna-se difícil a correta identificação desses picos (TAYLOR, 1997; CORDEIRO, 2006). Com isso, existe a possibilidade de que nas somatórias de áreas sejam contabilizadas as duas fases: silicato de cálcio hidratado (CSH) e silicato tricálcico (alita, C_3S). A alita é polimórfica, o que dificulta sua identificação com precisão. Além disso, os mecanismos de nucleação e de crescimento de hidratação da alita são complexos (NOIRFONTAINE *et al.*, 2006; BISHNOI e SCRIVENER, 2009).

Os difratogramas das pastas analisadas aos 91 dias de idade estão apresentados na Figura 49. Os resultados são muito parecidos com aqueles observados na idade de 28 dias. Com relação aos picos de portlandita, as pastas com CPCA600 e CPCA700 apresentaram menores valores de área, com quedas de 29% e 22%, respectivamente, em relação à pasta controle. Essa diminuição das áreas dos picos de CH provavelmente esteja associada ao consumo dessa fase pelas cinzas e à formação dos produtos hidratados, o que corrobora com o que foi observado na análise de termogravimetria das pastas de cimento, ou seja, um maior consumo de CH nas pastas com CPCA600 e CPCA700. Por sua vez, as pastas CPC800 e CPCA900 apresentaram picos com áreas maiores do que a da pasta controle, com aumento de 23% e 14%, respectivamente.

A análise dos picos de alita aos 91 dias mostrou que a pasta com CPCA600 apresentou somatória de área dos picos 21% superior em relação aos picos da pasta controle, enquanto que para a pasta com CPCA700 observou-se aumento de 1% da área em relação ao controle. As pastas com CPCA800 e CPCA900 apresentaram aumento de 29% e 30% de área, respectivamente.



Legenda: P = Portlandita, A = Alita, Q = Quartzo

Figura 49 – Difratograma de raios X das pastas controle e pastas CIM/cinzas aos 91 dias de cura.

Com base na análise de DRX nas pastas, observou-se que ,aos 7, 28 e 91 dias de idade de cura, as pastas com as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram valores de área inferiores aos dos picos de portlandita em relação à pasta controle, o que pode ser um indicativo de que nessas pastas houve maior consumo de CH (Tabela 17). No entanto, a pasta com CPCA900 foi aquela que apresentou menor valor de área dos picos de portlandita dentre todas, aos 7 dias, e a pasta com CPCA800 apresentou, aos 91 dias, maior formação de portlandita do que a pasta controle.

A Tabela 17 lista e resume os valores percentuais da somatória de áreas dos principais picos de portlandita e de alita das pastas com cinzas que aumentaram ou diminuíram em relação à pasta controle. Os valores positivos (+) representam o aumento percentual da somatória das

áreas e os negativos (-) representam a diminuição percentual dessas áreas desses picos em relação ao controle.

Tabela 17 – Relação (R%) entre as somatórias das áreas dos picos da pasta controle e das pastas com cinzas*.

Idade	**Pastas produzidas**			
	CIM/CPCA600	CIM/CPCA700	CIM/CPCA800	CIM/CPCA900
Portlandita (% em relação ao controle)				
7	(-)39	(-)43	(-)30	(-)69
28	(-)37	(-)18	(-)13	(-)2
91	(-)29	(-)22	(+)23	(+)14
Alita (% em relação ao controle)				
7	(-)29	(-)6	(-)5	(-)65
28	(-)7	(+)19	(+)26	(-)1
91	(+)21	(-)1	(+)29	(+)30

*O sinal (-) significa diminuição e o (+) significa aumento percentual da somatória de área sob os principais picos em relação à pasta controle.

A análise dos picos de alita mostrou um comportamento diferente do que se esperava para todas as pastas com cinzas nas idades de 28 e 91 dias, ou seja, os valores de área determinados foram próximos ao da pasta controle ou até mesmo superiores a ela. A complexidade da estrutura gel do CSH e o polimorfismo da alita dificultou a identificação precisa dessas fases e, por consequência, a correta determinação dos valores das áreas dos picos distintos nos difratogramas.

5.4.4 Compressão simples das pastas

O comportamento mecânico das pastas controle e com cinzas, ao longo do tempo, nas idades de 7, 28 e 91 dias, foi investigado por meio da resistência à compressão simples. Foi utilizada a análise estatística cuja variável dependente foi a resistência à compressão simples e os fatores avaliados foram os tipos de pastas (controle, CIM/CPCA600, CIM/CPCA700, CIM/CPCA800 e CIM/CPCA900) e as idades de cura (7, 28 e 91 dias).

A análise multifatorial de variância mostrou que os *p-valores* foram inferiores a 0,05, indicando que todos os fatores analisados contribuíram significativamente à variável em estudo (resistência à compressão simples), assim como foi significativa a interação entre esses fatores (idade de cura e tipo de pasta).

Na Tabela 18, com a comparação múltipla entre as idades analisadas, se identificam dois grupos homogêneos, segundo o alinhamento do sinal X na coluna. Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa. Observou-se que houve diferença estatisticamente significativa entre as pastas avaliadas aos 28 e 91 dias (Tabela 18 e Figura 50), mas essas pastas apresentam diferença em relação às pastas com 7 dias. O valor médio de todas as pastas aos 7 dias representou em torno de 87% dos valores médios das pastas aos 28 e 91 dias, conforme se esperava, pois aos 7 dias o processo de hidratação ainda se encontra no início e o material não tem sua resistência mecânica ainda consolidada.

Tabela 18- Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão simples entre as idades das pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%).

Idade (dias)	**N° de corpos de prova**	**Compressão simples (MPa)**	**Grupos Homogêneos***
7	55	24,19	X
91	55	27,38	X
28	55	27,83	X

* Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

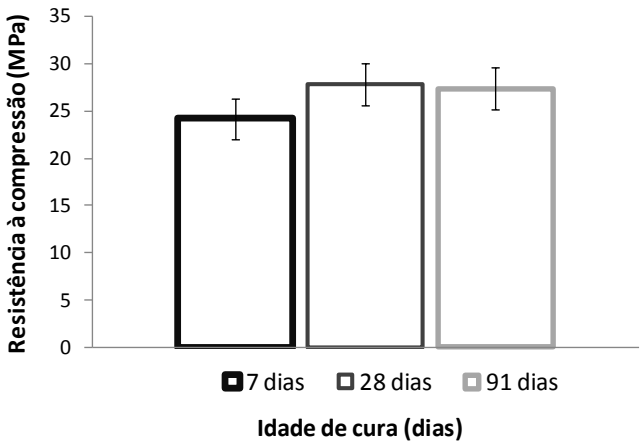


Figura 50 – Valores das médias de resistência à compressão simples em função da idade de cura.

Na avaliação entre os tipos de pastas, considerando todas as idades, observou-se que as pastas CIM/CPCA600 e CIM/CPCA700 apresentaram o melhor desempenho mecânico em relação às pastas CPCA800 e CPCA900, mas que as primeiras não apresentaram diferença estatisticamente significativa quando comparadas à pasta controle (Tabela 19 e Figura 51). A pasta CIM/CPCA800 apresentou um valor de média de resistência à compressão simples que não diferiu estatisticamente das pastas controle e da CIM/CPCA900, as quais, no entanto, foram diferentes entre si.

Tabela 19 – Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão simples entre os tipos de pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%).

Tipo de pasta	**N° de corpos de prova**	**Compressão simples (MPa)**	**Grupos Homogêneos**
CIM/CPCA900	33	23,14	X
CIM/CPCA800	33	24,58	XX
Controle	33	27,17	XX
CIM/CPCA700	33	27,77	X
CIM/CPCA600	33	29,69	X

* Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

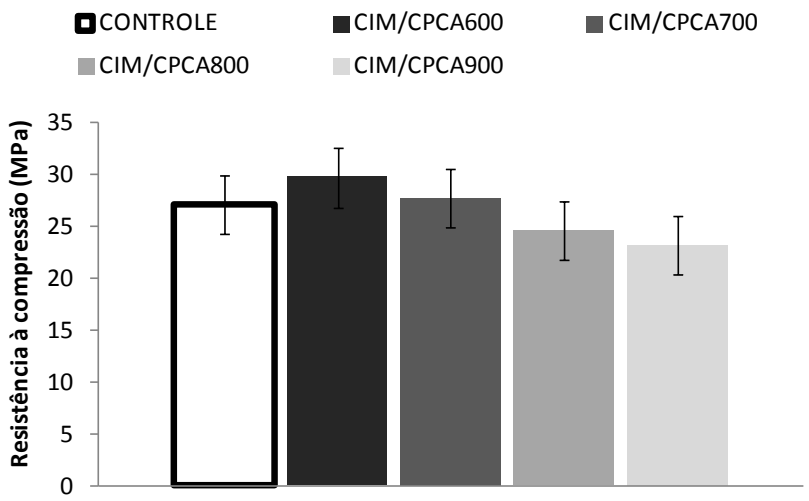


Figura 51 – Valores das médias de resistência à compressão simples em função do tipo de pasta.

Com base nos resultados de resistência à compressão simples, existem fortes indicações que matrizes cimentícias com substituição de 20% de cimento, preferencialmente pelas cinzas CPCA600 ou CPCA700, poderiam ser utilizadas, sem prejuízos para o comportamento mecânico.

5.4.5 Ensaio físico das pastas

Os ensaios físicos das pastas são importantes, pois fornecem informações indiretas sobre microestrutura do material, visto que as características microestruturais estão diretamente relacionadas com as propriedades mecânicas.

Para avaliar a absorção de água, a porosidade aparente e a massa específica aparente das pastas foram considerados como fatores os tipos de pasta (controle, CIM/CPCA600, CIM/CPCA700, CIM/CPCA800 e CIM/CPCA900) e as idades de cura (28 e 91 dias).

Para a variável absorção de água, a análise multifatorial da variância mostrou que os *p-valores* foram superiores a 0,05; esse resultado mostra que os fatores analisados (tipo de pasta e idade) não têm contribuição significativa à variável em estudo. Além disso, a avaliação da interação entre os fatores retromencionados, também não apresentou diferença estatisticamente significativa.

Os valores de média de absorção de água das pastas são apresentados na Figura 52. Na comparação múltipla entre as idades analisadas, pelo teste de Tukey ao nível de significância de 95%, não houve diferença estatisticamente significativa entre as pastas avaliadas aos 28 e 91 dias, assim como entre os tipos de pasta.

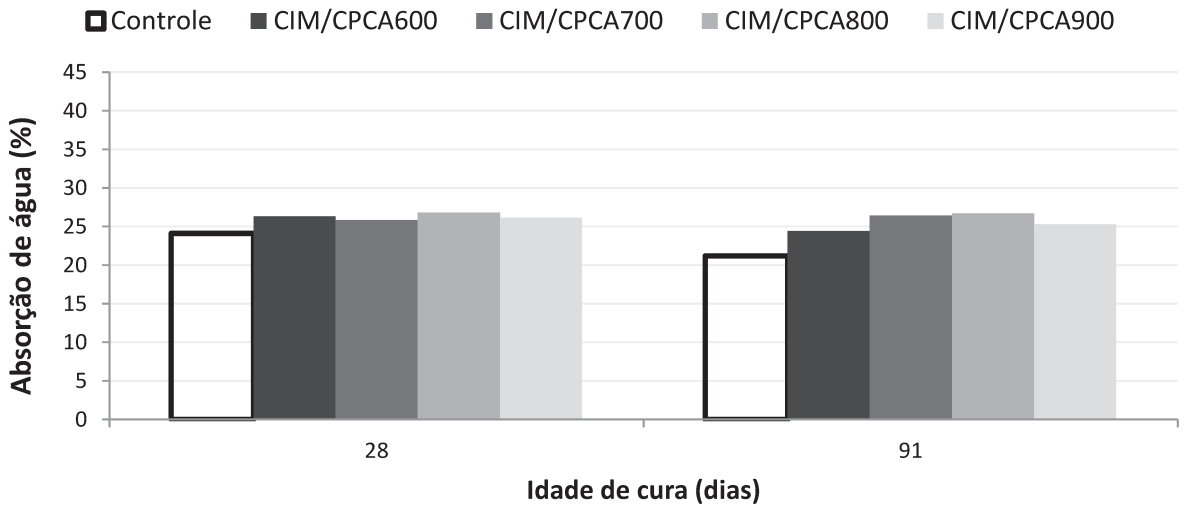


Figura 52 – Médias de absorção de água para as pastas controle e CIM/cinzas

Para a variável porosidade aparente, que é a relação entre o volume dos poros e o volume total do corpo de prova, observou–se que os *p-valores* foram superiores a 0,05, mostrando que os fatores não têm contribuição significativa à variável em estudo, assim como a interação entre eles. A comparação múltipla entre as idades de cura analisadas (28 e 91 dias), pelo teste de Tukey ao nível de significância de 95%, mostrou que não houve diferença estatisticamente significativa entre as pastas avaliadas.

Os valores de média de porosidade aparente estão apresentados na Figura 53.

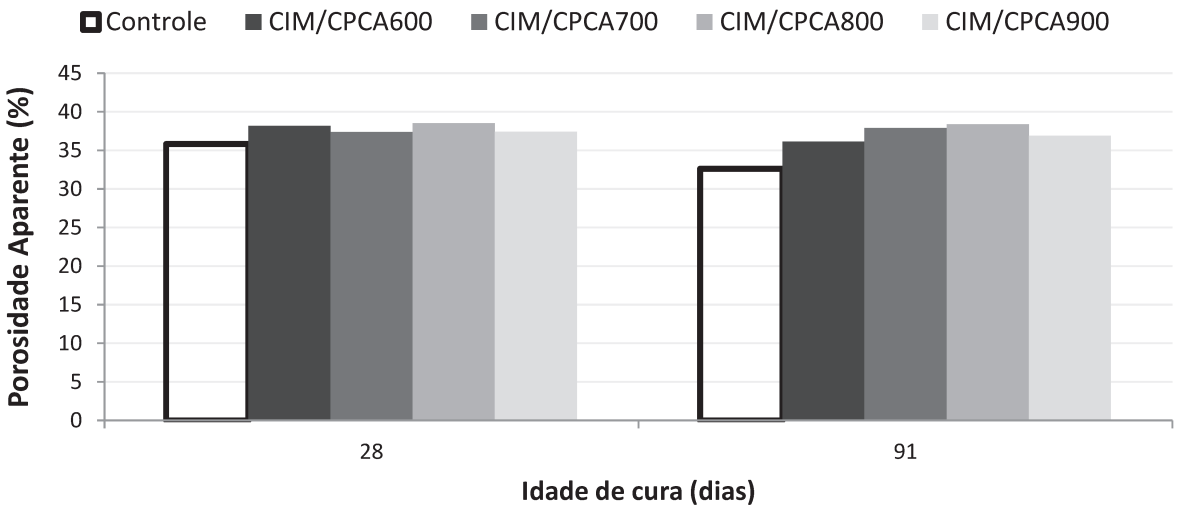


Figura 53 - Médias de porosidade aparente para as pastas controle e CIM/cinzas.

Para a variável massa específica aparente, a ANOVA mostrou que não houve diferença estatística entre as idades, assim como a interação entre os fatores (tipo de pasta e idade) apresenta *p-valor* maior que 0,05, ou seja, não houve diferença significativa. No entanto, houve diferença estatisticamente significativa dessa variável em relação aos tipos de pastas. Para tanto, foi realizada uma comparação múltipla entre os tipos de pastas, apresentada na Tabela 20, onde são listados dois grupos homogêneos, que são identificados pelo alinhamento da marcação "X" na mesma coluna, ou seja, um dos grupos homogêneos é composto pelas pastas CIM/cinzas e o outro grupo homogêneo é composto pelas pastas controle e CIM/CPCA600. Desse modo, observou-se que dentro de cada grupo não houve diferença estatisticamente significativa entre os tipos de pastas. A Figura 54 mostra os valores médios da massa específica aparente das pastas controle e CIM/cinzas.

Tabela 20 - Comparação múltipla dos valores médios da massa específica aparente entre os tipos de pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%).

Tipo de pasta	N° de corpos de prova	Massa específica aparente (g/cm^3)	Grupos Homogêneos
CIM/CPCA800	4	1,44	X
CIM/CPCA700	4	1,44	X
CIM/CPCA900	4	1,45	X
CIM/CPCA600	4	1,47	XX
Controle	4	1,52	X

* Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

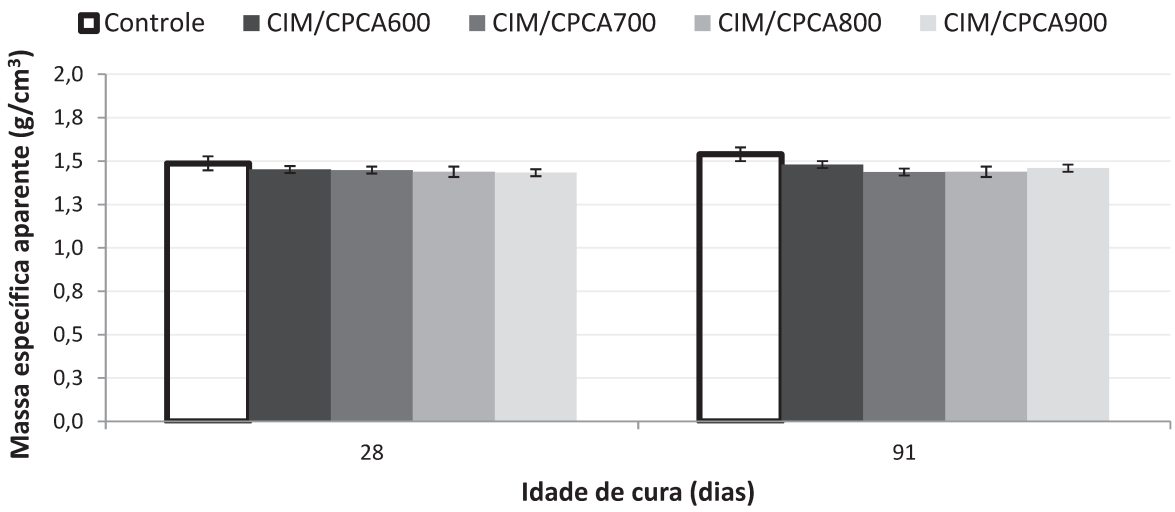


Figura 54- Médias e os respectivos desvios-padrão da massa específica aparente para as pastas controle e CIM/cinzas.

5.4.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas

A Figura 55 mostra as curvas do volume incremental para os diâmetros equivalentes das pastas controle e das pastas com cinzas; a Figura 56 mostra as curvas com a distribuição discreta do tamanho dos poros dessas pastas.

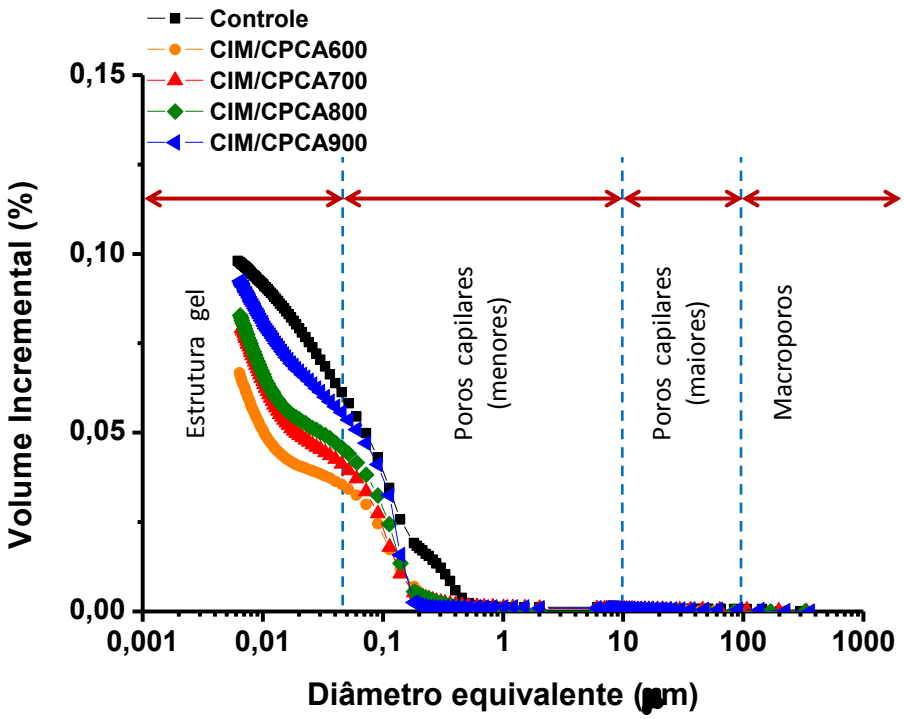


Figura 55 – Curva acumulada de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas controle e pastas com cinzas.

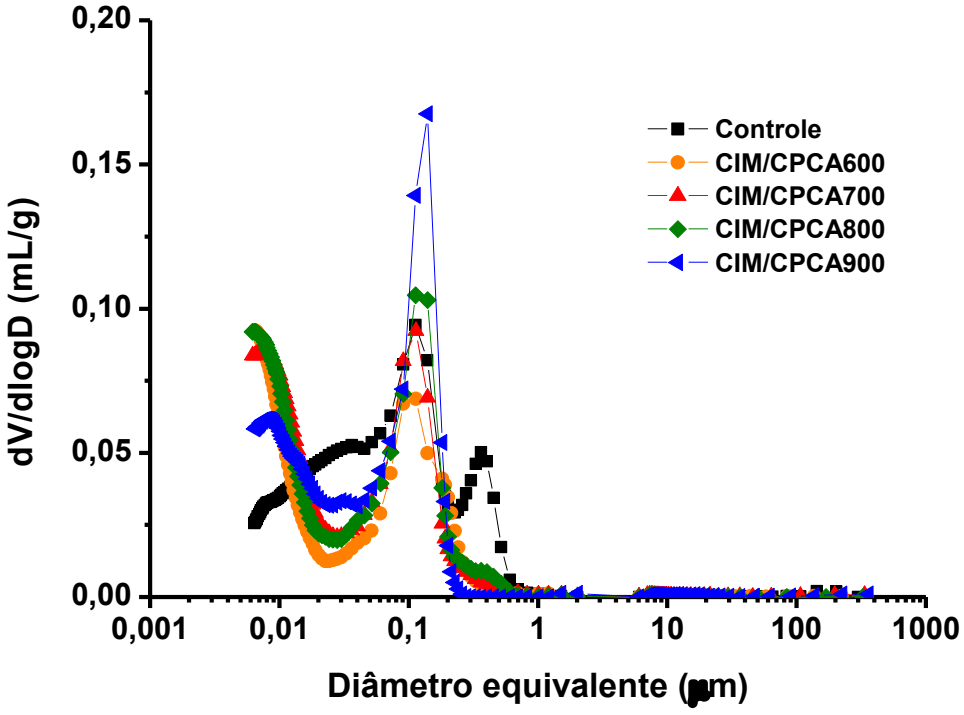


Figura 56 - Distribuição do tamanho dos poros das pastas controle e das pastas com cinzas.

De um modo geral, verifica-se que todas as pastas contêm em suas microestruturas, principalmente poros gel (< 0,05 µm) e poros capilares menores (entre 0,05 µm e 10 µm). As pastas CIM/CPCA600 e CIM/CPCA700 possuem menores volumes de poros gel e capilares dentre todas as pastas com cinzas, enquanto que a pasta controle apresentou o maior volume de poros gel e capilares menores, como pode ser observado nas faixas entre 0,02 a 0,05 µm e 0,2 a 0,6 µm nas curvas discretas de distribuição de tamanho de poros (Figura 56). As pastas com cinzas apresentaram poros de, no máximo, 0,2 µm, o que indica uma maior densificação da microestrutura das pastas com cinzas. Portanto, aos 91 dias de idade de cura, observou-se refinamento da estrutura porosa nas pastas com cinza em relação à estrutura da pasta controle. As pastas controle CIM/CPCA800 e CIM/CPCA900 apresentaram maior volume de poros na faixa entre 0,02 a 0,05 µm, o que corrobora com os resultados do ensaio de compressão simples, em que essas pastas apresentaram desempenhos mecânicos menos adequados em relação às demais pastas estudadas neste trabalho.

A distribuição de poros gel pode estar relacionada com a formação de CSH nessas pastas, o que consequentemente melhora as propriedades mecânicas do material (MEHTA e AITCIN, 1990). Quanto maior for a formação do CSH, a estrutura do material se torna mais densa e menos susceptível à fratura (MARTIRENA *et al.*, 1998). Desse modo, os resultados apresentados corroboram com os resultados da resistência à compressão simples apresentados no item 5.4.4 para as pastas CIM/CPCA600 e CPCA700.

5.4.7 Compressão diametral das pastas

A análise estatística foi realizada com a variável dependente: resistência à compressão diametral; os fatores avaliados foram os tipos de pastas (controle, CIM/CPCA600, CIM/CPCA700, CIM/CPCA800 e CIM/CPCA900) e as idades de cura (28 e 91 dias).

A análise multifatorial de variância mostrou que os *p-valores* foram inferiores a 0,05; esse resultado mostra que todos os fatores analisados contribuíram significativamente à variável em estudo (resistência à compressão diametral). No entanto, a interação entre os fatores retromencionados não foi estatisticamente significativa.

A comparação múltipla entre as idades analisadas de todas as pastas, apresentada na Tabela 21 e na Figura 57, mostra que houve diferença estatisticamente significativa entre as pastas avaliadas aos 28 e 91 dias.

Tabela 21 - Comparação múltipla dos valores médios da resistência à compressão diametral entre as idades das pastas pelo método Tukey (nível de significância de 95%).

Idade (dias)	N° corpos de prova	Compressão diametral (MPa)	Grupos Homogêneos
91	45	3,89	X
28	45	4,33	X

* Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

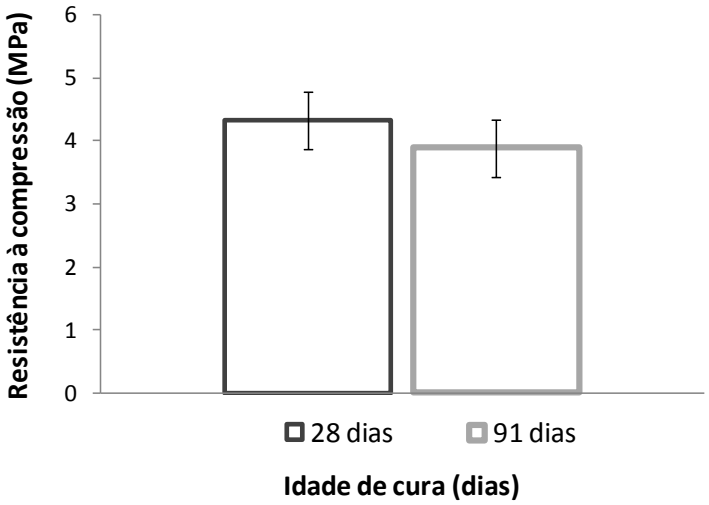


Figura 57 - Valores das médias de resistência à compressão diametral em função da idade de cura.

Na comparação entre os tipos de pastas, para todas as idades, observou-se que a pasta controle foi aquela que apresentou o melhor desempenho mecânico e que foi diferente estatisticamente quando comparadas às demais pastas (Tabela 22 e Figura 58).

Entre as pastas com cinzas o melhor desempenho foi obtido para a CIM/CPCA900.

Tabela 22 - Análise do fator tipos de pastas: Resistência à compressão diametral

Tipo de pasta	N° corpos de prova	Compressão diametral (MPa)	Grupos Homogêneos
CIM/CPCA600	18	3,25	X
CIM/CPCA800	18	3,81	XX
CIM/CPCA700	18	4,08	X
CIM/CPCA900	18	4,24	X
Controle	18	5,17	X

* Dentro de cada coluna, os níveis que têm sinal X formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

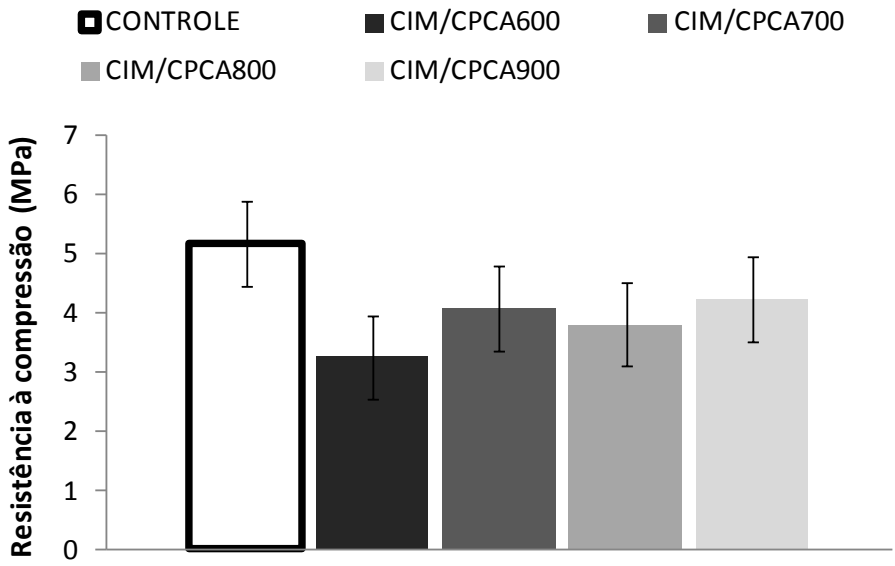


Figura 58 – Valores das médias de resistência à compressão diametral em função do tipo de pasta.

O comportamento mecânico das pastas no ensaio de compressão diametral foi diferente daquele apresentado no ensaio de compressão simples. Os valores de compressão diametral dos corpos de prova apresentaram um coeficiente de variação muito elevado. A resistência à tração de materiais frágeis, tais como os materiais cimentícios, depende fortemente da distribuição, do tamanho e da geometria dos microdefeitos na superfície e do volume dos

mesmos, assim como a probabilidade desses defeitos estarem sujeitos à tensão crítica que leve o material à ruptura (MIGLIORE e ZANOTTO, 1992; WARREN, 2001). Com isso, existe a possibilidade de que a introdução de partículas nano e microporosas de cinzas nas pastas tenha aumentado o número de microdefeitos e, por consequência, ocorreu uma maior probabilidade de ruptura à tração desses materiais. Vale ressaltar que a cinza CPCA600 apresenta partículas mais porosas do que as demais cinzas (CPCA700, CPCA800 e CPCA900), de acordo com os valores apresentados de área de superfície específica pelo método BET (Tabela 13). A pasta CIM/CPCA600 apresentou o pior desempenho mecânico quanto à compressão diametral dentre todas as pastas.

5.4.8 Considerações sobre os estudos das pastas

No ensaio de calorimetria observou-se que as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram maior reatividade, com fluxo de calor liberado mais elevado, porém retardaram o processo de hidratação.

A avaliação das pastas com cal por meio da termogravimetria mostrou que todas as cinzas apresentaram alto consumo de CH. Os destaques também foram as pastas com CPCA600 e CPCA700, que aos 7 dias apresentaram um consumo superior a 75%. O mesmo desempenho dessas cinzas foi observado nas pastas com cimento, mas o consumo de CH ocorreu de forma mais lenta quando comparado ao consumo das pastas com cal. Esse fenômeno está relacionado com a maior complexidade do sistema com cimento Portland.

A análise por difração de raios X (DRX) nas pastas com cimento e com as cinzas CPCA600 e CPCA700 mostrou que, aos 28 e aos 91 dias, os valores de somatória das áreas dos picos de portlandita foram menores quando comparados à pasta controle, o que denota o elevado consumo de CH e, consequentemente, a maior formação de produtos hidratados.

Os resultados dos ensaios físicos mostraram que apenas a pasta CIM/CPCA600 não apresentou diferença estatisticamente significativa quando comparada à controle, com relação à variável massa específica aparente. Para as outras propriedades físicas (absorção de água e a porosidade aparente), as pastas não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre elas.

A porosimetria por intrusão de mercúrio mostrou que o volume de poros da pasta CPCA600 é menor quando comparado às demais e que a incorporação das cinzas permitiu obter-se maior densificação nas pastas.

Os resultados da resistência à compressão simples das pastas revelaram que o melhor comportamento mecânico foi obtido pelas pastas CIM/CPCA600 e CIM/CPCA700.

A pasta CIM/CPCA900, quanto à resistência a compressão diametral, mostrou um melhor comportamento mecânico quando avaliada aos 28 dias dentre as pastas com cinzas, mas os valores obtidos de resistência foram estatisticamente diferentes e inferiores ao da pasta controle.

Desse modo, com base nos resultados obtidos das caracterizações das cinzas, do ensaio de pozolanicidade por condutividade elétrica e da avaliação das pastas com cal ou cimento Portland, optou-se pela aplicação e avaliação das cinzas CPCA600 e CPCA700 em compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais.

5.5 Caracterização dos compósitos cimentícios

Nesta seção, são discutidos os resultados das caracterizações física e mecânica dos compósitos cimentícios, produzidos com dois diferentes tipos de cinzas (CPCA600 e CPCA700), fibras e partículas de bagaço de cana-de-açúcar e polpa de eucalipto branqueada. Esses compósitos foram avaliados após 28 dias de cura úmida e após serem submetidos ao envelhecimento acelerado de 100 ciclos de imersão e secagem, conforme os itens 4.2.7.3 e 4.2.7.4.

5.5.1 Compósitos com 28 dias de idade

A caracterização física dos compósitos, para as três variáveis avaliadas: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente, aos 28 dias, mostrou que houve diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% de probabilidade pelo teste de Tukey, entre os compósitos: controle e com cinza CPCA600 (cim+CPCA600) ou CPCA700 (cim+CPCA700), conforme indicado na Tabela 23 e nas Figuras 59a, 59b e 59c.

Dentre os compósitos com cinzas, o compósito cim+CPCA700 apresentou os menores valores de absorção de água, de porosidade aparente e massa específica aparente mais elevada. Entretanto, os valores médios dessas propriedades físicas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparado com os da pasta controle.

Tabela 23 – Valores médios e os desvios-padrão das propriedades físicas dos compósitos: controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, aos 28 dias.

Compósitos	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm^3)
Controle	29,33 ± 1,1 a	41,35± 1,0 a	1,41 ± 0,03 a
Cim+CPCA600	31,38 ± 1,1b	42,89 ± 0,7 b	1,37 ± 0,03 b
Cim+CPCA700	30,28 ± 0,85 ab	42,14 ± 0,8 ab	1,39 ± 0,02 ab

* Colunas com médias seguidas de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

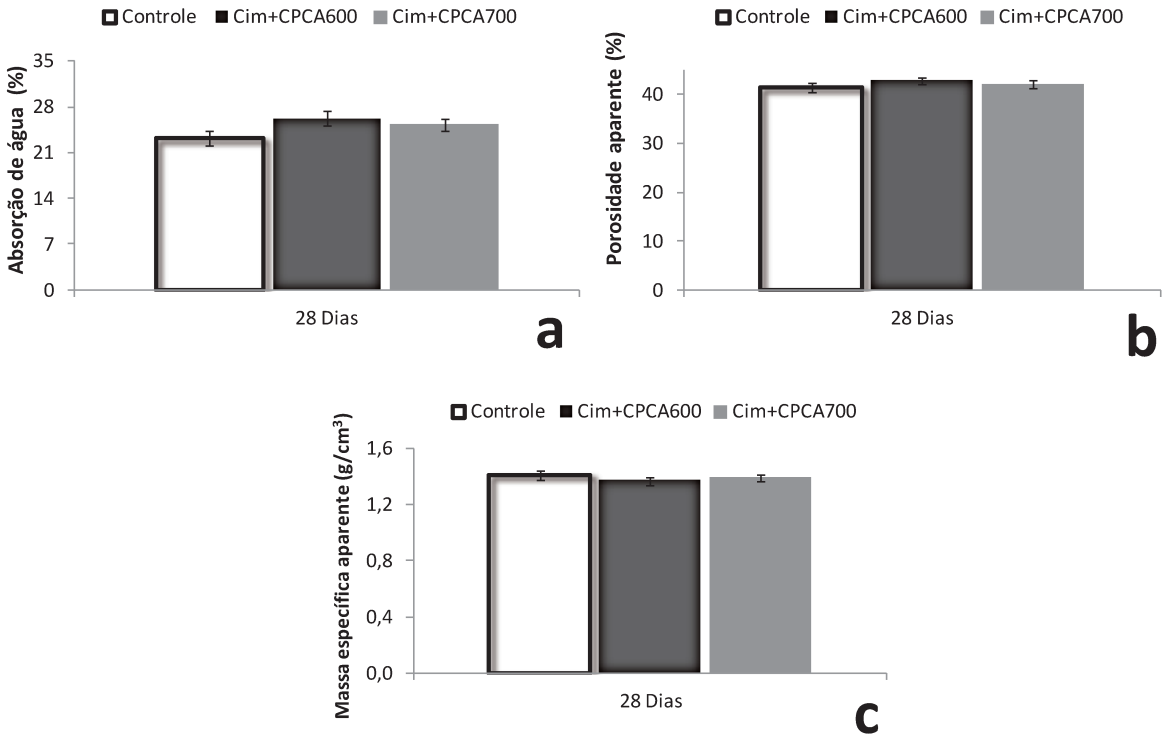


Figura 59 – Médias e os desvios padrão de (a) absorção de água, (b) porosidade aparente, (c) massa específica aparente, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 ensaiados aos 28 dias de cura.

A Figura 60 apresenta as curvas típicas de tensão *versus* flecha específica dos compósitos aos 28 dias. Observou-se nessas curvas que o compósito controle apresentou um comportamento mecânico frágil e o cim+CPCA700 apresentou os maiores valores de tensão máxima e de flecha específica, dentre os compósitos.

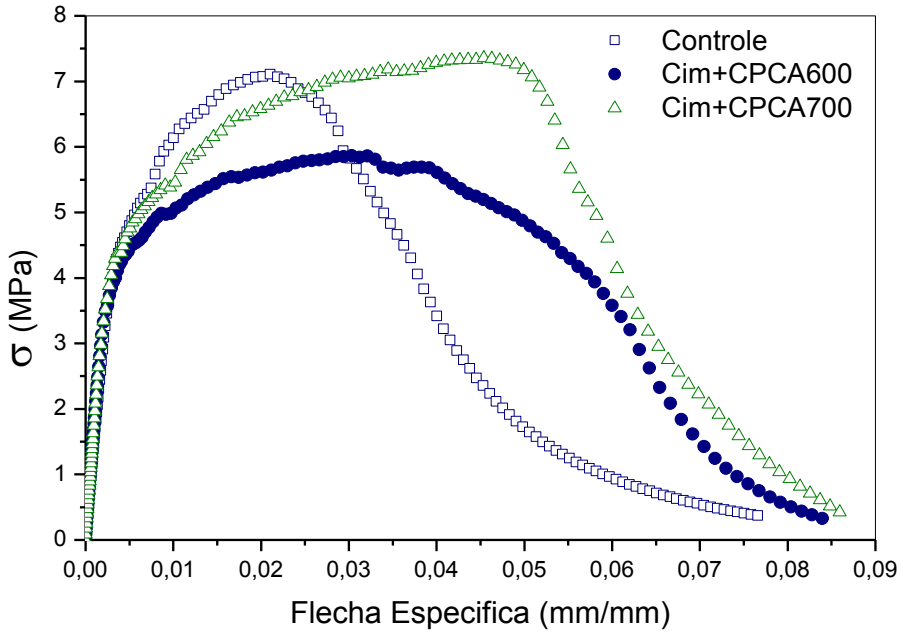


Figura 60 - Curvas típicas tensão x flecha específica dos compósitos aos 28 dias de cura.

Na Tabela 24 e nas Figuras 61a a 61d estão apresentados os valores das médias e os erros-padrão do módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), razão MOR/LOP, energia específica (EE) e módulo de elasticidade (MOE) para os compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700, ensaiados após 28 dias de cura úmida.

A análise multifatorial de variância (ANOVA) mostrou que houve diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% de probabilidade pelo teste de Tukey, entre os compósitos testados para as propriedades: MOR, LOP e EE, porém não houve diferença estatística para os valores de MOE.

Os compósitos cim+CPCA700 apresentaram valor médio de MOR superior aos do cim+CPCA600; no entanto, não apresentaram diferença estatisticamente significativa quando foram comparados ao controle. Quanto ao LOP, o qual indica a tensão máxima atingida na

região elástica antes da primeira fissuração do compósito, observou-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre valores médios dos compósitos cim+CPCA700 e cim+CPCA600.

A razão MOR/LOP dos compósitos ensaiados aos 28 dias de cura está apresentada na Figura 62 e listada na Tabela 24, verificando-se que o compósito cim+CPCA700 apresentou o valor mais elevado dentre os compósitos. Além disso, houve diferença estatisticamente significativa em relação aos compósitos: controle e cim+CPCA600. A razão MOR/LOP indica o quanto as fibras vegetais contribuíram para resistência à tração na flexão.

Com relação à EE, que é uma propriedade que permite efetuar-se a avaliação da resistência ao impacto e da contribuição das fibras para a tenacidade do compósito, observou-se que os compósitos cim+CPCA700 apresentaram aproximadamente 50% acima do valor do compósito controle. Esse resultado corrobora com o valor da razão MOR/LOP superior do compósito cim+CPCA700 em relação aos outros compósitos. Desse modo, a cinza CPCA700 colaborou para a redução da alcalinidade e aderência das fibras vegetais na matriz cimentícia.

Tabela 24 - Valores médios e desvios-padrão das propriedades mecânicas dos compósitos controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, para 28 dias de cura.

Compósitos	**MOR (MPa)**	**LOP (MPa)**	**MOR/LOP**	**EE (kJ/m^2)**	**MOE (GPa)**
Controle	7,13 ± 1,5 a	2,92 ± 0,6 a	2,43 ± 0,68b	2,14 ± 0,8 a	6,58 ± 0,63 a
cim+CPCA600	5,82 ± 0,8 b	2,44 ± 0,6 ab	2,39 ± 0,45b	2,09 ± 0,4 a	6,85 ± 1,18 a
cim+CPCA700	7,02 ± 1,0 ab	2,17 ± 0,8 b	3,23 ± 1,09a	3,14 ± 0,8 b	6,95 ± 1,34a

* Colunas com médias seguidas de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

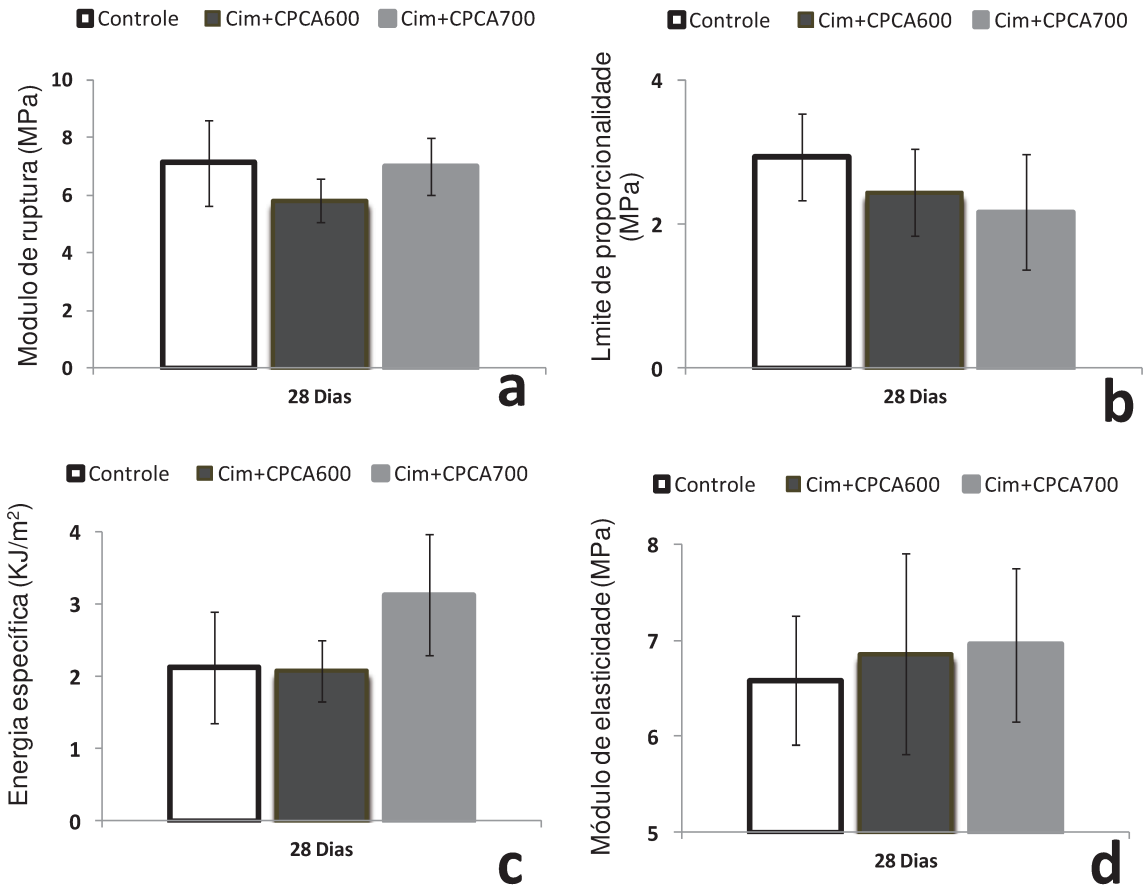


Figura 61 - Médias de (a) Módulo de ruptura, (b) Limite de proporcionalidade, (c) Energia específica e (d) Módulo de elasticidade, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 aos 28 dias de cura.

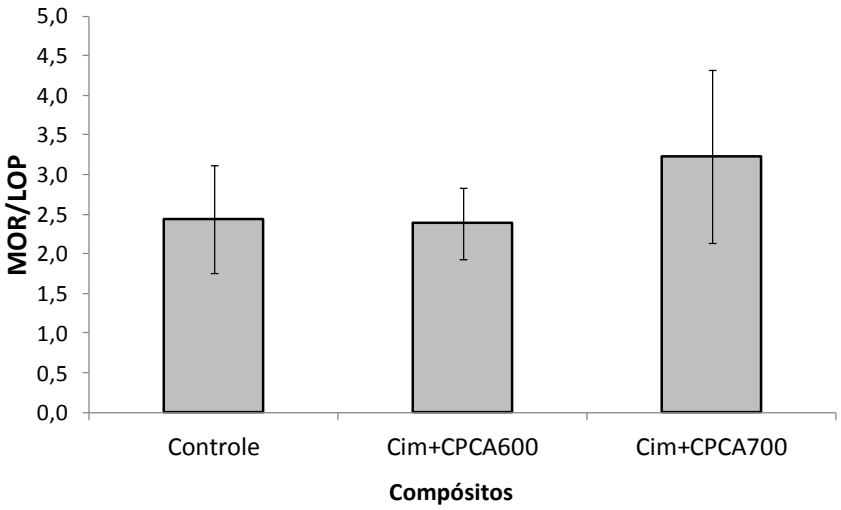


Figura 62 – MOR/LOP dos compósitos ensaiados aos 28 dias de cura.

5.5.2 Compósitos envelhecidos – 100 ciclos de imersão e secagem

Na Tabela 25 e nas Figuras 63a, 63b e 63c, são apresentados os valores das médias e os desvios-padrão da caracterização física dos compósitos avaliados após serem submetidos a 100 ciclos de imersão e secagem. Para as três variáveis consideradas: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente houve diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey, entre os compósitos.

O valor médio da porosidade aparente do compósito cim+CPCA700 não apresentou diferença estatisticamente significativa quando foi comparado ao do controle. No entanto, os compósitos cim+CPCA700 e cim+CPA600 apresentaram elevado valor médio de absorção de água. O compósito controle apresentou um valor mais elevado de massa específica aparente, tendo apresentado diferença estatisticamente significativa com relação aos compósitos.

Comparando os valores de absorção de água e de porosidade aparente, obtidos após 28 dias de cura, com aqueles referentes aos compósitos após serem submetidos ao envelhecimento acelerado de 100 ciclos de imersão e secagem, observou-se que ambas as propriedades físicas apresentaram uma diminuição aproximada de 15%, o que pode ser atribuída ao fenômeno de colmatação dos poros, decorrente da formação de novos produtos de hidratação.

Tabela 25 – Valores médios e desvios-padrão das propriedades físicas dos compósitos controle e com as cinzas CPCA600 e CPCA700, para 100 ciclos de imersão e secagem.

Compósitos	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Massa específica aparente (g/cm^3)
Controle	23,27 ± 1,4ª	34,09 ± 1,5a	1,47 ± 0,03ª
CIM/CPCA600	26,25 ± 1,0b	36,75 ± 0,9b	1,40 ± 0,02b
CIM/CPCA700	25,28 ± 0,9b	35,54 ± 0,7ab	1,41 ± 0,03b

* Colunas com médias seguidas de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa entre si pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

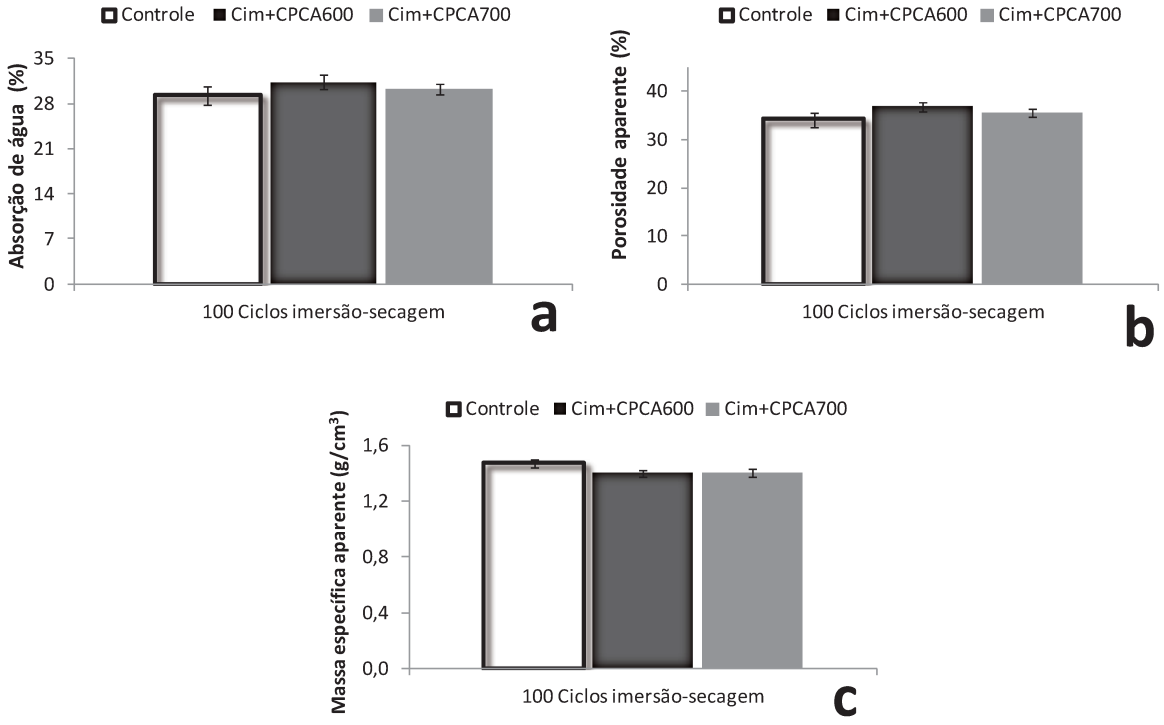


Figura 63 - Médias de (a) Absorção de água, (b) Porosidade aparente, (c) Massa específica aparente, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 ensaiados após 100 ciclos de imersão e secagem.

As curvas típicas de tensão *versus* flecha específica estão apresentadas na Figura 64. Dentre os compósitos o controle apresentou um comportamento mecânico mais frágil, após 100 ciclos de envelhecimento acelerado por imersão e secagem.

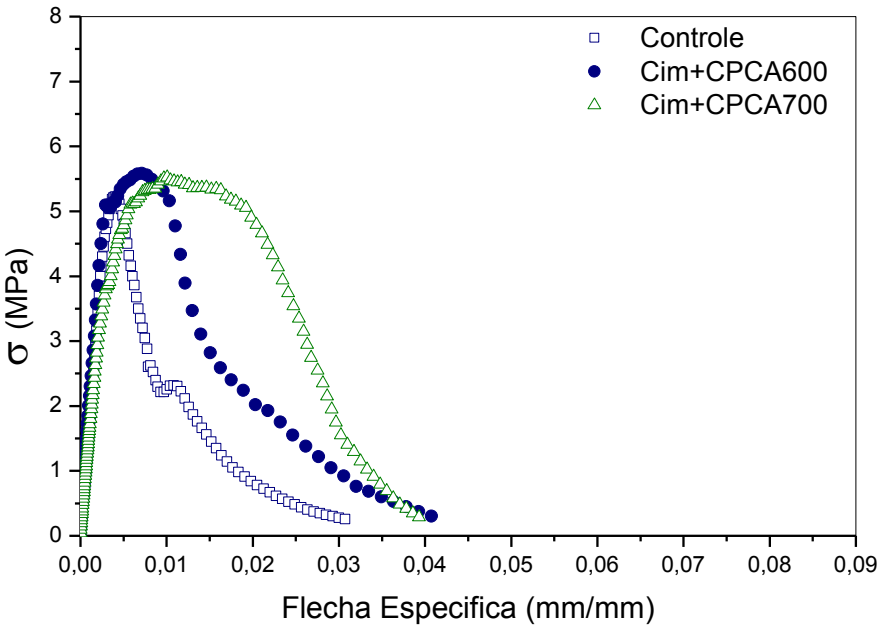


Figura 64 - Curvas típicas tensão x flecha específica dos compósitos controle e com cinzas após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem.

Na Tabela 26 e nas Figuras 65a a 65d e na Figura 66, estão apresentados os valores das médias e os desvios-padrão da caracterização mecânica e a razão MOR/LOP dos compósitos, após serem submetidos a 100 ciclos de envelhecimento acelerado por imersão e secagem.

Tabela 26 - Valores médios e desvios-padrão das propriedades mecânicas dos compósitos avaliados após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem.

Compósitos	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOR/LOP	EE (kJ/m^2)	MOE (MPa)
Controle	5,00 ± 0,6 a	3,75 ± 0,9 a	1,33 ± 0,27b	0,32 ± 0,8 a	6,99 ± 0,89 a
Cim+CPCA600	4,97 ± 0,7 a	2,23 ± 0,7 b	2,22 ± 0,74a	0,67 ± 0,4 b	7,33 ± 0,95 a
Cim+CPCA700	5,48 ± 0,6 a	2,98 ± 0,6 c	1,84 ± 0,60a	0,86 ± 0,8 b	6,02 ± 0,78 b

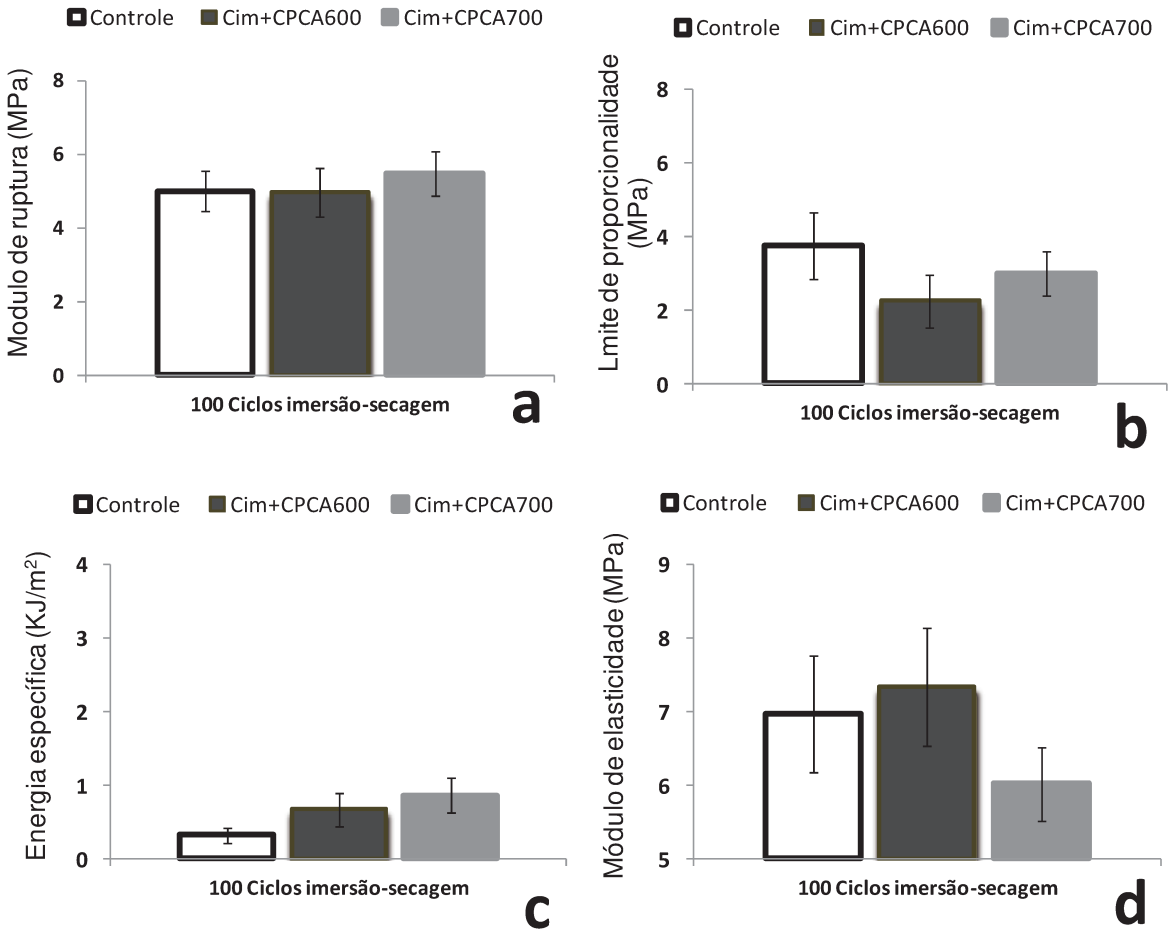


Figura 65 - Médias de (a) Módulo de ruptura, (b) Limite de proporcionalidade, (c) energia específica e (d) Módulo de elasticidade, dos compósitos: controle, cim+CPCA600 e cim+CPCA700 após 100 ciclos de envelhecimento de imersão e secagem.

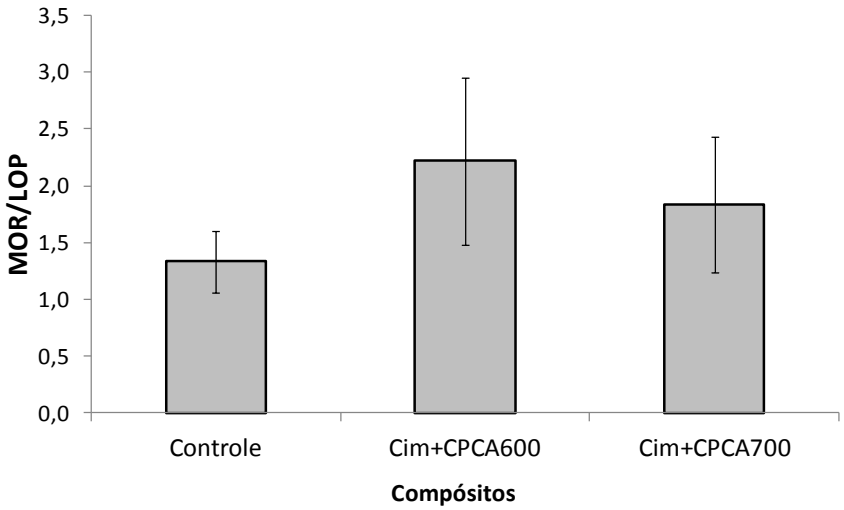


Figura 66 - MOR/LOP dos compósitos ensaiados após 100 ciclos

Após os ciclos, observou-se uma diminuição nos valores de MOR, conforme se esperava. Para essa variável não houve diferença estatisticamente significativa entre os compósitos, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Entretanto, os valores médios de LOP mostram diferença estatisticamente significativa entre todos os compósitos. Os compósitos cim+CPCA600 e cim+CPCA700, após 100 ciclos de envelhecimento, apresentaram as maiores razões MOR/LOP em relação compósito controle. Esse resultado corrobora com as análises dos valores médios da EE para esses compósitos embora tenha sido observada uma diminuição dos valores de EE, em relação aos valores obtidos após 28 dias de cura.

Para a variável MOE, houve diferença estatisticamente significativa entre os compósitos, e o compósito cim+CPCA600 apresentou o comportamento mecânico mais rígido dentre os avaliados, com valor médio de MOE superior ao dos demais compósitos.

6. CONCLUSÕES

Cinzas de palha de cana-de-açúcar

Os parâmetros de queima adotados para a produção de cinzas de palha de cana-de-açúcar foram considerados eficientes, ou seja, uma pré-queima a 400 °C por 20 min e patamares de queima a 600 °C ou 700 °C por 1 h, possibilitaram a obtenção de cinzas reativas. Por sua vez, as queimas em patamares de temperaturas mais elevadas (800 °C ou 900 °C) proporcionaram a sinterização das partículas, além de necessitarem de períodos mais longos de permanência nos fornos. Com isso, as cinzas cristalizaram-se e, consequentemente, inviabilizaram o uso das mesmas como adições pozolânicas em matrizes cimentícias.

As caracterizações físicas das cinzas queimadas a 600 °C (CPCA600) e a 700 °C (CPCA700), por meio da determinação da distribuição granulométrica, da difração de raios X, da análise química, da área de superfície específica e da microscopia eletrônica de varredura, mostraram que parte do material é amorfo; a somatória dos principais compostos químicos (SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3) mostrou-se acima de 75%, indicando que as cinzas têm potencial para serem consideradas pozolanas. Após a moagem, as cinzas apresentam, respectivamente, partículas com D_{50} igual a 9,6 µm e 9,0 µm e elevada nano e micro porosidade e com áreas superficiais específicas iguais a 33,9 m^2/g e 12,2 m^2/g.

Avaliação da pozolanicidade das cinzas

A avaliação pozolânica, efetuada por meio da medição da condutividade elétrica em soluções CH/cinzas, mostrou que as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram alta reatividade inicial com perda relativa de condutividade de 27% e 28%, respectivamente, após 3 h de ensaio; todas as cinzas apresentaram perda relativa de condutividade superior a 50% após 24 h de ensaio.

O estudo de pastas com cal, pela técnica de termogravimetria, mostrou a alta reatividade das cinzas CPCA600 e CPCA700, uma vez que os consumos de CH aos 7 dias de cura foram de 88% e 76%, respectivamente. Além disso, apresentaram valores de consumo de CH de 58% e 68%, respectivamente, pelas cinzas CPCA600 e CPCA700, aos 91 dias de idade de cura. Vale ressaltar que a análise de difratometria por raios X de alta resolução, com a metodologia de

somatória de área dos principais picos das fases portlandita e alita, com pastas de cimento Portland e cinzas, também indicou elevado consumo de CH, promovidas pelas cinzas CPCA600 e CPCA700.

O ensaio de calorimetria nas pastas de cimento/cinzas, realizado durante 72 h, permitiu observar as interferências das cinzas no processo de hidratação do cimento Portland CPV ARI 40. Os resultados indicam que as cinzas reativas (CPCA600 e CPCA700) provocam atraso na pega do cimento, devido ao retardamento da formação de produtos de hidratação, como a etringita, e à intensificação do fluxo de calor.

As pastas de cimento com as cinzas CPCA600 e CPCA700 (20% de substituição) e ensaiadas à compressão simples, mostraram comportamento mecânico similar àquele da pasta controle, inclusive aos 7 dias de idade.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, realizado aos 91 dias, indicou que as pastas com as cinzas CPCA600 e CPCA700 apresentaram menores volumes de poros gel e de poros capilares menores dentre as pastas avaliadas.

Na avaliação da resistência à compressão diametral houve uma grande dispersão nos resultados, com elevado coeficiente de variação, possivelmente devido ao fato de que foram utilizados corpos de prova que não apresentaram a relação de 2:1 (comprimento: diâmetro).

Compósitos cimentícios reforçado com fibras vegetais

Os compósitos produzidos com a cinza CPCA700 apresentaram características físicas (absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente), assim como valor médio de módulo de ruptura similares aos do controle, para as duas condições: aos 28 dias de cura úmida e após o envelhecimento acelerado por imersão e secagem de 100 ciclos. Além disso, o compósito cim+CPCA700, após 100 ciclos de envelhecimento, apresentou a maior razão MOR/LOP e o maior valor médio de energia específica em relação compósito controle.

Com isso, concluiu-se que a aplicação de cinzas de palha de cana-de-açúcar com queima controlada de 600°C a 700 °C, como adição mineral torna-se uma opção para o aproveitamento desse resíduo agroindustrial, cuja produção deverá ser incrementada com o processo de colheita mecanizada no estado de São Paulo.

7. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Estudar o efeito do resfriamento rápido para resíduos do setor sucroalcooleiro calcinados a temperaturas elevadas de queima;
- Estudar diferentes temperaturas de queima controlada para esses resíduos na faixa de 600 °C até 700 °C e diferentes processos de moagens para as cinzas geradas;
- Avaliar a pozolanicidade de cinzas oriundas da queima de resíduos agroindustriais pelo método de condutividade elétrica, para períodos superiores à 24 h, pois a reatividade ocorre de forma lenta;
- Preparar pastas com diferentes teores de subtituição do cimento Portland por cinzas;
- Estudar por meio do MEV o material sólido retirado do sistema CH/cinzas após se efetuar o ensaio de condutividade elétrica, para visualizar as fases hidratadas formadas;
- Modificar os parâmetros do difratômetro de raios X, como o tempo de passo, para facilitar a identificação das fases hidratadas, minimizando a sobreposição de picos, e evitar a orientação preferencial das amostras, ao avaliar pastas de cimento/adição mineral;
- Quantificar as fases hidratadas formadas como CSH, AFt, CH pela análise de Rietveld e comparar os resultados com aqueles obtidos por meio de outras técnicas que fornecem dados quantitativos dessas fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V., SAVASTANO JR, H. Compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais e suas aplicações. In: **Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção**. Wesley Jorge Freire e Antonio Ludovico Beraldo (Coord.). Campinas, SP: Editora da UNICAMP, p. 121-142, 2003.

ALONSO, J.L., WESCHE, K. Characterization of fly ash. In: **Fly Ash in Concrete**. K. Wesche (Editor). Rilem Report 7, p. 3-22, 1991.

ALVES, M. **Estudo de sistemas de cogeração em usinas de açúcar e álcool, com utilização do bagaço e palha da cana**. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Departamento de Termofluidodinâmica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2011.

AMBROISE, J., MURAT, M., PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. iv. experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. **Cement and Concrete Research ,** v.15, p. 83-88, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Rio de Janeiro. **NBR5733** - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, especificação, 1991. 5p.

_____. **NBR 5735** - Cimento Portland de Alto Forno, especificação. Rio de Janeiro, 1991. 10p.

_____. **NBR 5736** – Cimento Portland pozolânico, especificação. Rio de Janeiro, 1999. 5p.

_____. **NBR 5743** – Determinação da perda ao fogo. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989. 3p

_____. **NBR 11578** – Cimento Portland composto, especificação. Rio de Janeiro, 1997. 5p.

_____. **NBR 7215** - Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão, Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1996. 8p.

_____. **NBR 12653** - Materiais pozolânicos. Especificação. Rio de Janeiro, 1992. 3p.

ASTM INTERNATIONAL **-** AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**: ASTM C 618** - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, United States, 2012.

_____. **ASTM C114-03 -** Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, Philadelphia, 2003.

_____. **ASTM C948-81 -** Test method for dry and wet bulk density, water absorption, and apparent porosity of thin sections of glass–fiber reinforced concrete. Philadelphia, 1981.

AZZINI, A., ZIMBACK, L., GONDIM-TOMAZ, R.M.A. Palha de cana-de-açúcar como matéria prima na obtenção de fibras celulósicas para papel. **Bragantia,** v. 55(1), p. 137-140, 1996.

BISHNOI S., SCRIVENER, K.L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 849-860, 2009.

BRAUNBECK, O. A., CORTEZ, L.A. B. O Cultivo da Cana-de-Açúcar e o Uso dos Resíduos. In: **Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira.** Campinas: Editora da Unicamp, p.119-139, 2002.

BUI, D.D.; HU, J.; STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. **Cement e Concrete Composites**, v. 27, p. 357-366, 2005.

BULLARD, J. W., JENNINGS, H.M., LIVINGSTON, R.A., NONAT, A., SCHERER, G.W., SCHWEITZER, J.S., SCRIVENER, K.L., THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.4, p. 1208-1223, 2011.

CALLISTER JR, W. D. **Ciencia e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª. Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

CASSAGNABÈRE, F., ESCADEILLAS, G., MOURET, M. Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. **Construction e Building Materials**, v. 23(2), p.775-784, 2008.

CASTRO, A. L., PANDOLFELLI, V.C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, v. 55, p. 18-32, 2009.

CASTRO, H. S.; ANDRADE, L.A.B.; BOTREL, E.P.; EVANGELISTA, A.R. Rendimentos agrícola e forrageiro de três cultivares de cana-de-açúcar (S*accharum spp.*) em diferentes épocas de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33(5), p.1336-1341, 2009.

CEMBUREAU - The European Cement Association Association. **Activity Report 2010 - cemen**t. Disponível em: < http://www.cembureau.eu/sites/default/files/Acivity_Report_2010.pdf>. Acesso em fevereiro de 2012.

CINCOTTO, M.A., KAUPATEZ, R.M.Z. Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil. In: **Tecnologia de Edificações**. São Paulo, Pini/ IPT, p.71-74. 1988.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira.** Disponível em: < http://www.conab.gov.br>. Acesso em maio de 2012.

CORDEIRO, G.C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz em aditivos minerais em concreto**. 485p. Tese (Doutorado em em Engenharia Civil). COPPE – Programa em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R.D., TAVARES, L.M., FAIRBAIRN, E.M.R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement e Concrete Composites,** v. 30, p. 410-418, 2008.

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

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R.D., TAVARES, L.M., FAIRBAIRN, E.M.R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research,** v. 39(2), p. 110-115, 2009.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures,** v. 42, p. 983-992, 2009.

CORREIA, V. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforços de matrizes cimentícias**. 121p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga. 2011.

CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPP, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia,** v. 2 (2), p. 12-18, 1992.

DELLA, V. P., KÜHN, I. HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova,** v. 24(6), p. 778-782, 2001.

DWIVEDI, V.N.; SINGH, N.P.; DASA, S.S.; SINGH, N.B. A new pozzolanic material for cement industry: Bamboo leaf ash. **International Journal of Physical Sciences**, v. 1 (3), p. 106-111, 2006.

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. **Brasil líder mundial em conhecimento e tecnologia de cana e etanol**. São Paulo: Fapesp, 2007.

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. **Efeito "palhiativo"**. Disponível em: < http://www.agencia.fapesp.br/13878>. Acesso: setembro de 2011.

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. **Biorrefinarias Polivalentes**. Disponível em: < http://www.agencia.fapesp.br/15613>. Acesso: junho de 2012.

FRANÇA, S.C.A., COUTO, H. J.B. Análise microgranulométrica – Malvern e Sedigraph. In: **Tratamento de minérios - práticas laboratoriais**. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, p. 101-121, 2007.

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

FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., CABRERA, J. G. The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in MK ± cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30 (2), p. 209 – 216, 2000.

FRÍAS, M. CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p.519-527, 2001.

FRÍAS, M., CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p.133-138, 2002.

FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 643-649, 2003.

FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60 °C. **Cement and Concrete Research**, v.35, p.1292-1298, 2005.

FRÍAS, M., VILLAR-COCIÑA, E., VALENCIA-MORALES, E. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**, v.27, p.533-538, 2007.

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

FERREIRA, F.F., GRANADO, E., CARVALHO JR, W., KYCIA, S.W., BRUNO, D., DROPPA JR, R. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba_2FeReO_6 double perovskite. **Journal Synchrotron Radiation**, v. 13, p. 46-53, 2006.

GANESAN, K. R., K. THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement e Concrete Composite,** v. 29(6), p. 515-524, 2007.

GAVA, G.P.; PRUDÊNCIO JR, L.R. Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans performance. Part 1. **Magazine of Concrete Research**, v.59 (10), p. 729-734, 2007.

GOLDMAN A., BENTUR., A. The influence of microfillers on enhancement of concrete strength. **Cement and Concrete Research**, v.23, p. 962-972, 1993.

GUZMÁN, A., GUTIÉRREZ, C., AMIGÓ, V., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R., DELVASTO, S. Valoración puzolánica de la hoja de la caña de azúcar. **Materiales de Construcción**, v**.** 61(302), p. 213-225, 2011.

HOLCIM BRASIL. **Origem do cimento e concreto**. Disponível em: < http://www. Holcim.com.br/PT/produtos-e-servicos/cimento/origem-do-cimento-e-concreto>. Acesso: maio de 2012.

HASSUANI, S. J. **Biomass power generation, sugar cane bagasse and trash**. Piracicaba: PNUD-CTC, 2005.

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 e Concrete Composites**, v. 25, p.69-76, 2003.

ISAIA, G.C. O Concreto: da era Clássica à Contemporânea. In: **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. Geraldo C.Isaia (Editor). IBRACON, p. 1-43, 2005.

JOLICOEUR, C., SIMARD, M. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 87-101, 1998.

JOHN, Vanderley Moacir, CINCOTTO, Maria Alba, SILVA, Maristela Gomes. Cinzas e Aglomerantes Alternativos. In: **Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção**. Wesley Jorge Freire e Antonio Ludovico Beraldo (Coord.). Campinas, SP: Editora da UNICAMP, p. 145-190, 2003.

KRISHNARAO, R. V., SUBRAHMANYAM, J., KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99-104, 2001.

LEME, R. M. **Estimativa das emissões de poluentes atmosféricos e uso de água na produção de eletricidade com biomassa de cana-de-açúcar**. 160p. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

LIMA, P. R. L., TOLEDO FILHO, R.D. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. **Ambiente Construído,** v.8(4), p. 7-19, 2008.

LOPES, M. L. A. **Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-açúcar**. 118p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

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

MALHOTRA, V.M., MEHTA, P.K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Amsterdam: Gordon e Breach Publishers. 1996.

MALHOTRA, S.K; DAVE, N.G. Investigations into the effect of addition of fly ash and burnt clay pozzolana on certain engineering properties of cement composites, **Cement and Concrete Composites**, v.21, p. 285-291, 1999.

MARTIRENA, J.F.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolan in lime– pozzolan binders: Study of the reaction, **Cement Concrete Research**, v.28, p.1525– 1536, 1998.

MARTIRENA, J. F.; BETANCOURT, S.; MIDDENDORF, B.; RUBIO, A.; MARTÍNEZ, J.; MACHADO, J.; GONZÁLEZ, R. Propiedades puzolánicas de desechos de la industria azucarera (primera parte). **Materiales de Construcción**, v. 50 (260), p. 71-78, 2000.

MARTIRENA, J. F.; BETANCOURT, S.; MIDDENDORF, B.; RUBIO, A.; MARTÍNEZ, J.; MACHADO, J.; GONZÁLEZ, R. Propiedades puzolánicas de desechos de la industria azucarera (segunda parte). **Materiales de Construcción**, v. 51(261), p.67-72, 2001.

MARTIRENA, F., MIDDENDORF, B., DAY, R.L., GEHRKE, M., ROQUE,P., MARTÍNEZ, L., BETANCOURT, S. Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw. **Cement and Concrete** Research, v.36, p. 1056-1061, 2006.

MASSAZZA, F. Pozzolanic cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 15 (4), p. 185-214, 1993.

McCARTER, W. J., TRAN, D. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. **Construction and Building Materials**, v. 10(3), p. 179-184, 1996.

MEHTA, P. K. Studies on blended portland cements containing santorin earth. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p.507-518, 1981.

MEHTA, P.K. **Concrete: structure, properties, and materials**. New Jersey: Prentice Hall. 2a. edição, 1986.

MEHTA, P. K., AÏTCIN, P.C. Principles underlying production of high-performance concrete. **Cement, Concrete and Aggregate**, v. 12(2), p. 70-78, 1990.

MEHTA, P.K. Rice husk ash – a unique supplementary cementing material. In: **Advances in concrete technology**. V.M. Malhotra (Editor), 2ª edição. Ottawa: Canmet, p.407-431, 1992.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Editora Pini Ltda., 1994.

MENEZES, R.R., MELO, L.R.L., FONSECA, F.A.S., SOUTO, P.M., NEVES, G.A., SANTANA, L.N.L. Reciclagem do resíduo da serragem de calcário laminado para produção de blocos cerâmicos. **Revista Escola de Minas Ouro Preto**, v. 63(4), p. 667-672, 2010.

MESA VALENCIANO, Martha del Carmen. **Durabilidade de compósitos cimentícios com materiais lignocelulósicos.** 186 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)– Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2004.

MIGLIORE JR, A.R., ZANOTTO, E.D. Sobre a determinação dos parâmetros de Weibull. **Cerâmica,** v. 38(253), p.7-11, 1992.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 199p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

MISHRA, S.R., KUMAR, S., PARK, A., RHO, J., LOSBY, J., HOFFMEISTER, B.K. Ultrasonic characterization of the curing process of PCC fly ash–cement composite. **Materials Characterization**, v. 7, p.317-323, 2003.

MITCHELL, D. R. G., HINCZAK, I., DAY, R.A. Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research,** v. 28 (11), p. 1571-1584, 1998.

MORAES, M. S. A., GEORGES, F., ALMEIDA, S.R., DAMASCENO, F.C., MACIEL, G.P.S., ZINI, C.A., JACQUES, R.A., CARAMÃO, E.B. Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. **Fuel Processing Technology**, v.101, p. 35-43, 2012.

MORALES, E.V., VILLAR-COCIÑA, E., FRIAS, M., SANTOS, S.F., SAVASTANO JR, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. **Cement e Concrete Composites,** v.31, p.22-28, 2009.

MOROPOULOU, A. B., A., AGGELAKOPOULOU, E. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 420, p. 135-140, 2004.

NAIR, D. G., FRAAIJ, A., KLAASSEN, A.A.K., KENTGENS, A.P.M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 861-869, 2008.

NAKATA, Y., SUZUKI, M. AND OKUTAMI, T. Preparation and properties of SiO_2 from rice hulls. **Journal Ceramic Soc Jpn Inter**, v. 97, p. 842-849, 1989.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto.** São Paulo: Editora Pini Ltda., 1982.

NITA, C. **Utilização de pozolanas em compósitos de cimento reforçados com fibras de celulose e PVA**. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

NOIRFONTAINE, M.N., DUNSTETTER, F., COURTIAL, M., GASECKI, G., SIGNES-FREHEL, M. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge. **Cement and Concrete Research,** v.36, p. 54-64, 2006.

OLIVEIRA, I., R.; STUDART, A. R.; PILEGGI R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Editora Fazendo Arte, 2000.

PANE, I., HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 1155-1164, 2005.

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

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

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta**. 188p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAHHAL, V., TALERO, R. Fast physics-chemical and calorimetric characterization of natural pozzolans and other aspects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 99, p. 479-486, 2010.

ROCCO, C.; GUINEA, G.V., PLANAS, J., ELICES, M. Size effect and boundary conditions in the Brazilian test: Experimental verification, **Materials and Structures** v.32, p. 210 – 217, 1999.

RODRIGUES, M. S., BERALDO, A.L. Caracterização física e mecânica de argamassas à base de cimento Portland e cinza de casca de arroz residual. **Engenharia Agrícola**, v. 30 (2), p. 193-204, 2010.

SALEM, T. M. Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement–silica fume and calcium hydroxide–silica fume pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1473-1481, 2002.

SALES, A., LIMA, S.A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v.30, p.1114-1122, 2010.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., LUXÁN, M.P., FRÍAS, M., GARCIA, N. The influence of different additions on portland cement hydration heat. **Cement and Concrete research**, v. 23, p. 46-54, 1993.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., FRÍAS, M. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. **Cement and Concrete Research**, v.26 (2), p. 203-213,1996.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I., RIVERA, J., FRÍAS, M. Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research,** v. 29, p. 945-949, 1999.

SARMIENTO, R., FREIRE, W.J. Argamassa de cimento e areia combinada com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola,** v.17, p.1-8, 1997.

SATA V., TANGPAGASIT, J., JATURAPITAKKUL, C., CHINDAPRASIRT, P. Effect of W/B ratios on pozzolanic reaction of biomass ashes in Portland cement matrix. **Cement e Concrete Composites**, v.34, p. 94-100, 2012.

SAVASTANO JR., H., SANTOS, S.F. Produtos de Fibrocimento. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais**. Geraldo C. Isaia (Editor). Ibracon, v.2, p. 983-1005, 2007.

SCRIVENER, K. L., FULLMANN, T., GALLUCCI, E., WALENTA, G., BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1541-1547, 2004.

SILVA, M.G. Cimentos Portland com adições minerais. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais**. Geraldo C. Isaia (Editor). Ibracon p. 761-793, 2007.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.30 (9), p. 1485-1488, 2000.

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Relatório Anual de 2010.** Disponível em: < http://www.snic.org.br >. Acesso em janeiro de 2012.

SORIANO, Lourdes Martinez. **Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC)**. 384 p. Tese (Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil) – Universidad Politécnica de Valencia – UPV, Valencia – España. 2007.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 666-678, 2011.

SUPERBIA, F. F., PAULA, N.F. Utilização da palha de cana de açúcar para produção de papel artesanal. **Ciência e Tecnologia,** v. 3, p. 1-4, 2011.

TANGPAGASIT J, CHEERAROT R, JATURAPITAKKUL C, KIATTIKOMOL K. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p.1145–51, 2005.

TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J.L.; BORRACHERO, M. V.; BONILLA, M.; PAYÁ, J. Nova metodologia para caracterização de materiais pozolânicos por medida de condutividade elétrica e pH. In: 50° Congresso Brasileiro do Concreto - IBRACON 2008. **Anais** …, Salvador:BA, Brasil, 2008. CD-ROM.

TASHIMA, M. M., SOUZA, L. C., AKASAKI, J. L., SILVA, E. J., MELGES, J. L. P., PAYÁ, J. J. B. Reuse of rice husk ash in building constructions. **HOLOS environment,** v. 11(1): 81-89, 2011.

TASHIRO, C.; IKEDA, K.; INOUE, Y. Evaluation of pozzolanic activity by electric resistance measurement method. **Cement and Concrete Research**, v. 24 (6), p.1133-1139, 1994.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997.

THE QUARTZ PAGE. The sílica group. Disponível em: http://www.quartzpage.de. Data de acesso: abril de 2012.

TEIXEIRA, R.S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 133p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

TOLEDO FILHO, R. D., GHAVAMI, K., ENGLAND, G.L., SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre–mortar composites of improved durability. **Cement e Concrete Composites**, v. 25, p. 185-196, 2003.

TONOLI, G.H.D. Fibras **curtas de eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 148p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

UBBRIACO, P. Hydration behavior of a lime-pozzolan cement containing MSW incinerator fly ash. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, p.7-16, 1996.

VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, R.; HERNÁNDEZ-RUÍZ; J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane

straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic–diffusive model, **Cement Concrete Research**, v. 33, p. 517–524, 2003.

VILLAR-COCIÑA, E. **Modelos cinéticos para la caracterización de materiales puzolánicos y mezclas de moldeo para fundición de hierro.** 168 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Físicas) – Facultad de Matemática, Física y Computación, Universidad Central "Martha Abreu" de las Villas, Santa Clara, Villa Clara, Cuba, 2005.

VILLAR-COCIÑA, E., FRÍAS, M. R., VALENCIA-MORALES, E. Sugar cane as pozzolanic materials: application of a mathematical model. **ACI Mater Journal**, v. 105 (3), p.258-264, 2008.

VILLAR-COCIÑA, E. VALENCIA-MORALES, E. SANTOS, S.F., SAVASTANO JR, H., FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement e Concrete Composites**, v. 33(6), p.68-73, 2011.

WARREN, P.D. Fracture of brittle materials: effects of test method and threshold stress on the Weibull modulus. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.335-342, 2001.

WATTANASIRIWECH, D., SAITON, A., WATTANASIRIWECH, S. Paving blocks from ceramic tile production waste. **Journal of Cleaner Production**, v.17, p. 1663-1668, 2009.

WESCHE, K. **Fly ash in concrete: Properties and Performance**. Report of Technical Committee 67-FAB Use of Fly Ash in Building RILEM, 1991.

WESSELSKY, A., JENSEN, O.M. Synthesis of pure Portland cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 973-980, 2009.

ZHANG, Y., SUN, W., LIU, S. Study on the hydration heat of binder paste in high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.32, p. 1483-1488. 2002.