

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL GERMANO DAL MOLIN FILHO

**CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: avanços no
desenvolvimento de produtos verdes para a construção civil**

Maringá - PR - Brasil
2019

RAFAEL GERMANO DAL MOLIN FILHO

CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: avanços no desenvolvimento
de produtos verdes para a construção civil

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte integrante da obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Paraíso

Maringá - PR - Brasil
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação
Layane Feifer Calixto Janjacom – CRB 9/1711
Biblioteca do Campus Jandaia do Sul - UFPR

M722 Molin Filho, Rafael Germano Dal
Cinza do bagaço da cana-de-açúcar: avanços no desenvolvimento de produtos verdes para a construção civil. / Rafael Germano Dal Molin Filho. - Maringá, 2019.
207 f. : il. (algumas color.)

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

1. Resíduo agroindustrial. 2. Produto verde. 3. Pozolanicidade. 4. Jateamento de ar comprimido I. Título.

CDD: 690

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Rafael Germano Dal Molin Filho perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2019.


COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge
Presidente/Orientador



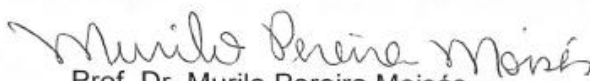
Prof. Dr. Paulo Roberto Paraiso
Coorientador



Prof. Dr. Romel Dias Vanderlei
Membro



Prof. Dr. Rafael Oliveira Defendi
Membro



Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro



Prof.ª Dr.ª Leda Maria Saragiotto Colpini
Membro

Dedico este trabalho, de forma especial à DEUS.

As minhas filhas Isabela e Gabriela. A minha esposa Larissa pelo seu imenso carinho, compreensão e amor desprendido a nossa família e ao incentivo especial deste trabalho. Da mesma forma aos meus pais Antonio e Irene, que por intermédio do amor, sempre me ensinaram que a prosperidade só é possível pelo caminho da honestidade e da paz.

AGRADECIMENTOS

O que ele fez por nós ...

Servidores UFPR você
Eduardo Dal Molin Henrique Hamasaki UEM
Paulo Vitor de Lira
Doutorandos UFPR Almir Carniato
Colegas de disciplina Jaciele Marcia Rosso
Waldemir Pizaia João PCV **Mestrandos**
Antony Dal Molin Wilson Toshimi Nakao
Paulo Roberto Paraíso
Minhas filhas fantásticas **Aos esquecidos aqui**
José Wilson Assunção Aparecido da Silva Família Dal Molin Filho Luiz Mário de Matos Jorge
Otávio Tadashi Irene Maria Dal Molin Filho UEM Fábio Meurer Daniel Angelo Longhi
UFPR campus de Jandaia do Sul Flávio Ortega Valter de Souza Pereira UFPR Hugo Sefrian
Mateus Meneghetti Ferrer Meu orientador fenomenal UFPR **Amigos** A todos que me prestaram apoio
UEM Minha esposa Roberta Nakao PEU Marcia Galvão DFI-UEM Marcelo Valério PEQ
Lucas Kim Rodrigo Clemente Thom de Souza Oswaldo C. Motta Lima UEM Amigas
Isabela Nakao Dal Molin UFPR Irene Maekawa Nakao **Gabriela Nakao Dal Molin**
Douglas Fernandes A todos que me ajudaram
Minha mãe **Servidores UEM**
Eduardo Texeira da Silva Colegiado EPR-UFPR
UTFPR Maurício Antonio Dal Molin Filho
Cipriano J. de Azevedo Freire Meu pai Antonio
Família Nakao Jacinto motorista Ademir Carniel
Angela Picolloto Leda Maria Saragiotto
Você, tu e eles **Grupo BASF**
Murilo Pereira Moisés UFPR
UFPR Robertino Mendes Santiago Junior
Silvio Marcucci VOCÊ José Eduardo Padilha
COMCAP A todos que me apoiaram
Alexandre Amado de Moura Ednaldo Rodrigues Monsão
UFSCAR André Luiz Justi Thiago Botion Neri
Larissa Nakao Dal Molin
Marcel Henrique Dal Molin Filho UNESP
Microservice Romel Dias Vanderlei
José Eduardo dos Santos Geremias Junior
Juarez Antônio dos Santos **Larinha Nakao**
Marisa Fujiko Nagano Antonio Carlos Filho
Você que acreditou **Grupo USAÇÚCAR**
UFPR **Ricardo André Dal Molin Filho**
Eduardo Azzolini Volnistem Celso Rodrigues

... foi oferecido a mim por vocês, muito além da medida de como eu precisava, muito obrigado.

Com vocês fui capaz de dar mais este passo.

“Senhor, deste-me tanto. Dai-me uma coisa a
mais: um coração agradecido”

George Herbert

By Antonio Carlos Filho (meu pai)

MOLIN FILHO, R. G. D. *CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: avanços no desenvolvimento de produtos verdes para a construção civil*, 186 p. Pós-graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019.

RESUMO

A utilização tecnicamente controlada da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) como adição mineral em substituição à areia e ou como adição pozolânica em substituição parcial ao cimento Portland vem apresentando-se como uma excelente alternativa para obtenção de produtos verdes para a construção civil. Estas aplicações promovem, respectivamente, as reduções das extrações naturais da areia e do calcário, além da redução de CO₂ na cadeia de produção do cimento. Nesta tese, foram assumidas duas hipóteses investigativas tendo como objetos de pesquisa as CBC's de cinco usinas do estado do Paraná, dos tipos pesado, leve e misto. Em um primeiro momento foram caracterizadas as propriedades físicas e químicas da CBC com o intuito de avaliar a existência de padrões entre elas. Objetivou-se, assim, direcionar as possíveis aplicações, em consonância com a primeira hipótese de investigação. Entre os principais métodos de ensaio desta fase, foram realizadas as análises de: massa específica e granulometria, espectrometria de fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica com análise térmica diferencial e análise de fissorção de N₂. No final desta etapa foram realizadas avaliações do desempenho médio e/ou referencial de onze indicadores quantitativos e qualitativos elencados a partir dos principais resultados das investigações. Para isso, foram realizadas análises estatísticas do desvio relativo máximo (DRM) e do intervalo de confiança (IC) com nível de significância de 5% para os indicadores quantitativos. Já os indicadores qualitativos foram avaliados pelos padrões de repetição e por embasamento de referências de literaturas internacionais. No segundo momento, o plano experimental promoveu a verificação do potencial da atividade pozolânica das cinzas micronizadas por *air jet mills*, sem tratamento térmico para o desempenho de ações em prol da verificação da segunda hipótese. Para esta fase foram realizados ensaios pelo método físico de resistência à compressão descrito na norma ABNT NBR 5752 (2014) e pelo método químico de Chapelle Modificado para investigar a reatividade, orientado pela norma ABNT NBR 15895 (2010). No final foi apresentada a proposta de um método computacional para identificação de pozolanicidade em argamassas. Os resultados de caracterização confirmaram que existem padrões entre características das amostras das usinas, em 7 dos 11 indicadores. Com isso, destaca-se que os referidos padrões, possibilitam direcionamentos para aplicações da CBC como adição mineral, sem distinção do tipo coletado nas usinas. A amostra CBC2M, a única do tipo leve e com característica estrutural amorfa, apresentou resultados pozolânicos satisfatórios, com IDP₂₈ de 120% e I_{Ca(OH)₂} de 607 miligramas de Ca(OH)₂ fixado por gramas de material pozolânico. Portanto, a preparação por micronização por *air jet mills* é capaz de promover as condições necessárias para o desempenho pozolânico prospectado para amostras de cinza leve de característica amorfa. Realça-se que os primeiros resultados do modelo computacional apresentaram convergência com os indicadores normalizados. Sobretudo, destaca-se que as duas hipóteses são verdadeiras.

Palavras-chave: caracterizações de cinzas; jateamento de ar comprimido; pozolanicidade; produto verde; resíduo agroindustrial; valor socioambiental.

MOLIN FILHO, R. G. D. *SUGARCANE BAGASSE ASH: advances in the development of green products for the civil construction*, 186 p. Postgraduate in Chemical Engineering (Doctoral Thesis). State University of Maringá, Maringá, 2019.

ABSTRACT

The technically controlled use of the sugarcane bagasse ash (SCBA) as a mineral addition in substitution for sand and or as a pozzolanic addition in partial replacement to Portland cement has been presented as an excellent alternative to obtain green products for civil construction. These applications promote, respectively, the reductions of the natural extraction of sand and limestone, as well as the reduction of CO₂ in the cement production chain. In this thesis two investigative hypotheses were assumed, where the research objects were the SCBA's of five plants in the state of Paraná, of the types bottom, fly and mixed. At first, the physical and chemical properties of SCBA were characterized in order to evaluate the existence of patterns between them. The objective was to conduct the respective types of ashes to the possible applications in consonance with the first hypothesis of investigation. Therefore, the following analyses were performed: granulometric and specific mass analyses, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis with differential thermal analysis and N₂ physisorption analysis. At the end of this stage, evaluations of the average and or referential performance of eleven quantitative and qualitative indicators were carried out based on the main results of the investigations. For this purpose, statistical analyses of the maximum relative deviation and the confidence interval with a significance level of 5% were performed for the quantitative indicators. On the other hand, the qualitative indicators were evaluated by the repetition patterns and by reference bases of international literatures. After that, the experimental plan promoted the verification of the pozzolanic activity potential of the ashes micronized by air jet mills without thermal treatment for the performance of actions in favor of the verification of the second hypothesis. For this stage, tests were carried out by physical method of compressive strength as described in ABNT NBR 5752 (2014) and by Modified Chapelle chemical method to investigate the reactivity, guided by ABNT NBR 15895 (2010). In the end, a new proposal of a computational method for identification of pozzolanicity in mortars was presented. The characterization results confirmed that there are characteristics patterns among the samples of the plants, in 7 of the 11 indicators. It is noteworthy that these standards make possible to target SCBA applications as a mineral addition, regardless of the type collected at the plants. The SCBA2M sample, the only of fly ash type and with an amorphous structural characteristic, presented satisfactory pozzolanic results, with IDP28 of 120% and I_{Ca(OH)₂} of 607 milligrams of Ca(OH)₂ fixed per grams of pozzolanic material. Therefore, the preparation by the micronization by air jet mills is able to promote the necessary conditions for the prospective pozzolanic performance for fly ash samples of amorphous characteristic. It is emphasized that the first results of the computational model presented convergence with the normalized indicators. Above all, both hypotheses are true.

Keywords: characterization of ashes; air jet mills; pozzolanicity; green product; agro-industrial residues; socio-environmental value.

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I</i>	<i>/</i>
1. ESTRUTURA DA TESE	1
1.1 APRESENTAÇÃO DA TESE	2
1.1.1 Introdução	2
1.1.2 Justificativa.....	4
1.1.3 Hipóteses de pesquisa	6
1.1.3.1 Primeira hipótese.....	7
1.1.3.2 Segunda Hipótese.....	7
1.1.4 Objetivos da Tese	7
1.1.4.1 Objetivos Específicos.....	7
1.1.5 Estrutura da Tese.....	8
1.1.6 Publicações e republicação.....	9
REFERÊNCIAS	11

<i>CAPÍTULO II</i>	<i>/4</i>
2. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DA CBC	14
2.1 PRIMEIRA HIPÓTESE DA TESE.....	15
2.1.1 Objetivos do Capítulo	15
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.2.1 Introdução	16
2.2.2 Classificação de Resíduos Industriais Sólidos no Brasil.....	18
2.2.3 A Cana-de-açúcar e a Geração da Cinza	20
2.2.4 Estudos com a Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar.....	24
2.2.5 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica	33
2.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	35
2.3.1 Materiais e Métodos.....	35
2.3.1.1 Coletas e Preparações das Cinzas.....	35
2.3.1.2 Métodos de Análises Químicas e Físicas das cinzas.....	40
2.3.1.2.1 <i>Análise granulométrica e da massa específica</i>	<i>41</i>
2.3.1.2.2 <i>Espectrometria de fluorescência de raios X - FRX.....</i>	<i>41</i>

2.3.1.2.3 Difração de raios X – DRX	41
2.3.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	41
2.3.1.2.5 Análise termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial - DTA	41
2.3.1.2.6 Análise textural por fisissorção de N ₂	42
2.3.1.3 Análises quantitativas e qualitativas para investigações dos padrões	42
2.3.2 Resultados e Discussões	43
2.3.2.1 Caracterizações da cinza do bagaço de cana-de-açúcar	43
2.3.2.1.1 Análise granulométrica e da massa específica	43
2.3.2.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX	47
2.3.2.1.3 Difração de raios X – DRX	48
2.3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	55
2.3.2.1.5 Análise termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial - DTA	68
2.3.2.1.6 Análise textural por fisissorção de N ₂	75
2.3.2.2 Análise sobre a existência de padrões entre as características	79
2.3.3 Considerações sobre o Desenvolvimento	85
2.4 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS	88

CAPÍTULO III

96

3. ANÁLISE DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBC	96
3.1 SEGUNDA HIPÓTESE DA TESE	97
3.1.1 Objetivos do Capítulo	97
3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	98
3.2.1 Introdução	98
3.2.2 Pozolanas	100
3.2.3 A pozolana na pasta de cimento Portland	103
3.2.4 Estudos pozolânicos	108
3.2.5 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica	114
3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	116
3.3.1 Materiais e Métodos.....	116
3.3.1.1 Materiais	116
3.3.1.2 Métodos	117

3.3.1.2.1	<i>Análises complementares de difração de raios X – DRX para a areia e o cimento</i>	117
3.3.1.2.2	<i>Análises dos pré-requisitos para investigação da atividade pozolânica</i>	117
3.3.1.2.3	<i>Índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias</i>	118
3.3.1.2.4	<i>Índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle Modificado</i>	122
3.3.2	Resultados e Discussões	124
3.3.2.1	Análises complementares de difração de raios X – DRX para a areia e o cimento	124
3.3.2.2	Análise de pré-requisitos, seleção e caracterizações complementares da CBC para avaliação pozolânica.....	125
3.3.2.3	Índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias	127
3.3.2.3.1	<i>Produção das argamassas e avaliação mecânica de compressão</i>	127
3.3.2.3.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura e avaliação do espectro de energia dispersiva para as argamassas</i>	133
3.3.2.4	Índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle Modificado..	154
3.3.3	Considerações sobre o Desenvolvimento	156
3.4	DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL	158
3.4.1	Análise Computacional de Micrografias para Auxílio na Identificação de Pozolanicidade em Argamassas	158
3.4.1.1	Introdução.....	159
3.4.1.2	Materiais e métodos	161
3.4.1.2.1	<i>Método computacional de análise comparativa das micrografias</i>	161
3.4.1.3	Resultados e discussões.....	165
3.4.1.4	Considerações Finais.....	169
3.5	CONCLUSÃO.....	171
	REFERÊNCIAS	173

CAPÍTULO IV

182

4.	CONCLUSÃO	182
4.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	183
4.2	CONCLUSÃO.....	185
4.3	TRABALHOS FUTUROS	186

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO III

96

Equação 3.1 – Reação de hidratação do cimento Portland a partir da Alita.....	103
Equação 3.2 – Reação pozolânica com geração do silicato de cálcio hidratado por meio do SiO ₂	103
Equação 3.3 – Processo de formação da Etringita.....	104
Equação 3.4 – Processo de formação do monossulfato de cálcio.....	104
Equação 3.5 – Cálculo para determinação de álcalis no material pozolânico	118
Equação 3.6 – Cálculo do índice de desempenho pozolânico com cimento Portland aos 28 dias.....	122
Equação 3.7 – Cálculo do índice de atividade pozolânica Chapelle	123
Equação 3.8 – Cálculo para determinação do indicador pozolânico 1	163
Equação 3.9 – Cálculo para determinação do indicador pozolânico 2	164

LISTA DE FIGURAS

<i>CAPÍTULO I</i>	<i>/</i>
Figura 1.1 – O sistema de geração dos tipos de cinzas, o tratamento dos gases e a cogeração	3
Figura 1.2 – Fluxograma das macroetapas da pesquisa por hipóteses	9
 <i>CAPÍTULO II</i>	 <i>/4</i>
Figura 2.1 – Maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar com referência a safra 2016	16
Figura 2.2 – Evolução da produção de cana-de-açúcar em milhões de tonelada no Brasil 2018/2019.....	17
Figura 2.3 – Usinas e destilarias do setor sucroalcooleiro do Paraná.....	17
Figura 2.4 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos recomendadas pela ABNT NBR 10004 (2004).....	19
Figura 2.5 - Esquema básica da produção de açúcar, etanol, subprodutos e cogeração	21
Figura 2.6 – Depósitos de bagaço e cinza de cana-de-açúcar	23
Figura 2.7 - Ilustrações do bagaço e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar	23
Figura 2.8 – Caixa de alvenaria e tanque de sedimentação	36
Figura 2.9 – Sistema por filtro de separação a vácuo de sólidos e líquidos	37
Figura 2.10 – Esquema simplificado da tecnologia de <i>air jet mills</i>	39
Figura 2.11 – Aspecto visual das amostras das cinzas das cinco usinas	40
Figura 2.12 – Massas específicas das cinzas	44
Figura 2.13 – Curvas granulométricas das cinzas das categorias CBC e CBCT	45
Figura 2.14 – Curvas granulométricas das cinzas da categoria CBCM	46
Figura 2.15 – Difractogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Iguatemi	49
Figura 2.16 – Difractogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Paranacity	49
Figura 2.17 – Difractogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Tapejara	50
Figura 2.18 – Difractogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Rondon.....	51
Figura 2.19 – Difractogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Cidade Gaúcha.....	51

Figura 2.20 – Difractogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Iguatemi	52
Figura 2.21 – Difractogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Paranacity.....	53
Figura 2.22 – Difractogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Tapejara.....	53
Figura 2.23 – Difractogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Rondon.....	54
Figura 2.24 – Difractogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Cidade Gaúcha	54
Figura 2.25 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC1 e CBC1T da usina de Iguatemi	56
Figura 2.26 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC2 e CBC2T da usina de Paranacity	57
Figura 2.27 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC3 e CBC3T da usina de Tapejara	58
Figura 2.28 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC4 e CBC4T da usina de Rondon.....	59
Figura 2.29 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC5 e CBC5T da usina de Cidade Gaúcha.....	60
Figura 2.30 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC1M e CBC1MT da usina de Iguatemi	62
Figura 2.31 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC2M e CBC2MT da usina de Paranacity	63
Figura 2.32 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC3M e CBC3MT da usina de Tapejara	64
Figura 2.33 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC4M e CBC4MT da usina de Rondon.....	65
Figura 2.34 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC5M e CBC5MT da usina de Cidade Gaúcha.....	66
Figura 2.35 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Iguatemi	68
Figura 2.36 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Paranacity.....	70
Figura 2.37 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Tapejara.....	71
Figura 2.38 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Rondon.....	72
Figura 2.39 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Cidade Gaúcha	73
Figura 2.40 – Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ das amostras CBC1 e CBC1T.....	75
Figura 2.41 – Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ das amostras CBC2 e CBC2T.....	76

Figura 2.42 – Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ das amostras CBC3 e CBC3T	76
Figura 2.43 – Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ das amostras CBC4 e CBC4T	77
Figura 2.44 – Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ das amostras CBC5 e CBC5T	77

CAPÍTULO III

96

Figura 3.1 – Representação bidimensional de uma estrutura cristalina e outra amorfa de dióxido de silício	100
Figura 3.2 – Microestrutura da pasta de cimento: estruturas de CH, CSH e vazios capilares	104
Figura 3.3 – Microestrutura da pasta de cimento: estruturas fibrosas de CSH grandes cristais de CH	105
Figura 3.4 – Microestrutura da pasta de cimento: CH e formações da atividade pozolânica	105
Figura 3.5 – Microestrutura da pasta de cimento: monossulfatos e formações oriundas da atividade pozolânica	107
Figura 3.6 – Argamassadeira automática e mesa de ensaio de consistência	120
Figura 3.7 – Etapas do ensaio de consistência das argamassas	121
Figura 3.8 – Prensa hidráulica e esquemas do ensaio de resistência à compressão axial	122
Figura 3.9 – Difratoogramas de raios X para a areia	124
Figura 3.10 – Difratoogramas de raios X para o cimento	124
Figura 3.11 – Corpos de provas das argamassas	129
Figura 3.12 – Micrografia para a pasta da AGAR com ampliações de 500 x e 4.000 x	134
Figura 3.13 – Micrografia para a pasta da AGAR com ampliações de 8.000 x e 16.000 x	135
Figura 3.14 – Micrografia para a pasta da AGA2M com ampliações de 500 x e 4.000 x	136
Figura 3.15 – Micrografia para a pasta da AGA2M com ampliações de 8.000 x e 16.000 x	137
Figura 3.16 – Micrografia para a pasta da AGA4M com ampliações de 500 x e 4.000 x	138
Figura 3.17 – Micrografia para a pasta da AGA4M com ampliações de 8.000 x e 16.000 x	139
Figura 3.18 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 1	141

Figura 3.19 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 2.....	142
Figura 3.20 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 3.....	143
Figura 3.21 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 4.....	144
Figura 3.22 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 1.....	145
Figura 3.23 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 2.....	146
Figura 3.24 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 3.....	147
Figura 3.25 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 4.....	148
Figura 3.26 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 1.....	149
Figura 3.27 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 2.....	150
Figura 3.28 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 3.....	151
Figura 3.29 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 4.....	152
Figura 3.30 – Detalhamento do corpo de prova e dos pontos de extração dos fragmentos de análise.....	162
Figura 3.31 – Pseudocódigo em inglês do algoritmo desenvolvido no Matlab.....	164
Figura 3.32 – Micrografias com aproximação de 16.000 x e representações Gaussianas.....	165
Figura 3.33 – Micrografias com aproximação de 4.000 x e representações Gaussianas.....	166
Figura 3.34 – Fluxograma das próximas ações de pesquisa.....	170

LISTA DE QUADROS

<i>CAPÍTULO II</i>	<i>14</i>
Quadro 2.1 – Subprodutos e resíduos gerados pela fabricação de etanol e açúcar	22
Quadro 2.2 – Alguns trabalhos que estudaram a caracterização e a aplicação da CBC	27
Quadro 2.3 – Propriedades e requisitos da CBC para aplicações em produtos para a construção civil	33
Quadro 2.4 – Identificação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar por usina e categoria.....	39
Quadro 2.5 – Principais resultados dos ensaios de caracterização das cinzas.....	81
Quadro 2.6 – Comparações com os referenciais qualitativos e quantitativos	82
 <i>CAPÍTULO III</i>	 <i>96</i>
Quadro 3.1 – Estudos sobre o potencial pozolânico de resíduos de processos industriais.....	109

LISTA DE TABELAS

<i>CAPÍTULO II</i>	<i>14</i>
Tabela 2.1 - Caracterização química de alguns trabalhos com CBC.....	25
Tabela 2.2 - Caracterização química por análise de FRX	47
Tabela 2.3 – Perda de massa até 573 °C e 700 °C	74
Tabela 2.4 – Valores de área (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) das cinzas brutas e calcinadas	78
Tabela 2.5 - Caracterização química por análise FRX ajustada pela perda de massa da análise termogravimétrica.....	80
<i>CAPÍTULO III</i>	<i>96</i>
Tabela 3.1 – Exigências físicas e químicas para aceitação de pozolana de categoria artificial pertencente a classe E.....	117
Tabela 3.2 - Quantidade de material para produzir seis corpos de prova cilíndricos de argamassa.....	120
Tabela 3.3 – Índices de pré-classificação da CBC para investigação da atividade pozolânica.....	125
Tabela 3.4 – Composição unitária, índice de consistência e massa unitária das argamassas	128
Tabela 3.5 – Resultados das resistências à compressão axial e do desvio relativo máximo	129
Tabela 3.6 – Resultados do Teste t de <i>Student</i> para duas amostras presumindo variâncias equivalentes	131
Tabela 3.7 – Índices de desempenho pozolânico com cimento Portland aos 28 dias – IDP28.....	131
Tabela 3.8 – Teor da composição química das argamassas pela leitura de EDS	153
Tabela 3.9 – Resultado da pozolanicidade das amostras CBC2M pelo método de Chapelle Modificado	154
Tabela 3.10 – Intervalos de maior representação por mini imagem para as micrografias de 16.000x e 4.000 x.....	167
Tabela 3.11 - Compilação das maiores representatividades de pixels por intervalo e indicadores IP_1 e IP_2	167
Tabela 3.12 - Compilação das maiores representatividades de pixels por intervalo e indicadores IP_1 e IP_2	168

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a/c – Relação água por cimento, em massa

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI - *American Concrete Institute*

AGA2M - Argamassa B1 do roteiro experimental oriunda da amostra CBC2M

AGA4M - Argamassa B2 do roteiro experimental oriunda da amostra CBC4M

AGAD – Argamassa Autoadensável

AGAR – Argamassa de Referência

B.E.T – Método de análise textural por adsorção-dessorção de Brunauer, Emmett e Teller

CAA – Concreto autoadensável

CBC – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

CBC1 – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta advinda da usina de Iguatemi

CBC1M – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta e moída advinda da usina de Iguatemi

CBC1MT – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Iguatemi

CBC1T – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C advinda da usina de Iguatemi

CBC2 – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta advinda da usina de Paranacity

CBC2M – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta e moída advinda da usina de Paranacity

CBC2MT – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Paranacity

CBC2T - Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C advinda da usina de Paranacity

CBC3 – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta advinda da usina de Tapejara

CBC3M – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta e moída advinda da usina de Tapejara

CBC3MT – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Tapejara

CBC3T - Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C advinda da usina de Tapejara

CBC4 – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta advinda da usina de Rondon

CBC4M – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta e moída advinda da usina de Rondon

CBC4MT– Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Rondon

CBC4T - Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C advinda da usina de Rondon

CBC5 – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar bruta advinda da usina de Cidade Gaúcha

CBC5M – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Cidade Gaúcha

CBC5MT – Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C e moída advinda da usina de Cidade Gaúcha

CBC5T - Cinza do bagaço da cana-de-açúcar calcinada a 600 °C advinda da usina de Cidade Gaúcha

COMCAP - Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM

CP – Corpo de prova de concreto

DRM – Desvio Relativo Máximo

DRX – Difração de raios X

DTA - Análise térmica diferencial

EDS – Espectro de energia dispersiva

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de raios X

GPD – Gerenciamento por diretrizes

h_0 – Hipótese estatística central nula

ic – Índice de consistência

IC – Intervalo de Confiança

$I_{Ca(OH)_2}$ – Índice de atividade pozolânica determinada no método de Chapelle Modificado

IDP28 - Índice de desempenho da pozolana com o cimento Portland aos 28 dias

IP₁ – Indicador pozolânico 1 do novo método computacional

IP₂ – Indicador pozolânico 2 do novo método computacional

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MU – Massa unitária real em g/cm³

NBR – Norma brasileira da ABNT

PIB – Produto interno bruto de uma nação

SCC – Self-compacting concrete

sp/c – Relação superplastificante por cimento

TGA - Análise termogravimétrica

1. ESTRUTURA DA TESE

Neste capítulo serão apresentadas as informações sobre a estrutura organizacional desta tese. Foram detalhados os seguintes subcapítulos:

- *Introdução.*
- *Justificativa.*
- *Hipóteses de pesquisa.*
- *Objetivos da tese.*
- *Estrutura da tese.*
- *Publicações e republicação.*
- *Referências.*

1.1 APRESENTAÇÃO DA TESE

1.1.1 Introdução

A utilização tecnicamente controlada de resíduos industriais em novos processos, para a produção de novos materiais e produtos, em substituição de recursos de extração natural, contribui significativamente para a preservação do meio ambiente. Além disso, essa iniciativa também possibilita uma destinação técnica e de valor agregado aos resíduos, que passam então a serem designados como subprodutos dos processos. Nessa direção, as novas tecnologias de materiais e produtos devem oportunizar na sua concepção a utilização de componentes e materiais alternativos, tais como aqueles oriundos de reaproveitamento. Como exemplo tem-se a aplicação da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC ou *sugarcane bagasse ash – SCBA*) no desenvolvimento de materiais para construção civil. A CBC é um subproduto gerado pela queima do bagaço da cana-de-açúcar nas caldeiras, nos processos de cogeração de energia (FIESP/CIESP, 2012).

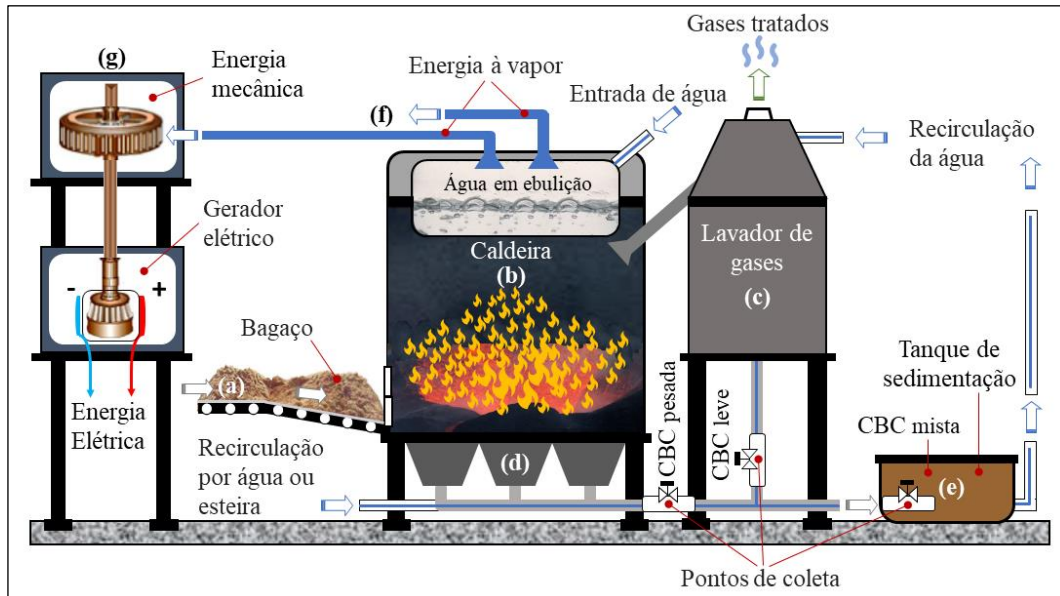
As CBC's são comumente classificadas em pesadas, leves e mistas. As pesadas geralmente possuem uma coloração em tons mais claros da cor cinza e são oriundas das sobras de materiais particulados que são retirados diretamente dos fundos das caldeiras. Estes resíduos geralmente são conduzidos por dutos secos (esteiras e gravidade), ou por dutos de água circulantes inferiores até lagoas de decantação. Já as cinzas designadas como leves, com tonalidades mais escuras da cor cinza, reconhecidas tecnicamente como cinzas volantes, são oriundas da lavagem dos gases e particulados em suspensão. Estas cinzas também são conduzidas por dutos de água até o ponto de acúmulo, onde geralmente são armazenadas com as cinzas pesadas em tanques de sedimentação final. Em pontos de destinação comum como nos tanques de sedimentação são obtidas as cinzas mistas (CORDEIRO *et al.*, 2009; HOJO, 2014; VANDERLEI *et al.*, 2014; MARTINS FILHO, 2015).

Assim como a vinhaça, a torta de filtração, a palha e outros, o bagaço da cana de açúcar é um subproduto classificado como rural de classe II gerado pelas agroindústrias sucroalcooleiras (FIESP/CIESP, 2012; ABNT NBR 10004, 2004).

Estima-se, baseando-se em dados de Hojo (2014) que 11% das cinzas geradas na queima do bagaço na caldeira sejam de cinzas do tipo leve das lavagens dos gases e 89% sejam de cinzas do tipo pesado. O processo característico de geração de energia, bem como, o fluxo de

produção dos tipos característicos de cinzas do processo de requeima do bagaço foram esquematizados na Figura 1.1.

Figura 1.1 – O sistema de geração dos tipos de cinzas, o tratamento dos gases e a cogeração



(a) entrada do bagaço na caldeira; (b) queima do bagaço; (c) lavagem dos particulados leves e gases com consequente geração da cinza leve; (d) depósitos intermediários de cinza pesada no fundo da caldeira; (e) tanques de sedimentação com cinza mista; (f) energia a vapor (g) geração de energia mecânica e elétrica.

Fonte: adaptado de Nunes *et al.* (2008); Stanmore *et al.* (2010); FIESP/CIESP (2012); Hojo (2014); Martins Filho (2015) e NOVA CANA (2018).

Atualmente, existem duas linhas principais para desenvolvimentos de materiais para a construção civil com a CBC. Ambas objetivam a produção de blocos, tijolos, argamassas, concretos, entre outros produtos. Uma das linhas projeta a adição mineral pela substituição parcial dos agregados miúdos, como a areia, pela CBC, na busca do efeito *filler*¹ de preenchimento estrutural (CORDEIRO *et al.*, 2009; BESSA, 2011; LOH *et al.*, 2013; VANDERLEI *et al.*, 2014; MOLIN FILHO *et al.*, 2018). A outra linha vislumbra a substituição parcial do aglomerante, como o cimento e a cal, pela CBC em virtude do potencial efeito pozolânico² de reatividade do resíduo no estado de organização amorfa com o hidróxido de cálcio na presença da água. De uma forma geral esta aplicação requisita controles de moagem

¹ Efeito *filler* é a promoção na melhoria da diminuição da porosidade pela redução de vazios, com consequente melhoria na compactidade, proporcionada pelo empacotamento realizado pelas adições (VELASCO, 2002).

² Efeito pozolânico é a capacidade para formar materiais com características cimentícias de aglutinação, que certos materiais silicosos e silicoaluminosos possuem de reagir com o hidróxido de cálcio em presença da água (ABNT NBR 12653, 2014).

da cinza e da queima do bagaço ou até mesmo da requeima da própria CBC (LOPES *et al.*, 2014; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015; MARTINS FILHO, 2015; KAZMI *et al.*, 2017, DEEPIKA *et al.*, 2017).

Ríos-Parada *et al.* (2017) enfatizaram que o tamanho e a forma das partículas têm um efeito significativo sobre a viabilidade de aplicação com materiais à base de cimento Portland. A técnica de moagem por jateamento de ar comprimido (*air jet mills*) utilizada neste trabalho é um processamento eficiente de micronização utilizado em larga escala em processos de produção de minérios, de fármacos e de alimentos (MICRO SERVICE, 2018).

Este trabalho possui o enfoque de apresentar avanços na elucidação dos eventuais padrões existentes entre as características físicas e químicas das CBC's dos tipos pesado, leve e misto. Também são prospectados avanços no direcionamento e efetivação de soluções tecnocientíficas para a utilização das CBC's que possam estar atreladas com as características comuns presentes entre as amostras. Com destaque no quesito soluções, prospectam-se as análises de verificação de forma inédita da eficiência do processo de *air jet mills* na micronização das CBC's para promoção de atividade pozolânica.

1.1.2 Justificativa

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e o principal exportador de seus derivados (etanol e açúcar). A Política Nacional de Biocombustíveis assegura ao setor a expectativa de grande desenvolvimento, por meio do incentivo à participação dos biocombustíveis na matriz de combustíveis brasileira, por serem resultantes de fontes renováveis e também, por trazerem contribuições econômicas, sociais e ambientais (BESSA, 2011). Além disso, a Lei Federal Brasileira 12305 (2010), em consonância com as preocupações socioambientais globais, fomenta o desenvolvimento do Plano Nacional de Resíduos Sólidos.

Sobre o âmbito global ressalta-se que a utilização do bagaço de cana-de-açúcar para o processo de cogeração de energia elétrica com características de produção limpa e renovável tem sua base reconhecida pelo Protocolo de Kyoto de 1997. De maneira específica por meio do MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) com o foco na contribuição para o desenvolvimento sustentável da região local (UNITED NATIONS, 1998).

Toda energia necessária para o funcionamento dos processos da usina (à vapor, mecânico e elétrico) pode ser abastecida pelo sistema de cogeração de energia usando somente o bagaço de cana queimado nas caldeiras como fonte energética, o que pode tornar a usina autossuficiente nos processos energéticos (NUNES *et al.*, 2008; STANMORE *et al.* 2010). Desta forma é notória a contribuição do processo de reaproveitamento da queima do bagaço. As usinas que aderem a esta iniciativa tornam-se autossuficientes e deixam de consumir a energia elétrica convencional das concessionárias. Além disso, em alguns casos, estas usinas até passam a fornecer energia para as unidades consumidoras interligadas à rede, em parceria com as próprias concessionárias. Logo, o desafio atual é promover uma destinação adequada para a CBC proveniente desta cogeração energética.

Atualmente as CBC's geradas possuem como principal destinação o descarte nas próprias lavouras juntamente com as tortas de filtro e a palha na adubação (FIESP/CIESP, 2012). Além de gerar um custo logístico adicional para os produtos da usina, destaca-se que esta prática não possui nenhuma destinação com valor agregado do ponto de vista socioambiental, pois o resíduo é carente de nutrientes, ao mesmo tempo que possui difícil degradação (MOISÉS, 2014).

Como exemplificação do potencial de geração de CBC no Brasil assumem-se algumas informações. De acordo com os dados extraídos de FIESP/CIESP (2012), de uma maneira geral, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, são geradas 0,260 toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. A cada 260 kg/t processado de bagaço são produzidos 6,2 Kg/t de cinzas. A estimativa da produção brasileira de cana-de-açúcar para a safra 2018/2019, de acordo com a CONAB (2019) é de cerca de 615.839.900 toneladas. Diante das informações, o país tem potencial de geração de até 3.818.000 toneladas de CBC na referida safra. Somente no Paraná, que é o quarto maior produtor de cana-de-açúcar, este potencial seria de cerca de 220.000 toneladas de CBC.

Quando a CBC é aplicada em substituição ao cimento Portland pode reduzir o consumo de dióxido de carbono gerado na cadeia produtiva do aglomerante, possibilitando até a emissão de certificados de redução de emissão de carbono (FAIRBAIRN *et al.*, 2010). Nesta linha, Mehta (2001) destaca que uma das principais contribuições para a redução do consumo de energia e da minimização do efeito estufa é a diminuição dos processos de produção de cimento Portland e consequente redução de consumo do clínquer. Já, quando a CBC é utilizada como

agregado em substituição à areia contribui com a redução significativa do assoreamento dos rios (LIMA *et al.*, 2012).

Os estudos recentes sobre caracterizações e aplicações de CBC na construção civil demonstram, salvaguardando as devidas condições experimentais, que existem ótimos avanços na viabilidade técnica para sua utilização no desenvolvimento de novos produtos verdes³ (Quadros 2.2 e 3.1). Isso, tanto quando projeta-se o uso da CBC como adição mineral para fins de efeito *filler* ou quando busca-se a reatividade pozolânica ou até mesmo pela ação combinada dos dois. Porém, a análise do cruzamento de informações comparativas sobre as eventuais características químicas e físicas padrões entre as amostras dos diferentes tipos (pesado, leve e misto), ainda não foram sistematizadas ao ponto de embasar e consequentemente direcionar as melhores formas de coleta para as respectivas aplicações.

Além disso, o processo de *air jet mills* em escala laboratorial, empregado nesta pesquisa de maneira inédita na micronização das CBC's possui parametrização direta com os equipamentos desta tecnologia de escala industrial. Desta forma, busca-se um desenvolvimento de uma aplicação piloto capaz de dar suporte técnico ao interesse pela implantação de linhas de coleta, separação e moagem das CBC's, tanto pelas usinas de cana-de-açúcar, como pelas indústrias de cimento Portland composto.

Sobretudo, destacam-se que tais iniciativas buscam promover soluções técnico-científicas com ênfase à responsabilidade socioambiental para agregação da utilização de um resíduo gerado em larga escala e que ainda não possui uma destinação adequada.

1.1.3 Hipóteses de pesquisa

Nesta tese foram assumidas duas hipóteses investigativas.

³ Produtos verdes para a construção civil são aqueles que possuem desempenho sustentável evoluído, pois são produzidos com menores consumos de matéria-prima e de energia com consequente redução da emissão de CO₂, quando comparados aos produtos convencionais e/ou referenciais (AFONSO, 2010; YU *et al.*, 2018).

1.1.3.1 Primeira hipótese

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar dos tipos pesado, leve e misto apresentam características químicas e físicas similares para utilização em produtos da construção civil.

1.1.3.2 Segunda Hipótese

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar micronizadas por jateamento de ar comprimido, sem a utilização de condicionamento térmico, são capazes de alcançar atividade pozolânica satisfatória.

1.1.4 Objetivos da Tese

Com a realização desta tese almeja-se a elaboração de um rol de informações técnico-científicas sobre a caracterização e a avaliação da existência de padrões entre as propriedades químicas e físicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) dos tipos pesado, leve e misto. Também pretende-se produzir avanços na utilização da CBC como matéria prima para pozolanas para produção de produtos verdes para a construção civil. Além disso, fomenta-se o desenvolvimento de uma proposta computacional simplificada de análise de imagem de fragmentos de argamassas para identificação de pozolanicidade.

1.1.4.1 Objetivos Específicos

Foram determinados os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterizar as propriedades químicas e físicas das CBC's dos tipos pesado, leve e misto de pontos de coletas da região noroeste do Paraná.
2. Analisar a existência de propriedades padrões entre os tipos de CBC's.
3. Avaliar a eficiência das CBC's micronizadas por jateamento de ar comprimido como adição pozolânica.
4. Desenvolver uma proposta de análise computacional de imagens para identificação de pozolanicidade em argamassas.

1.1.5 Estrutura da Tese

A pesquisa realizou análises para o desenvolvimento de produtos com bases investigativas e sistematizadas por um programa experimental (GIL, 2002; SILVA e MENEZES, 2005).

Na sequência apresentam-se a divisão da estrutura textual para o desenvolvimento da Tese e das suas respectivas fases de pesquisa. A redação foi desenvolvida em quatro capítulos.

Capítulo 1 - Intitulado como “*Estrutura da Tese*” detalha a estrutura da Tese.

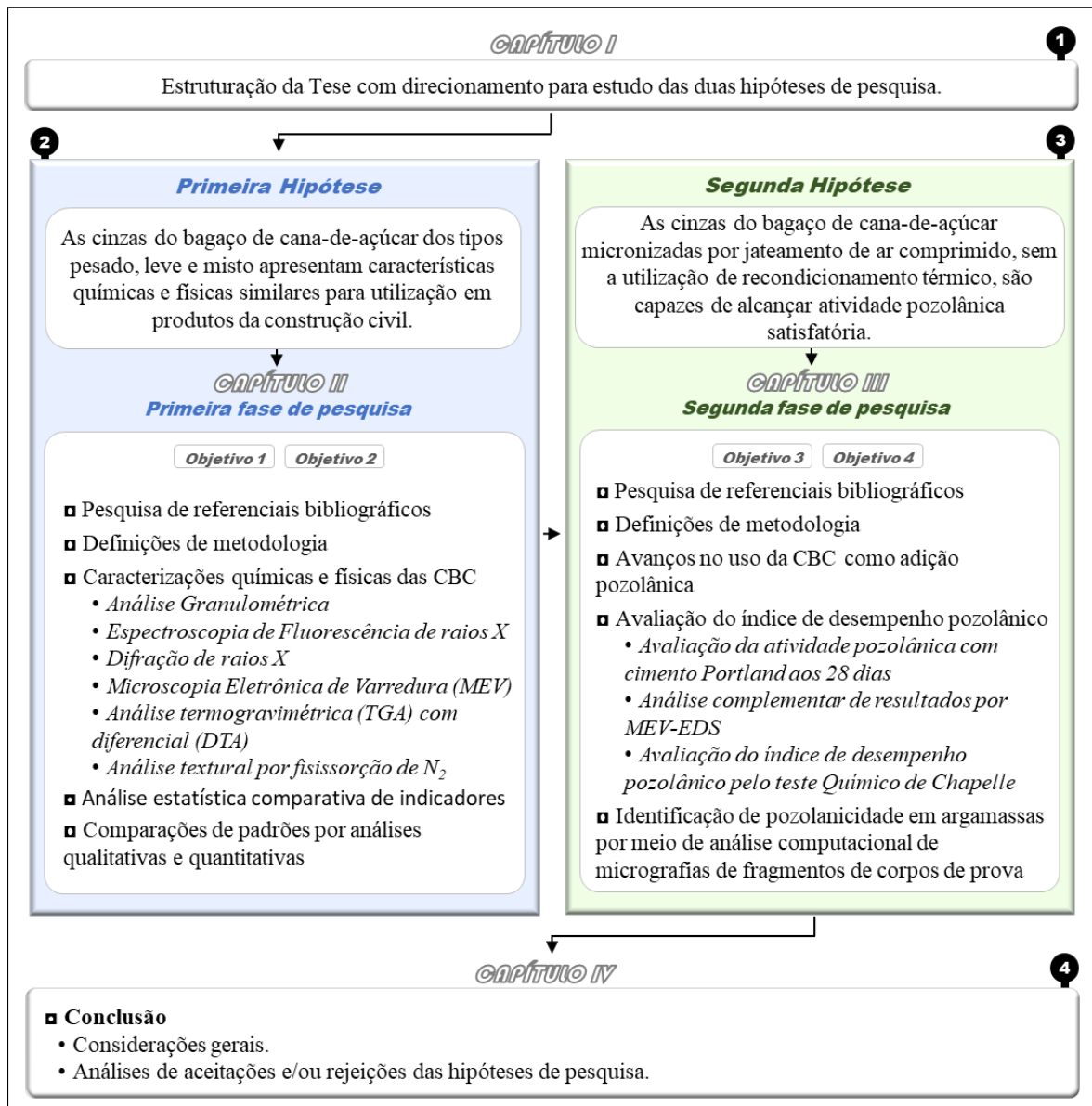
Capítulo 2 - Definido como “*Estudos de Caracterização Química e Física da CBC*” apresentará as informações das análises e caracterizações químicas e físicas. Ao fim avaliará a existência de padrões entre as principais características das amostras.

Capítulo 3 - Assumido como “*Análise da Atividade pozolânica da CBC*” demonstrará os resultados da avaliação da atividade pozolânica das CBC's micronizadas por *air jet mills*. Neste capítulo também será apresentado o desenvolvimento computacional complementar de uma nova solução de identificação pozolânica por meio de um algoritmo de análise de micrografias.

Capítulo 4 - Por fim, a “*Conclusão*” sintetizará os principais resultados e consequentes contribuições, com ênfase na análise de aceitação ou rejeição das hipóteses.

Na Figura 1.2 apresentam-se os desdobramentos por meio de um fluxograma, das macroetapas que foram desenvolvidas. Na referida figura foram destacadas as duas fases principais do plano de pesquisa. O capítulo II foi realçado por marcações em azul e o capítulo III por marcações na cor verde. Nestes capítulos foram sistematizadas as ações geradas em prol do cumprimento dos objetivos específicos assumidos para a análise de aceitação ou rejeição das hipóteses.

Figura 1.2 – Fluxograma das macroetapas da pesquisa por hipóteses



Fonte: autoria própria.

1.1.6 Publicações e republicação

As publicações e a republicação geradas em prol da divulgação científica dos resultados da Tese e de pesquisas correlatas ao plano de pesquisa, as quais foram realizadas durante o doutorado, estão relacionadas na sequência.

- 1) MOLIN FILHO, R. G. D.; THOM DE SOUZA, R. C.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Validação dos parâmetros reológicos de argamassa autoadensável com cinza do bagaço de cana-de-açúcar: uma abordagem baseada em *redes neurais multilayer*

perceptron. Publicado nos Anais do VII CONBREPRO 2017 – subárea Engenharia da Sustentabilidade. <<http://www.aprepro.org.br/conbrepro/2017/anais.php>>.

Status: Publicado em 07/12/2017.

- 2) MOLIN FILHO, R. G. D.; THOM DE SOUZA, R. C.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Concreto autoadensável com cinza do bagaço da cana-de-açúcar: desenvolvimento e projeções computacionais HCA. *Publicado nos Anais do VIII CONBREPRO 2018 – subárea Engenharia da Sustentabilidade. <<http://aprepro.org.br/conbrepro/2018/anais.php>>.*

Status: Publicado em 08/12/2018.

- 3) MOLIN FILHO, R. G. D.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; FERRER, M. M.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Self-compacting mortar with sugarcane bagasse ash: development of a sustainable alternative for brazilian civil construction. *Revista Environment, Development and Sustainability. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0127-x>*

Status: Aceito online em 05/03/2018.

- 4) MOLIN FILHO, R. G. D.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Study of the compressive and tensile strenghts of self-compacting concrete with sugarcane bagasse ash.

Status: No prelo desde 23/10/2018.

- 5) MOLIN FILHO, R. G. D.; ROSSO, J. M.; VOLNISTEM, E. A.; VANDERLEI, R. D.; COLPINI, L. M. S.; FERRER, M. M.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Sugarcane bagasse ash micronized using air jet mills for green pozzolan in Brazil.

Status: Submetido.

- 6) MOLIN FILHO, R. G. D.; COLPINI, L. M. S.; FERRER, M. M.; ROSSO, J. M.; VOLNISTEM, E. A.; NAGANO, M. F.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Characterization of different sugarcane bagasse ashes generated for preparation and application as green products in civil construction.

Status: Submetido.

- 7) MOLIN FILHO, R. G. D.; ROSSO, J. M.; VOLNISTEM, E. A.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Pozzolanicity identification in mortars by computational analysis of micrographs.

Status: Submetido.

- 8) MOLIN FILHO, R. G. D.; THOM DE SOUZA, R. C.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. Validação dos parâmetros reológicos de argamassa autoadensável com cinza do bagaço de cana-de-açúcar: uma abordagem baseada em *redes neurais multilayer perceptron*. In: *Sustentabilidade e Responsabilidade Social em Foco*.1 ed. Belo Horizonte: Poisson, 2018, v. 5, p. 86-95. <<http://poisson.com.br/bs/produto/sustentabilidade-e-responsabilidade-social-em-foco-volume-5/>>.

Status: Republicado em 03/04/2018.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, A. C. B. *O consumidor verde: perfil e comportamento de compra*. 2010, 117 p. Pós-graduação em Marketing. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10004. *Resíduos Sólidos – classificação*. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. ABNT NBR 12653. *Materiais pozolânicos– Especificação*. Rio de Janeiro, 2014.
- BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol.56, p.32.
- BESSA, S. A. L. *Utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana*. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar*. Terceiro levantamento, dezembro de 2018. Vol 5, n. 3. Brasília: CONAB. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana> >. Acesso em: 26 jan. 2019.
- CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. (2009). *Caracterização de Cinza do Bagaço de Cana-de-açúcar para Emprego como Pozolana em Materiais Cimentícios*. 2009. Revista Química Nova, 32(1), 82-86, 2009.
- DEEPIKA, S; ANAND, G; BAHURUDEEN, A; MANU SANTHANAM, M. Construction Products with Sugarcane Bagasse Ash Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017. Vol.29 (10).
- FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; SILVOSO, M. M.. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. *Journal of Environmental Management*, 2010. Vol. 91, n. 9, p. 1874-1871.
- FIESP/CIESP – FEDERAÇÃO DA INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO/ CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Ampliação da oferta de energia através da biomassa*. São Paulo: atualização de 24/05/2012, original de 2001. Disponível em: < <http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/ampliacao-da-oferta-de-energia-atraves-de-biomassa/> >. Acessado em: 28 set. 2018.
- GIL, A. C. *Como elaborar projetos de pesquisa*. São Paulo: Ed. Atlas, 2002. 175p.
- HOJO, L.Y. C. P. *Análise da atividade pozolânica da cinza volante do bagaço de cana-de-açúcar para substituição parcial do cimento Portland*. 2014, 101 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J.; PATNAIKUNI, I.; WU, YU-FEI. Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. *Construction and Building Materials*, 2017. Vol. 153, pp 231-240.

LEI FEDERAL 12305. *Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos*. Brasília, 02/08/2010. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm/ >. Acessado em: 13 jun. 2018.

LIMA, J. S.; AMARAL, M. L.; ARAUJO, F. W. C.; MIRANDA, L. F. R.; MELO NETO, A. A. *Emprego da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (in natura) como adição ao cimento Portland em argamassas*. In: 54º Congresso Brasileiro do Concreto, 2012, Maceió. Anais do 54º Congresso Brasileiro do Concreto, 2012.

LOH, Y.R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M.E.; DAS, C.A. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. *Resources, Conservation & Recycling*, 2013, Vol.75, pp.14-22.

LOPES, B. C. S.; DE BRITTO, A. F. S., SARMENTO, A. P.; DELALIBERA, R. G. Análise da viabilidade da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como substituição parcial do cimento portland. *REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiânia*, 2014. Vol. 9, n.3, p. 32-40.

MARTINS FILHO, S. T. *Utilização da cinza leve e pesada do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo mineral na confecção de blocos de concreto para pavimentação*. 2015, 150 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

MEHTA, P. K. Reducing the environmental impact of concrete: concrete can be durable and environmentally friendly. *Concrete Internacional*. 61-66, 2001.

MICRO SERVICE - MICRONIZAÇÃO e PROCESSOS. Moagem de minérios. Disponível em <<http://www.microservices.com.br/moagem-minerios>>. Acessado em: 03 jul. 2018

MOISÉS, M. P. *Síntese de Zeólitas a partir de resíduos sólidos e sua aplicação como material bioativo e adsorvente de gases*. 2014, 89 p. Pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

MOLIN FILHO, R. G. D.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; FERRER, M. M.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Self-compacting mortar with sugarcane bagasse ash: development of a sustainable alternative for Brazilian civil construction *Environ Dev Sustain. Environment, Development and Sustainability*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0127-x>

NOVA CANA. Cogeração: como funciona a produção de energia elétrica numa usina sucroalcooleira. Disponível em < <https://www.novacana.com/usina/cogeracao-como-funciona-producao-energia-eletrica/> >. Acessado em: 03 out. 2018

NUNES, I. H. S.; VANDERLEI, R. D.; SECCHI, M. ; ABE, M. A. P. . Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. *Revista Tecnológica (UEM)*, v. 17, p. 39-48, 2008.

RÍOS-PARADA, V.; JIMÉNEZ-QUERO, V.G.; VALDEZ-TAMEZ, P.L.; MONTES-GARCÍA, P. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 157, pp. 83–95.

SILVA, E.; MENEZES, E. M. *Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação*. UFSC, Florianópolis, 2005. 138 p. Disponível em: <http://www.convibra.com.br/upload/paper/adm/adm_3439.pdf>. Acesso em 25 set. 2016.

STANMORE, B. R.: Generation of Energy from Sugarcane Bagasse by Thermal Treatment. *Waste Biomass Valor* (2010), v.1, n.1, p. 77-89 (2010).

UNITED NATIONS. Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change (1998). Disponível em <<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>>. Acessado em: 03 ago. 2018.

VANDERLEI, R. D., PEINADO, H. S., NAGANO, M. F., MOLIN FILHO, R. G. D. Uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado em concretos e argamassas. *REEC – Revista eletrônica de Engenharia Civil*, 2014, vol. 8 (1), p 21-31.

VELASCO, R. V. *Concreto de Alto Desempenho Reforçado com Fibras de Polipropileno e Sisal Submetido a Altas Temperaturas*. 2002, 132p. Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

YU, J.; MISHRA, D. K.; WU C.; LEUNG, C. K. Y. Very high volume fly ash green concrete for applications in India. *Waste Management & Research* 36, 2018, (6): 520-526.

2. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DA CBC

No início serão apresentados a hipótese e os objetivos. Na segunda parte do capítulo, na revisão bibliográfica será apresentada uma análise sistematizada sobre as publicações correlatas com a hipótese de investigação deste capítulo. Na terceira etapa, dentro do subcapítulo de desenvolvimento, serão apresentados os resultados sobre as caracterizações químicas e físicas da cinza do bagaço da cana-de-açúcar das cinco usinas. Posteriormente, serão realizadas avaliações sobre a existência de padrões entre as amostras, mediante a análise de onze indicadores. Ao final serão realizadas as considerações finais e a conclusão do capítulo. Em síntese, foram desenvolvidos os seguintes subcapítulos:

- *Hipótese e objetivos do capítulo.*
- *Revisão bibliográfica.*
- *Desenvolvimento experimental.*
- *Conclusão.*
- *Referências.*

2.1 PRIMEIRA HIPÓTESE DA TESE

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar dos tipos pesado, leve e misto apresentam características químicas e físicas similares para utilização em produtos da construção civil.

2.1.1 Objetivos do Capítulo

Neste capítulo foram propostas ações diretamente relacionadas com o cumprimento do primeiro e do segundo objetivos da Tese:

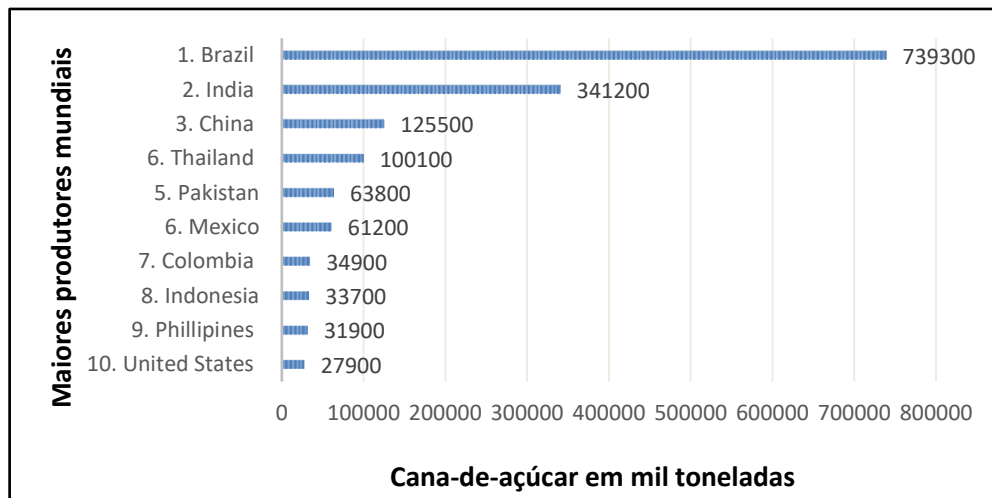
1. Caracterizar as propriedades químicas e físicas das CBC's dos tipos pesado, leve e misto de pontos de coletas da região noroeste do Paraná.
2. Analisar a existência de propriedades padrões entre os tipos de CBC's.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1 Introdução

A busca por fontes de energia renovável para a sociedade é uma temática de estudo que impulsiona diversas iniciativas no mundo. Há um bom tempo no Brasil, destaca-se a atuação do setor sucroalcooleiro, o qual possui notória contribuição com as receitas nacionais em toda sua cadeia de etanol, açúcar e energia. Segundo a CNI (2017) as riquezas geradas considerando todas as operações com a cana-de-açúcar somam cerca de US\$ 43,4 bilhões por ano, tendo como base a safra 2013/2014. Este montante representou no período algo em torno de 2% do PIB brasileiro. Estima-se que até 2030 ocorrerá um incremento de 72% nessa receita de tal modo que o novo montante contribuirá com US\$ 74,49 bilhões no PIB do referido ano futuro. Na Figura 2.1 nota-se o destaque do Brasil no cenário de projeção dos maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo.

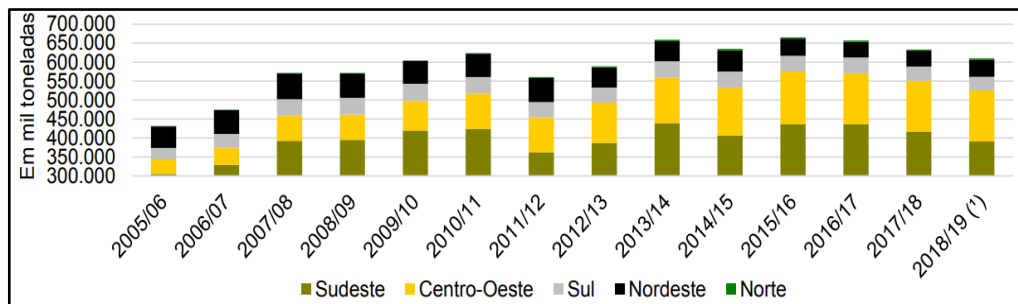
Figura 2.1 – Maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar com referência a safra 2016



Fonte: World Atlas (2016).

A projeção de produção de cana-de-açúcar por áreas brasileiras está apresentada na Figura 2.2.

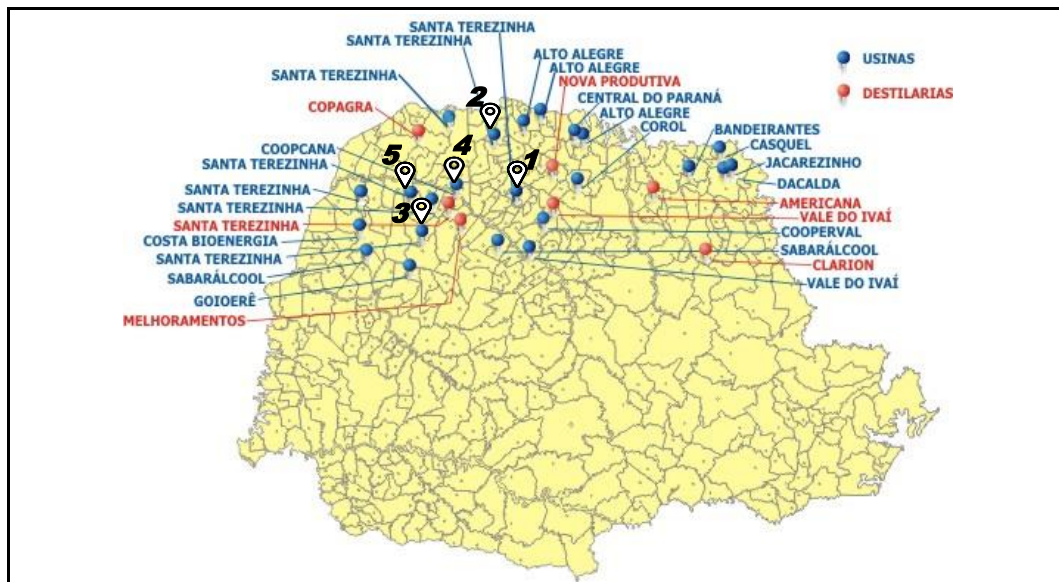
Figura 2.2 – Evolução da produção de cana-de-açúcar em milhões de tonelada no Brasil 2018/2019



Fonte: CONAB (2019).

De acordo com dados da CONAB (2019), projeta-se no Brasil para a safra 2018/2019 uma produção de 615.839.900 toneladas de cana-de-açúcar em uma área de plantio de 8.634.200 hectares gerando assim, uma produtividade média de 71.326 kg/ha. Estes números continuam credenciando o Brasil como o maior produtor do vegetal e consequente maior produtor dos seus derivados, em especial o etanol e o açúcar. Na Figura 2.3 foram representadas as usinas que processam a cana-de-açúcar para produção de etanol, açúcar e energia no estado do Paraná.

Figura 2.3 – Usinas e destilarias do setor sucroalcooleiro do Paraná



Nota: as marcações numéricas de localização representam os pontos de coletas desta pesquisa, sendo: (1) usina de Iguatemi, (2) usina de Paranacity, (3) usina de Tapejara, (4) usina de Rondon e (5) usina de Cidade Gaúcha.

Fonte: ALCOPAR (2017).

No estado do Paraná, a área de plantio para a safra 2018/2019 será de 568.500 ha. Com isso, estima-se uma produção que totalizará 35.627.600 toneladas do vegetal no estado (CONAB, 2019). Desta forma, considerando-se os dados da Figura 2.1, ressalta-se que a produtividade paranaense para a safra atual colocaria o estado na sétima posição na escala mundial de produção da cana de açúcar.

A preocupação com a sustentabilidade dos ecossistemas é um dilema constante para as civilizações modernas. A desenfreada extração de recursos naturais, desencadeada durante a revolução industrial e intensificada nas ações industriais dos séculos XX e XXI é uma causa significativa para a geração do desequilíbrio ambiental. Os resíduos gerados precisam ser minimizados pela busca de tratativas adequadas de manejo, reuso, reciclagem e reaproveitamento (NOGUEIRA *et al.*, 2012; MOISÉS *et al.*, 2013).

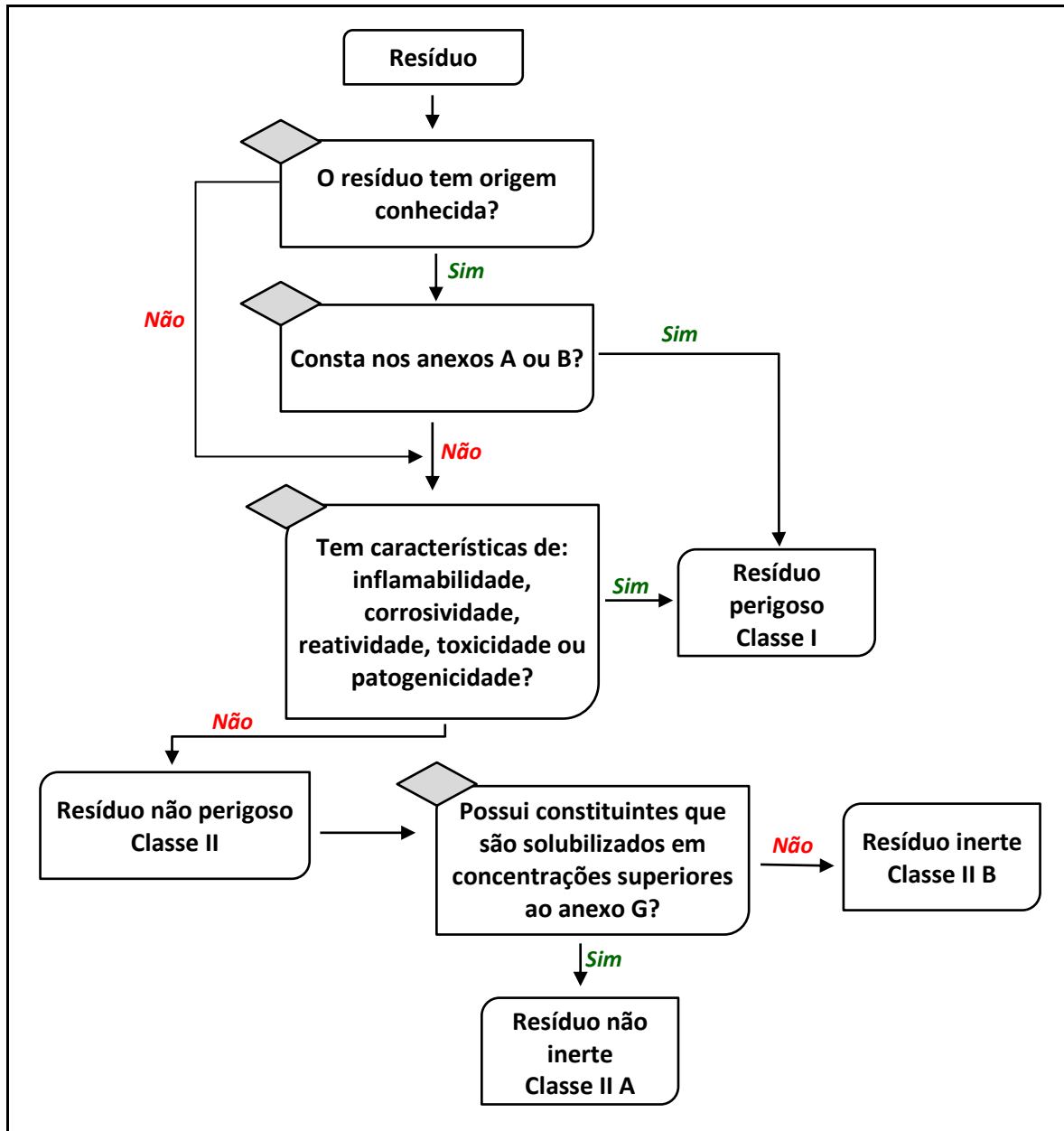
Sobretudo, neste capítulo foram realizadas análises que contribuem para a elucidação das propriedades químicas e físicas presentes nas cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, dos tipos pesado, leve e misto. Além disso, foram realizadas comparações entre os principais indicadores dos métodos de investigação química e física para verificar a existência de eventuais padrões entre as propriedades. Ressalta-se que as análises dos indicadores sobre os padrões proporcionaram embasamento técnico para os direcionamentos de preparação e aplicabilidade da CBC em produtos da construção civil.

2.2.2 Classificação de Resíduos Industriais Sólidos no Brasil

No Brasil, prevendo-se as criações de subsídios para a gestão dos resíduos sólidos, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) lançou as normas ABNT NBR 10004 (2004), ABNT NBR 10005 (2004), ABNT NBR 10006 (2004) e ABNT NBR 10007 (2004). Elas objetivam padronizar a classificação e os procedimentos de reciclagem dos resíduos no Brasil. De acordo com a ABNT NBR 10004 (2004), resíduos sólidos são aqueles que se encontram no estado sólido e semi-sólidos oriundos de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição. Para o processo de identificação dos constituintes do resíduo devem ser relevadas as matérias primas e os insumos do processo que lhe deu origem, destaca o item 4 da referida norma. A Figura 2.4 apresenta uma síntese de como deve ser a caracterização e a classificação de resíduos sólidos mediante os requisitos da ABNT NBR 10004 (2004). A ABNT NBR 10004 (2004) determina três principais

enquadramentos em duas Classes principais para as os resíduos industriais sólidos, a Classe I – resíduos perigosos, a Classe II A – Não Inerte e a Classe II B – Inertes.

Figura 2.4 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos recomendadas pela ABNT NBR 10004 (2004)



Fonte: adaptado de ABNT NBR 10004 (2004).

Em síntese, a Figura 2.4 esquematizou o fluxo para a classificação de resíduos de acordo com ABNT NBR 10004 (2004). Entende-se como resíduos da Classe I aqueles que constam nos anexos A e B e que também estão definidos no item 3.2 da referida norma como agentes que possam promover risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente, principalmente por

apresentarem uma ou mais características de corrosividade, de inflamabilidade, de reatividade, de toxicidade e de patogenicidade. Já os resíduos da Classe II A são aqueles que são não inertes e que geralmente podem apresentar características de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Por fim, os resíduos de Classe II B são inertes e estão direcionados no anexo G da referida Norma. Geralmente tais resíduos inertes não possuem nenhum dos constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, desconsideram-se os aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor.

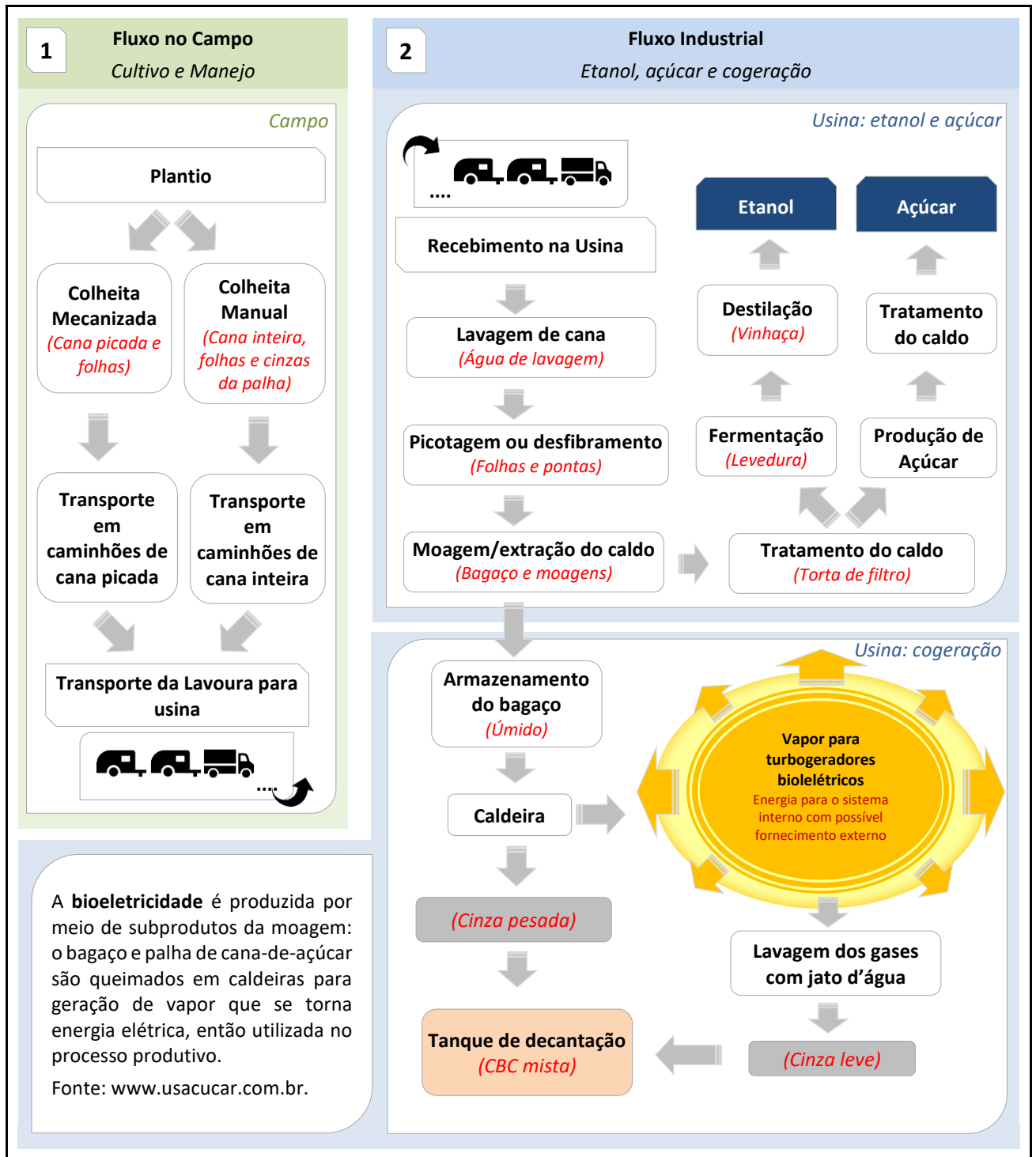
Acrescenta-se nas diretrizes normativas, a Lei Federal 12305 (2010), que define resíduos industriais no seu décimo terceiro artigo, como sendo aqueles que são gerados dos processos produtivos industriais. Esta mesma lei fomenta o desenvolvimento do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, onde destacam-se pontos fundamentais no seu décimo quinto artigo. Tais como, a proposta para criação de metas de reutilização e reciclagem, para reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição final ambientalmente adequada relatada no item I.

Devido a presença de cinzas e de partículas em estados diferentes de organização estrutural, a CBC além de se enquadrar como um resíduo de categoria rural pode pertencer a duas classes da ABNT NBR 10004 (2004). Moisés (2014) informou que a CBC gerada no Brasil pode ser enquadrada na classe II A de materiais não inertes. Enquanto Sales e Lima (2010) e Faria *et al.* (2012) relacionaram que a suas respectivas amostras de cinzas podem ser enquadradas como sendo da classe II B de materiais inertes. De acordo com a FIESP/CIESP (2012), atualmente o principal destino para a CBC é na adubação das lavouras juntamente com as tortas de filtro e a palha.

2.2.3 A Cana-de-açúcar e a Geração da Cinza

Na indústria sucroenergética os subprodutos com maiores representatividades na cadeia de produção de etanol e açúcar são: as águas de lavagem, o bagaço, a folha, a cinza da cana de açúcar, o melaço, a sacarose, a palha, a vinhaça, a torta de filtro e as leveduras (CORDEIRO, 2006; SANTOS *et al.*, 2009). A Figura 2.5 apresenta de maneira resumida os processos da cadeia de consumo da cana-de-açúcar para obtenção de etanol e açúcar.

Figura 2.5 - Esquema básica da produção de açúcar, etanol, subprodutos e cogeração



Fonte: adaptado de Moreira e Goldemberg (1999 *apud* Cordeiro, 2006); Freitas (2005); Nunes (2009) e Molin Filho (2012).

O Quadro 2.1 apresenta detalhes sobre a geração e as destinações mais usuais para os subprodutos.

Quadro 2.1 – Subprodutos e resíduos gerados pela fabricação de etanol e açúcar

Subproduto gerado (resíduo)	Geração	Destinação
Água de lavagem	Lavagem da cana antes da moagem	Produção do biogás e fertirrigação.
Bagaço	Moagem de cana e extração do caldo	Cogeração de energia elétrica, uso como adubo, ração animal, produção de aglomerados, produção de celulose
Torta de filtração	Filtração do lodo gerado na clarificação do caldo na geração de açúcar	Condicionador do solo e ração animal
Vinhaça	Resíduo de destilação do melaço fermentado (obtenção do etanol)	Fertilizante agroindustrial
Melaço	Fabricação do açúcar	Quase que totalmente usado na produção do etanol
Palha, folhas e pontas	Folhas secas, folhas verdes e ponteiras. Corte da cana.	Mesmas aplicações do bagaço mais forragem.
Levedura	Fermentação do caldo	Adubação
Cinza do bagaço de cana-de-açúcar	Queima do bagaço em caldeiras para cogeração de energia.	Descartado na lavoura para adubação do solo. Pesquisas como agregado para novos produtos.

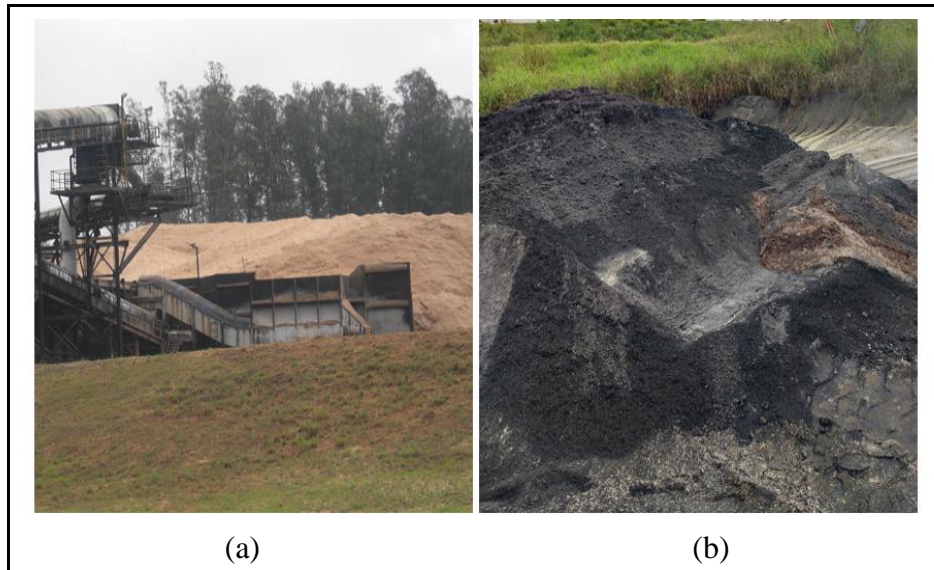
Fonte: Cordeiro (2006); Freitas (2005); Fiesp/Ciesp (2012); Nunes (2009); Molin Filho (2012) e Moises (2014).

Nas usinas geralmente são observados três tipos de geração de cinzas, o pesado, o leve e o misto em caldeiras⁴ de baixa ou de alta pressão. Na realidade a junção dos dois tipos originários gera o tipo misto. As cinzas pesadas que geralmente possuem uma coloração mais suave nos tons da cor cinza e são oriundas das sobras retiradas diretas nas caldeiras, por dutos secos ou por dutos de água circulantes inferiores. Já as cinzas leves, com tonalidades mais escuras da cor cinza, designadas também como cinzas volantes, são oriundas da lavagem dos gases com condução por água até o ponto de destinação (HOJO, 2014; MARTINS FILHO, 2015).

Na sequência a Figura 2.6 o depósito do bagaço e a CBC aguardando o descarte.

⁴ As caldeiras de baixa pressão trabalham com pressões na faixa de 42 bar a 65 bar, enquanto as caldeiras de alta pressão trabalham acima de 65 bar. A temperatura do vapor atinge faixas em torno de 480 °C a 520 °C. Elas produzem de 150 a 250 t/h de vapor a uma eficiência acima de 85% (NOVA CANA, 2018).

Figura 2.6 – Depósitos de bagaço e cinza de cana-de-açúcar



(a) depósito de bagaço de cana-de-açúcar após a extração do caldo aguardando entrada na caldeira e (b) depósito de cinza do bagaço de cana-de-açúcar mista aguardando coleta para o descarte na lavoura.
Fonte: autoria própria.

Já a Figura 2.7 apresenta uma ilustração do bagaço da cana de açúcar moído, da CBC residual sem peneiramento e com peneiramento em malha de 2 mm.

Figura 2.7 - Ilustrações do bagaço e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar



Nota: A imagem do detalhe (1) contém bagaço da cana de açúcar moído, já o detalhe (2) apresenta a CBC residual sem peneiramento e o detalhe (3) a CBC residual peneirada em malha de 2 mm.
Fonte: adaptado de Nagano (2014).

Freitas (2005) enfatizou que, mesmo que o processo de cogeração libere dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, esta emissão é menor, quando comparada com outras fontes de energia, em especial as provenientes do petróleo. Destaca-se ainda que a cana-de-açúcar é um vegetal com notória capacidade de realização de fotossíntese e, portanto, consequente captura de CO_2 da atmosfera (FIESP/CIESP, 2012; GOLDEMBERG *et al.*, 2008).

De acordo com Cordeiro *et al.* (2009) o bagaço gerado no processo de moagem é queimado como combustível e nas caldeiras servirá para gerar vapor d'água. A energia primária na forma de vapor é gerada para acionar turbinas para a geração de energia elétrica (cogeração) mantidas no próprio processo de geração de açúcar e etanol. Ressalta-se que a geração de energia eleva o patamar de contribuição socioambiental das usinas, uma vez que além de gerar a sua própria energia, as usinas acabam não utilizando a energia das concessionárias fornecedoras e, além disso, em alguns casos passa a fornecer energia elétrica para a rede (CORDEIRO, 2006; NUNES *et al.*, 2008; STANMORE *et al.* 2010).

2.2.4 Estudos com a Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar

A formação das cinzas sofre influência, entre outros fatores, da temperatura de queima do bagaço e da umidade (LOPES *et al.* 2014; BAHURUDEEN e SANTHANAM, 2015; MARTINS FILHO, 2015). Cordeiro (2006) relaciona que o tempo de exposição do bagaço na queima influencia na liberação de carbono, podendo gerar cinzas com diferenças de tonalidade e aspecto. Na sequência, apresenta-se na Tabela 2.1 informações de alguns estudos com relação à caracterização química da CBC, realizados principalmente pela análise de espectroscopia fluorescente de raios X (FRX), pela difração de raios X (DRX) e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com energia dispersiva (EDS).

Tabela 2.1 - Caracterização química de alguns trabalhos com CBC

Composto	Quantidade (% em massa)											
	CÂMARA <i>et al.</i> (2016)	MOISÉS (2014) sem tratamento	MOISÉS (2014) tratamento 600 °C	(CORDEIRO, 2006)	(DE PAULA <i>et al.</i> , 2009)	(BORLINI <i>et al.</i> , 2006)	(MACEDO, 2009)					
SiO ₂	76,5	86,2	92,0	78,34	83,71	77,50	59,75	71,96	62,34	33,94	94,11	85,26
Al ₂ O ₃	2,53	2,8	1,6	8,55	-	4,70	10,28	7,15	7,78	5,62	0,74	1,98
Fe ₂ O ₃	2,59	2,9	1,5	3,61	6,54	3,80	6,00	5,43	6,00	2,86	1,14	2,57
TiO ₂	0,53	1,9	0,6	0,50	1,16	0,30	-	-	-	-	-	-
CaO	1,20	1,5	0,8	2,15	1,18	2,30	1,21	1,00	0,98	5,62	0,35	0,71
MgO	1,63	-	-	1,65	-	3,00	0,53	0,63	0,53	0,61	0,13	0,50
SO ₃	0,40	-	-	-	0,68	-	0,08	0,03	0,08	0,23	0,11	0,17
K ₂ O	1,32	2,4	1,0	3,46	6,15	5,40	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,09	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,69	1,6	1,1	1,07	-	2,30	-	-	-	-	-	-
MnO	0,008	-	-	0,13	0,08	0,30	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	< 0,16	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	0,30	0,06	-	-	-	-	-	-
CrO ₃	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-
Sc ₃ O ₂	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-
Outros	0,162	0,7	1,4	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Perda de massa ao fogo	12,31	-	-	0,42	-	0,31	13,3	4,68	12,14	38,92	0,96	0,51

Fonte: adaptado de Cordeiro (2006); De Paula *et al.* (2009); Borlini *et al.* (2006); Macedo (2009); Moisés (2014) e Câmara *et al.* (2016).

A maior presença em proporção por massa nos estudos da Tabela 2.1 foi o dióxido de silício (SiO₂), onde observa-se apenas dois experimentos com amostragem de valor abaixo de 60%. Sobre a dimensão das partículas, De Paula *et al.* (2009) obtiveram informações nas suas amostras que possibilitaram dizer que a CBC tem dimensão característica entre 0,001 e 0,014 mm e, com área específica de 24 m²g⁻¹.

Diversos são os trabalhos que desenvolveram materiais para a construção civil com CBC. Akram *et al.* (2009) avaliou a CBC como agente controlador da viscosidade, em busca da redução de custo da produção de concreto autoadensável (CAA). Os resultados dos testes comprovaram a viabilidade de desenvolver com baixo custo o CAA com CBC. Nos trabalhos de Alcantara e Santos (2011) foi utilizada a CBC cristalina (inerte) para o desenvolvimento de

concreto autoadensável, com a constatação de que a cinza atuou de forma satisfatória na formação da pasta e no controle da segregação.

De acordo com Alcantara e Santos (2012), a composição fina da CBC é responsável pela viabilização do concreto fresco e suas dosagens têm ligação direta com os aspectos de resistência do material. Também estão associadas à CBC contribuições ao ajuste do esqueleto granular. Sua-Iam e Makul (2013) identificaram que a CBC pode ser empregada como um substituto ao agregado fino com significativas melhorias no desempenho da resistência à compressão.

No trabalho de Molin Filho (2012), também foi desenvolvida uma composição de CAA, sendo ela composta pelo seguinte traço unitário: 1: 1,8: 0,2: 2,21: 0,45: 0,40: 0,0055 (cimento: areia: CBC: brita: água: fíler: superplastificante). De acordo com o autor, a substituição de 10% em massa de areia por CBC é viável para a produção de CAA. Para realização das comparações técnicas, também foi desenvolvido um traço de CAA sem a CBC. Evidenciou-se que a CBC utilizada nesta pesquisa em substituição direta pela areia, na taxa de 10%, requer dosagens de materiais muito próximas, para a manutenção das propriedades autoadensáveis. O autor concluiu que é possível utilizar a CBC na produção de CAA, sem que haja prejuízo nas propriedades reológicas e mecânicas, mantendo inclusive, os mesmos índices de consumo de superplastificante e cimento. Nagano (2014) comprovou a possibilidade de substituição de até 20% de areia por CBC. A autora ainda enfatiza que dada as condições experimentais assumidas já é possível desenvolver curvas de dosagens que possam auxiliar a produção de CAA.

Na sequência, o Quadro 2.2 apresenta de forma objetiva, alguns trabalhos que estudaram para diversos fins, as propriedades da CBC. Vale ressaltar que as informações contidas no Quadro 2.2 não representam o conteúdo completo das pesquisas, bem como em alguns casos o seu foco central de estudo, apenas remetem sobre algumas das principais considerações.

Quadro 2.2 – Alguns trabalhos que estudaram a caracterização e a aplicação da CBC

Autores	Título	Alguns Resultados
Mothé e Miranda (2009)	Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR	As degradações térmicas do bagaço de cana e da fibra de coco apresentam duas etapas de perda de massa atribuídas à liberação de umidade e à decomposição de material orgânico (hemicelulose, celulose e lignina). Eles concluíram que o bagaço de cana-de-açúcar tem melhor estabilidade, exibindo perdas de massa de: 7,5%, 25% e 42,5%, respectivamente, para a primeira, a segunda e a terceira fases.
Akram <i>et al.</i> (2009)	Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash	Avaliaram a CBC como agente controlador da viscosidade, em busca da redução de custo da produção de concreto autoadensável (CAA). Os resultados dos testes comprovaram a viabilidade de desenvolver com baixo custo o CAA com CBC.
Teixeira e Rincón (2010)	Crystallization of SiO ₂ -CaO-Na ₂ O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source	Este trabalho apresentou os resultados de viabilidade da reciclagem CBC para a produção de cerâmica de vidro. O principal componente deste resíduo sólido é o SiO ₂ (>89%). Os resultados sugerem que o início da fase de cristalização ocorre através de uma superfície de crescimento tridimensional de cristais, transforma-se posteriormente em crescimentos multidimensionais.
Sales e Lima (2010)	Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement	Muitos tipos de cinzas não têm reatividade pozolânica ou de aglutinação, mas podem ser usados na construção civil como materiais inertes. Os resultados indicaram que as amostras CBC apresentaram propriedades físicas semelhantes às da areia natural. Vários metais pesados foram encontrados em amostras de CBC, indicando a necessidade de restringir o seu uso como fertilizante. As argamassas produzidas com CBC no lugar de areia apresentaram melhores resultados mecânicos do que as amostras de referência.
Souza <i>et al.</i> (2011)	Reuse of sugarcane bagasse ash (CBC) to produce ceramic materials	A CBC tem uma concentração muito elevada de sílica e contém alumínio, ferro, óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, em quantidades menores. A CBC comporta-se como material não plástico e diminui a contração linear de cerâmica durante a secagem e cozedura.

Autores	Título	Alguns Resultados
Crespi <i>et al.</i> (2011)	Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing	A CBC apresenta características pozolânicas. Em outras palavras, tem alto teor de sílica amorfa e pode ser usado como um aditivo no cimento, podendo promover aspecto de aglutinação.
Faria <i>et al.</i> (2012)	Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks	Estudou a substituição da CBC por 20% da massa da argila na fabricação de tijolos. Inicialmente, a amostra deste material foi caracterizada pela sua composição química, de difração de raios X, análise térmica diferencial, tamanho de partícula, morfologia e potencial de poluição. Foram testados o encolhimento linear, a absorção de água, a densidade aparente e a resistência à tração. A CBC é rica em sílica cristalina (SiO ₂), que se comporta como um material de enchimento. Trata-se de um resíduo de classe II-B (inertes). As limitações para a incorporação da CBC em tijolos de barro, resulta do aumento da absorção de água e também da diminuição da resistência mecânica.
Lima <i>et al.</i> (2012)	Analysis of the mechanical properties of compressed earth block masonry using the sugarcane bagasse ash	O objetivo deste estudo foi analisar o efeito da adição CBC para blocos de terra comprimida (CEBs). Dois conjuntos de blocos foram preparados com 6% e 12% de cimento, além da terra e com a adição de CBC em proporções de 0%, 2%, 4% e 8% cada. Ensaios de resistência à compressão e absorção foram realizados sobre os blocos. Além disso, prismas de alvenaria foram produzidos com o conjunto de blocos que apresentaram os melhores resultados de testes preliminares. Os resultados mostraram que a CBC pode ser incorporada no CEBs e alvenaria sem danos para as propriedades mecânicas.
Alavéz <i>et al.</i> (2012)	The use of sugarcane bagasse ash and lime to improve the durability and mechanical properties of compacted soil blocks	Este estudo analisou o uso de cal e CBC como estabilizadores químicos em blocos de solos compactados. Os resultados indicam que os blocos fabricados com 10% de cal em combinação com 10% de CBC apresentaram melhor desempenho do que os contendo apenas cal.
Tantawy <i>et al.</i> (2012)	Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes	Investigou que as características de hidratação de CBC nas pastas de cimento misturado foram reforçadas especialmente em idades posteriores de hidratação. Imobilização de Cr (VI) em CBC misturado nas pastas de cimento reduz o seu tempo de pega e acelera as reações de hidratação, devido à precipitação de CaCrO ₄ e afeta o mecanismo de formação de poro de pastas de cimento hidratado.

Autores	Título	Alguns Resultados
Faria <i>et al.</i> (2013)	Thermal study of clay ceramic pastes containing sugarcane bagasse ash waste	Foi observado que a incorporação de resíduos de CBC tende a aumentar a perda de massa dos materiais argilosos. Os raios X das peças de cerâmica de barro confirmaram as alterações mineralógicas durante a queima, que corroboram os resultados DTA/TG. Verificou-se também que as transformações térmicas desempenham um papel importante no comportamento de densificação das propriedades tecnológicas e sintetização da microestrutura da cerâmica de argila contendo resíduos de CBC.
Moisés <i>et al.</i> (2013)	Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash	Este trabalho mostrou que a cinza do bagaço da cana-de-açúcar brasileira pode ser utilizada com sucesso como matéria-prima para a síntese hidrotérmica da zeólita. Ela pode ter aplicações potenciais em trocadores de íons, adsorção e catálise. A zeólita NaA foi sintetizada.
Loh <i>et al.</i> (2013)	Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review	Retratou que vários componentes do bagaço da cana-de-açúcar possuem capacidade de serem aplicados como matéria-prima verde para a fabricação de compósitos em vários níveis de propriedades e performances.
Zhang (2013)	Production of bricks from waste materials – A review	Este artigo apresenta uma revisão do “ <i>state-of-the-art</i> ” da pesquisa sobre a utilização de resíduos para a produção de tijolos. Apesar de muita pesquisa, a produção comercial de tijolos de resíduos ainda é muito limitada.
Madurwar e Ralegaonkar (2013)	Application of agro-waste for sustainable construction materials: A review	A reciclagem de tais resíduos com aplicação de energia eficiente para materiais de construção sustentáveis é uma solução viável para o problema da poluição e conservação dos recursos naturais para as futuras gerações. Os resíduos agroindustriais têm demonstrado potencial para desenvolver energia eficiente e de baixo custo de materiais de construção sustentáveis, juntamente com comportamento termomecânico reforçado.
Teixeira <i>et al.</i> (2014)	Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials	Neste estudo foi demonstrado que a CBC (45-40% em peso), juntamente com a pedra calcária (45-50% em peso) e o agente de fluxo (K_2CO_3 , 10% em peso), podem ser reciclados para produzir material cerâmico de vidro com wolastonita como a fase principal. O material cerâmico de vidro foi obtido a temperaturas relativamente baixas de cristalização, de acordo com o processo: a fusão mistura (1400 °C), moagem, prensagem e a cristalização dos peletes (<900 °C). Estas temperaturas levam a diminuir os custos de produção, devido à redução do consumo de energia e tempo.

Autores	Título	Alguns Resultados
Bahurudeen <i>et al.</i> (2014)	Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers	Verificou-se o efeito de diferentes substituições de CBC na pasta de cimento e a melhor compatibilidade. Foram utilizados testes para determinar o efeito do tipo de superplastificante e água na proporção de ligante a dose de saturação. Observou-se que o superplastificante base de éter policarboxílico é mais compatível com a CBC do que as misturas de cimento com superplastificante à base de naftaleno.
Ozório <i>et al.</i> (2014)	Sugarcane bagasse ash as a reinforcing filler in thermoplastic elastomers: Structural and mechanical characterizations	Neste trabalho, os autores utilizaram o bagaço de cana de cinzas como um enchimento de reforço, em comparação com sílica comercial em elastômeros termoplásticos preparados a partir da compatibilidade do polietileno de baixa densidade com a borracha natural. Os resultados mostram que a CBC tem propriedades semelhantes a CS, tornando assim possível a sua utilização como um agente de enchimento de reforço em elastômeros termoplásticos.
Rodríguez-Díaz <i>et al.</i> (2015)	Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent	Realizou estudos de caracterização da cinza de um nordeste brasileiro e outra de Cuba. As amostras de cinzas foram analisadas tanto para composição química e de características estruturais que ajudariam a sua utilização. Ambas as cinzas têm semelhanças estruturais, morfologias heterogêneas, superfícies irregulares, e uma prevalência de grupos polares superficiais. Com base nas suas características físicas e químicas, foi constatado que as cinzas podem ser utilizadas como adsorvente para compostos orgânicos (por exemplo, corantes, fenóis, etc.) e para compostos inorgânico (por exemplo, metais pesados).
Pereira <i>et al.</i> (2015)	Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag	Realizou estudos para verificar a influência da CBC na produção de argamassas alcalinas. A presença de CBC em argamassas BFS alcali-ativadas não produziu quaisquer problemas sérios em termos de durabilidade. A cinza do bagaço de cana (CBC) obtido pela autocombustão mostrou boas propriedades de cimentação como um precursor mineral misturado com escória de alto forno (BFS) em sistemas de álcali-ativadas.
Almeida <i>et al.</i> (2015)	Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar	O estudo apresentou informações para preencher a lacuna no conhecimento sobre a durabilidade das argamassas com diferentes níveis de CBC.

Autores	Título	Alguns Resultados
Bahurudeen <i>et al.</i> (2015)	Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete	Os resultados deste estudo mostraram que o uso da CBC no concreto aumenta de forma destacada o seu desempenho.
Bahurudeen e Santhanam (2015)	Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash	Como informado pelos autores, o artigo descreve um estudo que envolve avaliação de desempenho pozolânico e caracterização microestrutural de bagaço de cana de cinzas para uso como material pozolânico em concreto. A CBC pode ser utilizada como adição pozolânica.
Castaldelli <i>et al.</i> (2016)	Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/CBC) in SiO ₂ /K ₂ O alkali-activated binders	Avaliou a capacidade da cinza volante e da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na promoção da aglutinação de argamassas. A caracterização microestrutural foi realizada por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, a análise termogravimétrica, a microscopia eletrônica de varredura, mercúrio porosimetria de intrusão, o pH e medições de condutividade elétrica para estudar a evolução do processo de reação. Foram obtidos resultado significativos.
Embong <i>et al.</i> (2016)	Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcanebagasse ash	A queima do bagaço em 800 °C por 1 h foi capaz de produzir cinzas SiO ₂ no estado amorfo. A alta área específica de cinzas tratadas contribuiu para a maior reatividade pozolânica.
Moretti <i>et al.</i> (2016)	Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete	Os corpos de prova (CP's) produzidos com a utilização de CBC alcançaram em média 93% da resistência à compressão do concreto de referência (sem resíduos).
Kazmi <i>et al.</i> (2017)	Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction	Foram produzidas amostras de CP de argamassa de acordo com ASTM C1260 com várias dosagens de CBC (10%, 20%, 30% e 40% em massa de cimento). Com auxílio do MEV verificou-se que as CBC's não provocaram alterações na estrutura. O espectro EDS mostrou baixa relação Ca/SiO ₂ na argamassa. O controle pozolânico pode ser útil na expansão térmica.
Deepika <i>et al.</i> (2017)	Construction Products with Sugarcane Bagasse Ash Binder	Avaliaram o desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como concreto ativado por álcali, na produção de blocos de pavimentação e tijolos não queimados. Os resultados do estudo mostraram melhora significativa nas características de suporte estrutural e na durabilidade de amostras misturadas com cinza de bagaço. A CBC, inclusive, apresentou melhores resultados na resistência à compressão e na trabalhabilidade do concreto, em comparação com o geopolímero à base de escória.

Continuação

Autores	Título	Alguns Resultados
Maldonado-García <i>et al.</i> (2018)	The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars	Este estudo investigou os efeitos da adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar brutas (não tratadas) sobre as propriedades microestruturais e mecânicas de argamassas. Foram avaliadas faixas de substituição de 10% e 20% de cimento por CBC, numa proporção de 0,63 de água/material cimentício. Os resultados mostram que a adição de 10 e 20% de CBC causou uma ligeira diminuição na trabalhabilidade das argamassas, mas melhorou a sua microestrutura, aumentando a resistência à compressão a longo prazo.
Sriatun <i>et al.</i> (2018)	Synthesis of Zeolite from Sugarcane Bagasse Ash Using Cetyltrimethylammonium Bromide as Structure Directing Agent	Sintetizaram zeólita a partir de cinza de bagaço de cana-de-açúcar utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador da estrutura. Os difratogramas de raios X mostraram que o produto apresentou alta cristalinidade.

Fonte: autoria própria.

No Quadro 2.2 foram destacados alguns dos últimos esforços de pesquisa sobre a preparação da cinza para consequente utilização, ora como aglomerante de ligação, especialmente na busca pela efetivação da atividade pozolânica, ora como elemento de preenchimento estrutural, na obtenção do chamado efeito *filler*. Outras aplicações também vêm ganhando destaque, como o desenvolvimento de zeólitas e materiais verdes de aplicações para a construção civil, entre outros (MOISÉS *et al.*, 2013; LOH *et al.*, 2013; SRIATUN *et al.*, 2018).

O Quadro 2.3 apresenta as propriedades e requisitos gerais para o desenvolvimento de materiais para construção civil com a CBC. As informações foram baseadas nos estudos dos autores que trabalharam com CBC que estão relacionados neste capítulo e no Quadro 2.2, conciliados às recomendações de normas de especificações para resíduos.

Quadro 2.3 – Propriedades e requisitos da CBC para aplicações em produtos para a construção civil

Aplicação como adição mineral (substituição de agregados)	Aplicação como adição pozolânica (substituição de material cimentício)
<ul style="list-style-type: none"> • Formas granulométricas mais regulares e geralmente com pouca porosidade; • Massa específica geralmente entre 2,5 g/cm³ a 2,9 g/cm³; • Dimensões máximas dos grãos de CBC com maior representatividade nos intervalos de 0,075 mm a 1 mm. Geralmente próximo a característica de areia fina; • Presença majoritária de óxidos entre os compostos químicos; • Predominância dos óxidos no estado organizacional cristalino, especialmente do dióxido de silício; • Teor de umidade controlado, • Índice de impureza orgânica inferior a 10%. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formas geométricas menos regulares com possíveis porosidades; • Massa específica geralmente entre 2,3 g/cm³ a 2,7 g/cm³; • Quantidade de partículas com dimensões menores que 0,045 mm superiores a 80%; • Maior representatividade (acima de 50%) de óxidos no estado de organização estrutural amorfo, geralmente somente a parcela de SiO₂ encontra-se superior a representatividade mínima; • Teor de umidade controlado ao limite de 3%; • Perda ao fogo inferior a 6%; • Álcalis disponíveis em Na₂O inferior a 1,5%.

Fonte: (ABNT NBR NM 25, 2003; Cordeiro, 2006; ABNT NBR 7211, 2009; Cordeiro *et al.*, 2009; De Paula *et al.*, 2009; Macedo, 2009; Bessa, 2011; Crespi *et al.*, 2011; Alcantara e Santos, 2012; Molin Filho, 2012; Loh *et al.*, 2013; Modani e Vyawahare, 2013; ABNT NBR 5752, 2014; ABNT NBR 12653, 2014; Hojo, 2014; Lopes *et al.* 2014; Vanderlei *et al.*, 2014; Almeida *et al.*, 2015; Bahurudeen e Santhanam, 2015; Martins Filho, 2015; Câmara *et al.*, 2016; Moretti *et al.*, 2016 e Molin Filho *et al.*, 2018).

2.2.5 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica

Neste subcapítulo realizam-se considerações sobre as principais contribuições retratadas na revisão bibliográfica, as quais correlacionam-se diretamente com a motivação, com a hipótese e com o desenvolvimento experimental do capítulo. Dentre elas, destacam-se:

1. *A representação significativa da cana-de-açúcar no PIB brasileiro (2%) e a sua projeção crescente para as próximas décadas.* Com base em dados da CNI (2017) sobre a safra 2013/204, enfatizou-se que as riquezas geradas por todas as operações de transformação do vegetal e seus subprodutos somam cerca de US\$ 43,4 bilhões por ano. Portanto, iniciativas que objetivam agregar valor ao ciclo do vegetal podem impactar diretamente em melhorias socioambientais de larga escala.
2. *A utilização eficaz da cana-de-açúcar como fonte de matéria-prima renovável para produtos fundamentais à economia (etanol e açúcar) e como fonte para cogeração de energia a partir do bagaço.* Cordeiro, 2006, Nunes *et al.*, 2008; Stanmore *et al.*, 2010 realçam o valor socioambiental que a iniciativa de utilização do bagaço na cogeração representa, ao destacar que além de gerar a sua própria energia, algumas usinas passam

a fornecer energia para a própria concessionária. Sobretudo, destaca-se que a queima do bagaço em caldeiras surge como uma valorosa alternativa de ampliação de geração de energia. Logo, iniciativas que valorizam o desenvolvimento de soluções tecnocientíficas para os seus rejeitos finais endossam contribuições muito significativas.

3. *A geração em larga escala de resíduos provenientes do fluxo industrial da cana-de-açúcar, que em muitos casos possui descartes indevidos.* Muitos destes resíduos, como a CBC, ainda não possuem uma destinação adequada aos valores socioambientais e até mesmo econômicos para a usina (FIESP/CIESP, 2012). Como destacado por Moisés (2014), embora a CBC seja inerte, ela não agrega valor para a nutrição do solo. Além disso, o descarte gera custos logísticos indesejáveis, que impactam no preço final dos produtos das usinas.
4. *O fomento ao desenvolvimento do Plano Nacional de Resíduos Sólidos pela Lei Federal 12305 (2010).* Sobretudo ao enfoque na elaboração de metas de reutilização e reciclagem, para reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição final com controle ambiental.
5. *Desenvolvimentos de pesquisas que buscam utilizar a CBC como agregado (efeito filler) ou como aglomerante (efeito pozolânico) em produtos verdes para a construção civil.* Cresce de maneira consciente as iniciativas de geração de novas alternativas para a produção de soluções para a sociedade, com menores níveis de consumo e de poluição. Existem desenvolvimentos evoluídos para utilização da CBC como agregado, como nos estudos de Bessa (2011); Molin Filho (2012); Loh *et al.* (2013); Modani e Vyawahare (2013); Vanderlei *et al.* (2014) e Molin Filho *et al.* (2018). Com a mesma significância, realiza-se o destaque para os estudos com excelentes resultados do uso da CBC como adição pozolânica, como fizeram Bahurudeen *et al.* (2015); Bahurudeen e Santhanam (2015); Deepika *et al.* (2017) e Maldonado-García *et al.* (2018).
6. *Os estudos que desenvolveram ou propuseram soluções para utilização da CBC em produtos da construção civil para melhoria de propriedades do produto no estado fresco ou no estado endurecido, especialmente para argamassas e concretos.* Dentre os destaques que a CBC proporciona realça-se o ganho na durabilidade, na trabalhabilidade, na impermeabilidade e na resistência dos produtos com cinza (LOH *et al.*, 2013; BAHURUDEEN *et al.*, 2015; EMBONG *et al.*, 2016; MORETTI *et al.*, 2016, DEEPIKA *et al.*, 2017 e MALDONADO-GARCÍA *et al.*, 2018).
7. *Os detalhamentos das propriedades, das características e dos requisitos químicos e físicos prospectados para cada uma das linhas de aplicação.* Após ampla revisão foi possível sistematizar no Quadro 2.3, quais são as principais características necessárias recomendadas por autores e ou definidas em normas, que os resíduos agroindustriais devem possuir para serem utilizados no desenvolvimento de produtos para a construção civil.

2.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Materiais e Métodos

Nesta seção será apresentado o roteiro das ações que deram suporte para as realizações das caracterizações químicas e físicas com as posteriores análises de padrões.

2.3.1.1 Coletas e Preparações das Cinzas

As coletas foram realizadas em cinco usinas do grupo Usaçucar (www.usacucar.com.br) na região noroeste do estado do Paraná, na segunda quinzena do mês de junho de 2017 (Figura 2.3). Na usina de Iguatemi foram coletadas amostras de cinza pesada. Na usina de Paranacity foram coletadas amostras de cinza leve. Nas usinas de Rondon, Tapejara e Cidade Gaúcha as coletas foram de cinzas do tipo misto. Realça-se que as usinas de Iguatemi e de Rondon possuem caldeiras de baixa pressão, enquanto as usinas de Paranacity, Tapejara e Cidade Gaúcha possuem caldeiras de alta pressão. Pelo menos 80% de todo o material coletado nestas usinas é oriundo de colheita mecanizada nas lavouras (CONAB, 2019).

Na usina de Iguatemi foram coletadas amostras secas de cinza pesada em depósitos descobertos (Figura 2.8.a). O processo de movimentação da caldeira até o depósito é realizado por meio de esteiras e pela ação da gravidade.

Já em Paranacity a coleta aconteceu no duto de saída prévia da cinza leve antes da mistura com a CBC pesada. Em Rondon e Tapejara as coletas aconteceram nos tanques de sedimentação tal como na Figura 2.8.b. O processo de armazenamento em tanque de sedimentação realizado em Paranacity, Rondon e Tapejara, consiste em depositar a CBC (pesada + leve) em tanques, geralmente descobertos. Todo o resíduo gerado nos fundos das caldeiras e nas lavagens dos particulados e gases em suspensão são movimentados por dutos de águas até os tanques. Após a sedimentação separam-se os resíduos sólidos dos líquidos e o rejeito final segue para depósito descoberto até a movimentação por caminhões para o descarte na lavoura.

Figura 2.8 – Caixa de alvenaria e tanque de sedimentação



(a) Caixa de alvenaria para saída de CBC “pesada” em Iguatemi e (b) Tanques de sedimentação em Rondon com coleta sendo processada no destaque (1) e tanque de sedimentação com água de transporte e lavagem no detalhe (2).

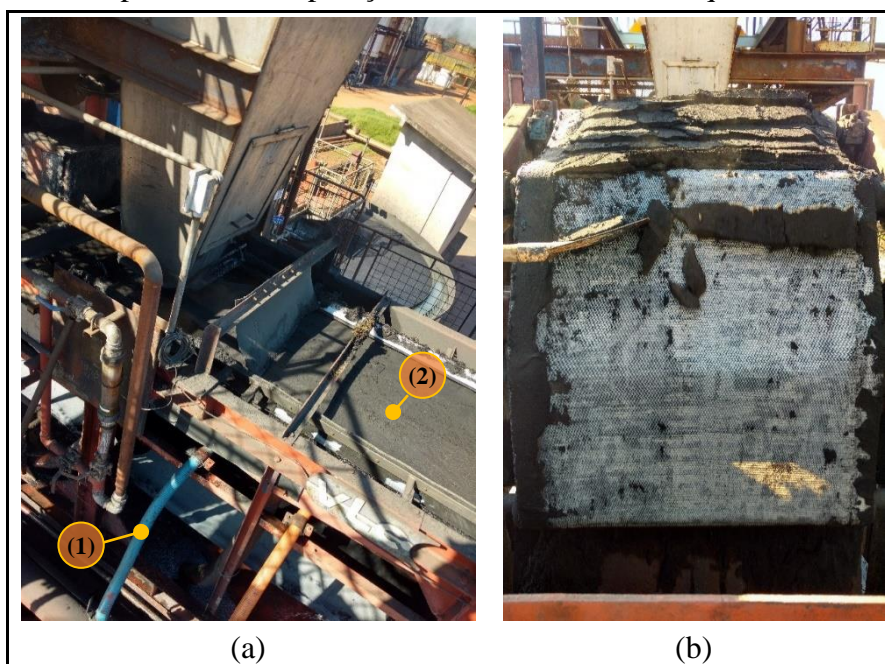
Fonte: autoria própria.

Em Cidade Gaúcha a coleta foi na saída do filtro de separação a vácuo (Figura 2.9) que possui tratamento da água de retenção. O sistema consiste em receber a água com particulados oriundos das caldeiras contendo cinzas leves e pesadas e conseqüente separação prévia das partículas maiores que 2 mm via peneira rotativa, sendo estas partículas encaminhadas para um filtro horizontal a vácuo. As partículas menores e a água seguem para um clarificador (decantador). No clarificador adiciona-se um polímero catiônico para aceleração da decantação, levando os sólidos para o fundo onde existem raspadores que não deixam que eles se acumulem, encaminhando-os para o sistema de bombeamento. A água já clarificada sai por uma canaleta na parte superior do clarificador e é bombeada novamente para o sistema de transporte.

Os sólidos que foram encaminhados ao sistema de bombeamento geram um fluido denominado de “lodo”, contendo cerca de 50% de sólidos e 50% de água, este lodo é bombeado

para um filtro horizontal a vácuo onde há uma tela que separa os sólidos do líquido. O líquido retorna ao clarificador e os sólidos, os quais são denominados como “torta”, são encaminhados para uma moega para posterior retirada por caminhões caçamba. Esta torta tem aproximadamente 40% de umidade, sendo sua maior parte constituída de cinzas pesadas e leves.

Figura 2.9 – Sistema por filtro de separação a vácuo de sólidos e líquidos



(a) Mangueira de sucção da água no detalhe (1) e esteira de circulação do lodo no detalhe (2) e (b) último estágio da esteira com saída da torta para moega.

Fonte: autoria própria.

Em cada usina foram coletados 8 sacos de 10 Kg, que totalizaram pelo menos 80 kg. Para a geração das análises e do desenvolvimento dos produtos foram utilizadas cinzas oriundas de uma amostra maior preparada de 8 kg a partir de frações de 1 kg de cada um dos sacos de coleta.

Todas as amostras coletadas foram analisadas em quatro agrupamentos de preparações distintos. O primeiro conjunto de amostras, o qual foi assumido neste trabalho como categoria bruta (*in natura*) de CBC, teve como preparação apenas o beneficiamento de separação nas peneiras de malhas de passagem de 2 mm. Já as cinzas do segundo conjunto de amostras, além do mesmo peneiramento das amostras brutas, também foram submetidas a um tratamento térmico em mufla e foram designadas como amostras da categoria CBCT. O terceiro conjunto de amostras, o qual derivou do primeiro, foi moído até que pelo menos 80% ou mais de suas

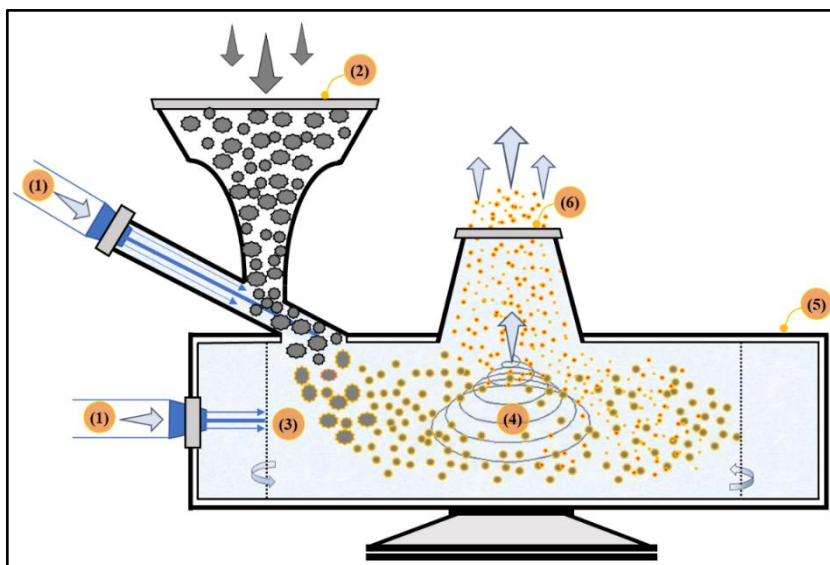
partículas tivessem dimensões menores que 0,045 mm em consonância com a ABNT NBR 12653 (2014) e foi designado como CBCM. E por fim, o quarto conjunto, designado como CBCMT, além do mesmo processo de moagem do grupo três também passou pelo mesmo tratamento térmico do segundo grupo.

O referido processo de tratamento térmico (calcinação) por requeima em mufla foi realizado com a incorporação de uma rampa de elevação de temperatura com acréscimo de 50 °C a cada 15 minutos até atingir 600 °C e permanecer nesta temperatura por quatro horas (MOISES, 2014). Não foi utilizado nenhum método de controle de atmosfera interna.

As amostras CBCM e CBCMT sofreram moagem em um equipamento de micronização de ar comprimido. Tal procedimento é conhecido como choque de partículas por jateamento de ar comprimido (*air jet mills*⁵). Este equipamento possui a vantagem de não contaminar a amostra em relação a outros métodos como a moagem realizada em moinhos de bolas e martelos. A medição de partículas após a micronização foi realizada por analisador de refração à laser.

O processo de micronização das partículas das cinzas por *air jet mills* foi realizado em equipamento de escala laboratorial com capacidade de produção de 500 g a 5000 g de material moído por hora. A primeira etapa do processo promoveu a sucção de materiais leves, o que potencializa a eliminação da matéria orgânica. O processo utilizado possui a eficiência de micronização de 95% de todo *input*. A micronização das partículas aconteceu devido as colisões no interior de uma câmara resistente de aço, após aplicação da energia por ar comprimido, a pressão de 0,8 MPa a uma velocidade de até 500 m/s por 10 minutos. A Figura 2.10 apresenta o esquema de funcionamento do equipamento de micronização.

⁵ O processo de micronização por *air jet mills* e a respectiva caracterização granulométrica por refração a Laser foram realizados na Micro Service de Diadema (<http://www.microservices.com.br/servico-micronizacao>).

Figura 2.10 – Esquema simplificado da tecnologia de *air jet mills*

(1) Entradas de ar comprimido para operação, (2) Funil de entrada da CBC para moagem, (3) Câmara de micronização, (4) Micronização em operação, (5) Estrutura de aço do equipamento e (6) Saída da cinza micronizada.

Fonte: autoria própria.

As amostras preparadas foram identificadas ao longo do trabalho conforme o Quadro 2.4.

Quadro 2.4 – Identificação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar por usina e categoria

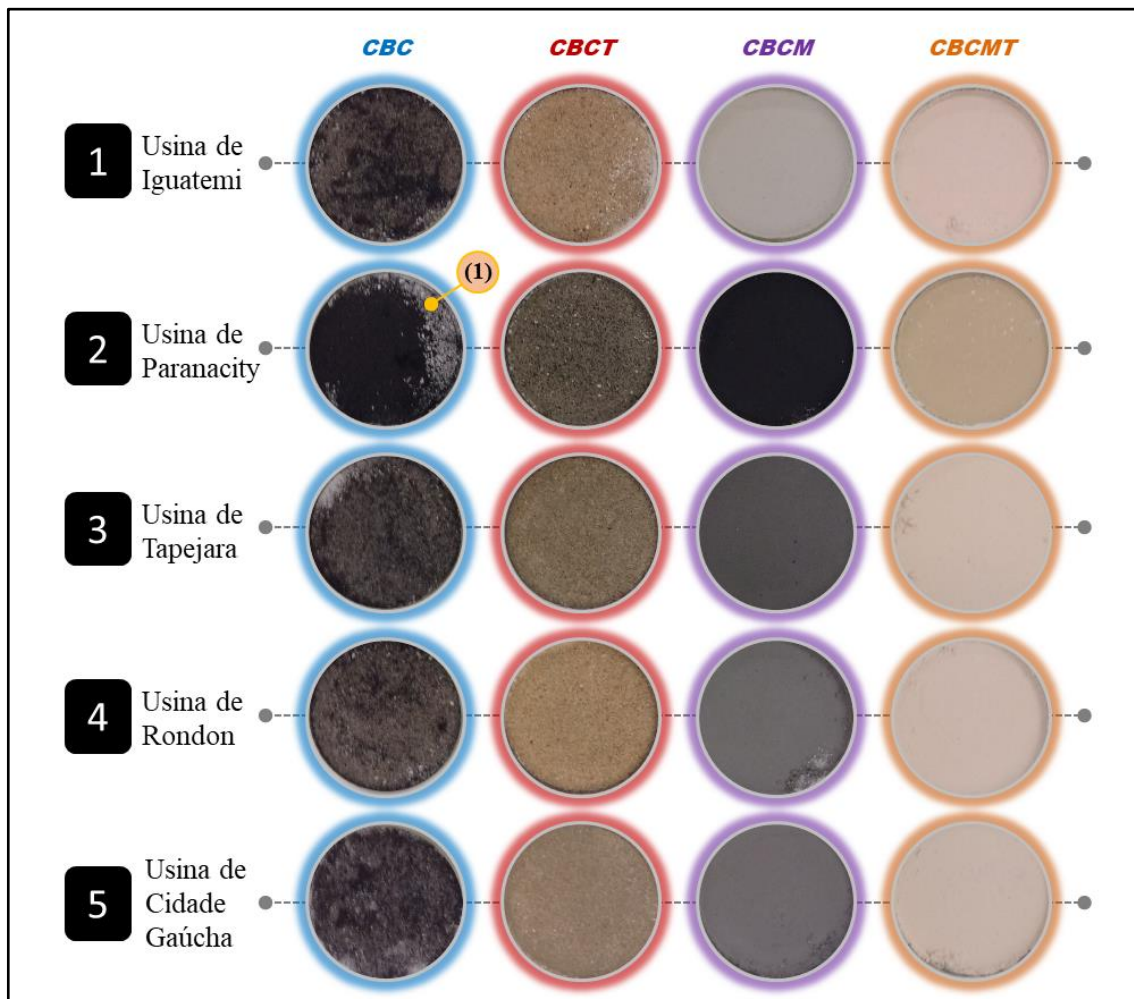
Usinas / Tipo da cinza	Amostras brutas (CBC)	Amostras tratadas termicamente (CBCT)	Amostras brutas e moídas (CBCM)	Amostras moídas e tratadas termicamente (CBCMT)
1 – Iguatemi / Pesado	CBC1	CBC1T	CBC2M	CBC1MT
2 – Paranacity / Leve	CBC2	CBC2T	CBC2M	CBC2MT
3 – Tapejara / Misto	CBC3	CBC3T	CBC3M	CBC3MT
4 – Rondon / Misto	CBC4	CBC4T	CBC4M	CBC4MT
5 - Cidade Gaúcha / Misto	CBC5	CBC5T	CBC5M	CBC5MT

Fonte: autoria própria.

A Figura 2.11 apresenta uma ilustração das amostras preparadas em cápsulas para o ensaio de fluorescência de raios X (FRX). Assim como no Quadro 2.4, as legendas de cada categoria apresentam um padrão de cores que foram mantidas na maioria dos demonstrativos do Capítulo II para favorecer de maneira direta, a associação com a categoria. Assim, representações em tabelas e gráficos indicam: em azul as amostras da categoria CBC, em

vermelho as amostras da categoria CBCT, em roxo as amostras da categoria CBCM e em laranja as amostras da categoria CBCMT.

Figura 2.11 – Aspecto visual das amostras das cinzas das cinco usinas



Nota: (1) as partículas de coloração branca, que aparecem mais destacadas na categoria “CBC” são na verdade partículas sólidas de ácido bórico, o qual foi utilizado na preparação destas cápsulas para o ensaio de FRX.

Fonte: autoria própria.

2.3.1.2 Métodos de Análises Químicas e Físicas das cinzas

As análises realizadas para as caracterizações das amostras estão descritas nos tópicos de 2.3.1.2.1 à 2.3.1.2.6. Ressalta-se que os ensaios de Difração de raios X – DRX e de imagem por Microscopia eletrônica de varredura – MEV foram realizados para todas as categorias.

2.3.1.2.1 Análise granulométrica e da massa específica

Nesta análise foram investigadas as faixas granulométricas das cinzas pelo método ABNT NBR NM 248 (2003), bem como as determinações das massas específicas pelo método ABNT NBR NM 52 (2009) para as amostras das categorias CBC e CBCT no laboratório de Engenharia Civil - UEM. As faixas granulométricas das amostras da categoria CBCM e CBCMT foram medidas por analisador de refração à laser pela Micro Service de Diadema - SP.

2.3.1.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X - FRX

A técnica foi utilizada para avaliar a representação quantitativa dos compostos químicos das amostras. A espectroscopia de fluorescência de raios X - FRX foi realizada no equipamento Rigaku modelo ZSX PRIMUS II, com tubo de paládio no COMCAP-UEM. Foram avaliadas as amostras brutas moídas (CBCM) e calcinadas moídas (CBCMT).

2.3.1.2.3 Difração de raios X – DRX

Esta técnica possibilitou avaliar a organização estrutural das amostras, inclusive a presença ou não de fases secundárias. A Difração de raios X – DRX foi realizada no equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000 utilizando fonte de $\text{CuK}\alpha$ com 40 kV e 30 mA, na velocidade de 1 °/min e na faixa de medida de $4^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ no COMCAP-UEM.

2.3.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Foi utilizada para a caracterização especialmente da forma e da distribuição das partículas, com menções ao tamanho das partículas, a característica da textura e da superfície. A Microscopia eletrônica de varredura – MEV foi realizada no equipamento FEI, modelo Quanta 250 no COMCAP-UEM. As imagens das amostras das categorias CBC e CBCT, as quais possuem partículas maiores foram padronizadas em aproximações de 88 e 100 vezes, enquanto as imagens das amostras das categorias CBCM e CBCMT foram padronizadas em aproximações de 5000 vezes. As amostras foram preparadas em fitas de carbono e metalizadas com ouro.

2.3.1.2.5 Análise termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial - DTA

Com esta técnica avaliaram-se a variação de massa ao longo da exposição da temperatura e o comportamento de transição de fases. A análise termogravimétrica - TGA com

a análise térmica diferencial - DTA foi realizada em atmosfera inerte de N₂ com a relação de avanço de 10 °C /min. no equipamento Netzsch, modelo STA 409 PG/4/G Luxx no COMCAP-UEM. Esta análise foi realizada para as amostras das categorias CBC e CBCT.

2.3.1.2.6 Análise textural por fisissorção de N₂

A análise textural foi realizada por fisissorção de N₂ na temperatura de 77 K, submetendo-se as amostras à ativação prévia a 120 °C a vácuo, por 6 h. Os indicadores de área específica (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) de todas as cinzas foram determinadas no equipamento Quantachrome Corporation, modelo Nova 2000 (version 11.03), da Universidade Federal do Paraná/Setor Palotina. Os valores de S_o foram determinados pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T). Já os indicadores V_p e d_p foram obtidos automaticamente como *outputs* em relatórios fornecidos pelo software do equipamento. Esta análise foi realizada para as amostras das categorias CBC e CBCT.

2.3.1.3 Análises quantitativas e qualitativas para investigações dos padrões

Baseando-se na perspectiva de favorecimento da investigação dos possíveis padrões entre as amostras, foram realizadas avaliações por grupos de resultados qualitativos e quantitativos médios dos principais indicadores de cada método de ensaio. Tais indicadores foram baseados nas características químicas e físicas gerais que foram apresentadas no Quadro 2.3, bem como do estudo detalhado de: Cordeiro (2006); Cordeiro *et al.* (2009); De Paula *et al.* (2009); Bessa (2011); Crespi *et al.* (2011); Alcantara *et al.* (2012); Hojo (2014); Lopes *et al.* (2014); Vanderlei *et al.* (2014); Almeida *et al.* (2015); Bahurudeen e Santhanam (2015); Martins Filho (2015); Câmara *et al.* (2016) e Molin Filho *et al.* (2018).

Sobretudo buscou-se uma proposta de análise baseada em avaliações por indicadores, que relevam o conceito de gerenciamento por diretrizes (GPD) para o estabelecimento dos requisitos de referência e consequente mensuração comparativa (CARPINETTI, 2012; CAMPOS, 2014). Diante do exposto, geraram-se as seguintes ações.

- 1) Elaboração de um quadro resumo para descrição dos valores quantitativos médios e qualitativos de maiores incidências observados.
- 2) Elaboração de um quadro para mensuração dos resultados das amostras versus os valores de referências. Os resultados quantitativos experimentais foram avaliados por coeficientes estatísticos, enquanto os valores qualitativos foram mensurados por

análises de representações de banco de dados da literatura ou por resultados de maior incidência.

Na avaliação do segundo quadro foram assumidas duas escalas de referência, devido a tipologia dos resultados que podem ser quantitativos ou qualitativos (descritivos). Para os valores quantitativos de massa específica, de granulometria, de composição química (FRX), de perda de massa (TGA), da área específica específica (S_o), do volume médio de poros (V_p), do diâmetro médio de poros (d_p), foram assumidos dois indicadores de mensuração. A primeira escala tida como “conforme a referência de comparação” (células brancas no Quadro 2.6) foi assumida para amostras que se encontravam dentro do Intervalo de confiança (IC) dos valores entre usinas, com nível de significância de 5% pelo Teste t de *Student* e com Desvio Relativo Máximo (DRM) menores que 10% ou para resultados com Desvio Relativo Máximo (DRM) dos valores entre as usinas inferiores a 3% (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). A segunda escala, assumida como “não conforme a referência de comparação” (células cinzas no Quadro 2.6) foi marcada quando os valores não atendiam nenhuma das condições de conformidade.

Os resultados de cristalografia química (DRX), do padrão visual (MEV), da faixa de transição física (DTA) e da classificação de adsorção-dessorção IUPAC (fisissorção de N_2) que tiveram mensuração por padrões da literatura ou que foram descritos com menções aos parâmetros qualitativos de maior incidência observados no experimento, também receberam estas duas marcações. Nestes casos as amostras foram marcadas com “conforme a referência de comparação” (células brancas no Quadro 2.6) quando se assemelhavam ao indicativo de referência e “não conforme a referência de comparação” (células cinzas no Quadro 2.6) quando não se assemelhavam.

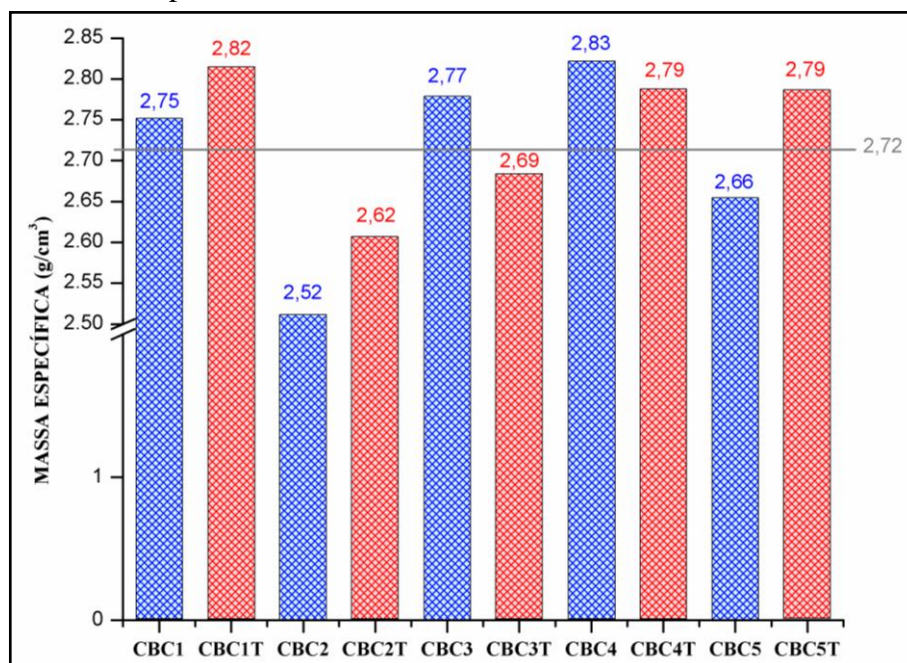
2.3.2 Resultados e Discussões

2.3.2.1 Caracterizações da cinza do bagaço de cana-de-açúcar

2.3.2.1.1 Análise granulométrica e da massa específica

Na Figura 2.12 apresentam-se as massas específicas das cinzas por usina para as categorias CBC e CBCT.

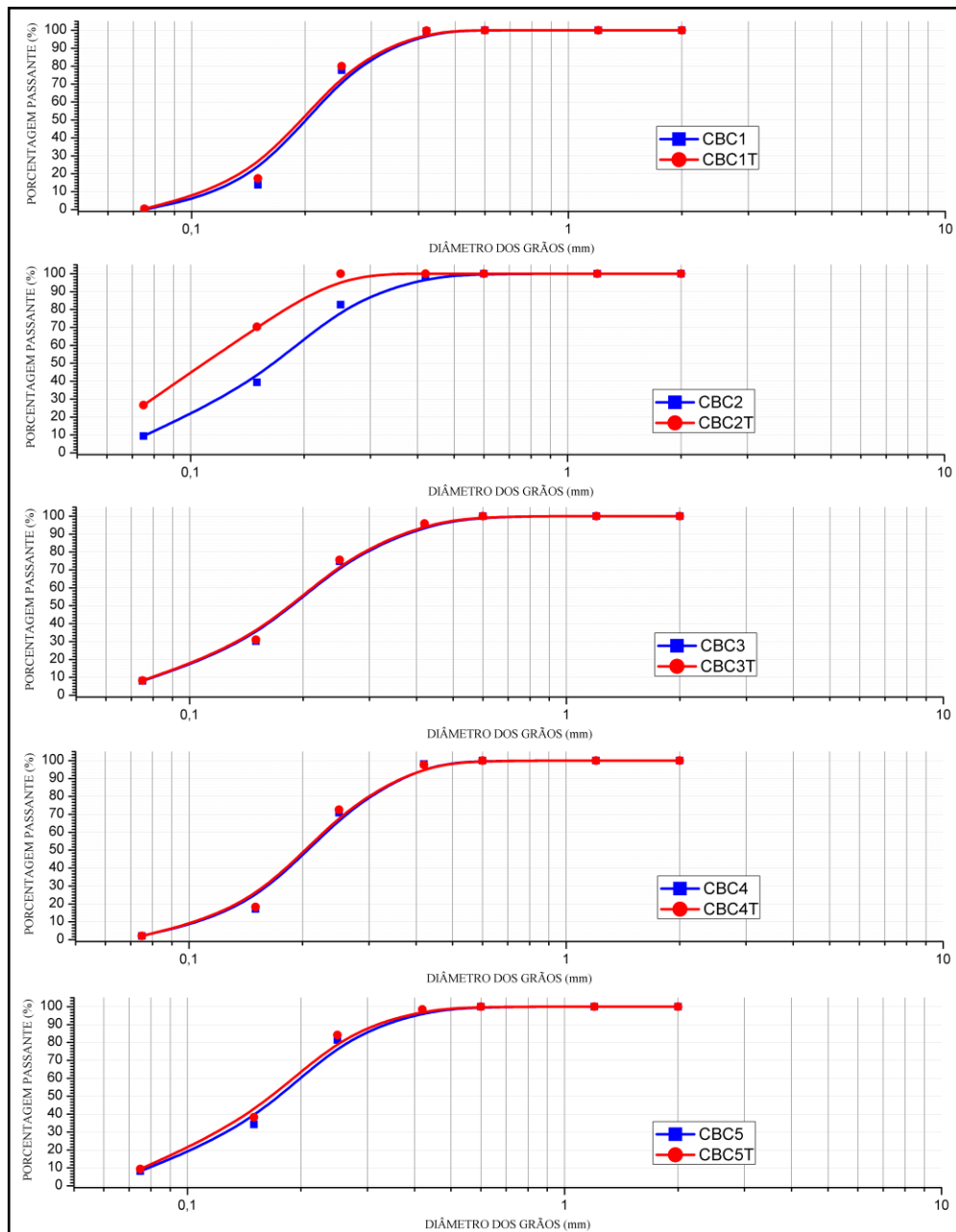
Figura 2.12 – Massas específicas das cinzas



Fonte: autoria própria.

Nos dados da Figura 2.12 foi possível visualizar que após o tratamento térmico ocorreram acréscimos das massas específicas nas cinzas oriundas de Iguatemi, Paranacity e Cidade Gaúcha. Já as cinzas advindas das usinas de Tapejara e Rondon tiveram suas massas específicas reduzidas. No entanto, as diferenças das massas específicas das amostras brutas para as calcinadas, as quais tiveram variação máxima na usina de Cidade Gaúcha, não ultrapassam uma diferença na ordem de 5%. Esse percentual pode estar associado a variação operacional do próprio método. A média de $2,72 \text{ g/cm}^3$ com desvio padrão de 0,1 retrata que as amostras, com exceção da amostra CBC2, possuem massas específicas similares, as quais estão próximas dos valores do trabalho de Nunes (2009) de $2,60 \text{ g/cm}^3$, Molin Filho (2012) que era na ordem de $2,64 \text{ g/cm}^3$. As amostras de Paranacity que são provenientes de cinzas volantes apresentaram a massa específica coerente com as amostras de cinzas leves de outras pesquisas. A massa específica da amostra CBC2 de $2,52 \text{ g/cm}^3$ aproxima-se daquilo que foi constatado nas cinzas leves no trabalho de Cordeiro (2006) no valor de $2,53 \text{ g/cm}^3$ e de Cordeiro *et al.* (2009) no valor de $2,569 \text{ g/cm}^3$. Na Figura 2.13 apresentam-se as curvas granulométricas das dez amostras das categorias CBC e CBCT.

Figura 2.13 – Curvas granulométricas das cinzas das categorias CBC e CBCT

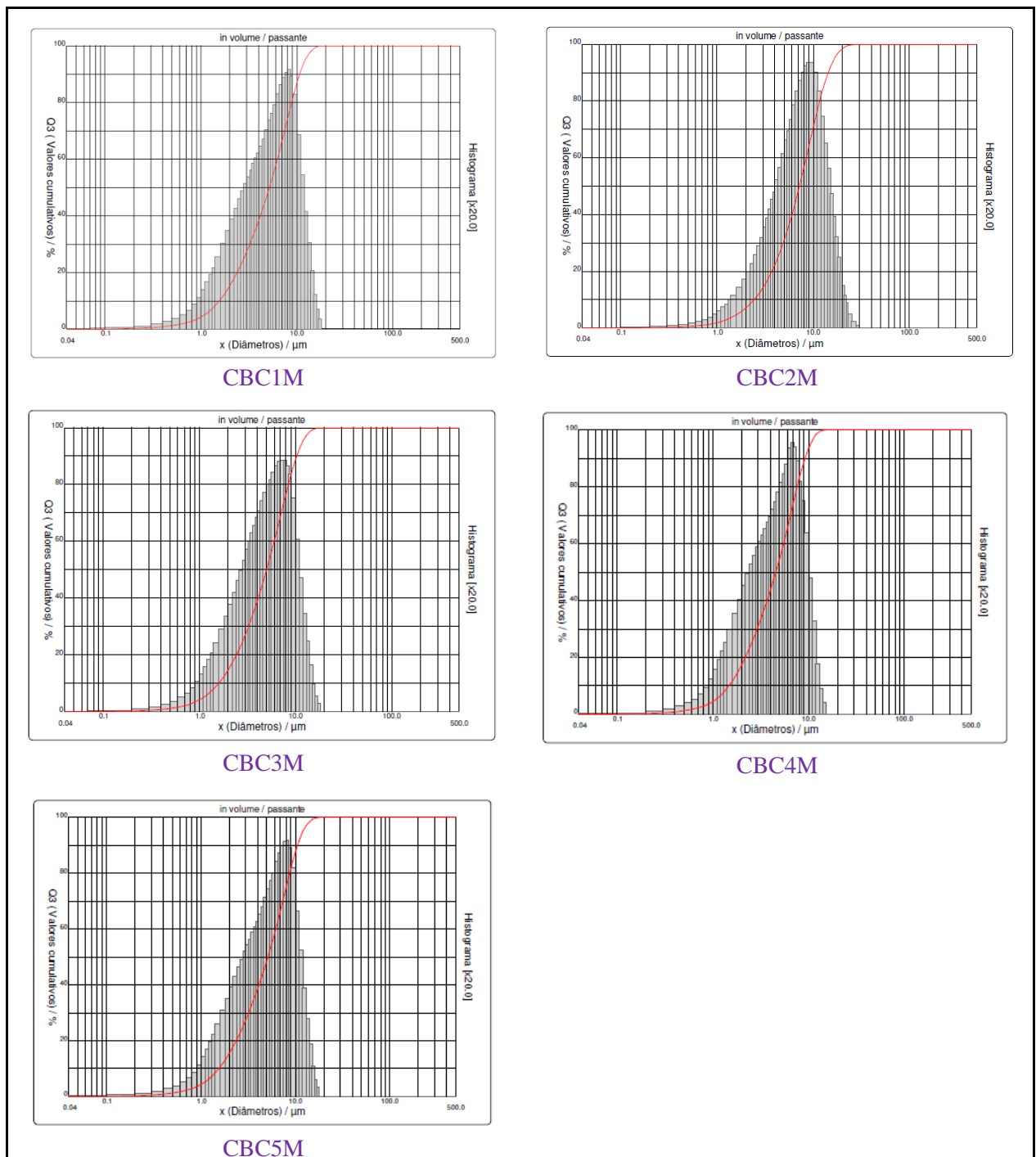


Fonte: autoria própria.

De uma forma geral, as faixas granulométricas da categoria CBC pouco diferiram das cinzas da categoria CBCT. Observou-se uma variação com certa significância entre a CBC e a CBCT apenas no segundo gráfico, relativo a usina de Paranacity (CBC2 e CBC2T), algo que possa estar relacionado à aglutinação devido a umidade da CBC2 presenciada antes do início do teste, que estava por volta de 8%. De modo geral, destaca-se a presença de no mínimo 70% das partículas com tamanhos de 0,150 mm a 0,250 mm, onde ao menos 98% das partículas de todas as amostras são menores que 0,42 mm. Estes padrões, mediante descrição da ABNT NBR NM 52 (2009), possibilitam assumir que todas as cinzas possuem dimensões adequadas de

agregados miúdos para concretos. Estes valores situam-se nas faixas das dimensões características informados nos trabalhos de Nunes (2009) de 0,20 mm e de Bessa (2011) de 0,6 mm a 1,2 mm e estão em acordo com o Quadro 2.3. A Figura 2.14 apresenta os perfis granulométricos das amostras brutas e moídas da categoria CBCM.

Figura 2.14 – Curvas granulométricas das cinzas da categoria CBCM



Fonte: autoria própria.

Conforme as informações nos quadros da Figura 2.14, as amostras da categoria CBCM, as quais originaram também as amostras CBCMT, apresentam a indicação que 100% das partículas restantes após o processo de moagem possuem dimensões menores que 0,030 mm.

2.3.2.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

A Tabela 2.2 apresenta as indicações quantitativas dos compostos presentes nas amostras, por meio da investigação por espectrometria de fluorescência de raios X – FRX. As análises foram realizadas para as amostras das categorias CBCM e CBCMT, porém representam de maneira fidedigna os compostos presentes nas quatro categorias. Logo, os resultados da análise CBCM são equivalentes para a categoria CBC, da mesma forma que os compostos apresentados nas amostras CBCMT representam informações aplicáveis para a categoria CBCT. Os compostos relacionados na Tabela 2.2, ou apresentam quantidade significativa nas respectivas amostras ou estiveram presentes em pelo menos três amostras.

Tabela 2.2 - Caracterização química por análise de FRX

Compostos	Quantidade (% em massa)										
	CBC1M	CBC1MT	CBC2M	CBC2MT	CBC3M	CBC3MT	CBC4M	CBC4MT	CBC5M	CBC5MT	
1 SiO ₂	97,897	97,928	60,833	67,478	92,574	93,339	95,870	96,264	95,328	95,463	
2 Fe ₂ O ₃	1,180	1,210	7,754	5,638	1,700	1,601	1,180	1,080	1,070	1,020	
3 Al ₂ O ₃	0,279	0,280	5,563	6,438	1,550	1,431	0,844	0,796	1,080	1,100	
4 K ₂ O	0,113	0,110	8,104	6,098	1,460	1,271	0,691	0,607	0,907	0,879	
5 CaO	0,070	0,068	7,744	5,758	0,967	0,869	0,483	0,443	0,511	0,502	
6 P ₂ O ₅	0,041	0,037	3,932	3,579	0,605	0,543	0,287	0,243	0,343	0,324	
7 TiO ₂	0,308	0,305	1,771	1,240	0,428	0,394	0,280	0,284	0,317	0,298	
8 MgO	0,023	0,012	1,571	1,799	0,293	0,257	0,132	0,119	0,144	0,151	
9 SO ₃	0,019	0,019	1,401	1,120	0,157	0,122	0,083	0,065	0,134	0,109	
10 MnO	0,010	0,012	0,704	0,512	0,098	0,096	0,048	0,045	0,052	0,049	
11 ZnO	0,004	0,003	0,036	0,057	0,014	0,014	0,007	0,007	0,007	0,007	
12 ZrO ₂	0,007	0,007	0,033	0,017	0,013	0,015	0,011	0,012	0,012	0,010	
<i>Soma parcial</i>	<i>99,95</i>	<i>99,99</i>	<i>99,45</i>	<i>99,73</i>	<i>99,86</i>	<i>99,95</i>	<i>99,91</i>	<i>99,96</i>	<i>99,91</i>	<i>99,91</i>	
13 Na ₂ O	-	-	0,058	0,130	0,015	0,014	0,008	0,007	0,009	0,009	
14 Cl	0,035	0,004	0,355	0,022	0,097	-	0,055	-	0,046	-	
15 Cr ₂ O ₃	-	-	0,048	0,033	0,017	0,017	0,015	0,020	0,031	0,034	
16 SrO	-	-	0,074	0,033	0,006	0,007	0,004	0,004	0,003	0,003	
17 CuO	-	0,003	0,007	0,032	0,005	0,008	0,003	0,005	0,004	0,004	
18 Rb ₂ O	-	-	-	0,005	0,002	0,002	-	-	-	-	
Outros	0,015	0,003	0,008	0,015	-	0,002	0,005	0,004	-	0,04	
<i>Soma total</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	

Fonte: autoria própria.

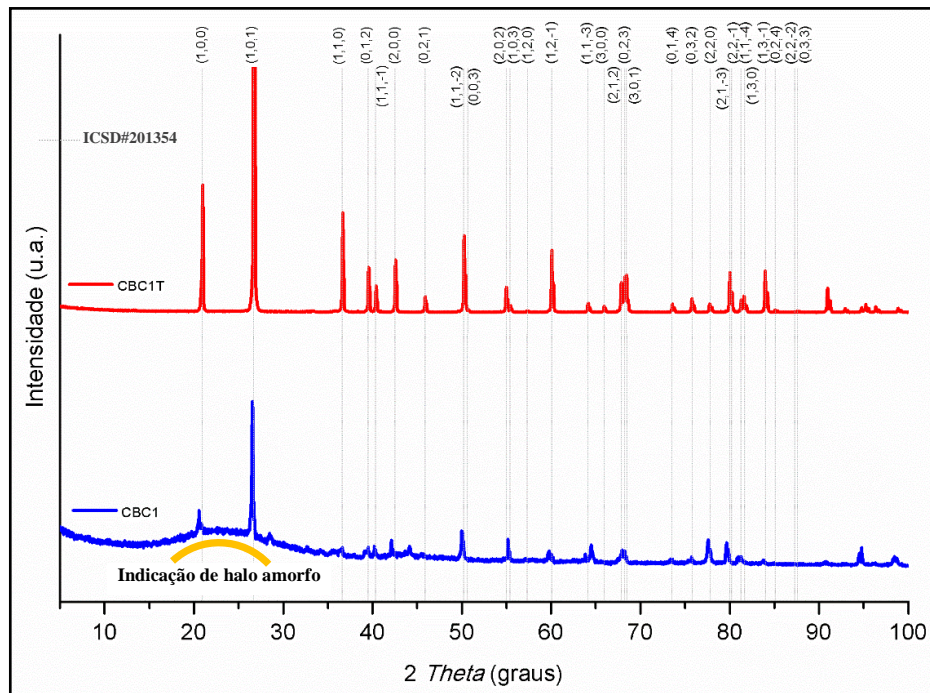
Na Tabela 2.2 foi possível identificar que o dióxido de silício (SiO₂) é o composto com maior presença nas amostras, com o mínimo de 93%. Este composto químico no estado organizacional cristalino é o composto majoritário da areia, geralmente em proporções maiores

que 90% (SOUZA *et al.*, 2014). Exceções foram observadas nas amostras de Paranacity, porém, o referido composto também teve a maior representação. Outros óxidos que geralmente são encontrados com maior representatividade em amostras de CBC (Tabela 2.1), como o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) também aparecem em todas as amostras. Além disso, nas amostras de cinza leve o óxido de potássio (K_2O), o óxido de cálcio (CaO), o pentóxido de fósforo (P_2O_5), o dióxido de titânio (TiO_2), o óxido de magnésio (MgO) e o óxido sulfúrico (SO_3) também possuem notória representatividade, quando comparados com as cinzas pesadas e mistas das outras usinas. No caso da amostra CB2M a soma dos seis primeiros óxidos da tabela representa cerca de 93,93% de toda matéria, ou seja, a soma representativa destes óxidos aproxima-se do percentual do óxido de silício das outras amostras. Outro aspecto importante é que a soma parcial dos doze compostos presentes em todas as amostras representa percentuais mínimos de 99,45%, algo que é muito significativo na elucidação da verificação dos eventuais padrões existentes entre as características.

2.3.2.1.3 Difração de raios X – DRX

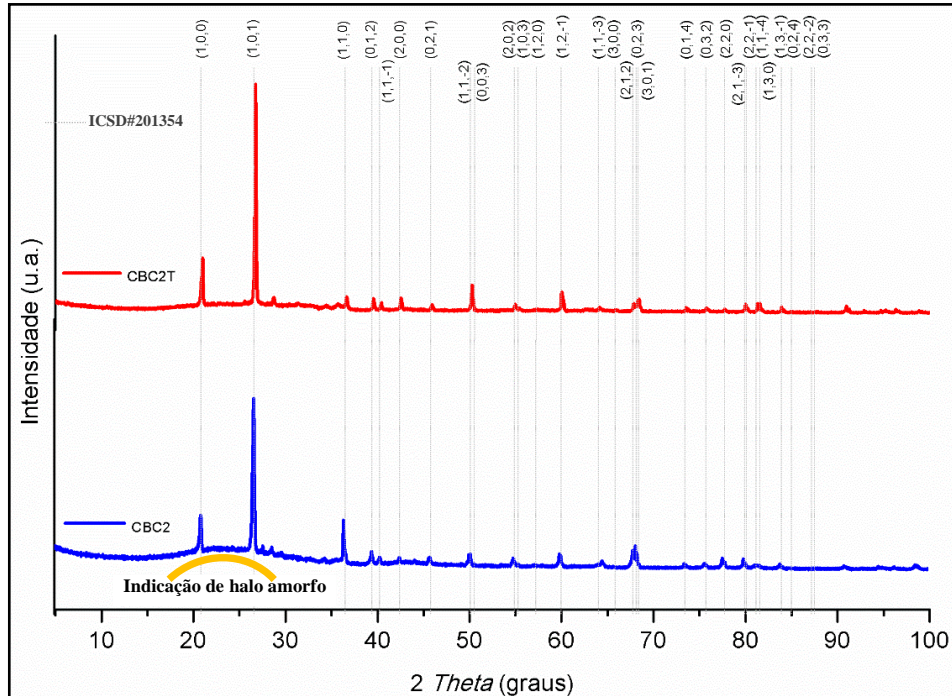
As figuras desta seção apresentam os difratogramas de raios X por usina, organizados pelos seus respectivos duetos de resultados. Os difratogramas com representação das faces de planos das amostras sem moagem (CBC e CBCT) estão organizados nas Figuras 2.15, 2.16, 2.17, 2.18 e 2.19, enquanto os difratogramas das amostras moídas (CBCM e CBCMT) foram agrupados nas Figuras 2.20, 2.21, 2.22, 2.23 e 2.24. As curvas das amostras brutas (CBC) foram geradas na cor azul. Já as linhas das amostras calcinadas (CBCT) foram traçadas na cor vermelha.

Figura 2.15 – Difratogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Iguatemi



Fonte: autoria própria.

Figura 2.16 – Difratogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Paracity



Fonte: autoria própria.

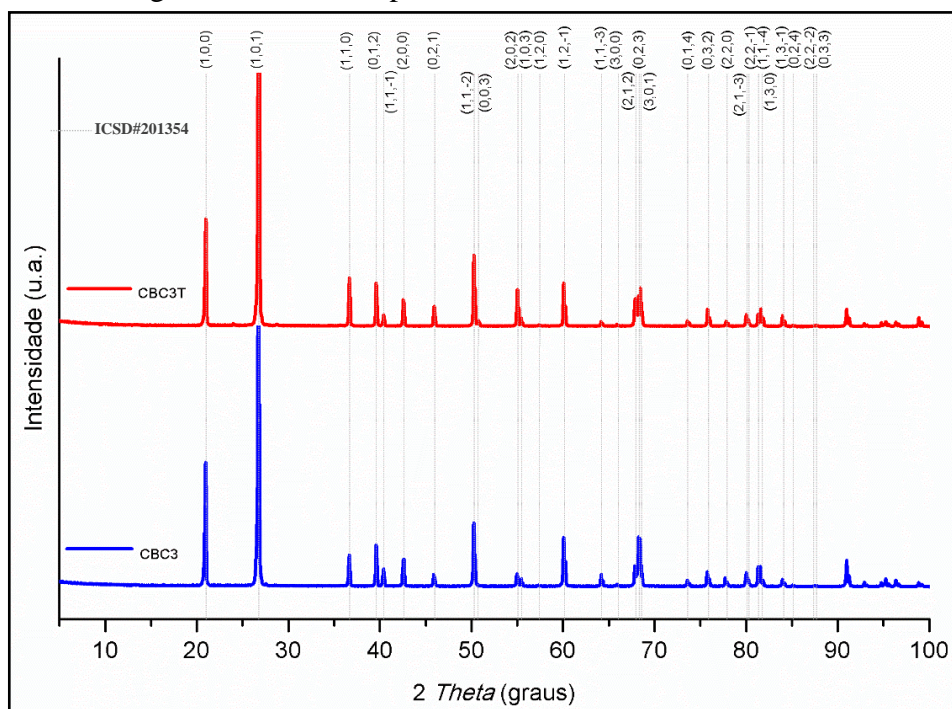
Na Figura 2.15, a curva da amostra CBC1 apresenta os picos de cristalinidade nos ângulos 2θ acima de 35° em uma linha estável de representação. Anterior a referida angulação existe um halo típico de representação amorfa com elevação da linha de base, na

faixa dos ângulos 2θ de 15° a 35° . Adiante, a cristalografia da amostra CBC1M apresentará a informação de que na realidade a amostra possuía padrão de cristalinidade de quartzo. A faixa amorfa deixou de ser evidente após o tratamento térmico, tal como aparece na curva da amostra CBC1T. A representação da amostra CBC1T aproxima-se da fase *quartz*, do padrão *ICSD-number* 201354 (LAGER, *et al.* 1982) com o maior pico no ângulo de $26,54^\circ$.

O padrão visualizado na Figura 2.15 também pode ser notado na Figura 2.16 para as amostras da usina de Paranacity. Destaca-se mais uma vez a presença característica do halo amorfo, agora com deslocamento da linha de base na faixa dos ângulos 2θ de 15° aos 30° , o que indica a possibilidade da CBC2 possuir baixa organização estrutural na sua forma bruta. Novamente a representação cristalográfica da amostra CBC2T possui proximidade do padrão de *quartz* *ICSD-number* 201354. Seus picos estão representados no gráfico, com o maior deles no ângulo 2θ de $26,66^\circ$. Diante do exposto, em um primeiro momento, realça-se que o tratamento térmico promoveu mudanças na organização estrutural nas amostras das usinas de Iguatemi e de Paranacity pela eliminação dos respectivos halos com características amorfas que estavam presentes nas amostras brutas.

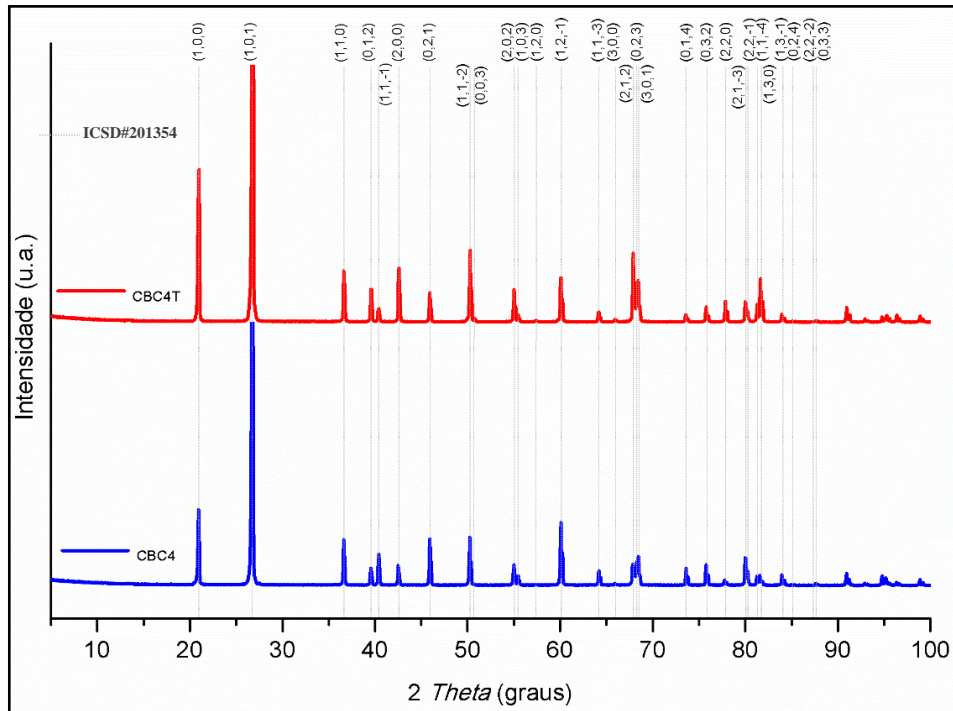
Nas figuras 2.17, 2.18 e 2.19 estão representados respectivamente os sinais de difração das amostras das usinas de Tapejara, Rondon e Cidade Gaúcha.

Figura 2.17 – Difratoogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Tapejara



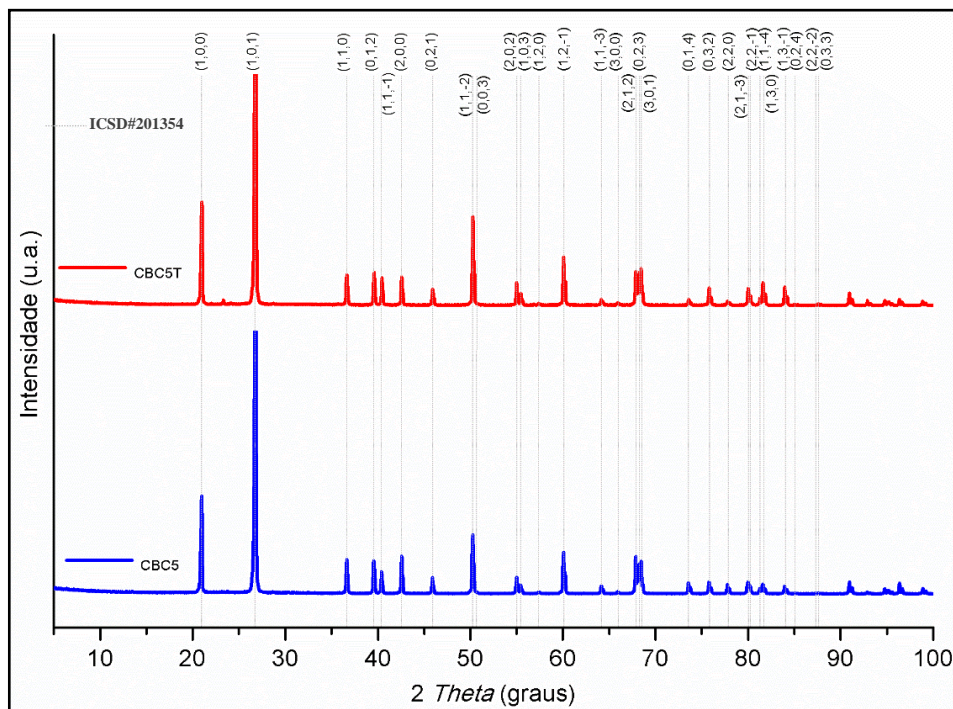
Fonte: autoria própria.

Figura 2.18 – Difratomogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Rondon



Fonte: autoria própria.

Figura 2.19 – Difratomogramas de raios X para as amostras CBC e CBCT da usina de Cidade Gaúcha

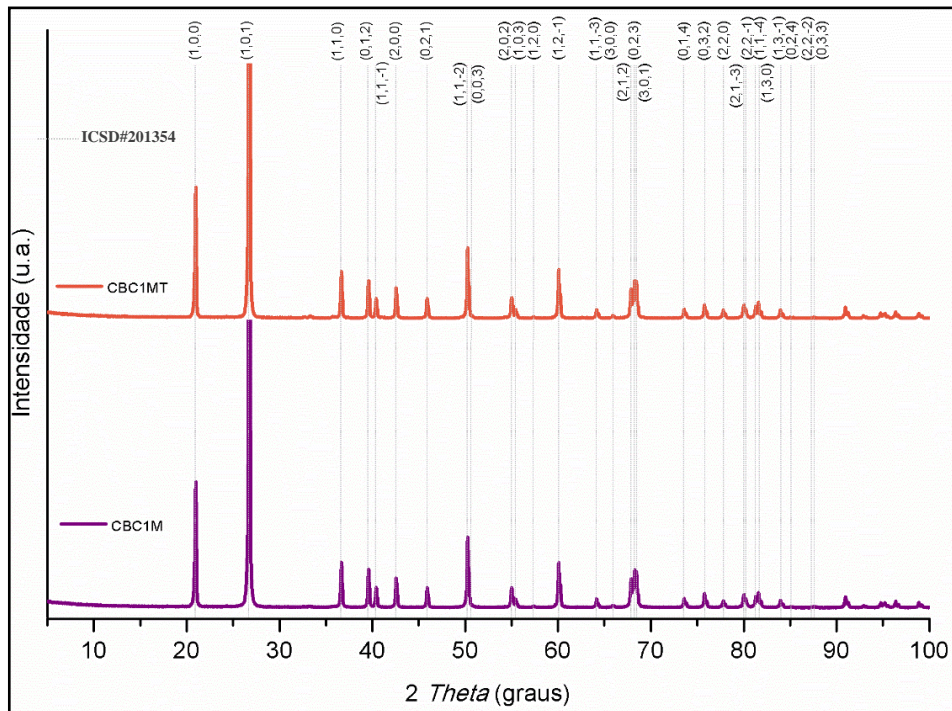


Fonte: autoria própria.

Nas imagens dos difratogramas de raios X das usinas de Tapejara, Rondon e Cidade Gaúcha foi possível identificar que tanto as amostras brutas (CBC3, CBC4 e CBC5), como as calcinadas (CBC3T, CBC4T e CBC5T), aproximam-se do padrão cristalográfico também da fase *quartz* ICSD-number 201354. Realça-se que são amostras mistas de cinzas leves e pesadas, com a maior possibilidade de ser composta por cinzas do tipo pesado do fundo da caldeira (HOJO, 2014). A cinza pesada geralmente possui maior tempo de exposição a queima além de ser gerada na região de maior temperatura da caldeira. Os maiores picos dos planos deste padrão estão representados nos ângulos de 2θ em $26,74^\circ$, $26,72^\circ$ e $26,76^\circ$, respectivamente. Por fim, realça-se que a realização do tratamento térmico não alterou a fase do material coletado nessas usinas.

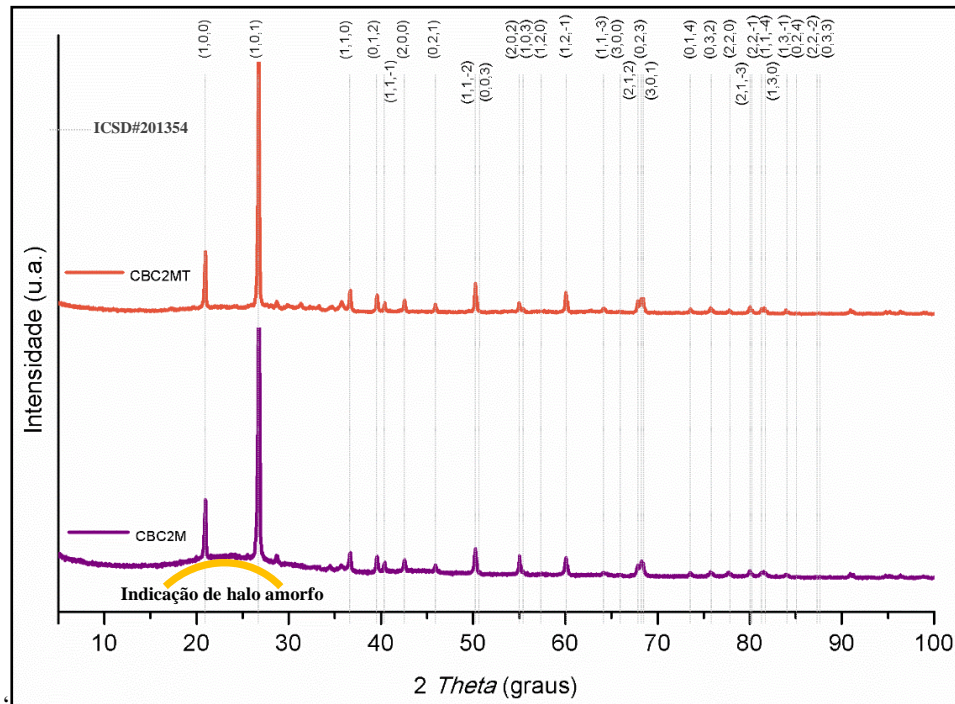
Nas próximas figuras deste tópico, as representações em roxo traçam as curvas dos difratogramas de raios X das amostras brutas moídas (CBCM) e as representações alaranjadas projetam os difratogramas das amostras moídas e calcinadas (CBCMT).

Figura 2.20 – Difratogramas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Iguatemi



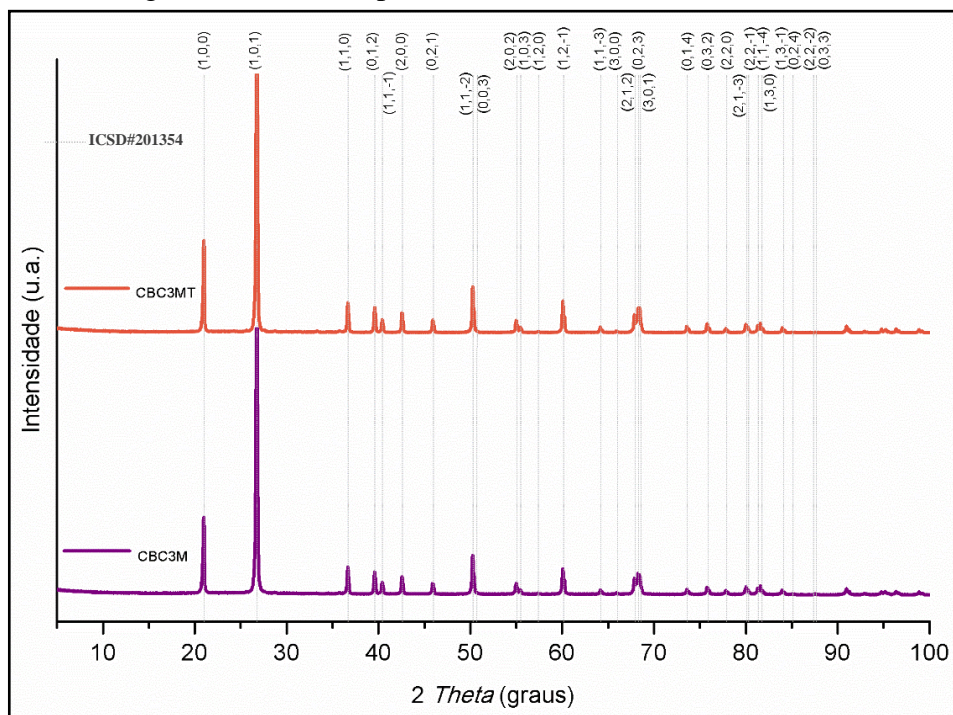
Fonte: autoria própria.

Figura 2.21 – Difratoformas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Paranacity



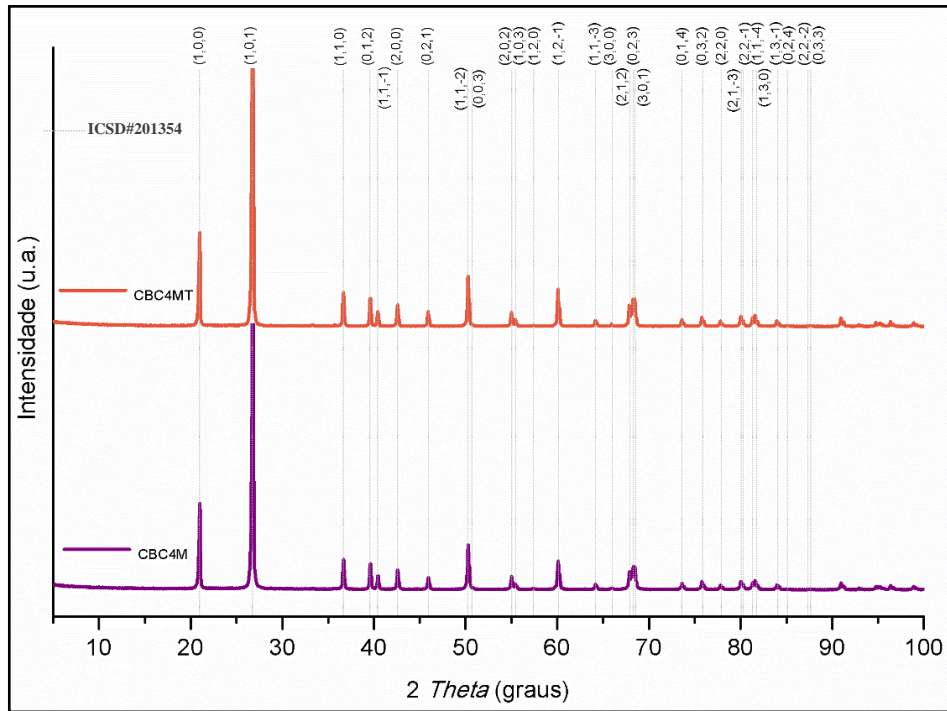
Fonte: autoria própria.

Figura 2.22 – Difratoformas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Tapejara



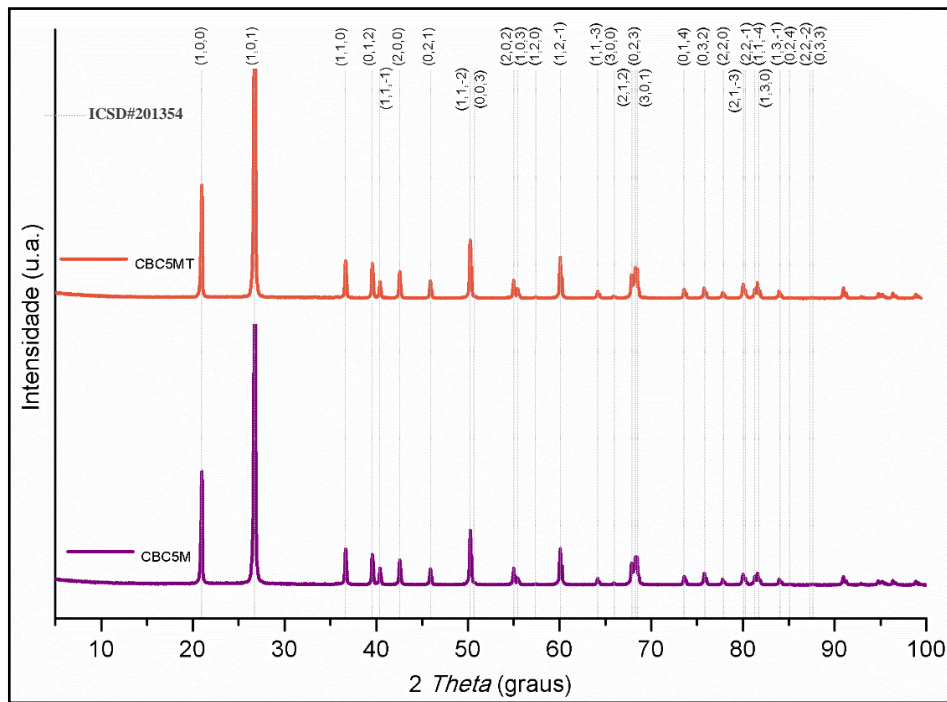
Fonte: autoria própria.

Figura 2.23 – Difratoformas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Rondon



Fonte: autoria própria.

Figura 2.24 – Difratoformas de raios X para as amostras CBCM e CBCMT da usina de Cidade Gaúcha



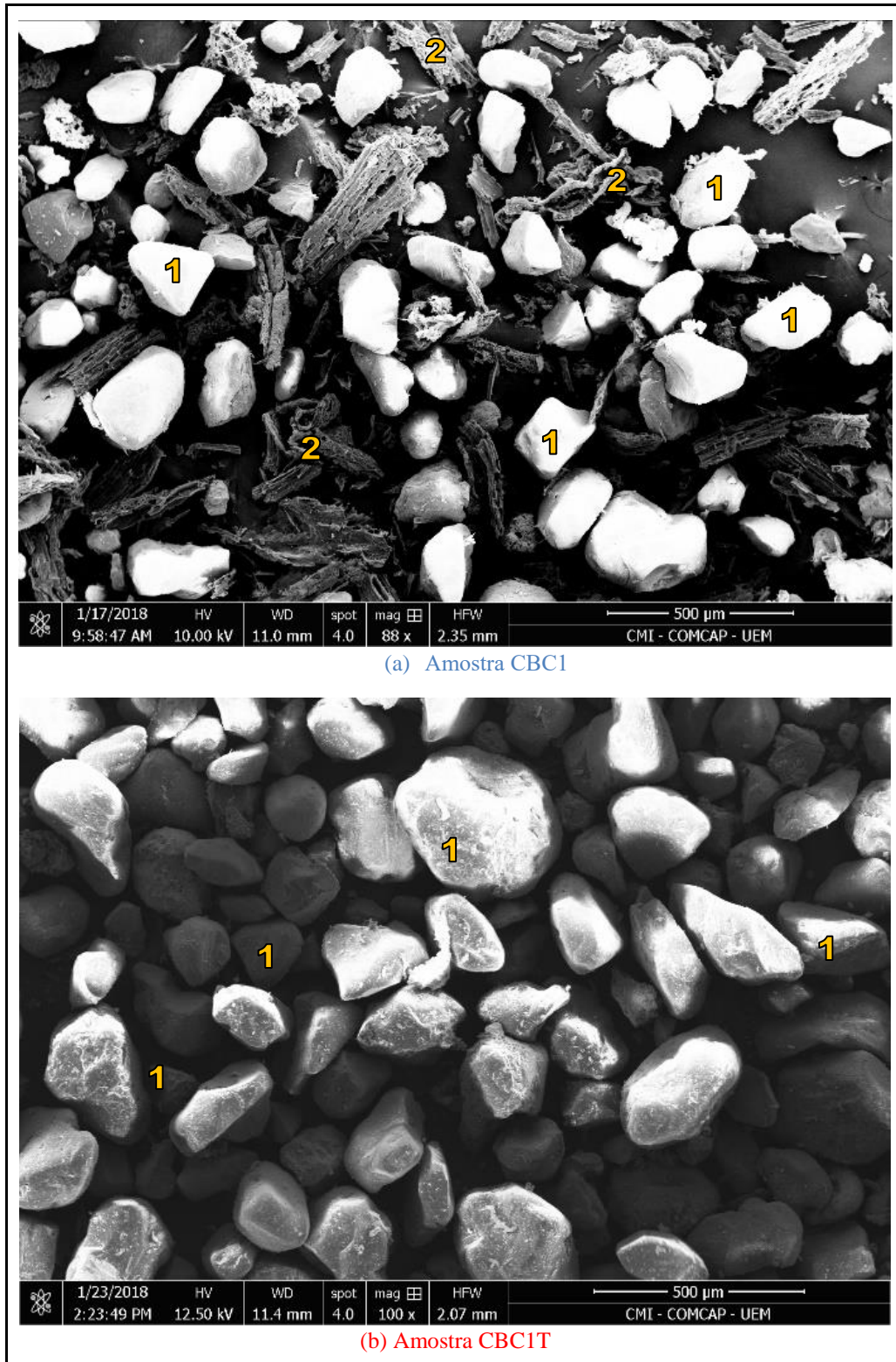
Fonte: autoria própria.

Observou-se novamente nas Figuras 2.20, 2.22, 2.23 e 2.24 que as amostras possuem proximidade com o padrão *ICSD-number* 201354 (LAGER *et al.*, 1982), com os maiores picos na faixa dos ângulos 2θ de $26,50^\circ$ a $26,75^\circ$. Em todas as caracterizações por DRX constatou-se a presença de padrões cristalográficos característicos de cristais de quartzo, do mesmo grupo cristalográfico das amostras da cinzas do bagaço de cana-de-açúcar de Moisés *et al.* (2013) e Câmara *et al.* (2016). Apenas a amostra CBC2M (Figura 2.21) de Paranacity apresentou novamente uma indicação característica de baixa organização estrutural, representada na elevação da linha de base na faixa dos ângulos 2θ de 15° ao 30° , tal como a amostra CBC2. Esta característica de amorfismo encontra-se próxima das mesmas angulações de leitura 2θ relatadas por Lima e Rossignolo (2010) e Sampaio *et al.* (2014) para cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, a característica de presença de representação de organização estrutural amorfa não foi confirmada para a amostra da usina de Iguatemi (CBC1M), contrapondo-se ao que foi observado na amostra CBC1, sem a moagem. Releva-se que o percentual de palhas e matéria orgânica possam ter influenciado na leitura dos difratogramas da amostra CBC1 (Figura 2.15), atribuindo-se a ideia de um possível *halo* que indicasse organização estrutural amorfa.

2.3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As figuras desta seção apresentam as imagens das microscopias eletrônicas de varredura de todas as categorias. As amostras foram organizadas por usinas, aos pares de suas respectivas amostras brutas e calcinadas. Em um primeiro momento, as Figuras 2.25, 2.26, 2.27, 2.28 e 2.29 apresentam as microscopias das categorias sem moagem, CBC e CBCT. No segundo momento nas Figuras 2.30, 2.31, 2.32, 2.33 e 2.34 apresentam as imagens das amostras moídas das categorias CBCM e CBCMT.

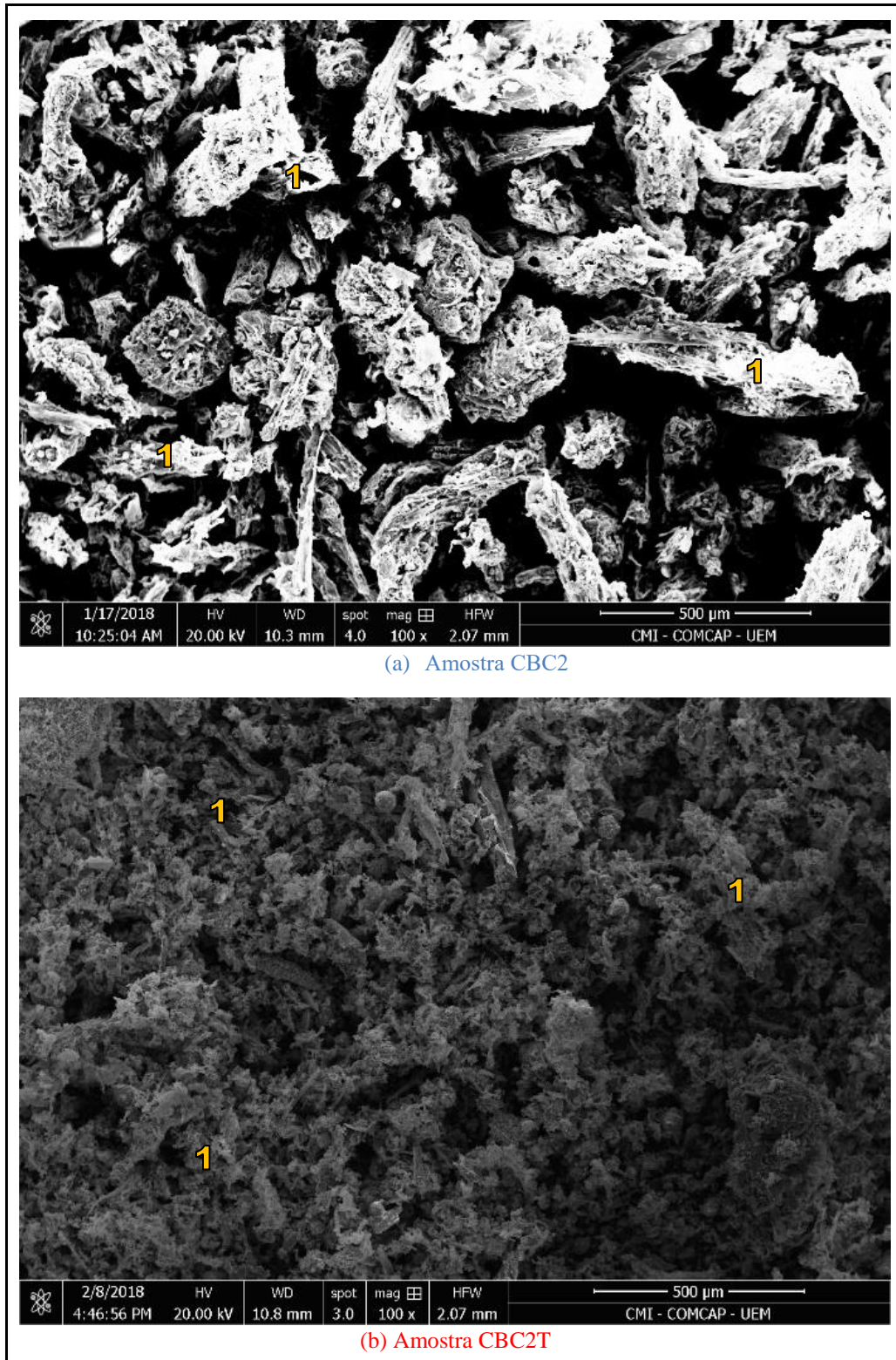
Figura 2.25 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC1 e CBC1T da usina de Iguatemi



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC e (2) aglomerações similares aos aspectos da CBC leve da amostra CBC2 e possíveis materiais remanescentes da queima incompleta na usina, como fibras e palhas.

Fonte: autoria própria.

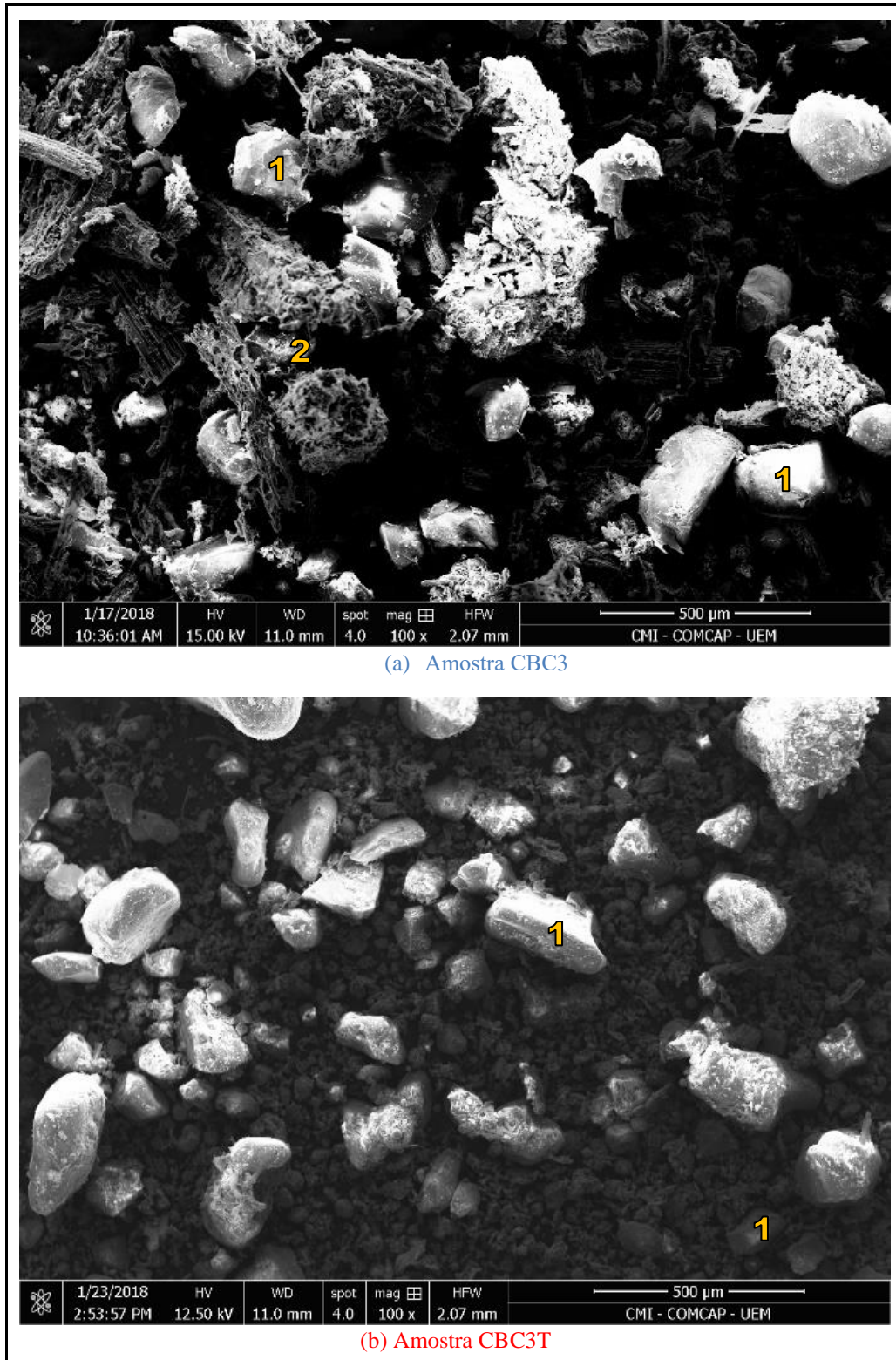
Figura 2.26 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC2 e CBC2T da usina de Paracity



Nota: (1) aspecto visual da CBC com aglomerações porosas tanto na amostra bruta (a) como na amostra calcinada (b).

Fonte: autoria própria.

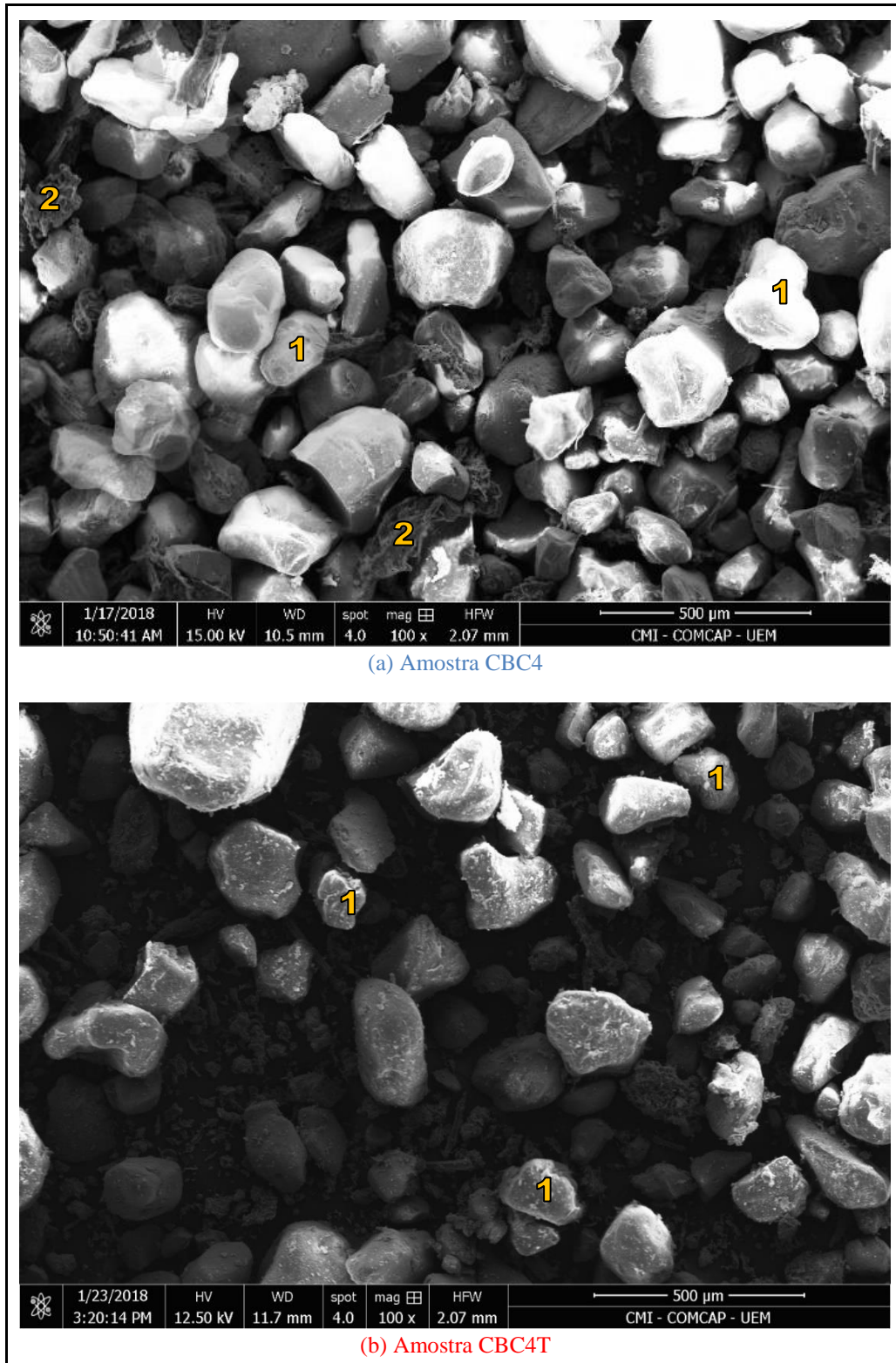
Figura 2.27 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC3 e CBC3T da usina de Tapejara



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC e (2) aglomerações similares aos aspectos da CBC leve da amostra CBC2 e possíveis materiais remanescentes da queima incompleta na usina, como fibras e palhas.

Fonte: autoria própria.

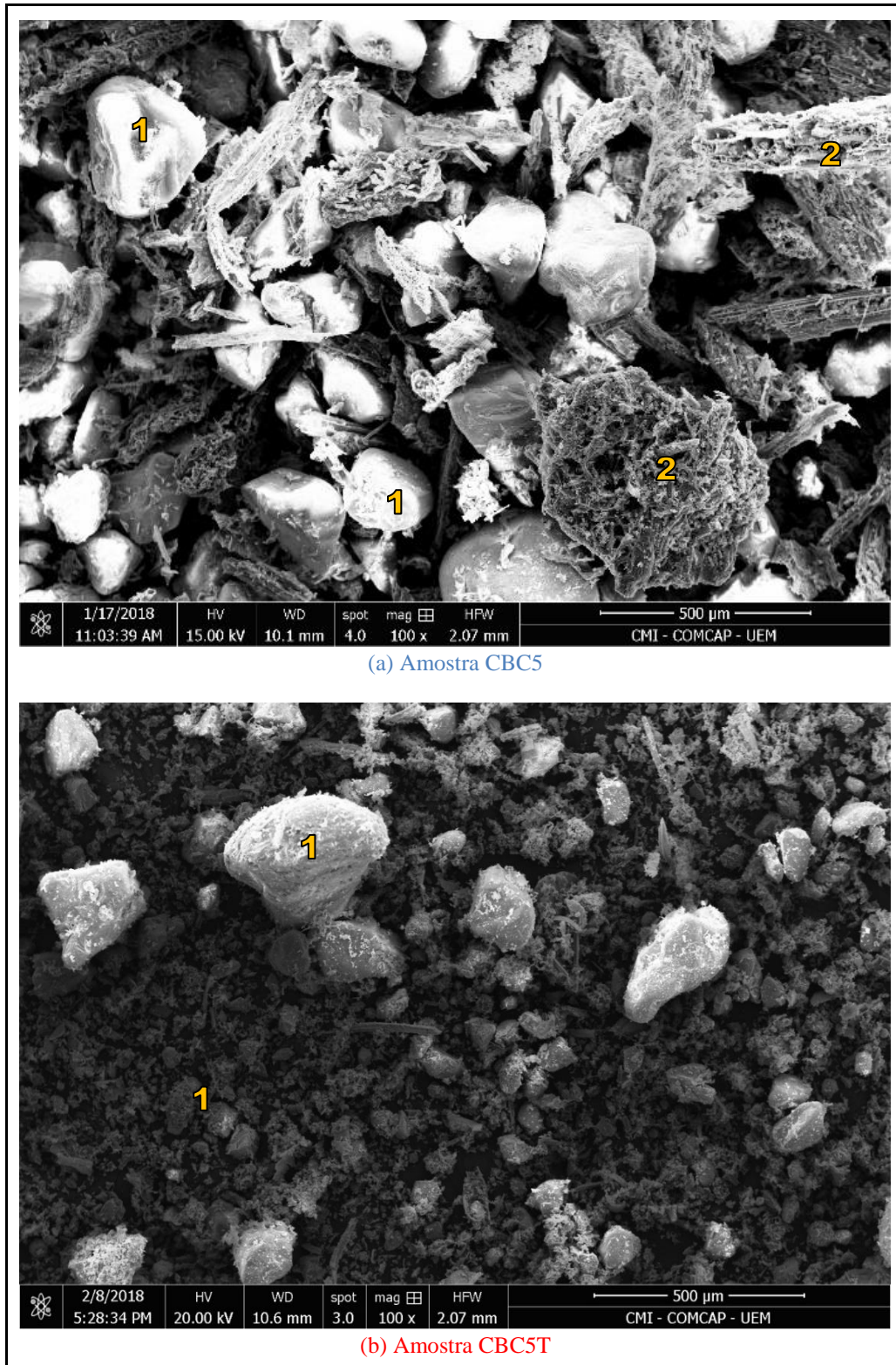
Figura 2.28 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC4 e CBC4T da usina de Rondon



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC e (2) aglomerações similares aos aspectos da CBC leve da amostra CBC2 e possíveis materiais remanescentes da queima incompleta na usina, como fibras e palhas.

Fonte: autoria própria.

Figura 2.29 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC5 e CBC5T da usina de Cidade Gaúcha



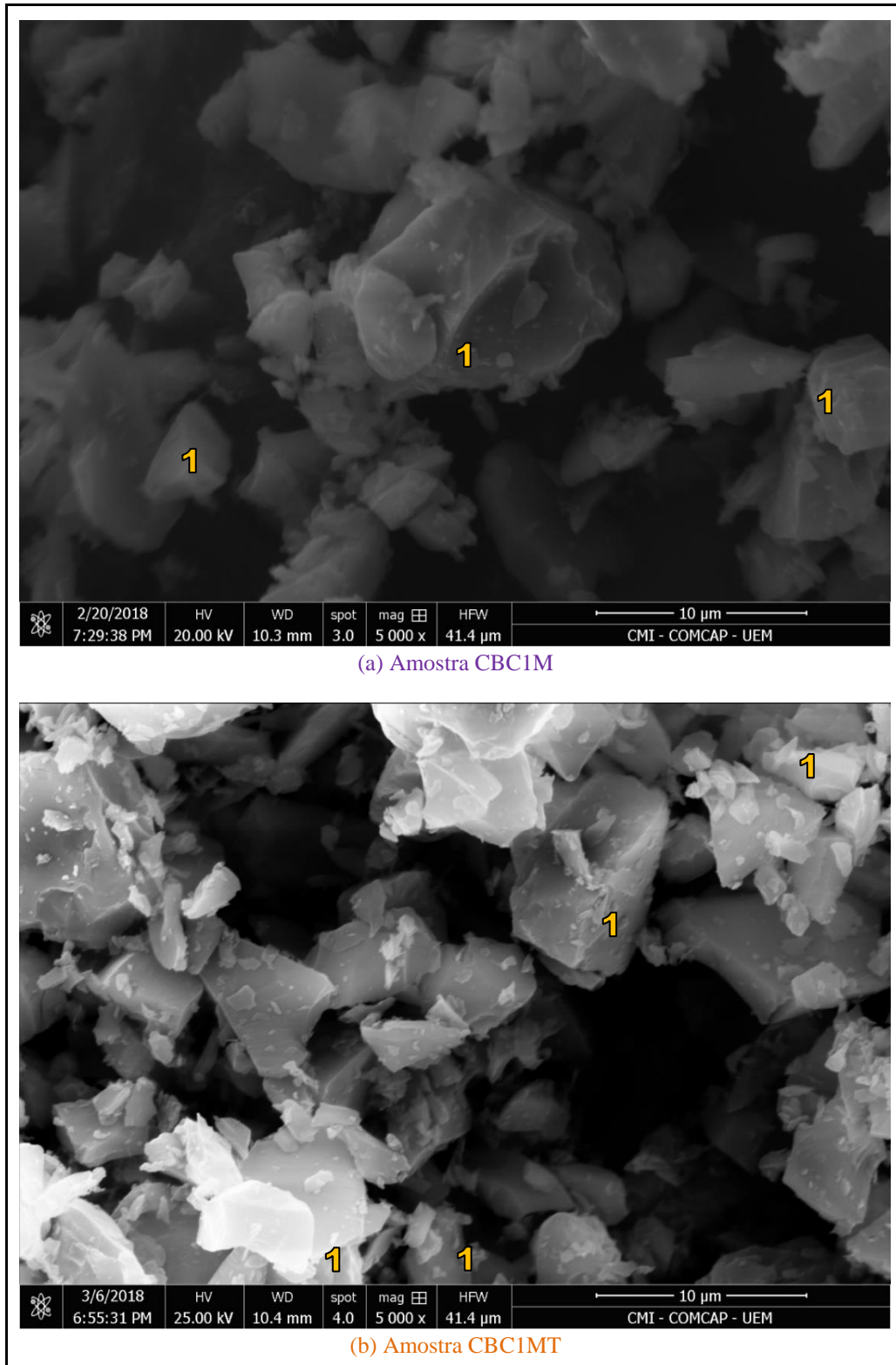
Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC e (2) aglomerações similares aos aspectos da CBC leve da amostra CBC2 e possíveis materiais remanescentes da queima incompleta na usina, como fibras e palhas.

Fonte: autoria própria.

Nas Figuras 2.25, 2.27, 2.28 e 2.29 as micrografias evidenciaram a presença em menor escala de aglomerações porosas típicas de cinza leve, similares as amostras CBC2 e CBC2T (Figura 2.26), assim como de possíveis fibras e palhas de cana e outros agentes externos remanescentes nas amostras brutas. Ressalta-se que as cinzas mais leves são propícias a possuírem maior quantidades de poros (DELLA *et al.*, 2001). Após o tratamento térmico foi possível notar que restam os grãos de cinzas (categoria CBCT) em todas as amostras com geometrias diferentes entre si e novamente aglomerações características de cinza leves, com exceção da amostra de Iguatemi. Para a amostra da cinza pesada de Iguatemi observou que após a requeima a presença apenas de grãos e particulados típicos de CBC do tipo pesado. Logo, pode-se atribuir que as partículas presentes na amostra CBC1, que eram similares as cinzas leves, na verdade eram fragmentos de matéria orgânica de queima incompleta.

Dentre as micrografias há o destaque para a baixa presença de possíveis partículas de cinza leve e de aglomerações e fibras de matéria orgânica nas amostras de Rondon (CBC4 e CBC4T), mesmo antes do tratamento térmico. Em linhas gerais, os grãos de cinza brutos (excluem-se nesse momento as aglomerações supostas de cinza leve, fibras, palhas e impurezas) possuem dimensões de até 400 μm e, apresentam geometrias multiformes e multifacetadas com ângulos de suas faces suavizados nas amostras das usinas de Iguatemi, Tapejara, Rondon e Cidade Gaúcha.. Tais formas presenciadas nessas quatro usinas se assemelham com as amostras de Moisés *et al.* (2013) e Moisés (2014). Nas amostras de Paranacity, evidenciou-se a presença de partículas multiformes e indefinidas de alta porosidade, similares, em parte, com as imagens de cinzas leves de Cordeiro *et al.* (2009) e Sales e Lima (2010) e com bastante proximidade das cinzas leves de Martins Filho (2015). Na sequência, as Figuras 2.30, 2.31, 2.32, 2.33 e 2.34 apresentam as imagens das amostras das categorias CBCM e CBCMT.

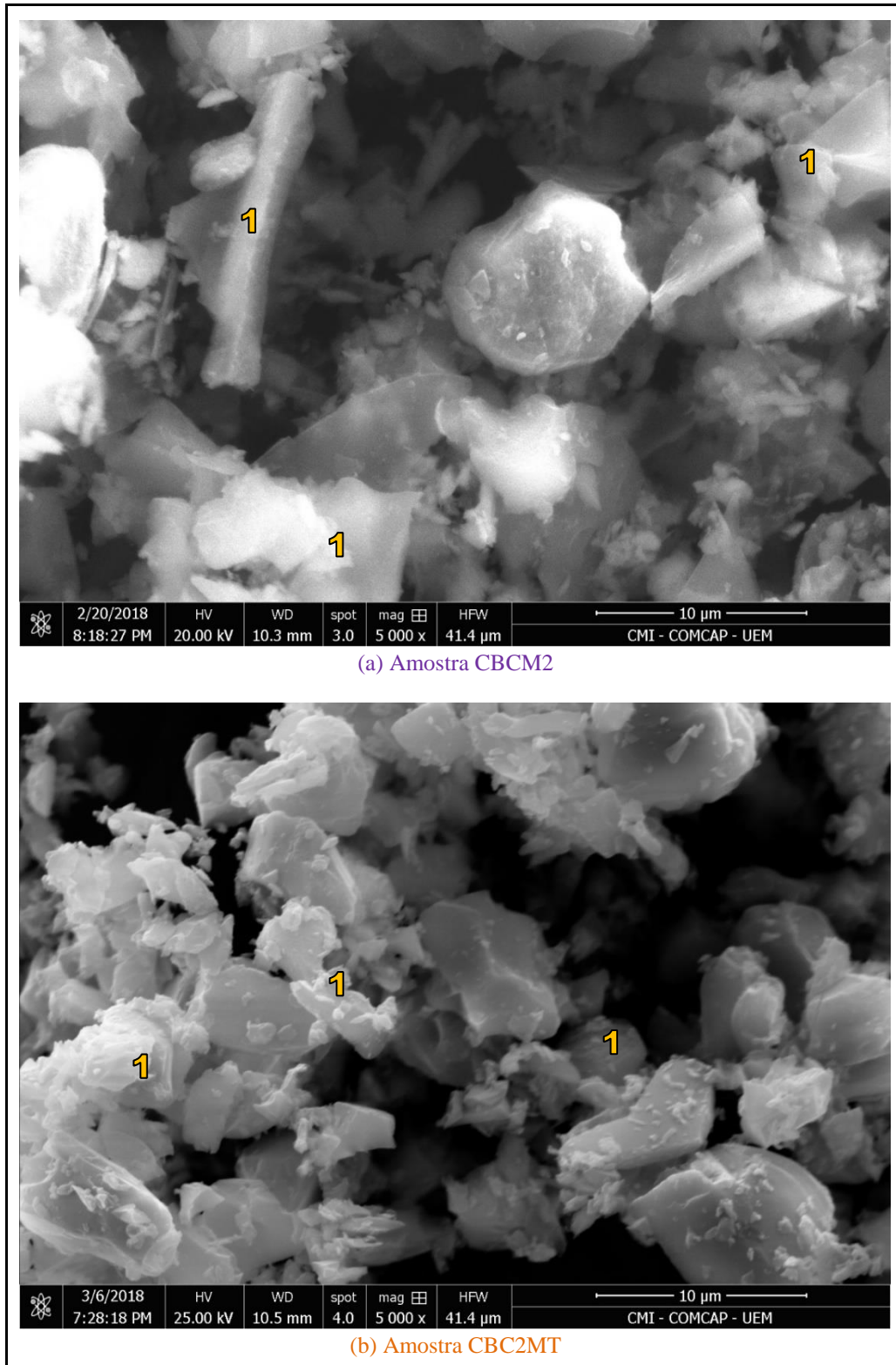
Figura 2.30 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC1M e CBC1MT da usina de Iguatemi



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC devido ao atrito por jateamento de ar. Nota-se a ausência de materiais porosos.

Fonte: autoria própria.

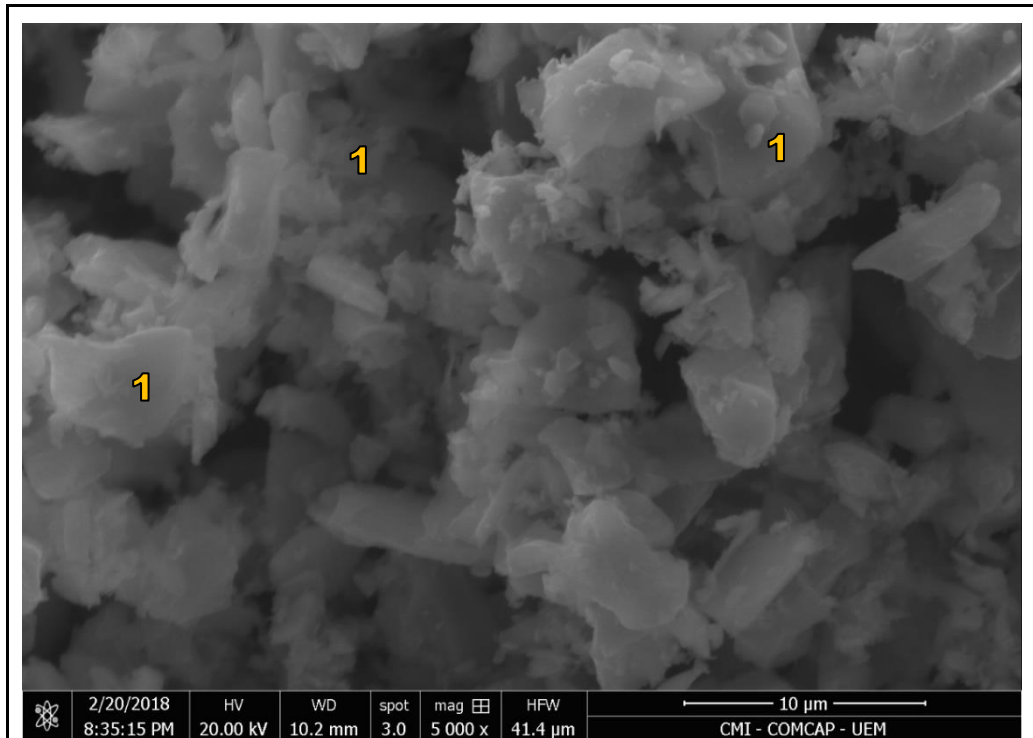
Figura 2.31 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC2M e CBC2MT da usina de Paranacity



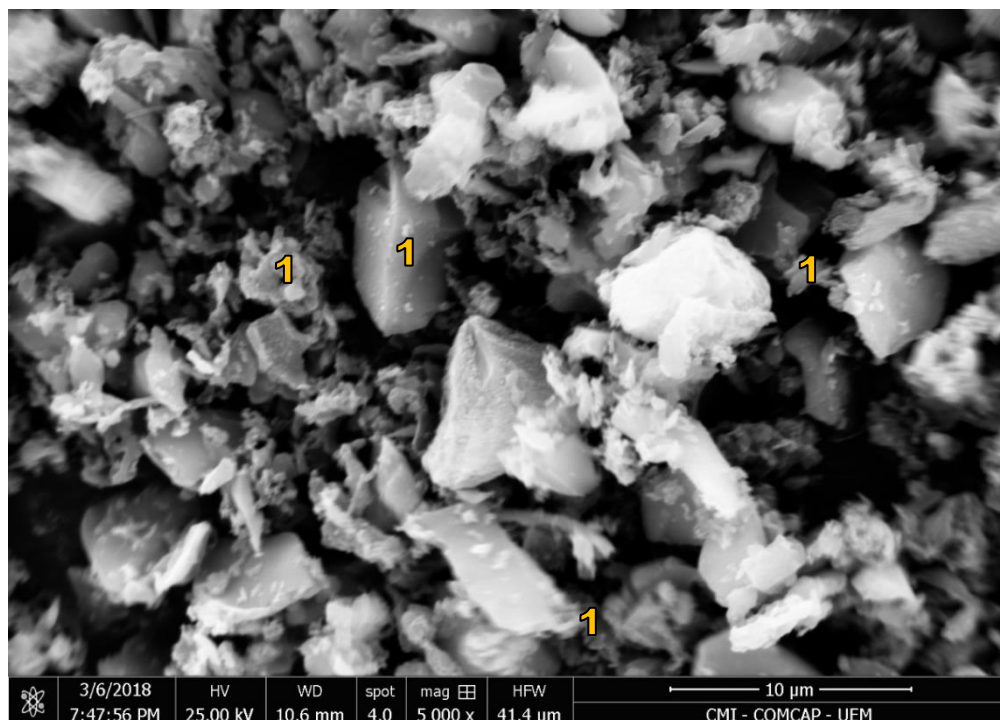
Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC devido ao atrito por jateamento de ar. Nota-se a ausência de materiais porosos.

Fonte: autoria própria.

Figura 2.32 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC3M e CBC3MT da usina de Tapejara



(a) Amostra CBC3M

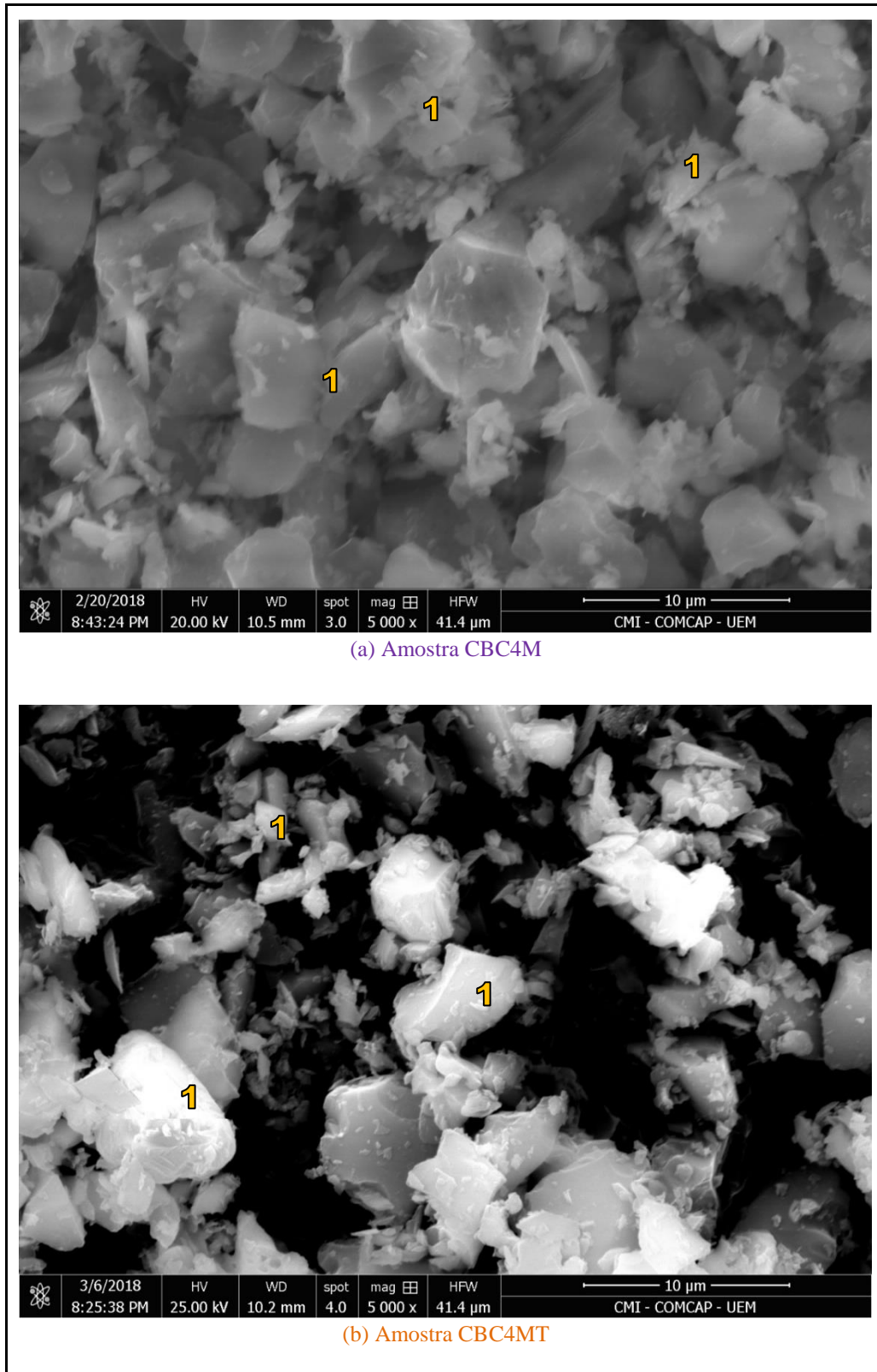


(b) Amostra CBC3MT

Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC devido ao atrito por jateamento de ar. Nota-se a ausência de materiais porosos.

Fonte: autoria própria.

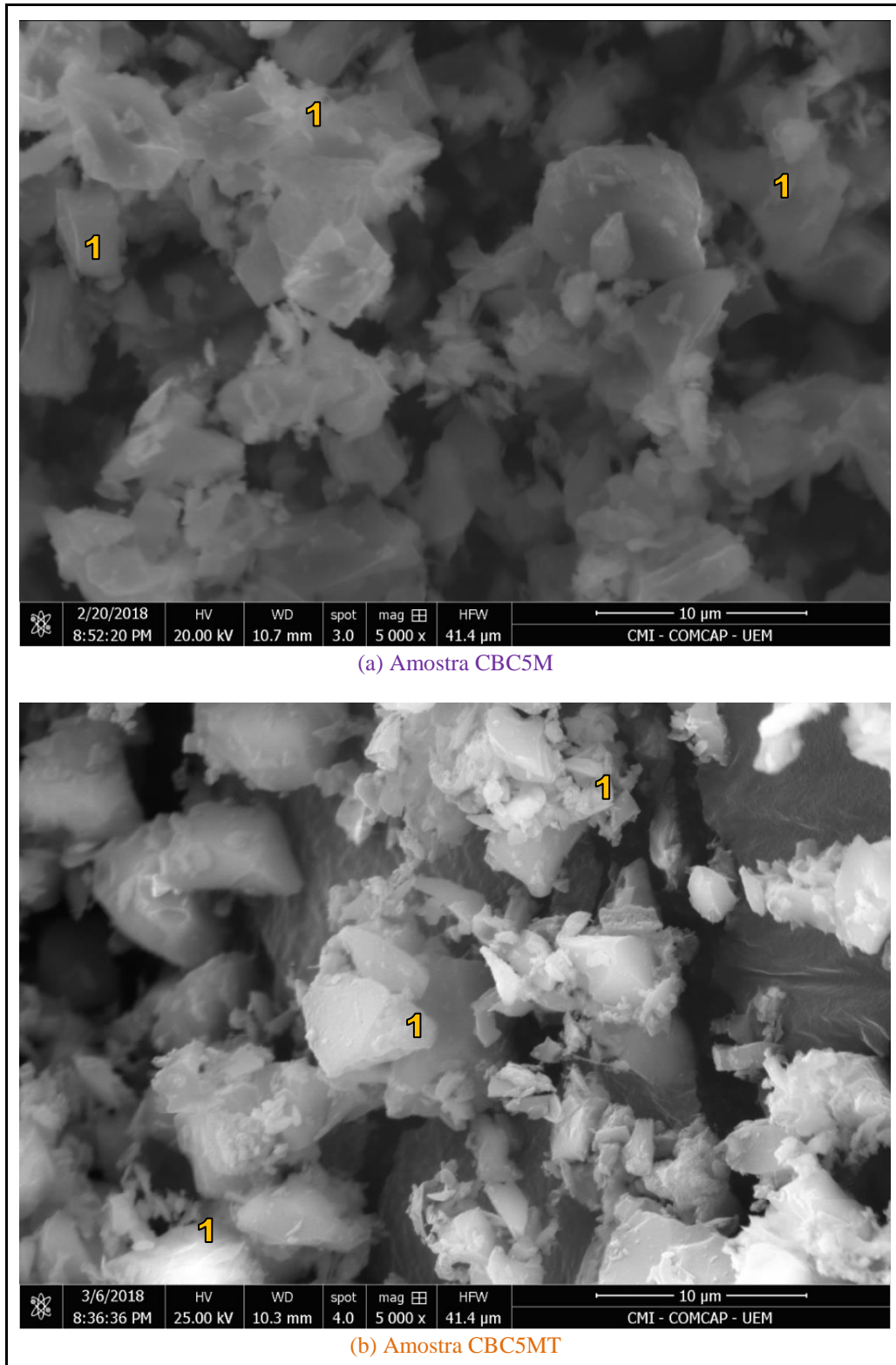
Figura 2.33 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC4M e CBC4MT da usina de Rondon



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC devido ao atrito por jateamento de ar. Nota-se a ausência de materiais porosos.

Fonte: autoria própria.

Figura 2.34 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras CBC5M e CBC5MT da usina de Cidade Gaúcha



Nota: (1) diversas representações de formas e tamanhos das partículas de CBC devido ao atrito por jateamento de ar. Nota-se a ausência de materiais porosos.

Fonte: autoria própria.

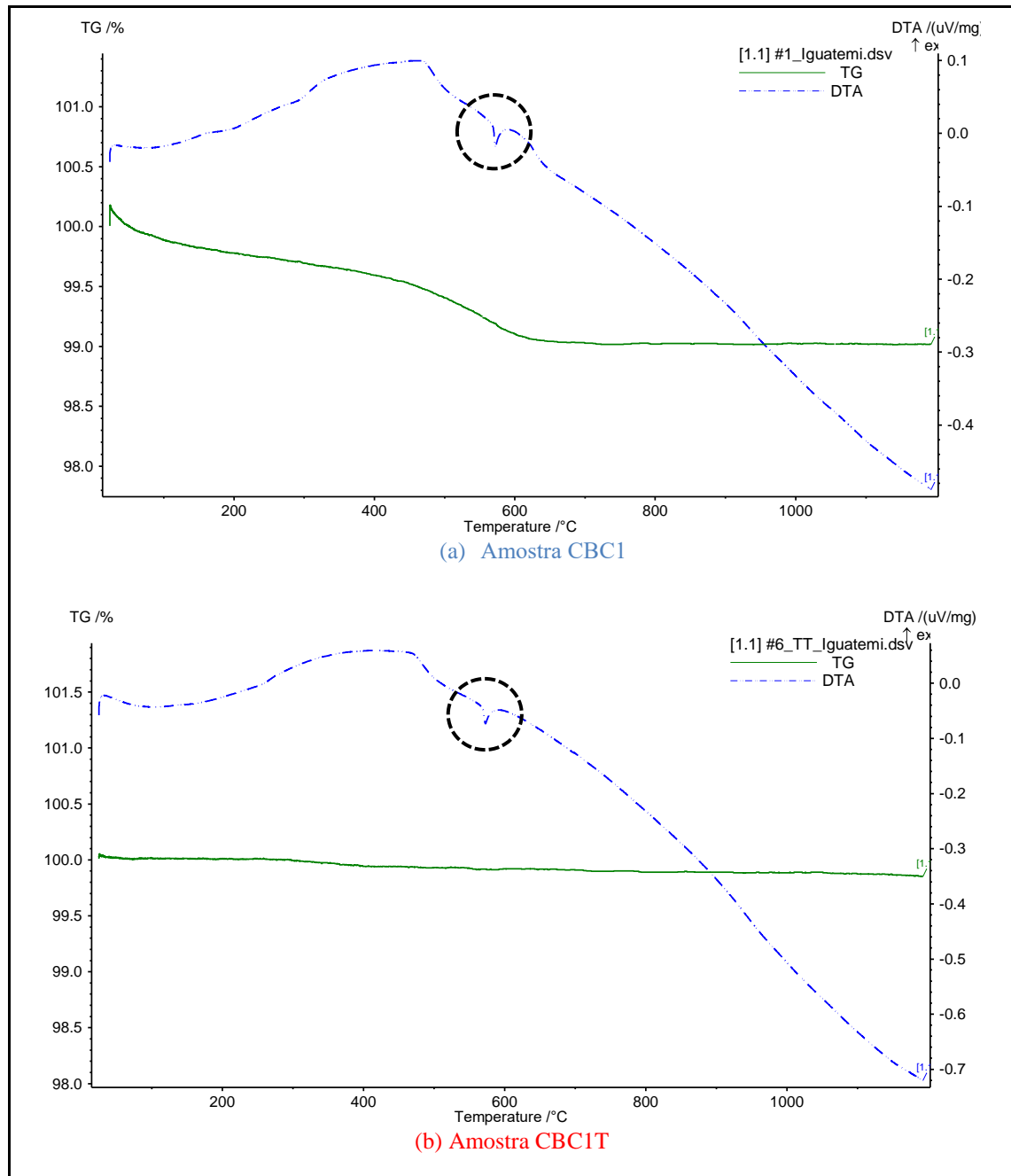
Nas figuras de microscopia eletrônica de varredura das categorias CBCM e CBCMT pode-se constatar a eficiência do processo de moagem por jateamento de ar comprimido para fins de micronização. Assim, como apresentado na análise granulométrica a laser da Figura 2.14, há uma maior concentração de partículas em todas as amostras com dimensões máximas na faixa de 5 μm a 10 μm . Outro aspecto marcante, em virtude da tecnologia do processo, foi o fato da eliminação da presença das fibras e palhas remanescentes nas amostras da categoria. Isso se deve em grande parte ao tratamento preliminar de sucção realizado antes do jateamento do ar comprimido.

A amostra CBC2M e CBC2MT passaram a apresentar formas similares às demais amostras devido ao fato que as aglomerações típicas de CBC leve terem sido micronizadas em partículas individualizadas. Essa quebra também aconteceu em menor escala para as demais amostras que possuíam antes da moagem algumas aglomerações de cinza leve, conforme relatado na seção anterior. De uma forma geral as amostras permaneceram multiformes e multifacetadas, porém com angulações das suas faces externas mais acentuadas, quando comparado as amostras das categorias CBC e CBCT. Tais características deste contorno estão associadas ao processo de micronização das partículas devido aos atritos e choques do processo.

2.3.2.1.5 Análise termogravimétrica - TGA e análise térmica diferencial - DTA

Os resultados da análise térmica TGA e da análise térmica diferencial DTA para as amostras das categorias CBC e CBCT estão organizadas aos pares por usina nas Figuras 2.35, 2.36, 2.37, 2.38 e 2.39.

Figura 2.35 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Iguatemi



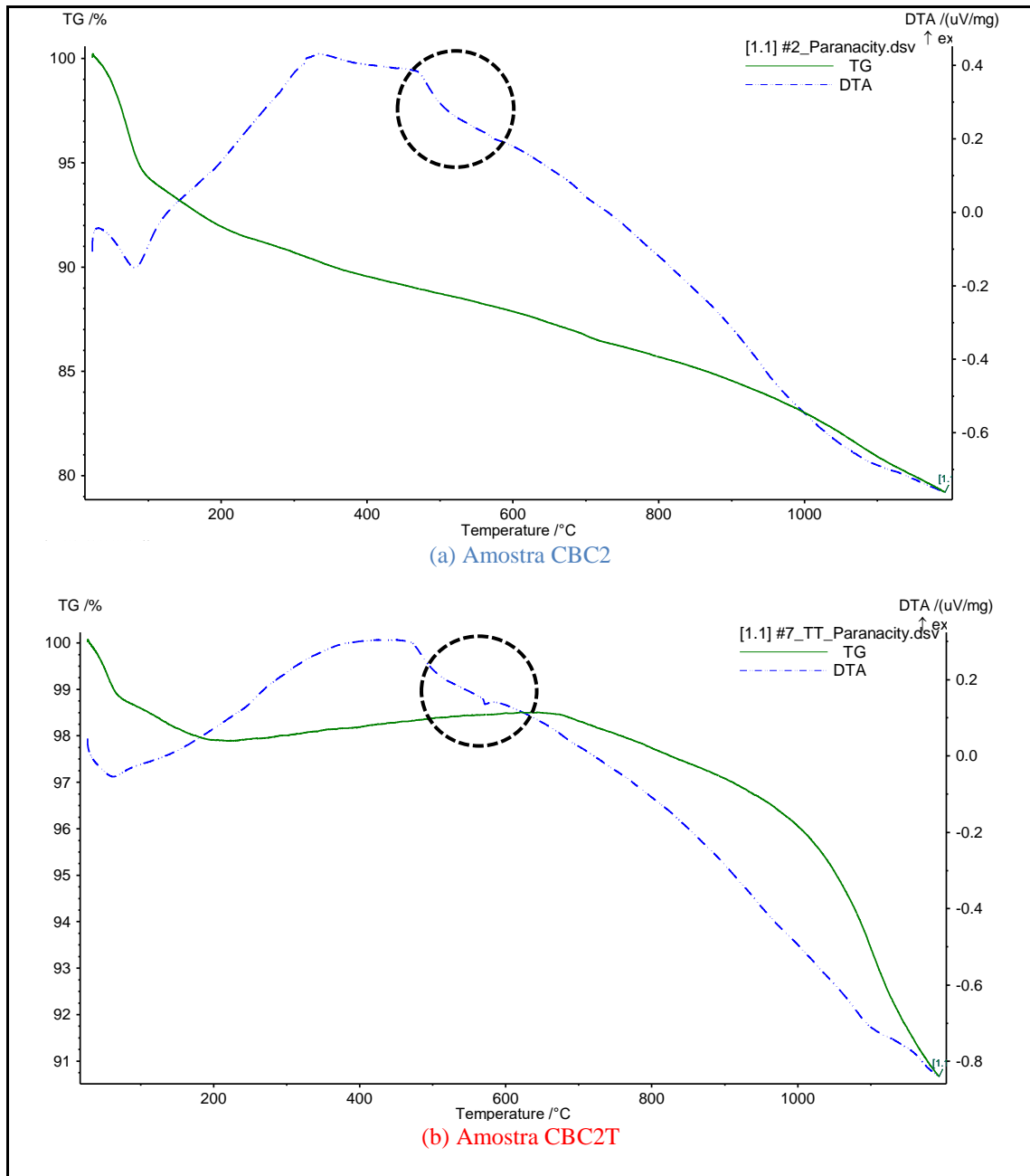
Nota: os círculos pretos nos painéis (a) e (b) indicam os picos de transição de fase.

Fonte: autoria própria.

Nos gráficos TG das amostras oriundas da usina de Iguatemi (CBC1 e CBC1T) da Figura 2.35 foram constatadas as menores perdas de massa, sendo de apenas 0,9% para a amostra bruta e 0,2% para a amostra calcinada (gráficos TG). Percebe-se ainda um decaimento da curva TG com um comportamento próximo ao linear ao longo da elevação da temperatura até 1200 °C. Nas curvas termogravimétricas das mesmas amostras, visualiza-se até a temperatura de 200 °C perdas de massa de maneira acentuada devido à desidratação. Após esta temperatura inicia-se a transição exotérmica que é característica de transição de cristalização (gráficos DTA). No interior das marcações tracejadas em preto nos painéis (a) e (b) apresentam-se os picos que indicam a transição de fase, pela mudança de reação exotérmica para a endotérmica (absorção de calor) na faixa de 570 °C a 590 °C, a qual pode ser atribuída a uma mudança de fase cristalina dos materiais (FILOGÔNIO *et al.*, 2013).

Na sequência, na Figura 2.36 foi possível destacar um comportamento de perda contínua de massa (gráficos TG) ao longo da faixa de acréscimo de temperatura no painel (a) que representa a análise da CBC2. No painel (b) da mesma figura, observa-se que de fato a perda de massa se intensifica após a faixa de 590 °C para a amostra CBC2T, além da irregularidade até este ponto. Ao todo foram notadas as maiores perdas de massa, quando comparadas com as demais amostras, sendo de 20,9% para a amostra CBC2 e 8,9% para a amostra CBC2T. Na análise dos gráficos de representação DTA observa-se o deslocamento de linha de base (marcações dos círculos pretos) característica de transição vítrea de materiais amorfos endurecidos, oriunda de uma transição física de segunda ordem, com ausência de variação de entalpia na região da faixa de temperatura de 500 °C a 590 °C (ISO 11357:2, 2013). Tal comportamento é exclusivo das amostras de Paranacity.

Figura 2.36 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Paranacity



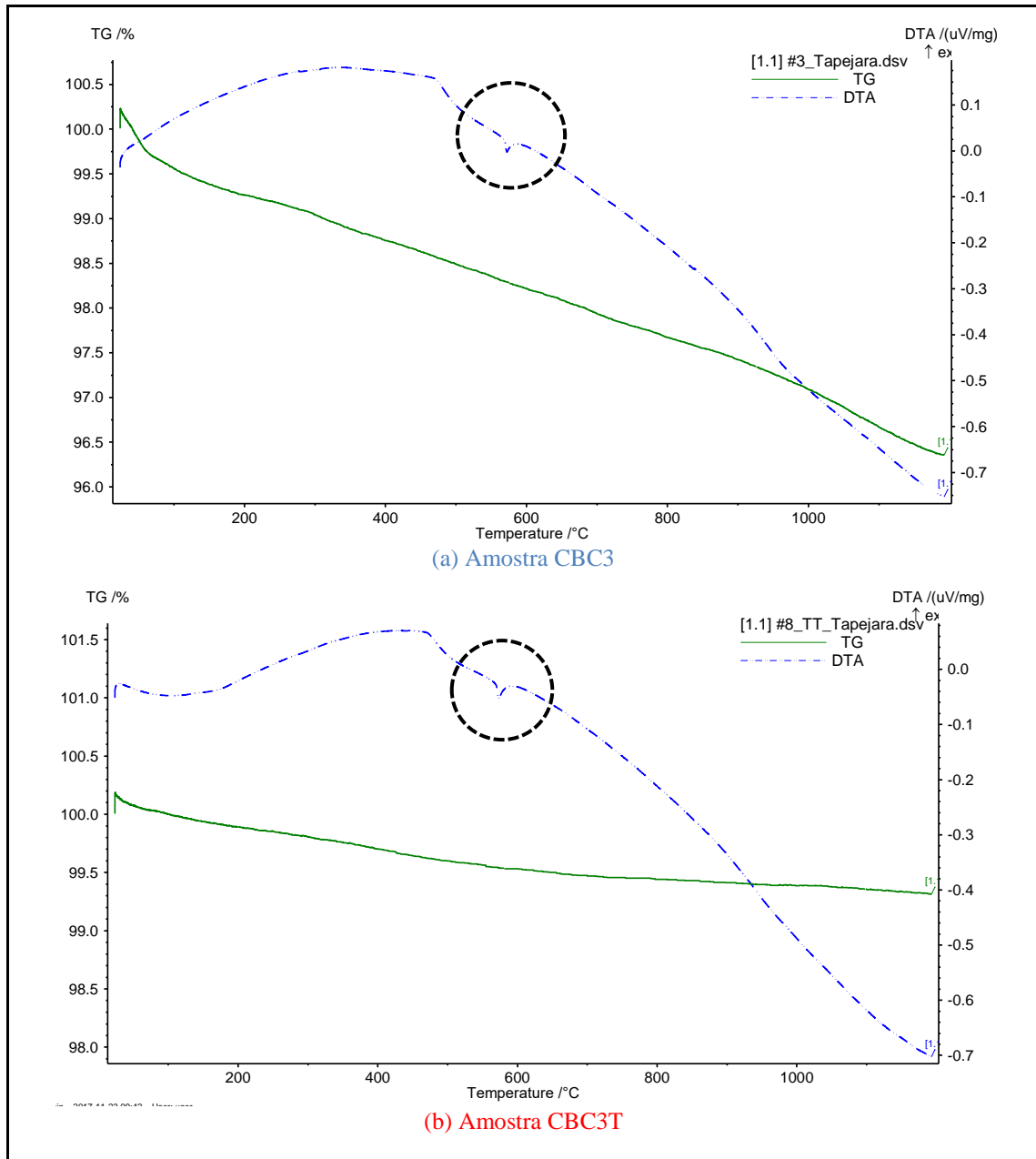
Nota: os círculos pretos nos painéis (a) e (b) indicam as faixas de transição de fase.

Fonte: autoria própria.

Nas próximas figuras: 2.37 (Tapejara), 2.38 (Rondon) e 2.39 (Cidade Gaúcha) as representações gráficas DTA dos pares de amostras, nos painéis (a) e (b), indicam desidratação das amostras até 200 °C e consequente início da mudança estrutural pela reação exotérmica até a recristalização na faixa da inversão pela reação endotérmica nas temperaturas de 570 °C a 590 °C e com os picos nessa faixa. Tal comportamento também foi evidenciado nas amostras de Iguatemi (Figura 2.35). Os picos característicos da recristalização estão representados dentro

dos círculos pretos nas respectivas figuras. Pode-se admitir nessa situação um comportamento típico de reordenamento de recristalização com a manutenção das propriedades cristalinas após 590 °C. Com isso, releva-se que as amostras possuem um desordenamento maior em temperaturas inferiores a 570 °C e com recristalização nas faixas de 570 °C a 590 °C.

Figura 2.37 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Tapejara



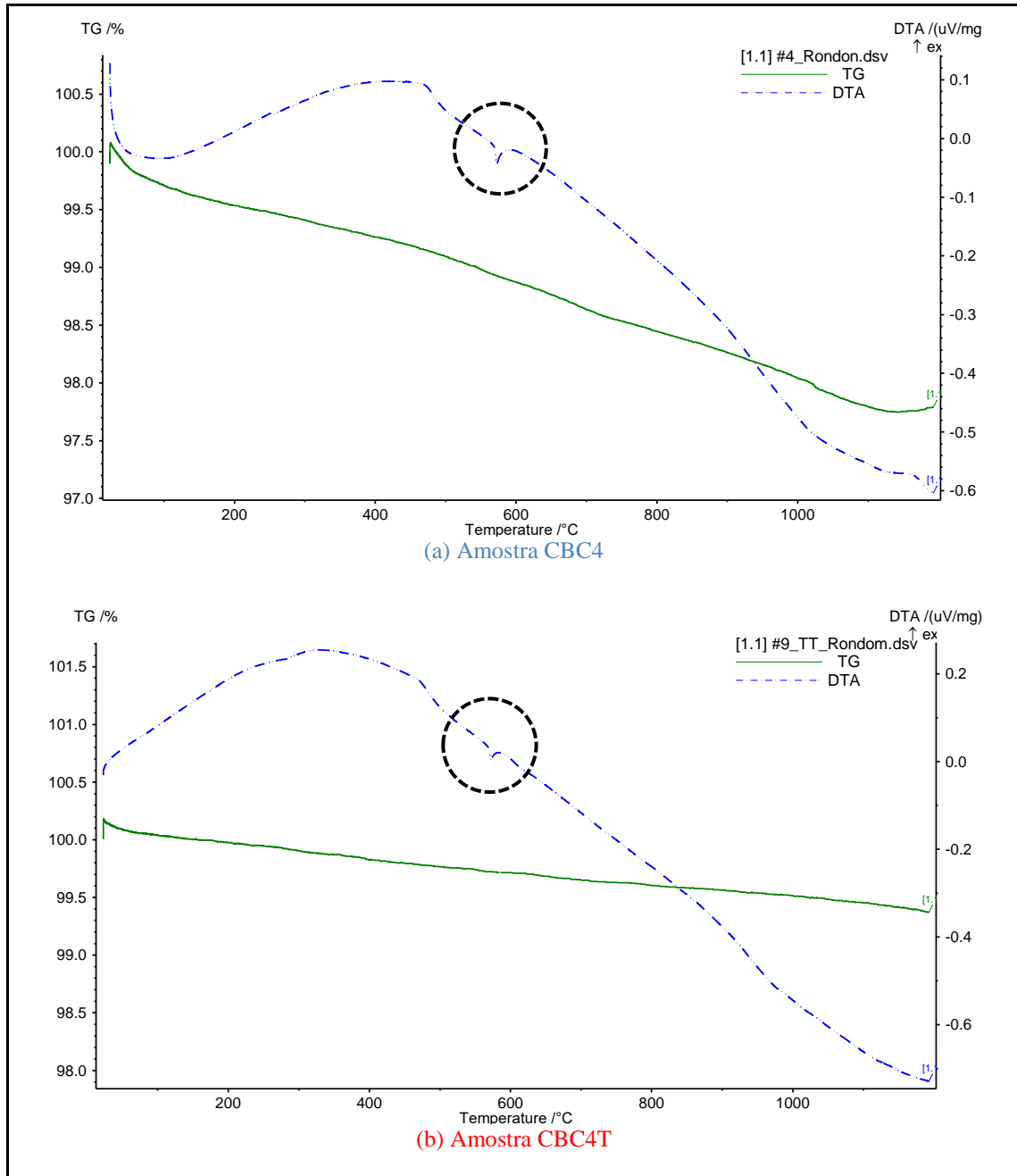
Nota: os círculos pretos nos painéis (a) e (b) indicam os picos de transição de fase.

Fonte: autoria própria.

Para as amostras CBC3 e CBC3T oriundas da usina de Tapejara há uma perda de massa representada num decaimento regular do início ao fim das faixas de inserção de temperatura

nos gráficos TG da Figura 2.37. No caso da amostra CBC3, a perda total de massa até 1200 °C foi de 3,5%. Já para a amostra CBC3T foi de apenas 0,8%, ou seja, o gráfico do painel (b) apresenta perdas maiores de massa até 600 °C do que de 600 °C a 1200 °C.

Figura 2.38 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Rondon



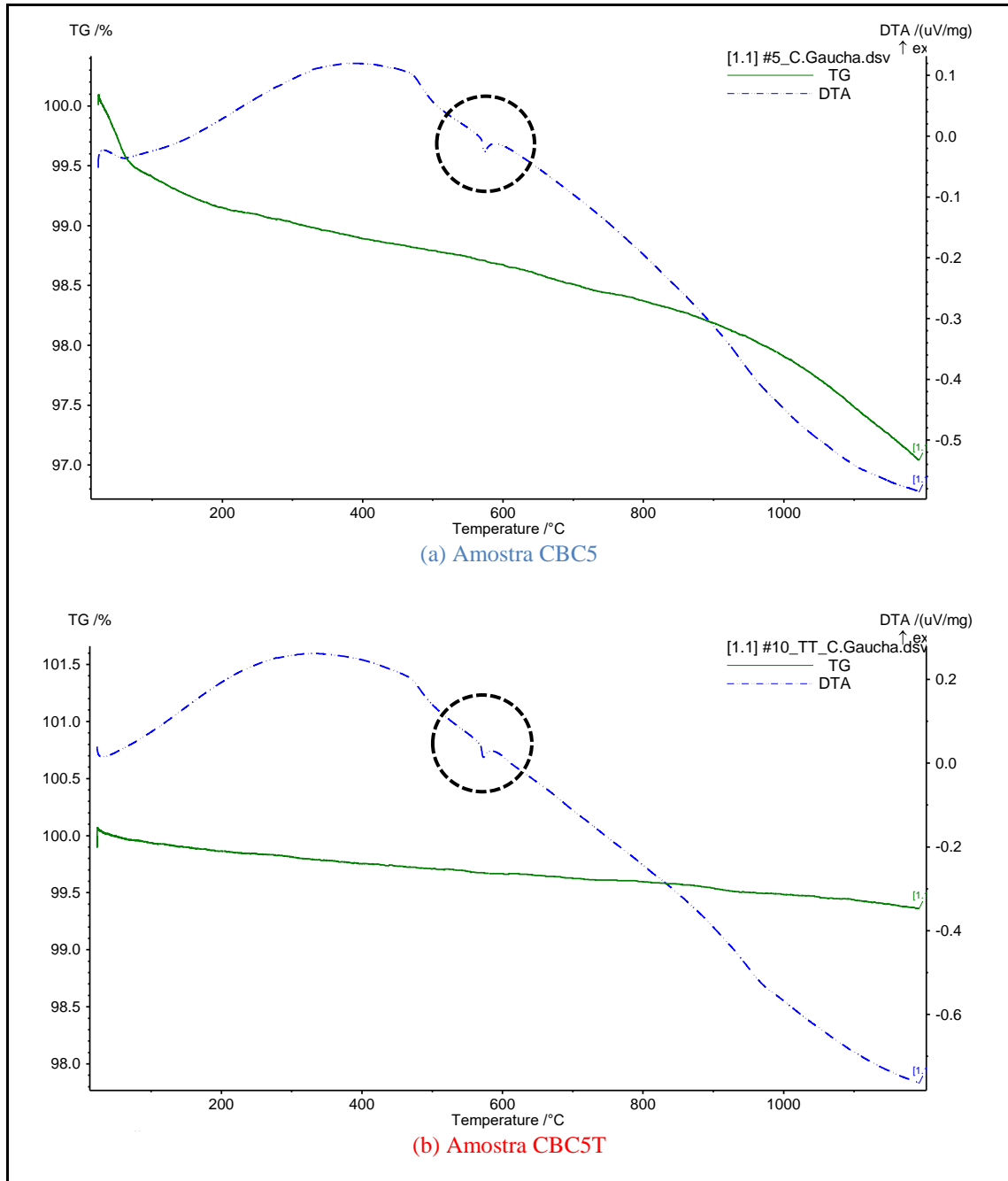
Nota: os círculos pretos nos painéis (a) e (b) indicam os picos de transição de fase.

Fonte: autoria própria.

As curvas termogravimétricas da Figura 2.38 apresentaram um decaimento de perda de massa para as amostras CBC4 e CBC4T similares com os padrões das amostras CBC3 e

CBC3T. Ao todo na análise da amostra CBC4 foram consumidos 2,1% da massa do material, enquanto que os dados da análise da CBC4T apresentam um consumo de 0,9% ao todo.

Figura 2.39 – Análise termogravimétrica para as amostras da usina de Cidade Gaúcha



Nota: os círculos pretos nos painéis (a) e (b) indicam os picos de transição de fase.

Fonte: autoria própria.

Novamente constatou-se o decaimento quase que linear de massa TG das amostras CBC5 e CBC5T da Figura 2.39. Ao todo a amostra CBC5 perdeu 3,1% e a amostra CBC5T 0,9%.

De uma forma geral, observou-se uma baixa perda, com o valor máximo de 3,5% para as amostras brutas e máximas de 0,9% para as amostras calcinadas das usinas de Iguatemi, Tapejara, Rondon e Cidade Gaúcha. Oposto a este comportamento, encontra-se a acentuada perda de massa para as amostras oriundas de Paranacity. Deve-se a isso a possível presença de matéria orgânica e o efeito da desidratação nas temperaturas iniciais dos ensaios. As inclinações acentuadas até 200 °C em todos os gráficos TG evidenciam tal perda de água. Outro destaque é o fato que as amostras de classe “T” perderam massa de maneira pouco significativa devido ao tratamento térmico a 600 °C que foram submetidas preliminarmente. Como referência na quantificação da presença de matéria orgânica da cinza, a Tabela 2.3 apresenta uma síntese da perda de massa das amostras devido a eliminação da matéria orgânica e da desidratação das cinzas até a temperatura de recristalização apresentada na faixa de 570 °C a 590 °C. Tal faixa de transição, de acordo com Filogônio *et al.* (2013) contempla justamente a temperatura alotrópica de 573 °C característica do quartzo, na transição da fase alfa quartzo para a fase beta quartzo.

Tabela 2.3 – Perda de massa até 573 °C e 700 °C

Amostras	Perda de massa até 573 °C (%)	¹ Perda de massa até 700 °C (%)
CBC1	0,81	0,97
CBC1T	0,08	0,09
CBC2	11,88	13,28
CBC2T	1,55	1,67
CBC3	1,71	2,07
CBC3T	0,46	0,53
CBC4	1,07	1,36
CBC4T	0,27	0,35
CBC5	1,29	1,49
CBC5T	0,33	0,37

Nota: ¹ temperatura de avaliação da perda de massa devido o consumo do teor de carbono e da desidratação das amostras (DE PAULA *et al.*, 2009).

Fonte: autoria própria.

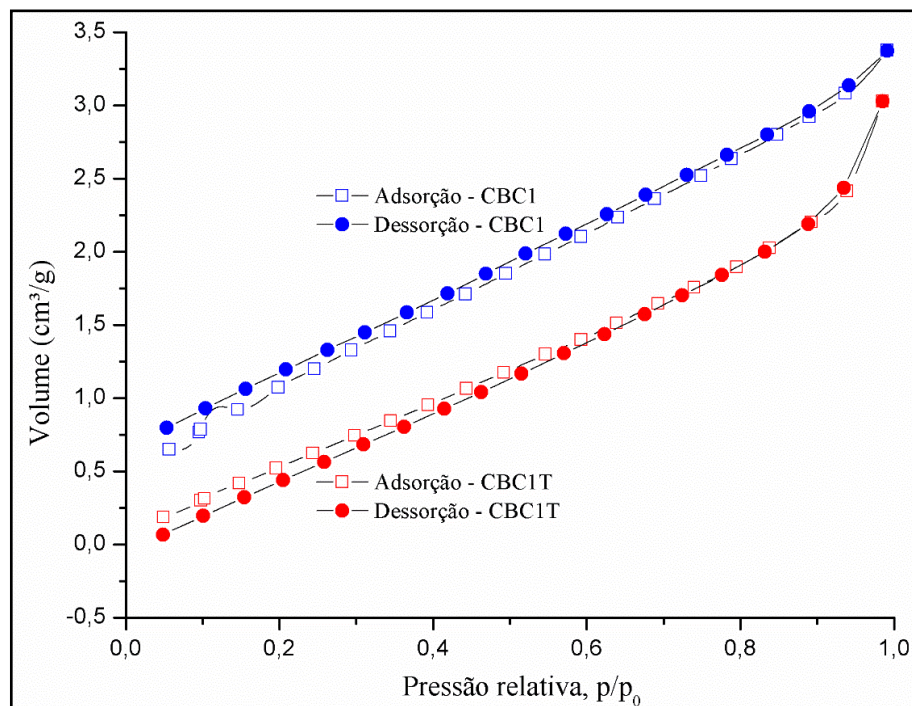
As perdas de massa ao fogo analisadas por termogravimetria são consideradas baixas, especialmente para as amostras da categoria CBCT. Esta evidência dá ênfase a aceitação da ideia que as aglomerações nas amostras das usinas de Iguatemi, Tapejara, Rondon e Cidade Gaúcha (Figuras 2.25, 2.27, 2.28 e 2.29) eram de fato associações de particulados de cinza leve que se misturam durante o processo de queima ou do transporte da CBC. Estas perdas de massa possuem valores próximos com o relatado nos trabalhos de Cordeiro (2006), Borlini *et al.*

(2006) e de algumas amostras de Macedo (2009), com exceção da amostra CBC2. Esta última se assemelha com a amostra de Câmara *et al.* (2016) que apresentou perda ao fogo de 12,31% e inferiores de Lima e Rossignolo (2010) que apresentou perda a chama de 17,90%. Ressalta-se que a ABNT NBR 7211 (2009) estabelece o limite máximo de 10% de impureza orgânica em agregados. Desta forma, o maior índice de impureza orgânica detectado de 13,28% (CBC2) em substituições à areia na ordem de 10%, em massa para concretos, como fez Molin Filho (2012) representaria apenas 0,47% na massa dos materiais secos.

2.3.2.1.6 Análise textural por fisissorção de N_2

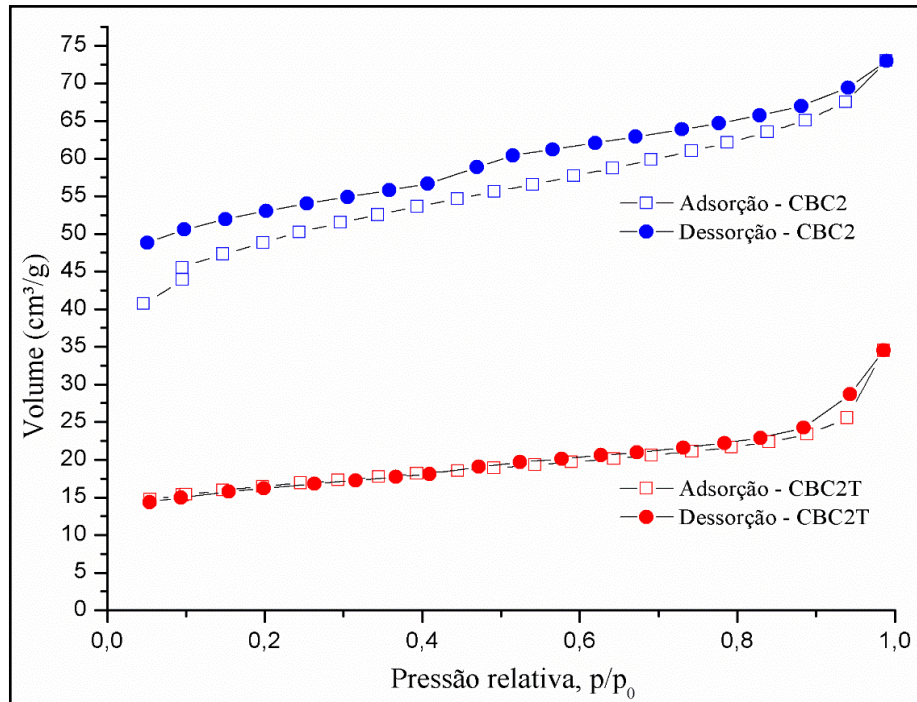
As Figuras de 2.40 a 2.44 apresentaram as isotermas obtidas através da adsorção-dessorção de N_2 das amostras das categorias CBC e CBCT.

Figura 2.40 – Isotermas de adsorção-dessorção com N_2 das amostras CBC1 e CBC1T



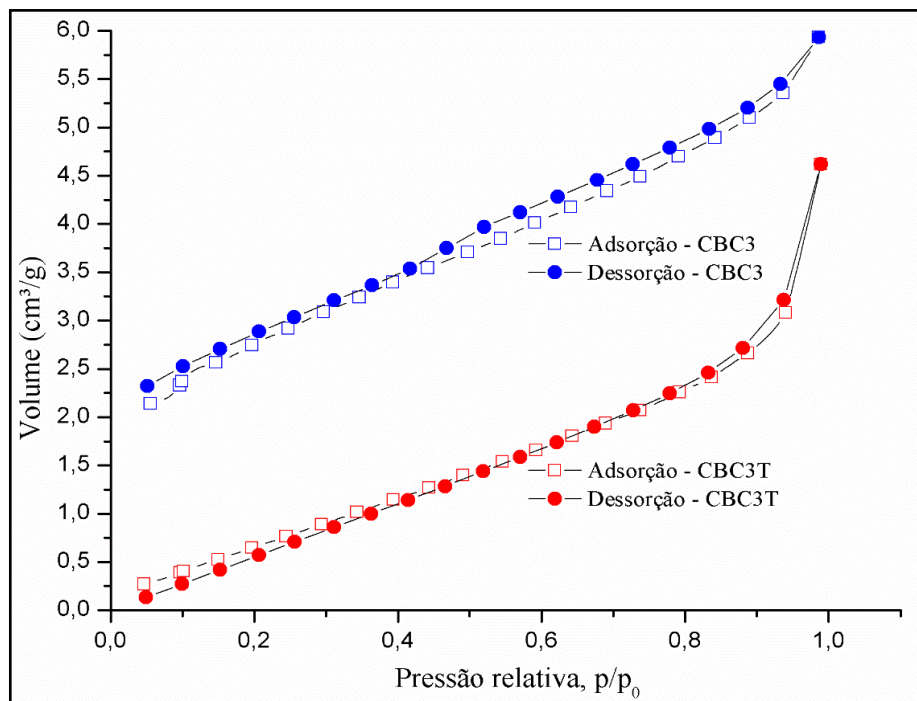
Fonte: autoria própria.

Figura 2.41 – Isotermas de adsorção-dessorção com N₂ das amostras CBC2 e CBC2T



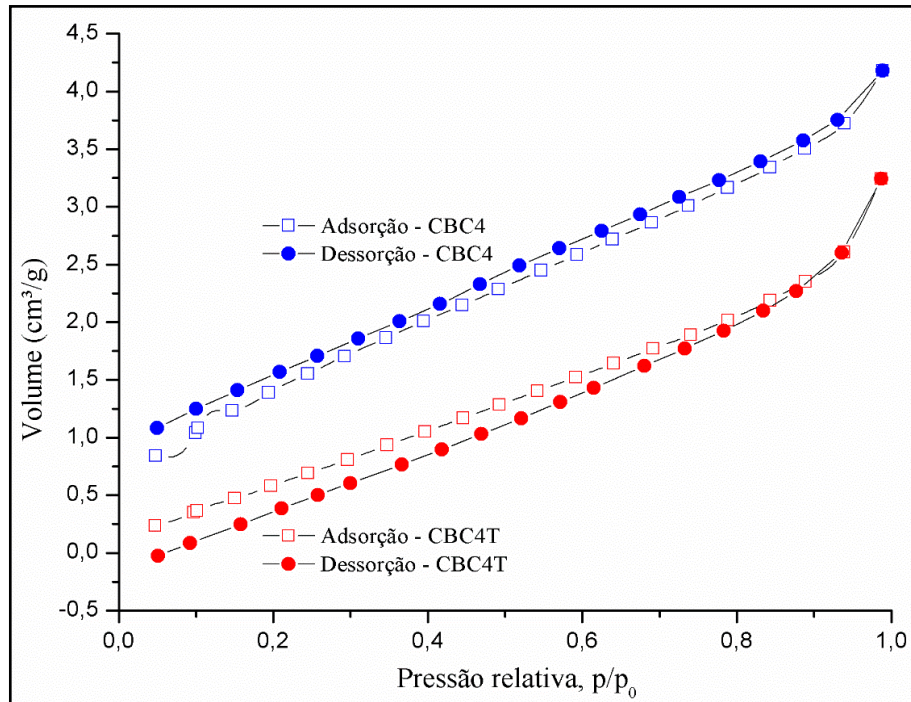
Fonte: autoria própria.

Figura 2.42 – Isotermas de adsorção-dessorção com N₂ das amostras CBC3 e CBC3T



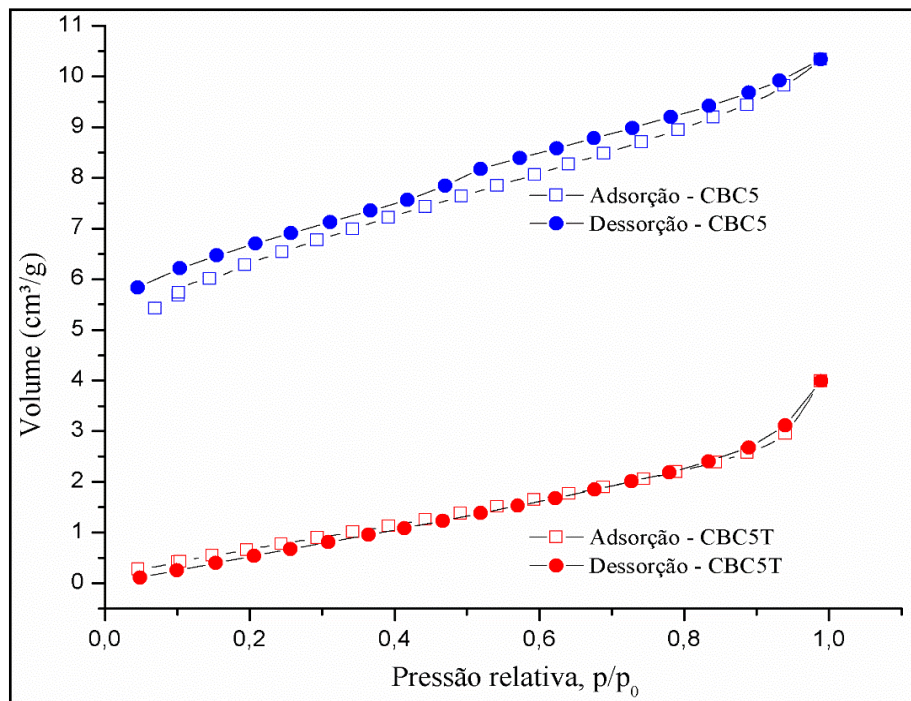
Fonte: autoria própria.

Figura 2.43 – Isotermas de adsorção-dessorção com N₂ das amostras CBC4 e CBC4T



Fonte: autoria própria.

Figura 2.44 – Isotermas de adsorção-dessorção com N₂ das amostras CBC5 e CBC5T



Fonte: autoria própria.

Os valores de área específica (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) dos materiais em estudo estão listados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Valores de área (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) das cinzas brutas e calcinadas

Amostras	S _o (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (Å)
CBC1	4,521	5,221e-03	46,20
CBC1T	3,150	4,684e-03	59,48
CBC2	158,2	0,011e-03	28,54
CBC2T	52,71	0,534e-03	40,48
CBC3	9,635	9,176e-03	38,10
CBC3T	3,456	7,144e-03	82,68
CBC4	5,691	6,464e-03	45,42
CBC4T	3,165	5,018e-03	63,42
CBC5	20,77	0,160e-03	30,80
CBC5T	3,435	6,173e-03	71,88

Fonte: autoria própria.

O tratamento térmico de calcinação provocou uma diminuição da área específica nos materiais. Com o aquecimento ocorreu a remoção da matéria orgânica e a aglomeração das partículas remanescentes (Figura 2.26), decrescendo assim a área específica nesses materiais, além do aumento no diâmetro médio de poros. Além disso, os resultados dependem do processo de moagem e da queima do forno do bagaço da cana-de-açúcar. Sabe-se que o tamanho e a forma das partículas têm um efeito significativo sobre a viabilidade de materiais à base de cimento Portland (RÍOS-PARADA *et al.*, 2017). A IUPAC classifica os materiais em três grupos de acordo com o diâmetro dos poros (BURWELL, 1977). Todas as cinzas pertencem à categoria de materiais mesoporosos, porém com variações consideráveis.

As cinzas têm superfícies irregulares pois o seu processo de produção não possui sintetização sob condições de queima controlada (BONASSA *et al.*, 2016). De acordo com Mohee *et al.* (2015) estes materiais a base de cinza de bagaço são caracterizados por possuírem porcentagens de micro, meso e macro-poros. Na Figura 2.4 observa-se que as amostras CBC2 e CBC5 são as amostras que possuem os seus respectivos indicadores d_p mais próximos de 20 Å. Desta forma há uma tendência que estes dois tipos de cinza possuam os maiores percentuais de partículas microporosas, embora sejam classificadas como materiais mesoporosos. Em outras palavras, esses fatores explicam a irregularidade da isoterma de adsorção-dessorção devido ao

fenômeno de condensação capilar, conforme podem ser visualizados nas figuras (Figura 2.41 e 2.44). Como a histerese para ambos os materiais adsorventes é irregular e distante, não é possível classificar as isotermas de adsorção-dessorção com base nas especificações da IUPAC (MOHEE *et al.*, 2015; BONASSA *et al.*, 2016). As demais isotermas são classificadas como do tipo II segundo a IUPAC, típicas de materiais não porosos ou macroporosos (AMGARTEN, 2006). Nestes trabalhos tais amostras são não porosas conforme elucidam as imagens de MEV das figuras 2.25 a 2.29.

2.3.2.2 Análise sobre a existência de padrões entre as características

Ao longo deste capítulo foram apresentados os resultados sobre as caracterizações das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. Em consonância com os objetivos, alguns destes resultados foram reorganizados com o intuito de favorecer a análise sobre a verificação da possível existência de características similares capazes de representar aspectos de padronização entre as amostras.

A Tabela 2.5 organiza por grupos de indicadores o processo de sistematização dos dados da composição química, utilizando-se de informações da análise de fluorescência de raios X – FRX da Tabela 2.2 e da perda de massa por termogravimetria até a 700 °C apresentado na Tabela 2.3, para ajustar os percentuais, em massa, dos compostos das categorias CBC e CBCT. Com isso, foram desconsideradas a parcela de carbono (matéria orgânica remanescente) e a perda por desidratação das amostras obtidas nas termogravimetrias, para então propor as proporções dos compostos ajustadas nas amostras CBC e CBCT, com base nas amostras CBCM e CBCMT.

Tabela 2.5 - Caracterização química por análise FRX ajustada pela perda de massa da análise termogravimétrica

Compostos	Quantidade (% em massa)									
	CBC1	CBC1T	CBC2	CBC2T	CBC3	CBC3T	CBC4	CBC4T	CBC5	CBC5T
1 SiO ₂	96,947	97,840	52,755	66,351	90,657	92,845	94,566	95,928	93,908	95,110
2 Fe ₂ O ₃	1,169	1,209	6,724	5,544	1,664	1,592	1,164	1,076	1,054	1,016
3 Al ₂ O ₃	0,276	0,280	4,824	6,330	1,517	1,423	0,832	0,793	1,064	1,096
4 K ₂ O	0,112	0,110	7,028	5,996	1,429	1,264	0,681	0,605	0,894	0,875
5 CaO	0,069	0,068	6,716	5,662	0,947	0,865	0,476	0,441	0,504	0,500
6 P ₂ O ₅	0,041	0,037	3,410	3,519	0,592	0,540	0,283	0,242	0,338	0,323
7 TiO ₂	0,305	0,305	1,536	1,219	0,419	0,392	0,276	0,283	0,312	0,297
8 MgO	0,022	0,012	1,362	1,769	0,287	0,256	0,130	0,119	0,142	0,150
9 SO ₃	0,018	0,019	1,215	1,101	0,154	0,121	0,082	0,065	0,132	0,109
10 MnO	0,010	0,012	0,611	0,503	0,096	0,096	0,047	0,045	0,051	0,048
11 ZnO	0,004	0,003	0,031	0,056	0,014	0,014	0,007	0,007	0,007	0,007
12 ZrO ₂	0,007	0,007	0,029	0,017	0,012	0,014	0,011	0,012	0,012	0,010
<i>Soma parcial</i>	<i>98,98</i>	<i>99,902</i>	<i>86,291</i>	<i>98,195</i>	<i>97,803</i>	<i>99,436</i>	<i>98,563</i>	<i>99,623</i>	<i>98,427</i>	<i>99,55</i>
13 Na ₂ O	-	-	0,050	0,128	0,015	0,014	0,008	0,007	0,009	0,009
14 Cl	0,035	0,004	0,308	0,022	0,095	-	0,054	-	0,045	-
15 Cr ₂ O ₃	-	-	0,042	0,032	0,017	0,017	0,015	0,020	0,031	0,034
16 SrO	-	-	0,064	0,032	0,006	0,007	0,004	0,004	0,003	0,003
17 CuO	-	0,003	0,006	0,031	0,006	0,008	0,003	0,006	0,004	0,004
18 Rb ₂ O	-	-	-	0,005	0,002	0,002	-	-	-	-
Outros	0,015	0,003	0,008	0,015	-	0,002	0,005	0,004	-	0,04
Perda ao fogo a 700 °C	0,97	0,09	13,28	1,67	2,07	0,53	1,36	0,35	1,49	0,37
<i>Soma total</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>

Fonte: autoria própria.

Na Tabela 2.5 pode-se evidenciar que os ajustamentos propostos pela análise de perda ao fogo (termogravimetria) foram mais significativos para as amostras da usina de Paracity, de cinza leve. Destaca-se ainda que a presença de SiO₂ continua sendo expressiva para todas as amostras, embora tenha decaído significativamente nas amostras CBC2 e CBC2T. Na sequência, o Quadro 2.5 apresenta uma síntese dos principais resultados obtidos nas caracterizações químicas e físicas realizadas por usinas. Os resultados dos ensaios de: massa específica, de granulometria, de composição química (FRX), de perda de massa (TGA), da área específica (S_o), do volume médio de poros (V_p), do diâmetro médio de poros (d_p) que representam os valores indicados respectivamente nos itens 1, 2, 3, 6, 8, 9 e 10 foram expressos em valores quantitativos. Já os resultados dos ensaios de: cristalografia química (DRX), do padrão visual (MEV), da faixa de transição física (DTA) e da classificação de adsorção-desorção IUPAC, representados, respectivamente, pelos itens 4, 5, 7 e 11 foram classificados mediante padrões referenciais da literatura e ou por indicações de classificações qualitativas.

Quadro 2.5 – Principais resultados dos ensaios de caracterização das cinzas

Principais resultados por categoria de amostra		Iguatemi	Paranacity	Tapejara	Rondon	Cidade Gaúcha	
1	Massa Específica (g/cm ³)	CBC	2,75	2,52	2,77	2,83	2,66
		CBCT	2,82	2,62	2,69	2,79	2,79
2	Granulometria (% de grãos menores que 0,42 mm)	CBC	98,98	86,24	97,79	98,56	98,42
		CBCT	99,90	98,07	99,42	99,62	99,54
3	Padrão de composição Química (FRX). (% dos 12 compostos presentes nas amostras)	CBC	99,10	87,55	98,12	99,36	98,60
		CBCT	99,90	98,20	99,49	99,69	99,58
4	Proximidade ICSD-number cristalografia Química (DRX)	CBC	201354 ¹	Amorfa ²	201354	201354	201354
		CBCT	201354	201354	201354	201354	201354
		CBCTM	201354	Amorfa ²	201354	201354	201354
		CBCTM	201354	201354	201354	201354	201354
5	Padrão visual representativo das amostras (MEV), relativo apenas às partículas de cinza.	CBC	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e indefinidas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas
		CBCT	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e indefinidas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas
		CBCTM	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas
		CBCTM	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas	Multiformes e multifacetadas
6	Perda de massa (%) até 700 °C (TGA)	CBC	0,97	13,28	2,07	1,36	1,49
		CBCT	0,09	1,67	0,53	0,35	0,37
7	Faixa de temperatura (°C) de transição física (DTA)	CBC	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)
		CBCT	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)	(570 – 590)
8	Área S _o (m ² /g)	CBC	4,521	158,2	9,635	5,691	20,77
		CBCT	3,15	52,71	3,456	3,165	3,435
9	Volume V _p (cm ³ /g)	CBC	5,22e-03	1,10e-05	9,18e-03	6,46e-03	1,60e-04
		CBCT	4,68e-03	5,34e-04	7,14e-03	5,02e-03	6,17e-03
10	Diâmetro d _p (Å)	CBC	46,20	28,54	38,10	45,42	30,80
		CBCT	59,48	40,48	82,68	63,42	71,88
11	Classificação das isotermas de adsorção-desorção	CBC	Tipo II não porosa	Indefinida	Tipo II não porosa	Tipo II não porosa	Indefinida
		CBCT	Tipo II não porosa	Tipo II não porosa	Tipo II não porosa	Tipo II não porosa	Tipo II não porosa

Nota: ¹ Embora houvesse indicação no DRX de banda amorfa nas faixas 2 *Theta* de 15° a 35°, a amostra CBC1M comprovou que na realidade a amostra CBC1 possui formação cristalina próxima ao padrão ICSD-number 201354. ² A característica amorfa foi confirmada para as cinzas brutas de Paranacity pela respectiva amostra moída CBC2M. ³ Os valores foram estimados pelas respectivas amostras moídas.

Fonte: autoria própria.

No Quadro 2.6 foi mencionado de maneira individualizada o enquadramento de cada uma das características das amostras com relação ao resultado de referência do método de ensaio, descrito nas três últimas colunas das respectivas linhas.

Quadro 2.6 – Comparações com os referenciais qualitativos e quantitativos

Principais resultados por categoria de amostra	Iguatemi	Paranacity	Tapejara	Rondon	Cidade Gaúcha	Padrões de banco de dados ou indicações qualitativas de maior incidência de repetição, ou		
						Faixas quantitativas dos dados experimentais		
						Média	Desvio Relativo Máximo (%)	IC (μ ; 0,95) (LI; LS)
1 Massa Específica	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	2,71	6,9	(2,56; 2,86)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	2,74	4,4	(2,64; 2,85)
2 Granulometria	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	97,75	2,7	(95,70; 99,79)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	98,34	2,6	(96,22; 100)
3 Padrão de composição Química (FRX)	CBC1M	CBC2M	CBC3M	CBC4M	CBC5M	96,00	10,2	(89,20; 100)
	CBC1MT	CBC2MT	CBC3MT	CBC4MT	CBC5MT	99,31	1,2	(98,42; 100)
4 Proximidade <i>ICSD-number</i> de cristalografia Química (DRX)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	<i>ICSD-number</i> 201354		
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	<i>ICSD-number</i> 201354		
	CBC1M	CBC2M	CBC3M	CBC4M	CBC5M	<i>ICSD-number</i> 201354		
	CBC1MT	CBC2MT	CBC3MT	CBC4MT	CBC5MT	<i>ICSD-number</i> 201354		
5 Padrão visual representativo das amostras (MEV)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	Multiformes e multifacetadas		
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	Multiformes e multifacetadas		
	CBC1M	CBC2M	CBC3M	CBC4M	CBC5M	Multiformes e multifacetadas		
	CBC1MT	CBC2MT	CBC3MT	CBC4MT	CBC5MT	Multiformes e multifacetadas		
6 Perda de massa (%) até 700 °C (TGA)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	3,83	246,4	(0; 10,41)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	0,60	177,4	(0; 1,37)
7 Faixa de temp. (°C) de transição física (DTA)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	(570 – 590)		
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	(570 – 590)		
8 Área S_o (m ² /g)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	39,76	297,9	(0,01; 122,36)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	13,18	299,8	(0,01; 40,62)
9 Volume V_p (cm ³ /g)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	4,21E-03	118,1	(1E-03; 9,20E-03)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	4,71E-03	88,7	(1,57E-03; 7,85E-03)
10 Diâmetro d_p (Å)	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	37,81	24,5	(27,73; 47,89)
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	63,59	36,3	(44,11; 83,06)
11 Classificação das isotermas de adsorção-desorção	CBC1	CBC2	CBC3	CBC4	CBC5	Tipo II - não poroso		
	CBC1T	CBC2T	CBC3T	CBC4T	CBC5T	Tipo II - não poroso		

Legenda das marcações:

	Conforme a referência de comparação
	Não conforme a referência de comparação

Fonte: autoria própria.

Doravante, baseando-se nos Quadros 2.5 e 2.6 apresentam-se algumas considerações sobre os enquadramentos dos resultados das amostras mediante os critérios de comparação.

1. *Massa Específica*: apenas as amostras de Paranacity não apresentaram o enquadramento no padrão quantitativo do IC. Porém, ressalta-se que os valores apresentados para CBC2 e CBC2T estiveram muito próximos ao IC (2,71;0,95), os quais poderiam ser enquadrados no IC (2,71;0,98) com α de 2%. Realça-se sobretudo que esta amostra era composta apenas por cinza leve.
2. *Granulometria*: ao menos 95% das partículas de todas as amostras são menores que 0,42 mm. As dimensões e as representatividades das faixas granulométricas indicam a possibilidade de utilização de todas as amostras como agregado miúdo para materiais de construção civil (ABNT NBR NM 52, 2009).
3. *Padrão de composição Química (FRX)*: os doze compostos químicos que aparecem em todas as amostras são responsáveis por pelo menos 98% do percentual em massa das amostras, com exceção da amostra CBC2 com representação significativa de 86%.
4. *Proximidade ICSD-number de cristalografia Química (DRX)*: em termos gerais todas as amostras apresentaram direcionamento para o padrão de *quartz ICSD-number* 201354 (LAGER *et al.*, 1982). As amostras brutas CBC1, CBC2 e CBC2M apresentaram uma alteração da linha de base de característica amorfa, com seus picos indicando direcionamento para a formação do mesmo padrão ICSD. Algo que foi confirmado após o processo de tratamento térmico de suas amostras, representados nos padrões das amostras CBC1T, CBC2T e CBC2MT. No caso da amostra CBC1 o halo presente foi atribuído a possível presença de material carbonáceo na superfície de leitura, pois a sua respectiva amostra moída (CBC1M) apresentou padrão estrutural cristalográfico conforme o padrão de maior incidência.
5. *Padrão visual representativo das amostras (MEV)*: no geral, a multiformidade está presente em todas as amostras com características multifacetadas, com exceção das amostras CBC2 e CBC2T que apresenta poros e formas indefinidas de aglutinação.
6. *Perda de massa (%) até 700 °C (TGA)*: a perda de massa não se manteve de forma padronizada. A variação na amostra de cinza leve bruta foi a responsável pela ausência de padrões.
7. *Faixa de temperatura (°C) de transição física (DTA)*: todos as faixas de transição física aconteceram nas temperaturas de 570 °C a 590 °C. Porém as cinzas leves apresentaram transição vítrea diferente da amostra pesada e das mistas.
8. *Área S_o (m^2/g)*: assim como no indicativo do MEV os ensaios de fisissorção de N_2 apresentaram que as amostras possuem áreas de superfícies bem variadas, com DRM de quase 300%.
9. *Volume V_p (cm^3/g)*: os volumes médios dos poros apresentaram grandes variações, com DRM chegando a 118,1% no caso das amostras de categoria CBC.
10. *Diâmetro d_p (Å)*: evidenciaram-se variações consideráveis que extrapolaram as faixas de controle admissíveis estipuladas (DRM), embora a variação do diâmetro médio de poros apresentado no DRM, de 24,5% para a categoria CBC e 36,3% para a categoria CBCT, tenha sido menor que as variações da área e do volume nos indicadores de fisissorção de N_2 . Destaca-se que todos as cinzas são mesoporosas.

11. *Classificação das isotermas de adsorção-dessorção*: no geral as isotermas analisadas possuem tipo II e são não porosas segundo a classificação da IUPAC.

Diante das informações dos Quadros 2.5 e 2.6, relativas a composição química e ao estado físico das amostras, ressalta-se que existem de fato perspectivas de padrões em 7 das 11 principais características analisadas nas amostras de cinzas por comparação entre as usinas. Tais perspectivas de padrões por similaridade estão presentes na massa específica, na quantidade de partículas que possuem dimensões até 0,42 mm, no percentual de representação da composição química dos doze compostos presentes em todas as amostras, no padrão de cristalografia química, nos agrupamentos visuais por MEV, na faixa de transição física analisada e na configuração das isotermas de adsorção-dessorção. A granulometria de dimensões até 0,42 mm e a transição física podem ser observadas como padrões existentes já nas amostras brutas, sem nenhum tratamento (térmico e de moagem). Ressalta-se que o tratamento térmico a 600 °C por 4 horas promoveu a alteração da organização estrutural de amorfo para cristalino para a cinza leve de Paranacity.

Caso os indicadores fossem analisados sem as amostras de Paranacity de cinza leve, seria possível destacar com maior veemência a existência dos padrões para as características mencionadas entre as demais usinas. Destaca-se de uma forma geral que as amostras de Iguatemi, compostas por cinza pesada, apresentaram resultados compatíveis com as amostras de Rondon, Tapejara e Cidade Gaúcha que eram compostas por cinza leve e pesada (mista). Tal proximidade pode estar relacionada ao percentual de geração bruta de cada modalidade de cinza no interior da caldeira. Segundo Hojo (2014), 89% das cinzas geradas são do tipo pesada, enquanto, 11% do tipo leve.

Outra consideração relevante é que os resultados das caracterizações das cinzas que são similares entre si independem da tecnologia de pressão das caldeiras. Esta evidência pode ser exemplificada quando comparamos os resultados dos indicadores apenas das cinzas mistas que possuem origem nos dois tipos de tecnologias. Nestes casos não ocorreram variações significativas entre as amostras da caldeira de baixa pressão de Rondon em relação as caldeiras de alta pressão de Tapejara e de Cidade Gaúcha.

A existência das características padrões para aplicações em materiais de construção civil, pode ser ainda mais destacada para as amostras do agrupamento das categorias com tratamento térmico de requeima (CBCT com CBCMT). Elas apresentaram conformidade plena

entre as cinco usinas, em 6 das 11 características analisadas, quando comparadas com as referências quantitativas ou qualitativas. Inclusive destaca-se que o tratamento térmico promoveu com total eficiência a padronização dos resultados para: o teor da composição química dos doze compostos presentes, a obtenção de compostos com mesma cristalografia, a configuração do padrão visual geométrico característico e a obtenção de isotermas de adsorção-dessorção de mesmo agrupamento.

Os resultados da perda de massa até 700 °C, da área, do volume e do diâmetro das partículas analisadas pela técnica de fisissorção de N₂, apresentaram ausência de padrões e representam, em linhas gerais, 36% dos indicadores das características avaliadas. Vale o destaque que as amostras de Paranacity fizeram com que o indicador de perda de massa destoasse significativamente do possível padrão que seria, se ela fosse desconsiderada.

2.3.3 Considerações sobre o Desenvolvimento

Nas análises das amostras dos três tipos foi possível identificar que existem padrões entre elas, no que tange às características do percentual de grãos com granulometria de no máximo 0,42 mm, da composição química (FRX) e da organização estrutural (DRX). Há também o destaque sobre a manutenção da mesma faixa de temperatura na transição física para todas as amostras na análise térmica diferencial (DTA) e a indicação do mesmo agrupamento IUPAC de faixas de adsorção-dessorção. Realça-se que o tratamento térmico possui notória contribuição para a efetivação da padronização plena de três das características analisadas (indicadores: 2, 4 e 11).

As características físicas e químicas que sinalizam a existência dos padrões, evidenciadas nos sete indicadores, garantem o atendimento aos requisitos das faixas de especificação e recomendação para aplicação como adição mineral em substituição parcial a CBC. Tais especificações foram descritas no Quadro 2.3 e foram especialmente relatadas nas pesquisas de Cordeiro *et al.* (2009), Macedo (2009), Bessa (2011), Molin Filho (2012), Loh *et al.*, (2013), Modani e Vyawahare (2013), Vanderlei *et al.* (2014) e Molin Filho *et al.* (2018). Portanto, com as preparações mínimas de separação, peneiramento e controle de umidade, as amostras de CBC de todos os tipos podem ser utilizadas em desenvolvimentos similares na substituição de agregados miúdos, com perspectiva de resultados equivalentes entre si para os produtos em desenvolvimento. Releva-se sobretudo, que tais indicações são apropriadas

quando almejam-se melhorias de preenchimento estrutural e na compacidade do material de construção civil em desenvolvimento.

Em contrapartida, é importante salientar que as análises da técnica de fisissorção de N_2 apresentaram informações que não existem padrões de superfície, rugosidade e forma na escala microestrutural entre os tipos. Assim, as aplicações que dependem de resultados de interações químicas de superfície necessitam de avaliações e preparações controladas, tais como a queima controlada/requeima, a separação e a micronização/homogeneização das partículas para obtenção de requisitos de controle. Tais preparações devem objetivar o controle da amplitude da área específica externa, da quantidade de poros, da forma e do nível de pureza da amostra. Estudos como os de Bahurudeen e Santhanam (2015), Embong *et al.* (2016) e Moretti *et al.* (2016) apresentados no Quadro 2.2 informam que se a CBC tiver um controle de queima e refinamento pode apresentar atividade pozolânica, podendo assim ser utilizada como aglomerante em substituição ao cimento Portland e a cal. Para essas aplicações, as amostras brutas das cinco usinas, necessitariam de preparações individualizadas, de análises das condições prévias de composição química (compostos e organização estrutural amorfa) e de forma (tamanho e área), preparadas em consonância com o que propõem os autores em seus respectivos trabalhos.

Sobretudo ressalta-se que os resultados de algumas das principais características químicas e físicas dos ensaios indicaram a existência de padrões de similaridade em algumas propriedades das amostras. Tais resultados podem ser constatados até para cinzas que são oriundas de processos de reaproveitamento energético com características heterogêneas de alta variabilidade. As inconstâncias dos processos de geração das cinzas acontecem em virtude da tecnologia de geração, do tempo de exposição a queima, do perfil de temperatura formado na extensão da caldeira, da atmosfera interna de combustão, do sistema de tratamento e lavagem dos gases, do processo de tratamento e o seu armazenamento. Soma-se a isso, as variações inerentes às características que antecedem ao processo de queima, tais como o percentual de cana oriunda da tecnologia da colheita (manual ou mecânica), a forma de extração do caldo no processo inicial que resulta na geração do bagaço com a possibilidade de englobar outras partes da cana, a umidade do bagaço que geralmente é depositado em áreas sem cobertura e até mesmo a variedade da cana e do solo onde ela foi cultivada, entre outros aspectos.

2.4 CONCLUSÃO

As análises realizadas neste capítulo apresentaram informações sobre resultados de caracterizações químicas e físicas das amostras, as quais foram realizadas por diversos métodos e analisadas de forma sistêmica sob o foco de 11 indicadores de referência para desenvolvimentos de materiais da construção civil. Realçam-se os seguintes destaques:

1. Identificaram-se mediante as diretrizes assumidas na metodologia, a existência de padrões entre as amostras das usinas, para 64% (7 de 11) dos indicadores analisados.
2. Dentre os indicadores de características padronizadas, ressalta-se a presença majoritária de doze componentes, com evidência do SiO_2 , organizados predominantemente em uma mesma característica de arranjo estrutural de quartz ICSD-number 201354 (LAGER, *et al.* 1982).
3. Os demais resultados que não possuíram agrupamento por padrões representam 36% (4 de 11) das características. Eles apresentam indícios de que a forma microestrutural das cinzas diverge nos aspectos dos valores de área (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) identificados especialmente pela técnica de fisssorção de N_2 . Além da variação de massa por termogravimetria.
4. Embasado nas pesquisas referenciais que formam a base deste capítulo, especialmente sobre as especificações químicas e físicas da literatura do Quadro 2.3, recomenda-se a aplicação das CBC's como material inerte para adição mineral, sem distinção de tipo e do ponto de coleta, no desenvolvimento de materiais de construção civil onde almeja-se o estudo da CBC como adição mineral. Ressalta-se apenas a necessidade do acréscimo do controle de umidade e da realização do peneiramento em malha de 2 mm.

Sobretudo, realça-se que as comparações quantitativas auxiliadas pelas análises estatísticas do intervalo de confiança, com $\alpha = 5\%$ e do DRM, da dimensão granulométrica da CBC bruta, assim como, das análises qualitativas por padrões de referência, deram base a estas considerações finais. Desta forma, afirma-se que tais resultados, relativos às características das propriedades químicas e físicas, podem ser prospectados como possíveis resultados padrões de repetição em amostras futuras nas usinas avaliadas. Contudo, destaca-se a necessidade de avaliações de novas amostras ao longo das próximas safras.

Por fim, destaca-se que a hipótese deste capítulo: *“As cinzas do bagaço de cana-de-
açúcar dos tipos pesado, leve e misto apresentam características químicas e físicas similares para utilização em produtos da construção civil”* pode ser assumida como verdadeira para direcionamentos de aplicações que vislumbrem a utilização da CBC como material inerte de adição mineral em substituição a agregados miúdos em materiais da construção civil. Tal aplicação pode ser realizada sem a distinção do ponto de coleta e do tipo da cinza.

REFERÊNCIAS

AKRAM, T.; MEMON, S. A.; OBAID, H. Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash. *Construction and Building Materials*, 2009, Vol.23(2), p. 703-712.

ALAVÉZ - RAMIREZ, R.; MONTES - GARCIA, P.; MARTINEZ - REYES, J.; ALTAMIRANO - JUAREZ, D. C. ; GOCHE - PONCE, Y. The use of sugarcane bagasse ash and lime to improve the durability. *Construction and Building Materials*, Sept, 2012, Vol. 34(1), p.296(10).

ALCANTARA, M. A. M.; SANTOS, B. V. D. Concreto auto-adensável com cinzas de bagaço de cana como finos: reologia do concreto fresco e comportamento no estado endurecido. REEC - *Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiânia*, 2012. Vol. 5, n.1, p. 17-35.

ALCANTARA, M. A. M.; SANTOS, B. V. D. *O uso de cinzas de bagaço de cana como finos do concreto auto-adensável*. 2011. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 53., 2011, Florianópolis. Anais eletrônicos... Florianópolis: IBRACON, 2011.

ALCOPAR – ASSOCIAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIOENERGIA DO ESTADO DO PARANÁ. *Mapa de Localização das Unidades Produtoras de Álcool e Açúcar no Estado do Paraná*. Paraná: 2017. Disponível em: <<http://www.alcopar.org.br/associados/mapa.php>> Acesso em: 13 jun. 2017.

ALMEIDA, F. C.R.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; MENDES, P.C.D. Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. *Construction and Building Materials*, 1 May 2015, Vol.82, pp.31-38.

AMGARTEN, D. R. *Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5752. *Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias*. Rio de Janeiro, 2014.

_____. ABNT NBR 7211. *Agregados para concreto - Especificação*. Rio de Janeiro, 2009.

_____. ABNT NBR 10004. *Resíduos Sólidos – classificação*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10005. *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10006. *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 10007. *Amostragem de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. ABNT NBR 12653. *Materiais pozolânicos– Especificação*. Rio de Janeiro, 2014.

_____. ABNT NBR NM 25. *Materiais pozolânicos – Determinação do teor de álcalis disponíveis*. Rio de Janeiro, 2003.

_____. ABNT NBR NM 52. *Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente*. Rio de Janeiro, 2009.

_____. ABNT NBR NM 248. *Agregados - Determinação da composição granulométrica*. Rio de Janeiro, 2003.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, DEEPAK; DEV, V. GOKUL; SANTHANAM, M.. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol.59, p.77

BAHURUDEEN, A.; MARCKSON, A. V.; KISHORE, A.; SANTHANAM, M. Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers. *Construction and Building Materials*, Oct 15, 2014, Vol. 68, p. 465(11).

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol.56, p.32.

BESSA, S. A. L. *Utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana*. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

BONASSA G.; SCHNEIDER, L. T.; ALVES, H. J.; MEIER, T. R. W.; FRIGO, E. P.; TELEKEN, J. G., Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications, *Journal of Environmental Chemical Engineerin*, 2016, Vol. 4, pp. 4091–4099.

BORLINI, M. C. ; MENDONÇA, J. L. C. C. ; VIEIRA, C. M. F. ; MONTEIRO, S.N. Influência da Temperatura de Sinterização nas Propriedades Físicas, Mecânicas e Microestruturais de Cerâmica Vermelha Incorporada com Cinza de Bagaço de Cana-de-açúcar. *Matéria (UFRJ)*, v. 11, p. 435-443, 2006.

BURWELL, R. L. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units—appendix II heterogeneous catalysis, *Adv. Catal*, 1977, Vol 26, pp. 351–392.

CÂMARA, E.; PINTO, R. C. A.; ROCHA, J. C. Setting process on mortars containing sugarcane bagasse ash. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 9, n. 4, aug. 2016, p. 617-642.

CAMPOS, Vicente Falconi. *TQC Controle da Qualidade Total no estilo japonês*. Editora Falconi. 9ª Edição, 2014.

CARPINETTI; L.C.R. *Gestão da Qualidade: Conceitos e Técnicas*. São Paulo: Atlas, 2012.

CASTALDELLI, V.N.; MORAES, J.C.B.; AKASAKI, J.L.; MELGES, J.L.P.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J.; TASHIMA, M.M. Study of the binary

system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/CBC) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders. *Fuel*, 15 June 2016, Vol.174, pp.307-316.

CNI - Confederação Nacional das indústrias. *O setor sucroenergético em 2030 dimensões, investimentos e uma agenda estratégica*. Brasília: CNI. Disponível em: <<http://www.portaldaindustria.com.br/publicacoes/2017/8/o-setor-sucroenergetico-em-2030-dimensoes-investimentos-e-uma-agenda-estrategica/>>. Acesso em 21 ago. 2018.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar*. Terceiro levantamento, dezembro de 2018. Vol 5, n. 3. Brasília: CONAB. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana> >. Acesso em: 26 jan. 2019.

CORDEIRO, G. C. *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto*. 2006. 445p. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Ciências de Engenharia e materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. (2009). *Caracterização de Cinza do Bagaço de Cana-de-açúcar para Emprego como Pozolana em Materiais Cimentícios*. 2009. *Revista Química Nova*, 32(1), 82-86, 2009.

CRESPI, M.; MARTINS, Q.; ALMEIDA, S.; BARUD, H.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, Vol. 106(3), p. 753-757.

DE PAULA, M. O.; TINÔCO, I.F.F.; RODRIGUES, C. S.; DA SILVA, E. N.; SOUZA, C. F.; Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.v.13, n.3, p.353–357, 2009.

DEEPIKA, S; ANAND, G; BAHURUDEEN, A; MANU SANTHANAM, M. Construction Products with Sugarcane Bagasse Ash Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017. Vol.29 (10).

DELLA, V. P.; KHUN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica *Química Nova*, 2001, vol. 24, n. 6, 778.

EMBONG, R.; SHAFIQ, N.; KUSBIANTORO, A.; NURUDDIN, M. F. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcanebagasse ash. *Journal of Cleaner Production*, 20 January 2016, Vol.112, pp.953-962

FARIA, K.; HOLANDA, J. Thermal study of clay ceramic pastes containing sugarcane bagasse ash waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, Vol. 114(1), p. 27-32.

FARIA, K.C.P.; GURGEL, R.F.; HOLANDA, J.N.F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, 2012, Vol. 101, p. 7-12.

FIESP/CIESP – FEDERAÇÃO DA INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO/ CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Ampliação da oferta de energia através da biomassa*. São Paulo: 2001 (Atualização de 24/05/2012). Disponível em: < <http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/ampliacao-da-oferta-de-energia-atraves-de-biomassa/> >. Acessado em: 28 set. 2018.

FILOGÔNIO, L.; SANTOS, M.; FUJIWARA, E.; ONO, E.; SUZUKI, C. K. *Efeito do tratamento térmico em quartzo natural para a redução de bolhas do vidro de sílica pós-processado*. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica 19 a 22 de maio de 2013, Natal, RN, Brasil.

FREITAS, E. de S. *Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos Goytacazes para uso na construção civil*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Rio de Janeiro, 2005.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy* 36, 2086– 2097, 2008.

HOJO, L.Y. C. P. *Análise da atividade pozolânica da cinza volante do bagaço de cana-de-açúcar para substituição parcial do cimento Portland*. 2014, 101 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. ISO 11357:2 *Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC)- Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height* (2013). Genebra, Switzerland.

KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J.; PATNAIKUNI, I.; WU, YU-FEI. Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. *Construction and Building Materials*, 2017. Vol. 153, pp 231-240.

LAGER, G. A., JORGENSEN, J. D., ROTELLA, F. J. Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO₂ at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 1982. Vol. 53.10, pp. 6751-6756.

LEI FEDERAL 12305. *Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos*. Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, 02/08/2010. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm/ >. Acessado em: 13 jun. 2018.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Estudo das características químicas e físicas da cinza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios. *Acta Scientiarum Technology*. Vol. 32, n. 4, 2010, p. 383-389.

LIMA, S. A.; VARUM, H.; SALES, A.; NETO, V. F. Analysis of the mechanical properties of compressed earth block masonry using the sugarcane bagasse ash. *Construction and Building Materials*, 2012, Vol. 35, p. 829-837.

LOH, Y.R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M.E.; DAS, C.A. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. Resources, *Conservation & Recycling*, 2013, Vol.75, pp.14-22.

LOPES, B. C. S.; DE BRITTO, A. F. S., SARMENTO, A. P.; DELALIBERA, R. G. Análise da viabilidade da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como substituição parcial do cimento portland. REEC - *Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiânia*, 2014. Vol. 9, n.3, p. 32-40.

MACEDO, P. C. *Avaliação de argamassas com adição da cinza do bagaço de cana-de-açúcar*. 2009, 116p. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em engenharia civil (UNESP – Ilha Solteira). Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009.

MADURWAR, M. V.; RALEGAONKAR, R. V. ; MANDAVGANE, S. A. Application of agro-waste for sustainable construction materials: A review. *Construction and Building Materials*, Jan, 2013, Vol.38, p. 872 - 878.

MALDONADO-GARCÍA, M; HERNÁNDEZ-TOLEDO, U; MONTES-GARCÍA, P; VALDEZ-TAMEZ, P. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. *Materiales de Construcción*, 2018. Vol. 68 (329), p.e 148.

MARTINS FILHO, S. T. *Utilização da cinza leve e pesada do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo mineral na confecção de blocos de concreto para pavimentação*. 2015, 150 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

MODANI, P. O., VYAWAHARE, M. R. Utilization of bagasse ash as a partial replacement of fine aggregate in concrete. *Procedia Engineering*, 2013, Vol. 51, p. 25-29.

MOHEE, R; BOOJHAWON, A.; SEWHOO, B.; RUNGASAMY, S.; SOMAROO, G.D.; MUDHOO, A. Assessing the potential of coal ash and bagasse ash as inorganic amendments during composting of municipal solid wastes, *J. Environ. Manage*, 2015, Vol. 159, pp. 209–217.

MOISÉS, M. P. *Síntese de Zeólitas a partir de resíduos sólidos e sua aplicação como material bioativo e adsorvente de gases*. 2014, 89 p. Pós-graduação em Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

MOISÉS, M. P.; DA SILVA, C.T. P.; MENEGUIN, J. G.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E. Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash. *Materials Letters*, 2013, Vol. 108, p. 243-246.

MOLIN FILHO, R. G. D. *Concreto auto-adensável com cinza do bagaço da cana-de-açúcar*. 2012, 164 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

MOLIN FILHO, R. G. D.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; FERRER, M. M.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Self-compacting mortar with sugarcane bagasse ash: development of a sustainable alternative for Brazilian civil construction

Environ Dev Sustain. *Environment, Development and Sustainability*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0127-x>.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 3rd ed., LTC: Rio de Janeiro, 2009.

MORETTI, J. P.; SALES, A.; ALMEIDA, F.C.R.; REZENDE, M.A.M.; GROMBONI, P.P. Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete. *Construction and Building Materials*, 15 June 2016, Vol.113, pp.317-323.

MOTHÉ, C.; MIRANDA, I. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, Vol. 97(2), p. 661-665.

NAGANO, M. F. *Dosagem do concreto autoadensável utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar*. 2014, 142 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

NOGUEIRA, N. O.; TOMAZ, M. A.; ANDRADE, F. V.; REIS, E. F. D.; BRINATEM S. V. B. Influência da aplicação de dois resíduos industriais nas propriedades químicas de dois solos cultivados com café arábica. *Rev. Ciênc. Agron. vol.43 no.1 Fortaleza Jan./Mar. 2012*.

NOVA CANA. Cogeração: como funciona a produção de energia elétrica numa usina sucroalcooleira. Disponível em < <https://www.novacana.com/usina/cogeracao-como-funciona-producao-energia-eletrica/>>. Acessado em: 03 out. 2018

NUNES, I. H. S. *Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção*. 2009, 65f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, UEM, Centro de Tecnologia, Maringá, 2009.

NUNES, I. H. S.; VANDERLEI, R. D.; SECCHI, M. ; ABE, M. A. P. . Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. *Revista Tecnológica (UEM)*, v. 17, p. 39-48, 2008.

OZÓRIO, M. da S.; REIS, E. A. P. dos; TEIXEIRA, S. R.; BELLUCCI, F. S.; JOB, A. ELOIZO. Sugarcane bagasse ash as a reinforcing filler in thermoplastic elastomers: Structural and mechanical characterizations. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, Vol.132(7).

PEREIRA, A. ; AKASAKI, J. L. ; MELGES, J. L.P. ; TASHIMA, M. M. ; SORIANO, L. ; BORRACHERO, M. V. ; MONZÓ, J. ; PAYÁ, J. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. *Ceramics International*, December 2015, Vol.41(10), pp.13012-13024.

RÍOS-PARADA, V.; JIMÉNEZ-QUERO, V.G.; VALDEZ-TAMEZ, P.L.; MONTES-GARCÍA, P. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 157, pp. 83–95.

RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.; GARCÍA, J.; SÁNCHEZ, L.; SILVA, M.; SILVA, V.; ARTEAGA-PÉREZ, L. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. *Bio Energy Research*, 2015, Vol.8(4), pp.1885-1895.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*, 2010, Vol. 30(6), p. 1114-1122.

SAMPAIO, Z. L. M., SOUZA, P. A. B. F., GOUVEIA, B. G. Análise da influência das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar no comportamento mecânico de concretos. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, 2014. Vol. 7, n 4, p. 626-647.

SANTOS, J.R.; ABREU, N.R.; BALDANZA, R.F. *O impacto do marketing verde nas indústrias sucroalcooleiras de Alagoas*. In: Revista Econômica do Nordeste, v.40, n.2. 2009.

SOUZA, A.E.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G.T.A.; COSTA, F.B.; LONGO, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (CBC) to produce ceramic materials. *Journal of Environmental Management*, 2011, Vol. 92(10), p. 2774-2780.

SOUZA, G. N; FORMAGINI, S.; CUSTÓDIO, F. O.; SILVEIRA, M. M. *Desenvolvimento de Argamassas com Substituição Parcial do Cimento Portland por Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-açúcar*. 2007. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Anais... Bento Gonçalves, Brasil: IBRACON. CD- ROM.

SOUZA, M. T.; CESCONE TO, F. R.; Arcaro, S.; Raupp-Pereira, F.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. Caracterização de areias de quartzo do estado de Mato Grosso do Sul para aplicações industriais. *Cerâmica*, 2014. Vol. 60, p. 569-574.

SRIATUN, S.; TASLIMAH, T.; SUYATI, L. Synthesis of Zeolite from Sugarcane Bagasse Ash Using Cetyltrimethylammonium Bromide as Structure Directing Agent. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2018. Vol.18(1), pp.159-165.

STANMORE, B. R.: Generation of Energy from Sugarcane Bagasse by Thermal Treatment. *Waste Biomass Valor* (2010), v.1, n.1, p. 77-89 (2010).

SUA-IAM, G. ; MAKUL, N. Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce self-compacting concrete by adding limestone powder waste. *Journal of Cleaner Production*, 15 October 2013, Vol.57, pp.308-319

TANTAWY, M.A.; EL-ROUDI, A.M.; SALEM, A.A. Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2012, Vol.30, p. 218-223.

TEIXEIRA, S.R.; MAGALHÃES, R.S.; ARENALES, A.; SOUZA, A. E.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. *Journal of Environmental Management*, 2014, Vol. 134, p. 15-19.

TEIXEIRA, S.R.; RINCÓN, J.M. Crystallization of SiO₂-CaO-Na₂O Glass Using Sugarcane Bagasse Ash as Silica Source. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93 (2), p. 450-455.

VANDERLEI, R. D., PEINADO, H. S., NAGANO, M. F., MOLIN FILHO, R. G. D. Uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado em concretos e argamassas. *REEC – Revista eletrônica de Engenharia Civil*, 2014, vol. 8 (1), p 21-31.

WORLD ATLAS. World Atlas. Disponível em <<http://www.worldatlas.com/>>. Acessado em: 20 outubro de 2017.

ZHANG, L. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 47, p. 643-655.

3. ANÁLISE DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBC

Inicialmente serão apresentados a hipótese e os objetivos deste capítulo. Na segunda parte, por meio da revisão bibliográfica será apresentado o estado da arte de publicações correlatas. No desenvolvimento serão apresentados e discutidos os resultados das avaliações pozolânicas da cinza do bagaço da cana-de-açúcar micronizada por *air jet mills*. As análises descritas neste capítulo foram realizadas pelo método indireto de resistência à compressão em argamassas de cimento Portland e pelo método químico direto de Chapelle Modificado. Como proposta complementar será apresentado e discutido o projeto com os resultados iniciais do método computacional de análise de imagem para identificação de pozolanicidade. Na última parte serão realizadas as considerações finais e a conclusão do capítulo. Em síntese, foram desenvolvidos os seguintes subcapítulos:

- *Hipótese e objetivos do capítulo.*
- *Revisão bibliográfica.*
- *Desenvolvimento experimental.*
- *Desenvolvimento computacional.*
- *Conclusão.*
- *Referências.*

3.1 SEGUNDA HIPÓTESE DA TESE

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar micronizadas por jateamento de ar comprimido, sem a utilização de condicionamento térmico, são capazes de alcançar atividade pozolânica satisfatória.

3.1.1 Objetivos do Capítulo

Neste capítulo foram desenvolvidas ações para os cumprimentos do terceiro e do quarto objetivos da Tese:

3. Avaliar a eficiência das CBC's micronizadas por jateamento de ar comprimido como adição pozolânica.
4. Desenvolver uma proposta de análise computacional de imagens para identificação de pozolanicidade em argamassas.

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1 Introdução

A incorporação de resíduos tecnicamente controlados em novos materiais é uma alternativa interessante tendo em vista o incentivo do atendimento aos aspectos que versam sobre a contribuição socioambiental para o planeta. As efetivações de algumas soluções objetivam desenvolver a aplicação do resíduo conciliada à manutenção das propriedades normais dos materiais de referência. Já outros desenvolvimentos são realizados com o intuito de promover melhorias no desempenho das propriedades dos novos produtos. Na gama dos novos materiais de construção civil é comum a busca pela promoção da junção destes dois conceitos, principalmente no que tange a expectativa sobre os índices de desempenho das resistências mecânicas e da durabilidade, entre outros aspectos. Estes objetivos são esperados quando almejam-se as efetivações do uso de materiais pozolânicos alternativos nas substituições/composições do cimento Portland, como no caso da CBC.

O desenvolvimento de aglomerantes pozolânicos verdes para substituição parcial do cimento Portland é uma opção valorosa em respeito aos valores socioambientais. Assim como fizeram Yu *et al.* (2018) ao utilizarem com êxito, 80% de cinzas volantes industrializadas em substituição ao cimento Portland para produção de concretos verdes. Neste trabalho os autores enfatizaram a valorosa redução do custo, da energia e da emissão do CO₂ da tecnologia verde quando comparada aos concretos convencionais. Loh *et al.* (2013) destaca que a versatilidade e o baixo índice de poluentes que as matérias primas verdes vêm apresentando nas pesquisas, são os principais destaques na promoção de novas soluções. Outros trabalhos que desenvolveram pozolanas verdes ganham destaque, tais como nas pesquisas de Cordeiro *et al.* (2009), Lopes *et al.* (2014) and Bahurudeen e Santhanam (2015) e outros destaques dos Quadros 2.2 e 3.1.

A produção de cimento Portland a partir do clínquer é um dos processos industriais com maiores consumos de energia, além da geração em larga escala de CO₂. De acordo com a International Energy Agency (2018) a indústria do cimento é a segunda maior consumidora de energia industrial, com uma fração de 7%. Mehta e Monteiro (2008) informam que a cada tonelada de clínquer processada para a produção do cimento Portland é gerado na atmosfera uma tonelada de gás carbônico. Ainda segundo estes autores, a geração anual de pelo menos

1,5 bilhões de toneladas de CO₂ a partir do cimento Portland é responsável por aproximadamente 7% das emissões globais.

A perspectiva de elevação do consumo de cimento Portland indica que em 2025 haverá uma liberação global de até 3,5 bilhões de toneladas/ano de CO₂ a partir dos processos de produção de cimento. Esta projeção equivale a toda geração de dióxido de carbono das atividades industriais da Europa no início da década atual (SHI *et al.*, 2011). Em contrapartida, de acordo com o relatório conjunto da Energy Agency (IEA) and the Cement Sustainability Initiative (CSI), com a adoção de mudanças e evolução dos processos e com o auxílio de políticas públicas, será possível reduzir em 24% os níveis de geração de CO₂ nos processos de produção de cimento até 2050 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

Fairbairn *et al.* (2010) comprovaram que a utilização da CBC como material pozolânico reduziria a emissão do CO₂ na cadeia de produção do cimento, possibilitando a emissão da Redução Certificada de Emissões (RCE) de gases do efeito estufa, os chamados créditos de carbono. Neste estudo os autores realçam a possibilidade de redução de 519,3 mil toneladas de CO₂ por ano, em virtude do potencial de geração da CBC na região do estudo que é responsável por 60% da produção de cana-de-açúcar no Brasil. Soma-se a todos esses aspectos o fato que a utilização tecnicamente controlada da CBC produz valor agregado na cadeia de geração de energia das próprias usinas.

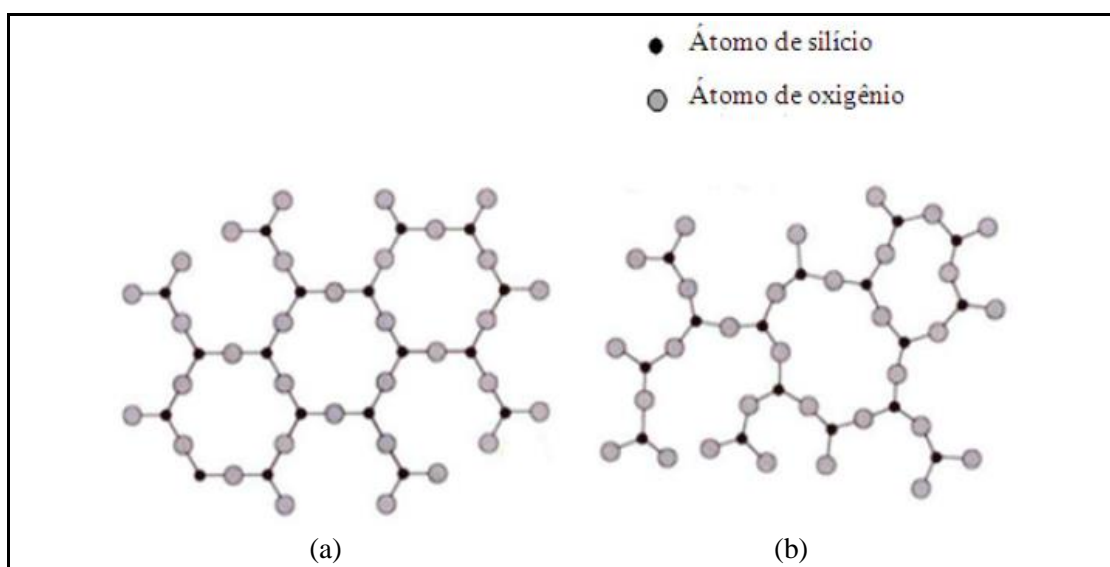
Este capítulo apresentará os resultados da avaliação do índice de desempenho da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como adição pozolânica verde, micronizada por *air jet mills* por dois métodos de análise. O primeiro método, foi realizado para avaliar o desempenho pozolânico da CBC com o cimento Portland por meio da análise de resistência à compressão aos 28 dias (IDP28) descrito na ABNT NBR 5752 (2014). Também foram geradas imagens por microscopia eletrônica de varredura para análises complementares dos corpos de prova (CP's) das argamassas rompidas. O segundo método, descrito na ABNT NBR 15895 (2010), foi utilizado para analisar a reatividade da CBC com a cal (I_{Ca(OH)₂}). Busca-se com tais análises a verificação se a CBC moída por *air jet mills* pode ser utilizada como adição pozolânica para cimentos Portland compostos.

3.2.2 Pozolanas

As pozolanas são materiais que possuem constituição silicosa ou silico-alunimosa, que de maneira isolada geralmente não possuem ou apresentam pouquíssima propriedade ligante de aglutinação. No entanto, quando são finamente moídas e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e formam compostos com propriedades cimentícias de aglomeração (ABNT NBR 12653, 2014). Nesta linha, Netto (2006) enfatiza que tais materiais pozolânicos devem ser constituídos especialmente dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 em estruturas que estejam no estado amorfo⁶ ou em estruturas com organização atômica de baixa cristalinidade para propiciar a reação com o hidróxido de cálcio.

A Figura 3.1 extraída de Callister (2002) apresenta a diferença entre uma estrutura com organização atômica definida, tida como cristalina e outra com baixa organização atômica tida como amorfa (não cristalina) do dióxido de silício (SiO_2).

Figura 3.1 – Representação bidimensional de uma estrutura cristalina e outra amorfa de dióxido de silício



(a) organização cristalina ordenada de átomos de dióxido de silício e no painel (b) formação com baixo ordenamento, também de dióxido de silício, tida como amorfa (não cristalina).

Fonte: Callister (2002).

⁶ Compostos químicos denominados como amorfos são aqueles que não apresentam estrutura organizacional estável e definida. Contrário à isto, quando existem arranjos ordenados e sem presença de falhas, têm-se estruturas com características cristalinas (DANA, 1981).

Segundo Lengowski *et al.* (2013) as regiões amorfas, além de serem mais acessíveis ao ataque de reagente são mais propícias a absorção de água. Nas condições da temperatura ambiente os cristais inerentes às reações pozolânicas começam a se formar após 24h da mistura do aglomerante com a água. Anterior a isso as reações de hidratação do aglomerante envolvem somente os compósitos de clínquer para formar, outros compostos como a etringita, o silicato de cálcio hidratado, que por suas vezes, revestiram todo o material aglomerante (MELO, 2010).

A norma ABNT NBR 12653 (2014) distingue cinco tipos de materiais que podem apresentar propriedades pozolânicas.

1. *Pozolanas naturais*: possuem origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO₂) ou ainda de origem sedimentar com atividade pozolânica.
2. *Pozolana artificial*: são oriundos de tratamento térmico ou subprodutos industriais, com atividade pozolânica.
3. *Argilas calcinadas*: são aquelas oriundas da calcinação de algumas variedades de argilas em temperaturas na faixa de 500 °C a 900 °C e que possuem atividade pozolânica.
4. *Cinzas volantes*: as cinzas volantes resultados de combustão de carvão mineral pulverizado ou granulado, com atividade pozolânica.
5. *Outros materiais*: trata-se daqueles não descritos nos tipos anteriores e que possuem atividade pozolânica.

Ainda sobre a classificação, a referida norma realça a importância do atendimento dos seus requisitos e distingue a pozolana em três categorias:

1. *Classe N*: pozolanas naturais e ou artificiais tais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.
2. *Classe C*: cinza volante oriunda da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas.
3. *Classe E*: demais pozolanas, não contempladas nas classes N e C.

A American Society for Testing Materials por meio da norma ASTM C618 (2017) classifica os materiais pozolânicos naturais também em três categorias distintas:

1. *Classe N*: de uma forma geral podem ser cruas ou calcinadas, e podem ter origem de cinco formas: de terras diatomáceas, de quartzo de opalina, de xistos, de turfos vulcânicos e de argilas.
2. *Classe F*: pela incineração de carvão betuminoso ou antracito na formação de cinza volante.

3. *Classe E*: Cinza oriunda de carvão betuminoso ou lignina com requeridas propriedades cimentícias e/ou pozolânicas.

De uma forma geral, as pozolanas atuam nas melhorias de durabilidade de materiais cimentícios, tais como concretos e argamassas, combatendo muitos agentes agressivos causadores de patologias (LIMA e MONTEIRO, 2016). Outros destaques notórios das pozolanas são as contribuições para a redução das patologias inerentes a reação álcali-agregado, a redução da eflorescência, o aumento da resistividade elétrica, a ação direta ao combate da formação de fissuras de origem térmica e aos ataques de sulfonatação e de cloretos, a melhoria da resistência a compressão e a tração em idades avançadas e, até mesmo na redução da infiltração pela melhoria da impermeabilidade da pasta (MEHTA, 1987; VIEIRA, 2005; ABNT NBR 12653, 2014)

Há, porém, segundo Santos (2006), alguns cuidados adicionais com o uso da pozolana, tais como a necessidade de dosagens controladas com o uso de aditivos redutores de água, pois a mistura requisitará elevado fator água por cimento (a/c). Outro cuidado que este mesmo autor destaca é a necessidade de curas controladas e adequadas para que a reação pozolânica aconteça em plenitude. Netto (2006) realça que, com a substituição do cimento por pozolanas os concretos passam a ter menores resistências iniciais, considerando-se sobretudo que as funções pozolânicas são mais lentas.

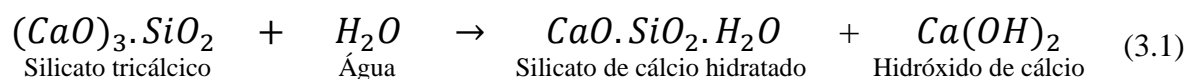
Dal Molin (2005) destaca que a dosagem de pozolanas com o cimento Portland devem ser bem controladas e avaliadas, para assim poderem apresentar os benefícios esperados, do contrário podem até acarretar efeitos indesejáveis. A autora ainda destaca o controle necessário sobre o estudo da junção da granulometria das adições finas com a potencialização da atividade pozolânica.

Câmara *et al.* (2016) ressaltam que a CBC para fins de melhorias na atividade pozolânicas deve receber alguns tratamentos, tal como a preparação mecânica do controle da moagem e conseqüente aumento da quantidade de finos, assim como a realização de requeimas para eliminação do material orgânico. Este procedimento é recomendado para pozolanas oriundas de subprodutos industriais conforme prevê a ABNT NBR 12653 (2014). Ainda vale o destaque que os autores Câmara *et al.* (2016) investigaram as pegas com o cimento pela variação da relação água por cimento (a/c) para diferentes tratamentos de CBC por meio de leituras de resistência à penetração (velocidade) das ondas ultrassônicas até 28 dias. Neste

estudo os autores evidenciaram que as composições com incorporação de requeima por 6 horas, sendo 3 horas a 300 °C e mais 3 horas a 590 °C foram as que apresentaram melhores resultados. Já os autores Tantawy *et al.* (2012) queimaram a 700 °C por 3 horas a CBC para posterior aplicação em argamassas. Tal tratamento térmico, segundo os autores, conferiu às cinzas, efeito pozolânico com a geração de uma argamassa mais impermeável devido à redução dos poros além da redução do tempo de pega.

3.2.3 A pozolana na pasta de cimento Portland

A principal reação pozolânica do cimento desenvolve a formação de silicato de cálcio hidratado ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou CSH) devido a reação dos óxidos da pozolana (ácidos), com a cal (base) na presença da água (Equação 3.2). Para tanto, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH ou Portlandita) que é o composto chave para a reação pozolânica é gerado juntamente com o silicato de cálcio hidratado, por meio das reações de hidratação do silicato dicálcico ($(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ – Belita) e do silicato tricálcico ($(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$ ou Alita) presentes no cimento Portland (MEHTA, 1987; MEHTA e MONTEIRO, 2008; MELO, 2010; KAZMI *et al.*, 2017 e VILLAR COCIÑA *et al.*, 2018). Esta última reação foi representada na Equação 3.1.

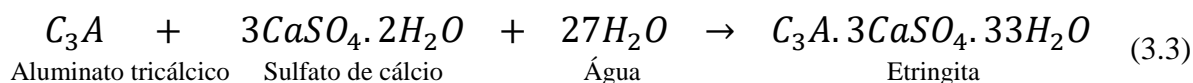


Ainda para Mehta e Monteiro (2008) a reação da Equação 3.1 é tida como uma reação rápida que independe dos óxidos das pozolanas, enquanto a reação pozolânica apresentada na Equação 3.2 é tida como lenta.

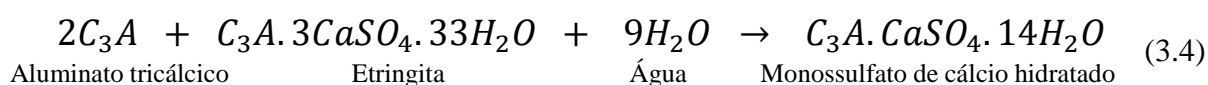
Os compostos de CH e CSH em placas hexagonais superpostas juntamente com a etringita no formato de agulhas são formados na própria pasta e na interface da pasta com os agregados. Estes dois últimos compostos são responsáveis diretamente pelo intertravamento das partículas com a promoção da pega e do desenvolvimento do endurecimento da estrutura cimentícia (MORANVILLE-REGOURD, 1992; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A Etringita ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ - sulfoaluminato de cálcio hidratado) é oriunda do processo de hidratação dos aluminatos na presença dos sulfatos de cálcio desde as primeiras

hidratações. Uma forma de sua geração está apresentada na Equação 3.3 (KUZEL, 1995; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

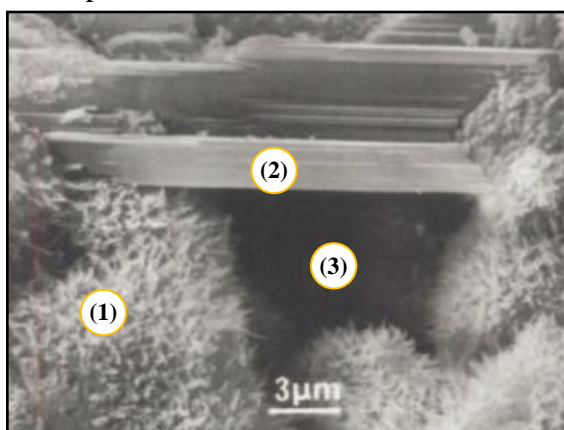


A Étringita formada juntamente com a hidratação do cimento Portland, com mais de 5% de C_3A , podem produzir o monossulfato de cálcio hidratado, de acordo com Mehta e Monteiro (2008). A representação da formação do monossulfato está apresentada na Equação 3.4 (KUZEL, 1995).



A Figura 3.2 apresenta as cavidades (vazios) que são formadas entre os cristais de CSH, assim como, entre os compostos hidratados para uma pasta com relação água/cimento (a/c) de 0,5. Estima-se que o volume de poros capilares para uma pasta de cimento com tal fator a/c seja de 25% a 30% do volume (MORANVILLE-REGOURD, 1992).

Figura 3.2 – Microestrutura da pasta de cimento: estruturas de CH, CSH e vazios capilares

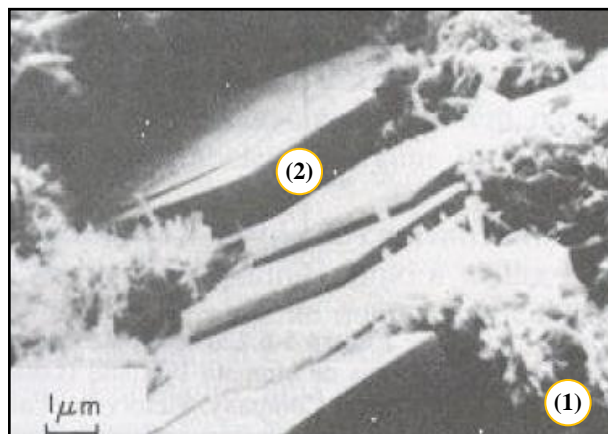


Nota: na figura as marcações representam: (1) CSH, (2) CH e (3) vazio capilar.

Fonte: adaptado de Moranville-Regourd (1992).

A Figura 3.3 também apresenta uma visão por microscopia eletrônica de varredura para uma pasta com 3 dias de idade de cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

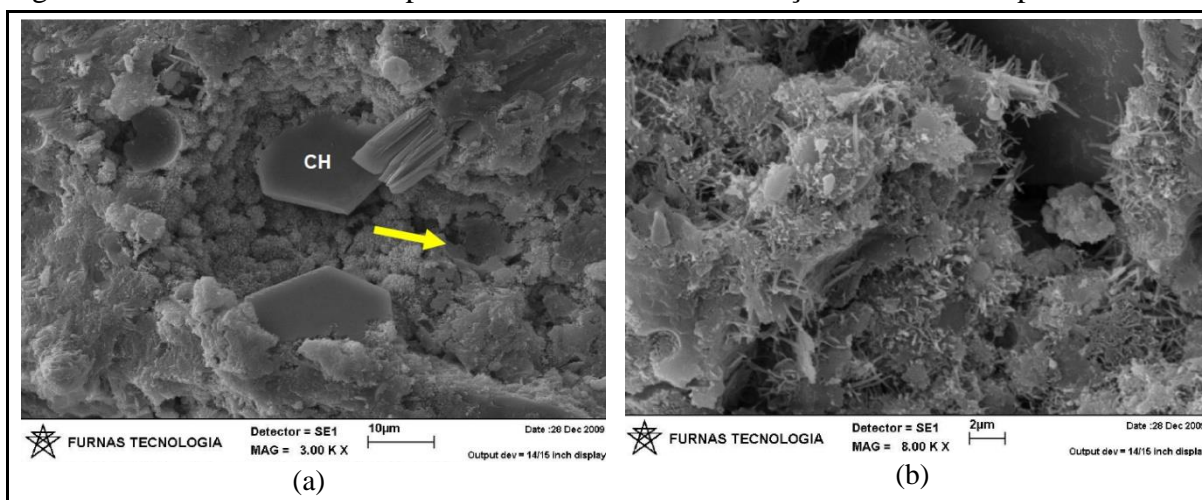
Figura 3.3 – Microestrutura da pasta de cimento: estruturas fibrosas de CSH grandes cristais de CH



Nota: na Figura as marcações representam (1) CSH e (2) CH
 Fonte: adaptado de Mehta e Monteiro (1994).

O painel (a) da Figura 3.4 apresenta as estruturas de cristais hexagonais de CH e as formações oriundas da reação pozolânica aos 8 dias de uma pasta formada por cimento Portland Pozolânico (CP IV-32) e fator a/c de 0,58. Na mesma Figura, o painel (b) apresenta os produtos da reação pozolânica entrelaçados aos cristais de etringita (MELO, 2010).

Figura 3.4 – Microestrutura da pasta de cimento: CH e formações da atividade pozolânica



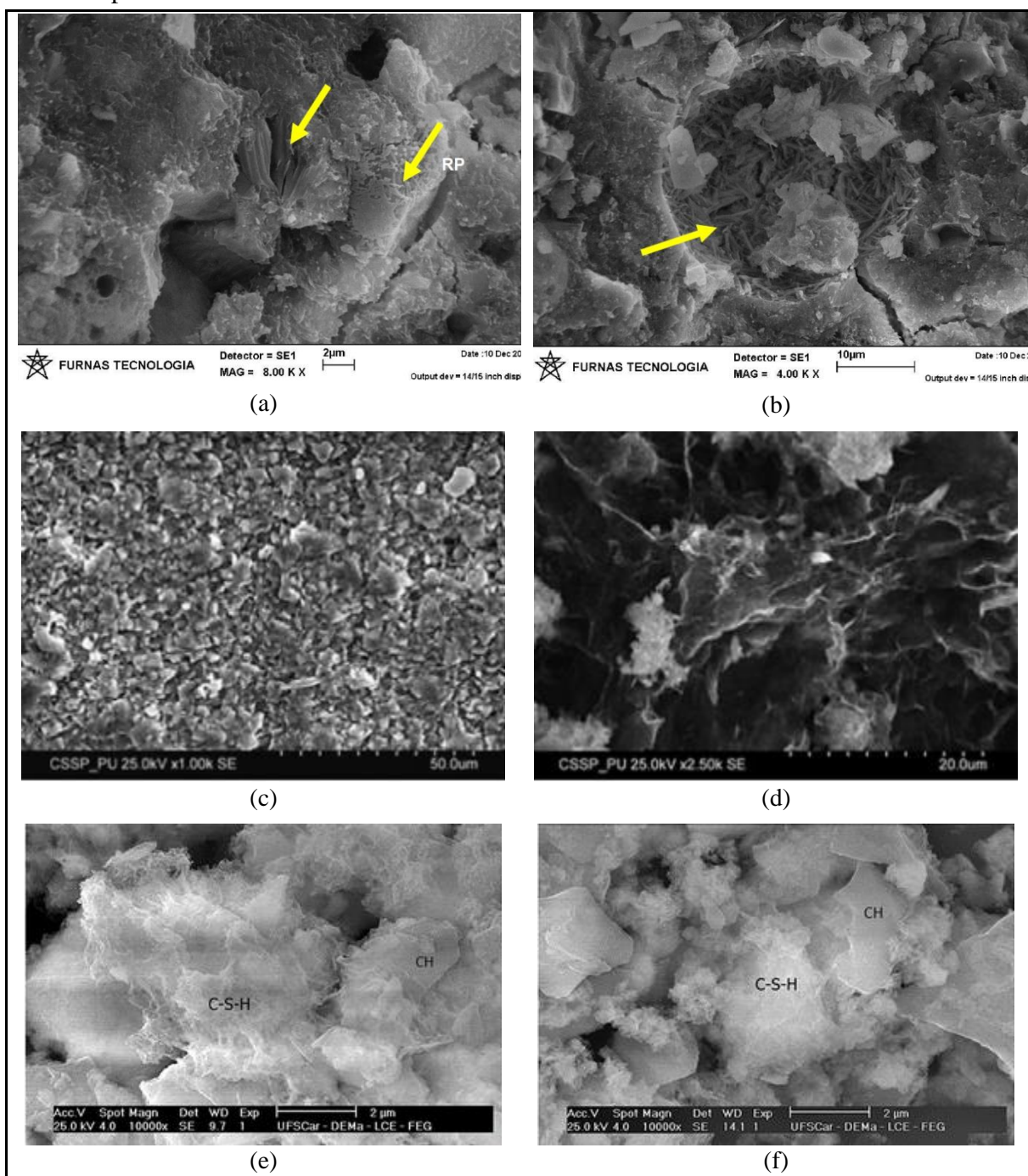
Nota: no painel (a) as formações maiores são características de CH, e a indicação da seta representa os produtos da reação pozolânica. No painel (b) as “agulhas” de etringita entrelaçadas com as formações pozolânicas.

Fonte: Melo (2010).

Já a Figura 3.5 apresenta ilustrações de uma região de uma pasta de cimento Portland Pozolânico (CP IV-32) e fator a/c de 0,58 rompida aos 28 dias de idade. Em várias posições da

Figura no painel (a) foram apreciadas formações indicativas de monossulfato (Monossulfoaluminato de cálcio hidratado). Já o painel (b) apresenta as Etringitas (alongadas) formadas nos poros. Ressalta-se que o monossulfato é uma fase considerada instável, que fornece íons sulfatos, cálcio e aluminatos para a formação da Etringita em idades tardias (MELO, 2010). Na figura 3.5 também apresentam-se imagens nos painéis (c) e (d) do trabalho de Kazmi *et al.* (2017) que apresentam os aspectos visuais das formações dos cristais após as reações pozolânicas de CBC com 85,1% de SiO₂ amorfo na pasta de cimento. O corpo de prova em questão foi rompido aos 28 dias e possuía percentual de substituição de 20% de cimento por CBC. Ainda nesta figura os painéis (e) e (f) apresentam micrografias das cinzas de folha de bambu com 74,7% de SiO₂ amorfo do trabalho de Villar Cociña *et al.* (2018).

Figura 3.5 – Microestrutura da pasta de cimento: monossulfatos e formações oriundas da atividade pozolânica



Nota: no painel (a) a seta sem a sigla representa as possíveis formações de monossulfatos e a indicação “RP” da segunda seta apresenta as formações da reação pozolânica. No painel (b) apresenta-se formações de “agulhas” de Etringita nos poros. Nos painéis (c) e (d) formações contínuas dos cristais característicos e de poros sucessivos. Nos painéis (e) e (f) destaques pra formações de placas com repetições contínuas de formações de CSH e CH após atividade pozolânica.

Fontes: Painéis (a) e (b) por Melo (2010), painéis (c) e (d) por Kazmi *et al.* (2017) e painéis (e) e (f) por Villar Cociña *et al.* (2018).

3.2.4 Estudos pozolânicos

De uma forma geral, as cinzas com predominância silicosa geradas pelo processo de queima de vegetais sob um controle de finura e com a manutenção das propriedades amorfas podem ser estudadas para servirem de adições minerais em materiais cimentícios. A composição química rica em óxidos, especialmente com a presença do dióxido de silício (SiO_2) é fundamental para propiciar o desencadeamento da atividade pozolânica com o cimento Portland. Além disso, há o destaque pela expectativa da reatividade em meio aquoso com o hidróxido de cálcio e consequente contribuição no resultado do endurecimento das misturas estudadas. Outros fatores que influenciam a atividade pozolânica e que podem ser mensurados pelo método Chapelle Modificado são o nível de pureza, de amorfização e de finura (CORDEIRO, 2006; JOHN *et al.*, 2003; LIMA e ROSSIGNOLO, 2010).

Martins Filho (2015), pelo Método de Chapelle Modificado constatou que as cinzas pesadas oriundas da queima do bagaço da cana-de-açúcar não atingem o desempenho pozolânico esperado. Pelo mesmo método, o autor identificou que existe atividade pozolânica para a cinza leve oriunda das lavagens de gases dos processos de queima. Tal resultado foi reprovado quando a análise de atividade pozolânica para a cinza leve foi realizada pelo ensaio de compressão da argamassa com cimento Portland.

No intuito de avançar no conhecimento sobre materiais pozolânicos oriundos de cinzas e de resíduos moídos e suas respectivas aplicações foi realizada uma pesquisa bibliográfica (Quadro 3.1) que sintetiza informações sobre o estado da arte dos últimos anos. Também foram realçadas as tecnologias utilizadas para preparação das cinzas com destaque aos processos de micronização/moagem dos materiais pozolânicos.

Quadro 3.1 – Estudos sobre o potencial pozolânico de resíduos de processos industriais

Autores	Título	Métodos de preparação e alguns resultados sobre pozolanicidade
De Paula <i>et al.</i> (2009)	Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland	A CBC foi queimada por 6 h a 600 °C + 3 h por 700 °C. Moagem por moinho de bolas com variações 30 a 660 min. Avaliando-se os resultados do desempenho mecânico de compressão foi possível recomendar a substituição de até 20% de Cimento Portland.
Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009)	Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios	A CBC foi requeimada em três patamares de temperaturas (350 °C e de 400 °C a 900 °C) ao todo por 6 h. As cinzas foram moídas em moinho de bolas planetário. Realizaram a queima controlada do bagaço, com a realização de uma série de ensaios de caracterização. Pelo método de Chappelle identificaram que a cinza do bagaço da cana-de-açúcar possui atividade pozolânica.
Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2010)	Cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar: material pozolânico de alto potencial para países tropicais	A CBC foi requeimada em três patamares de temperaturas (350 °C e de 400 °C a 800 °C) ao todo por 6 h. Após, eles produziram cinzas de característica ultrafina no moinho vibratório com variações de 8 a 240 minutos. Estudaram a influência do emprego de cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar (10, 15 e 20% de substituição de cimento, em massa) nas propriedades de concretos de alto desempenho. Os resultados mostraram que a CBC possibilita a obtenção de concretos mais duráveis sem alterar as propriedades reológicas e mecânicas.
Uzal <i>et al.</i> (2010)	Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan	Estudaram a atividade pozolânica da clinoptilolita, mineral de zeólito natural mais comum, em comparação com a sílica, a cinza volante e uma pozolana natural não zeolítica. Verificou-se que a alta reatividade da clinoptilolita pode ser atribuída à sua área de superfície específica e ao conteúdo reativo de SiO ₂ . O material possui alta atividade pozolânica.
Cordeiro, Toledo Filho e De Almeida (2011)	Influence of ultrafine wet grinding on pozzolanic activity of submicrometre sugar cane bagasse ash	Neste desenvolvimento, os autores produziram as cinzas submicrométricas a partir de moagem úmida, utilizando-se de um moinho de bolas planetário. Identificaram que a atividade pozolânica das cinzas submicrométricas está inversamente correlacionada com seu tamanho de partícula. Também constataram que a intensidade da moagem aumentou claramente a reatividade das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Autores	Título	Métodos de preparação e alguns resultados sobre pozzolanicidade
Tong-sheng <i>et al.</i> (2011)	Effect of size fraction on composition and pozzolanic activity of high calcium fly ash	Determinaram a atividade pozzolânica das frações de cinzas volantes em solução de poro simulado de pasta de cimento Portland. Os resultados experimentais mostraram que as composições químicas e minerais das partículas de cinzas volantes variam com o tamanho de partícula. Também constataram que as frações de cinzas volantes com tamanho médio inferior a 0,008 mm apresentam atividade pozzolânica muito maior e maior índice de atividade compressiva que os grãos maiores.
Villar-Cociña <i>et al.</i> (2011)	Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters	O artigo detalha um estudo de caracterização do comportamento pozzolânico entre o hidróxido de cálcio (CH) e a cinza de folha de bambu (BLAsh). A folha foi obtida pela calcinação de folhas de bambu a 590 °C durante 2 h em um forno elétrico de laboratório. Os resultados mostram que esse tipo de cinza é formado por sílica de natureza completamente amorfa e com alta atividade pozzolânica.
Zhou, Zhang, Chen (2012)	Pozzolanic activity of feedlot biomass (cattle manure) ash	Avaliaram a atividade pozzolânica da cinza de estrume de gado (CMA) em comparação direta às cinzas volantes (FA). Ao fim, identificaram que estes resultados indicam que o índice de atividade pozzolânica do CMA excede o de FA, demonstrando que o CMA é uma substituição adequada para o cimento na preparação de concreto.
Jamil <i>et al.</i> (2013)	Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system	Avaliaram a contribuição pozzolânica (química) máxima da cinza de casca de arroz (RHA) no sistema de cimento em termos de porcentagem de substituição.
Van <i>et al.</i> (2013)	Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system	A reatividade pozzolânica de cinzas de casca de arroz (RHA) foi submetida a diferentes períodos de moagem e com resíduos de sílica (SF). Constataram que devido à estrutura mesoporosa, o RHA moído absorve uma quantidade de fase aquosa para diminuir o teor de água efetivo. A porcentagem de substituição determinada foi de aproximadamente 14,3% para o cimento ASTM tipo I com 55% [C3] S e 19% [C2] S. Todos os resultados encontrados neste estudo eram teóricos e foram baseados nas reações químicas no processo de hidratação do cimento.

Autores	Título	Métodos de preparação e alguns resultados sobre pozolanicidade
Celik <i>et al.</i> (2014)	A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash	Tiveram como objetivo estudar a comparação dos efeitos da substituição do cimento Portland na resistência e durabilidade dos concretos autoadensáveis (SSC). A pozolana natural era oriunda de vidro basáltico denominada HVNP e as cinzas volantes de alto volume denominadas HVFAF. Os resultados foram comparados com dois concretos de referência; 100% de cimento Portland comum (OPC) e 85% de OPC - 15% LF em massa. Como conclusão eles salientaram que as misturas de concreto HVNP e HVFAF de fato obtiveram resultados de resistência e durabilidade comparáveis aos dos concretos de referência, de tal forma que ambos podem ser efetivamente utilizados para produzir SCC econômico e de baixo custo.
Lopes <i>et al.</i> (2014)	Análise da viabilidade da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como substituição parcial do cimento Portland	Utilizaram a CBC <i>in natura</i> gerada nos fornos de 750 °C a 850 °C apenas e com preparação em peneira de malha de 2 mm. Concluiu que a substituição de cimento Portland por CBC é viável pela análise da resistência à compressão. Entretanto, nas condições de preparação, ela deve estar situada na faixa de 0 a 10% para que a resistência à compressão não seja afetada. Os resultados nas faixas de substituição de 20% e 30% não foram satisfatórios.
Van <i>et al.</i> (2014)	Pozzolanic reactivity of mesoporous amorphous rice husk ash in portlandite solution	Neste trabalho os autores avaliaram a reatividade pozolânica de cinzas de casca de arroz (RHA) e de sílica (SF). Concluíram que a taxa de redução da condutividade elétrica das suspensões “portlandite-pozolana” entre 30 e 210 min é um parâmetro adequado para comparar a reatividade pozolânica de RHA e SF. Identificaram que a SF possui uma maior reatividade pozolânica do que RHA e evidenciaram que quanto maior a área de superfície específica da RHA, melhor era a reatividade pozolânica.
Wong (2015)	Formulation of an Optimal Mix Design of Stabilized Peat Columns with Fly Ash as a Pozzolan	Desenvolveu uma mistura adequada de cimento composto Portland (PCC), cloreto de cálcio (CaCl ₂), FA e areia de sílica que podem ser aplicadas para o desenvolvimento de colunas de turfa estabilizadas. Identificaram ao fim que a água continuou dissolvendo o cimento que desencadeou reatividade com FA para precipitar cristais de cimentação para a ligação da turfa estabilizada.

Autores	Título	Métodos de preparação e alguns resultados sobre pozzolanicidade
Soares <i>et al.</i> (2015)	The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing	Estudaram as propriedades da casca de arroz como material pozolânico. Neste estudo, o material pozolânico foi obtido a partir de dois processos diferentes: por calcinação (RHA) e por lavagem com água quente (WRHA). As amostras de cinzas foram caracterizadas por: técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier (FTIR), espectroscopia de raios X de energia (EDX) e método B.E.T. Por fim, identificaram que o RHA e o WRHA reagem quimicamente com o hidrato de silicato de cálcio produzido por Portlandite (C-S-H), confirmando seu efeito como agente pozolânico. A WRHA apresentou os melhores resultados como material pozolânico.
Embong <i>et al.</i> (2016)	Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash	Utilizaram requeimas a 600 °C, 700 °C e a 800 °C por 1, 2 e 3 h, respectivamente. A moagem foi realizada em moinho de bolas planetários. Os autores estudaram a extração de alta proporção de sílica amorfa do bagaço de cana-de-açúcar para atendimento do requisito mínimo do padrão de pozolana. A cinza que foi obtida com a utilização dos parâmetros adequados de pré-tratamento e incineração foi considerada amorfa, quimicamente estável e ultrafina. O teste de reatividade pozolânica também revelou que a cinza possuía ótimo índice de reatividade pozolânica.
De La Villa <i>et al.</i> (2017)	Thermodynamic Evaluation of Pozzolanic Reactions between Activated Pozzolan Mix of Clay Waste/Fly Ash and Calcium Hydroxide	Estudaram as misturas de lodo de papel ativado e cinzas volantes como material pozolânico na produção de cimento Portland. Verificaram que os valores do índice de saturação indicam que as estruturas do tipo LDH (phyllosilicate/carbonate) são as fases termodinâmicas mais estáveis no sistema ativada após 7 dias de reação. Os campos de estabilidade mineral situam todas as amostras entre as estruturas do tipo LDH.
Hoppe Filho <i>et al.</i> (2017)	Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado	Com variadas técnicas de avaliação pozolânica, tais como ABNT NBR 5751 e Chapelle Modificado os autores fizeram uma correlação entre ensaios e suas relações. “Os resultados do ensaio Chapelle modificado indicam que a sílica de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim fixam valores superiores a 1.100 mg Ca(OH) ₂ /grama de adição mineral, o que os qualifica como pozolanas de alta reatividade”.

Autores	Título	Métodos de preparação e alguns resultados sobre pozolanicidade
Zeyad <i>et al.</i> (2017)	Pozzolanic reactivity of ultrafine palm oil fuel ash waste on strength and durability performances of high strength concrete	Estudaram a cinza de combustível de óleo de palma (POFA) como material pozolânico em quantidades variadas para produzir concretos de alta resistência (HSCx) superiores a 90 MPa. O uso de alto volume de POFA em HSCx é possível com finas melhorias e tratamento térmico a 500 ± 50 °C.
Kupwade-Patil <i>et al.</i> (2018a)	Hydration kinetics and morphology of cement pastes with pozzolanic volcanic ash studied via synchrotron-based techniques	Investigaram as primeiras idades do comportamento de hidratação de uma mistura de cimento Portland parcialmente substituída por cinza vulcânica basáltica. Para isso utilizaram dispersão de raios X de baixos ângulos e dispersão de raios X de grandes ângulos (WAXS). Foi destacado que as cinzas vulcânicas pozolânicas naturais podem ser um substituto viável para o cimento Portland, proporcionando benefícios ambientais em termos com baixo teor de carbono, juntamente com durabilidade a longo prazo das misturas cimentícias.
Kupwade-Patil <i>et al.</i> (2018b)	Impact of Embodied Energy on materials/buildings with partial replacement of ordinary Portland Cement (OPC) by natural Pozzolanic Volcanic Ash	Os autores estudaram o efeito sobre a energia incorporada (EE) do concreto quando o cimento Portland comum (OPC) é parcialmente substituído por cinza vulcânica pozolânica natural (VA) na composição. Verificou-se pela redução demonstrada nos valores de EE pelo uso das cinzas vulcânicas, que a VA pode ser dosada em substituição ao cimento para projetar e construir sistemas com eficiências energéticas adaptadas para aplicações estruturais e não estruturais.
Villar Cociña <i>et al.</i> (2018)	Pozzolanic Characterization of Cuban Bamboo Leaf Ash: Calcining Temperature and Kinetic Parameters	O artigo apresentou um estudo sobre a atividade pozolânica das cinzas de bambu cubanas. Para avaliar a atividade pozolânica foi utilizado um método condutométrico, baseado na medição da variação da condutividade elétrica de uma solução de cinza de folha de bambu com tempo de reação. O artigo relatou a influência da temperatura de calcinação (500 °C, 600°C e 700 °C) na ativação pozolânica das folhas de bambu. Os resultados mostram boas propriedades pozolânicas das cinzas de folhas de bambu para temperaturas entre 500 e 700 ° C, com pequenas diferenças na ativação das cinzas das folhas de bambu em função da temperatura de calcinação aplicada.

Fonte: autoria própria.

Diversas iniciativas de pesquisas que retratam a busca pelo desenvolvimento de materiais pozolânicos para adição combinada com aglomerantes foram apresentadas no Quadro

3.1. Há um destaque para os estudos relacionados com o desenvolvimento da propriedade pozolânica por intermédio da preparação, da requeima e da moagem de resíduos oriundos de resíduos orgânicos. Em destaque nos estudos, estão as pesquisas sobre os resíduos provenientes da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar. A requeima na faixa de 500 °C a 800 °C juntamente com a moagem em moinhos de bolas (planetários e vibratórios) foram as práticas mais utilizadas pelos autores do Quadro 3.1 na preparação das cinzas. Em nenhuma das pesquisas foi identificado o uso da tecnologia de jateamento a ar comprimido para micronização de cinzas ou resíduos. As referências mais utilizadas para orientação da coleta e da preparação para atendimento dos requisitos pozolânicos foram: ABNR NBR 8952 (1992); ABNT NBR 12653 (2014); ASTM C618 (2017) e BS EN 3892-1(1997). Os métodos de investigações pozolânicas mais referenciados são os descritos pelas normas: ASTM C311-C311M (2017); BS EN 450-1 (2012); ABNT NBR 5752 (2014); ABNT NBR 5751 (2015) e ABNT NBR 15895 (2010).

3.2.5 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica

Por fim, realçam-se algumas considerações sobre as contribuições retratadas na revisão bibliográfica, as quais correlacionam-se diretamente com a motivação, com a hipótese e com o desenvolvimento experimental do capítulo:

1. *As pozolanas são ótimas alternativas à redução de emissão de CO₂ nos processos industriais de cimento Portland composto.* Embora a indústria de cimento seja responsável pela emissão de aproximadamente 7% de todo dióxido de carbono do mundo, existe uma perspectiva de redução de até 24% do dióxido de carbono emitido atualmente, pela busca de alternativas de matérias primas para aglomerantes. Iniciativas como a utilização da CBC como pozolana, colaboram diretamente com a redução da emissão de gases do efeito estufa e consequente obtenção da Redução Certificada de Emissões (RCE), os chamados créditos de carbono. A utilização de pozolanas verdes como a CBC também possibilitam a redução significativa da extração de rochas naturais de calcário e de clínquer (MEHTA e MONTEIRO 2008; FAIRBAIRN *et al.*, 2010; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018; YU *et al.*, 2018).
2. *As reações na pasta de cimento e consequentes formações cristalinas que as pozolanas desenvolvem com o cimento Portland.* Destaca-se que os óxidos amorfos contidos nas pozolanas ao interagirem com o hidróxido de cálcio (CH) formam como principal produto o silicato de cálcio hidratado (CSH). O CSH, assim como o CH são os cristais mais abundantes na pasta de cimento endurecida. Estes cristais são formados regularmente pelas reações do silicato dicálcico e do silicato tricálcico presentes no cimento Portland, independente da pozolana. Para as pozolanas produzirem CSH é necessário que as primeiras reações do cimento Portland aconteçam, para os cristais de CH serem produzidos. Além disso, é necessário que a pozolana esteja no estado

organizacional amorfo e na presença da água. Em linhas gerais os ensaios de resistência à compressão e de reatividade química são utilizados para determinar o nível de pozolanicidade (MEHTA, 1987; MEHTA e MONTEIRO, 2008; MELO, 2010; KAZMI *et al.*, 2017 e VILLAR COCIÑA *et al.*, 2018). Portanto, os cristais de CSH podem ser formados em maior escala quando existem adições pozolânicas. Os cristais de CSH quando produzidos em maiores quantidades, melhoram a compacidade da pasta pois são menores que os cristais de CH e preenchem de maneira mais coesa o espaço microestrutural da região da pasta, assim como na interface da pasta com o agregado. Desta forma, proporcionam-se melhorias relativas ao intertravamento dos cristais com consequente ganho estrutural.

3. *As melhorias que as pozolanas proporcionam nos produtos finais de argamassas e concretos.* Dentre os principais benefícios: aumento de durabilidade, redução de patologias, especialmente aquelas oriundas da reação álcali-agregado, aumento da resistividade elétrica, ação no combate de fissuras e diminuição dos espaços vazios com melhoria da impermeabilidade e melhorias nos desempenhos de resistência à compressão e à tração (MEHTA, 1987; VIEIRA, 2005; ABNT NBR 15895, 2010; ABNT NBR 5752, 2014; ABNT NBR 12653, 2014; LIMA e MONTEIRO, 2016).
4. *Estado amorfo e preparações necessárias.* Diversos autores (Quadro 2.3 e Quadro 3.1) destacam que para a CBC ser utilizada como pozolana, deve-se ter uma rigorosa preparação, que envolve o controle de queima do bagaço e até mesmo da requeima da cinza para obtenção da CBC no estado organizacional amorfo, além da micronização controlada. Em termos gerais observou-se que as temperaturas de geração da CBC foram estudadas nas faixas de 500 °C a 800 °C. A tecnologia mais utilizada na micronização, tem sido a moagem em moinhos de bolas (planetários e vibratórios). Em nenhuma das pesquisas foi identificado o uso da tecnologia de jateamento a ar comprimido para micronização de cinzas ou resíduos.
5. *Estudos de aplicação de material pozolânico verde.* Alguns estudos como, Yu *et al.* (2018) já lograram êxito da utilização de até 80% de cinzas volantes industrializadas em substituição ao cimento Portland para produção de concretos. Realça-se que são notórios os destaques de estudos que visam desenvolver processos e métodos para otimizar a preparação de pozolanas a partir da CBC. O Quadro 2.2 e o Quadro 3.1, realça alguns deste valiosos estudos, dentre eles: De Paula *et al.* (2009); Cordeiro *et al.* (2009); Cordeiro *et al.* (2010); Cordeiro *et al.* (2011); Bahurudeen *et al.* (2015); Bahurudeen e Santhanam (2015); Embong *et al.* (2016); Deepika *et al.* (2017) e Maldonado-García *et al.* (2018).

3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Materiais e Métodos

Neste subitem serão detalhados os materiais e métodos utilizados para avaliar o índice IDP28 das cinzas com o cimento Portland pela análise de resistência à compressão descrito na ABNT NBR 5752 (2014) e posteriormente pelo método de reatividade química descrito na norma ABNT NBR 15895 (2010).

3.3.1.1 Materiais

Os materiais que foram utilizados nesta etapa da pesquisa, os quais estão relacionados nas alíneas, foram utilizados em conformidade com as exigências das normas: ABNT NBR 5752 (2014), ABNT NBR 8952 (1992), ABNT NBR 12653 (2014) e ABNT NBR 15895 (2010), assim como das demais normas adjacentes:

1. *Cimento*: CP II-F-32 em conformidade com as normas ABNT NBR 7215 (1996) e ABNT NBR 16697 (2018). Segundo esta última norma e de acordo com o rótulo técnico do fabricante, o teor de clínquer mais sulfatos situa-se em parcelas de 90% a 94% com material carbonáceo de 6% a 10%. Possui perda ao fogo menor que 6,5%. Os resíduos insolúveis representam parcela menor que 2,5%. Tempo de início de pega de 1h. Área específica maior que 260 m²/Kg.
2. *Aditivo químico*: superplastificante de terceira geração (Glenium 51 – Fabricante Basf) tem conformidade de uso pela ABNT NBR 11768 (2011). Possui base éter policarboxílica, líquido na cor branca turva, com solubilidade total em água, teor de sólidos de 28,5% a 31,5%, pH de 5 a 7, viscosidade < 150 (cps), densidade de 1,067 g/cm³ a 1,107 g/cm³.
3. *Areia*: Areia Normal brasileira fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) em conformidade com ABNT NBR 7214 (2015). Utilizou-se as quatro frações da norma na mesma proporção, sendo: grossa (retêm na peneira de 1,2 mm a 2,4 mm), média grossa (retêm na peneira de 0,6 mm a 1,2 mm), média fina (retêm na peneira de 0,3 mm a 0,6 mm) e fina (retêm na peneira de 0,15 mm a 0,3 mm).
4. *Água*: conformidade com NBR 15900-1 (ABNT, 2009).
5. *CBC como material pozolânico*: cinzas do bagaço da cana-de-açúcar dos subgrupos CBCM e CBCMT caracterizadas no capítulo II. Embora o intuito seja avaliar as CBC micronizadas por *air jet mills* sem tratamento térmico, os resultados da categoria CBCMT foram apresentados para promover a comparação entre as eventuais variações dos pré-requisitos para o estudo pozolânico das duas categorias.

3.3.1.2 Métodos

Nesta seção serão apresentados os roteiros experimentais que foram estruturados para a determinação do índice de atividade pozolânica das amostras de cinzas.

3.3.1.2.1 Análises complementares de difração de raios X – DRX para a areia e o cimento

A Difração de raios X – DRX foi realizada para avaliar a organização estrutural das amostras de areia e cimento, inclusive a presença ou não de fases secundárias. A técnica foi realizada no COMCAP-UEM no equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000 utilizando fonte de $\text{CuK}\alpha$ com 40 kV e 30 mA, na velocidade de 1 °/min e na faixa de medida de $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ para ambos os materiais.

3.3.1.2.2 Análises dos pré-requisitos para investigação da atividade pozolânica

Os ensaios de investigações dos pré-requisitos para a atividade pozolânica recomendados pelas normas ABNT NBR 15895 (2010), ABNT NBR 5752 (2014) e ABNT NBR 12653 (2014) estão relacionados na Tabela 3.1. As propriedades de verificação informadas, referem-se aos requisitos a serem atendidos para a consequente indicação de investigação da atividade pozolânica para materiais artificiais (resíduos provenientes de transformações) pertencentes a categoria “E” da ABNT NBR 12653 (2014).

Tabela 3.1 – Exigências físicas e químicas para aceitação de pozolana de categoria artificial pertencente a classe E

Propriedades	Pozolana Artificial de classe E	Método de ensaio recomendados pela ABNT NBR 12653	Método de ensaio equivalente realizado
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (% mín.)	50	ABNT NBR NM 22	Espectroscopia de fluorescência de raios X - FRX
SO_3 (% máx.)	5	ABNT NBR NM 16	Espectroscopia de fluorescência de raios X - FRX
Teor de umidade (% máx.)	3	ABNT NBR NM 24	Análise termogravimétrica - TGA
Perda ao fogo (% máx.)	6	ABNT NBR NM 18	Análise termogravimétrica - TGA
Álcalis disponíveis em Na_2O (% máx.)	1,5	ABNT NBR NM 25	Espectroscopia de fluorescência de raios X – FRX e ABNT NBR NM 25
Quantidade de partículas com dimensões menores que 0,045 mm (% mín.)	80	ABNT NBR 5752	Moagem de micronização por ar comprimido (<i>air jet mills</i>) e medição por analisador de refração à laser

Fonte: autoria própria.

Os percentuais de álcalis disponíveis em Na_2O foram calculados por meio da Equação 3.5, recomendada na norma ABNT NBR NM 25 (2003).

$$Na_2O_{resultante} = Na_2O + 0,658K_2O \quad (3.5)$$

Onde:

$Na_2O_{resultante}$ = Percentual de álcalis disponíveis em Na_2O no material pozzolânico.

Na_2O = teor de Na_2O , em porcentagem.

K_2O = teor de K_2O , em porcentagem.

Na sequência, o roteiro descrito no subitem 3.3.1.2.3, baseado na ABNT NBR 5752 (2014) apresenta as ações que foram realizadas para determinação do índice de desempenho da cinza (IDP28) com o cimento Portland aos 28 dias. Já o subitem 3.3.1.2.4 apresenta o roteiro de forma resumida, que foi utilizado para a investigação da determinação do índice de atividade pozzolânica ($I_{Ca(OH)_2}$), por meio da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado, descrito como método de “Chapelle Modificado” na ABNT NBR 15895 (2010).

3.3.1.2.3 Índice de atividade pozzolânica com cimento Portland aos 28 dias

Baseando-se na proposta de investigação do índice de atividade pozzolânica da CBC com o cimento Portland por resistência à compressão, que é um método indireto de quantificação do potencial reativo, foram estruturadas as seguintes ações baseadas nas normas ABNT NBR 5752 (2014) e ABNT NBR 12653 (2014). Desta forma, estão detalhadas na sequência as ações de preparação das cinzas e da produção das argamassas, tanto para a argamassa de referência, sem cinza, intitulada como A (AGAR⁷), como para as argamassas B (AGA2M⁸ e AGA4M⁹) que continham as cinzas.

1. Seleção das amostras de CBC. Todas as amostras foram caracterizadas no capítulo II. Como critério foram selecionadas as amostras que possuíam maiores conformidades com as características químicas e físicas que foram relacionadas na Tabela 3.1.
2. Secagem das amostras de CBC selecionadas por 24 horas em estufa a 105 ± 5 °C para produção das argamassas do tipo B.

⁷ Trata-se da argamassa de categoria A sem CBC.

⁸ Trata-se de uma argamassa da categoria B proveniente da amostra CBC2M.

⁹ Trata-se de uma argamassa da categoria B proveniente da amostra CBC4M.

3. Moagem, homogeneização e eventuais tratamentos térmicos das cinzas para produção das argamassas B, de acordo com os padrões de processamentos descritos nos métodos do capítulo II.
4. Desenvolvimento da argamassa de referência A com cimento CP II-F-32, areia normal e água. Esta argamassa foi produzida para análise de resistência à compressão aos 7 e 28 dias.
5. Desenvolvimentos das argamassas da categoria B com as cinzas selecionadas, cimento CP II-F-32, areia normal, água e eventuais correções de consistência com o uso de superplastificantes. Nestas argamassas 25% da massa do cimento (Tabela 3.2) foram substituídas por CBC's conforme orienta a norma ABNT NBR 5752 (2014).
6. Conforme solicita a norma ABNT NBR 5752 (2014) a resistência média à compressão axial da argamassa de cimento CP II-F-32 foi avaliada aos 7 dias (seis corpos de prova).
7. Avaliação das propriedades mecânicas de compressão axial no estado endurecido aos 28 dias e consequente determinação do índice de atividade pozolânica IDP28. Para os cálculos assumiram-se os valores da média de resistência à compressão axial das repetições.
8. Avaliação microestrutural visual complementar por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com auxílio da avaliação dos componentes detectados no espectro de energia dispersiva (EDS) nas cristalizações das interfaces da pasta de cimento e da pasta com o agregado. As imagens foram padronizadas em ampliações de 500 x e 4.000 x para os primeiros e segundos painéis da primeira figura de cada argamassa e, em 8.000 x e 16.000 x para os primeiros e segundos painéis da segunda figura de cada argamassa

Todas as argamassas foram produzidas em duplicata. A aceitação dos resultados de compressão para cálculos do IDP28 foi condicionada à existência de padrões entre as médias dos dois lotes. Caso existisse divergência significativa de resultados das médias dos dois lotes assumiria-se a triplicata como contraprova. Logo, para tanto, foi realizado o teste t de *Student* para média das amostras, assumindo-se como hipótese central a diferença das médias como nula, ou seja, $h_0 = 0$. Para isso, presumiu-se a existência de variâncias equivalentes com $2n-2$ graus de liberdade e nível de confiança de 95% (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

A Tabela 3.2 apresenta a dosagem de materiais utilizados na preparação de cada argamassa que eram suficientes para produção de seis corpos de prova cilíndricos de (50 x 100) mm.

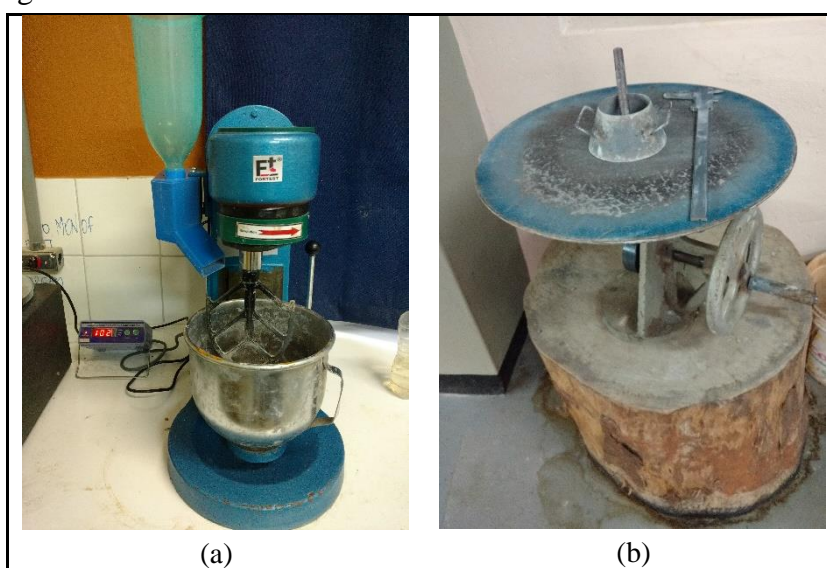
Tabela 3.2 - Quantidade de material para produzir seis corpos de prova cilíndricos de argamassa

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassas B
Cimento	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material Pozolânico (CBC)	-	156 ± 0,2
Areia	1872,0 (4 frações de 468 ± 0,3)	1872,0 (4 frações de 468 ± 0,3)
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2
Aditivo superplastificante	-	eventuais correções

Fonte: autoria própria.

Para o desenvolvimento das argamassas foram utilizados: uma balança de $1000 \pm 0,05$ g, argamassadeira no modo automático com velocidade baixa de 140 ± 5 rpm e alta de 285 ± 10 rpm e mesa para índice de consistência (ic) (Figura 3.6) em concordância com a ABNT NBR 7215 (1996).

Figura 3.6 – Argamassadeira automática e mesa de ensaio de consistência



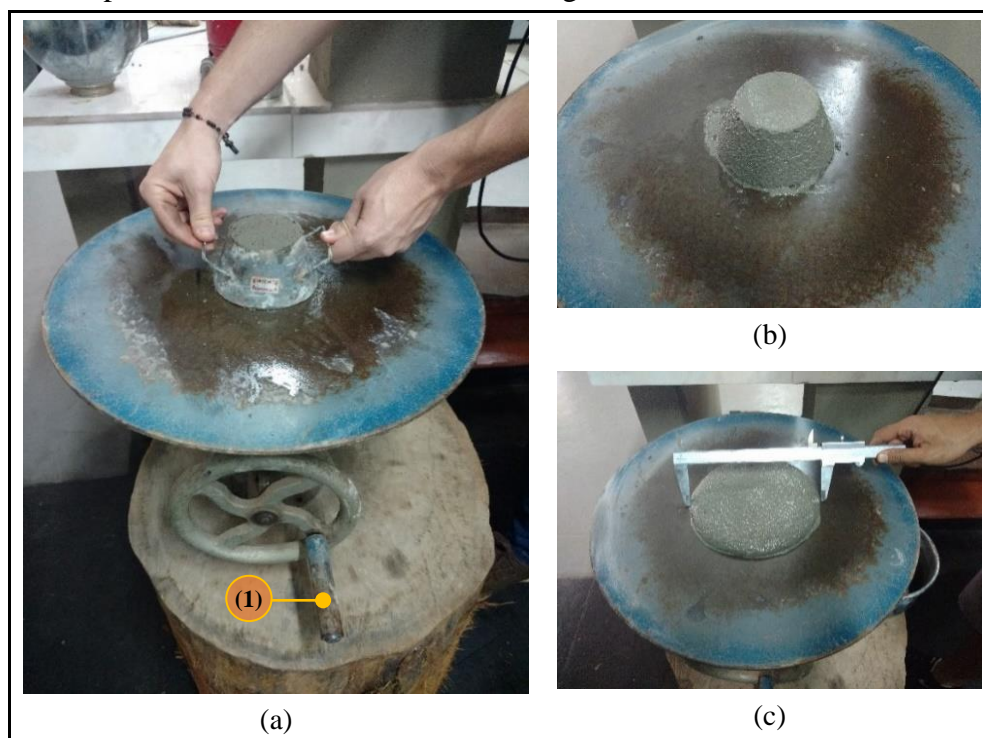
(a) argamassadeira automática com programa da ABNT NBR 7215 (1996) e (b) mesa para ensaio do índice de consistência, tronco de cone, soquete de moldagem e paquímetro conforme ABNT NBR 7215 (1996).

Fonte: autoria própria.

As misturas das argamassas A e B seguiram o roteiro descrito na ABNT NBR 7215 (1996) com a execução do programa no modo automático. Considerou-se o índice de consistência obtido pela argamassa A como referência. Os índices de consistências (ic) das

argamassas B foram aceitas com a variação de ± 10 mm em relação ao índice de consistência da argamassa A. Tal índice foi eventualmente ajustado pelo lançamento de aditivo superplastificante em relação a massa do cimento (sp/c) para as argamassas B. Na Figura 3.7 apresentam-se as principais etapas que foram realizadas nos ensaios do ic.

Figura 3.7 – Etapas do ensaio de consistência das argamassas

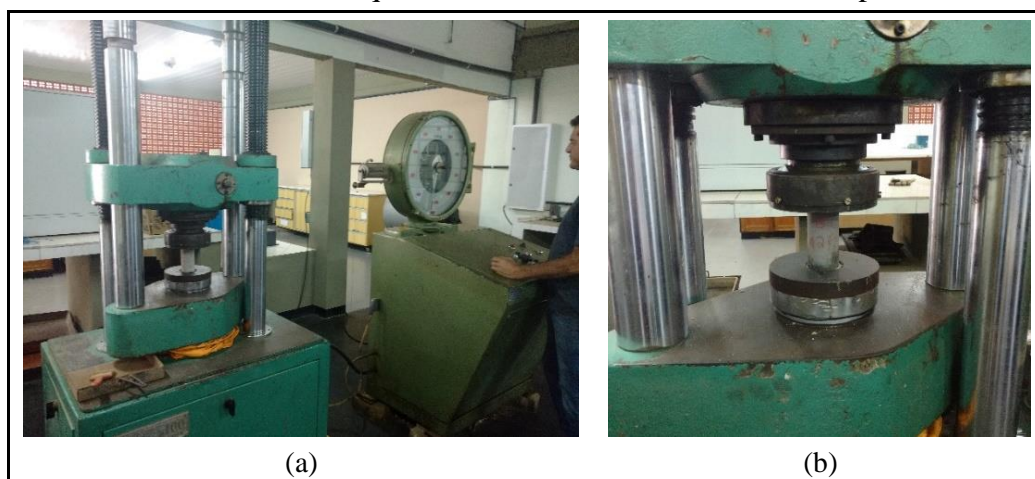


(a) moldagem do tronco de cone regularizado nas três camadas regressivas de 15, 10 e 5 golpes de soquete respectivamente e (1) manivela de giro, (b) consistência da argamassa antes dos 30 golpes da mesa e (c) consistência da argamassa após os 30 golpes da mesa e uma das duas medições perpendiculares do diâmetro de espalhamento.

Fonte: autoria própria.

Para cada uma das argamassas aprovadas foram moldados seis corpos de prova cilíndricos de (50 x 100) mm. Os rompimentos dos corpos de provas foram realizados aos 28 dias por compressão axial em prensa hidráulica de 100 toneladas (Figura 3.8).

Figura 3.8 – Prensa hidráulica e esquemas do ensaio de resistência à compressão axial



(a) visão geral da prensa de 100 toneladas e (b) zoom no corpo de prova de 50 x 100 mm posicionado em gabarito de ruptura moldado ao tamanho do CP.

Fonte: autoria própria.

O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IDP28) aos 28 dias foi calculado pela Equação 3.6, baseado na ABNT NBR 5752 (2014).

$$IDP28 = \frac{fcB}{fcA} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Onde:

IDP28 = resultado expresso em porcentagem (%) do índice de desempenho do material avaliado com o cimento Portland aos 28 dias.

fcB = resultado da média de resistência à compressão dos corpos de prova das argamassas B aos 28 dias em Mpa. Média das duplicatas.

fcA = resultado da média de resistência à compressão dos corpos de prova da argamassa A aos 28 dias em Mpa. Média das duplicatas.

Para todos os efeitos, a norma ABNT NBR 12653 (2014) destaca que o índice de atividade pozolânica do material testado com o cimento (IDP28) deve ser no mínimo de 90% para que o mesmo possa ser classificado como pozolânico.

3.3.1.2.4 Índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle Modificado

O método de Chapelle Modificado descrito na ABNT NBR 15895 (2010), que é considerado um método direto de análise, foi realizado no Laboratório de Química de Materiais e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal Tecnológica do Paraná no *campus* de Apucarana. Assim como menciona a referida norma, o método é uma adaptação de Raverdy *et*

al. (1980). De uma forma geral, o ensaio para a determinação da atividade pozolânica obteve o teor de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) produzido, que fixa-se em miligramas (mg) por gramas (g) do material em avaliação (supostamente pozolânico).

Basicamente o ensaio de Chappelle Modificado descrito na ABNT NBR 15895 (2010) determina o quanto de CaO reagirá com o material avaliado pela fixação direta do Ca(OH)_2 . O procedimento é realizado em um erlenmeyer (500 mL) vedado hermeticamente para a reação de aplicação de 2 g de CaO e 1 g do material avaliado em 250 mL de água isenta de CO_2 e demais procedimentos descritos na referida norma. A Equação 3.7 calcula o índice de atividade pozolânica Chappelle recomendada na ABNT NBR 15895 (2010).

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (3.7)$$

Onde:

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ = índice de atividade pozolânica Chappelle. Expresso pelo teor de Ca(OH)_2 em miligramas por grama do material avaliado.

m_2 = massa do material avaliado, em gramas.

V_2 = volume de HCl 0,1 M consumido, em mililitros.

V_3 = volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio branco, em mililitros.

F_c = fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M.

1,32 = reação molecular $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

De acordo com Raverdy *et al.* (1980 *apud* Cordeiro, 2006) espera-se valores mínimos de consumo de 330 mg de CaO por grama do material avaliado. Os autores realçam que tal valor, por estequiometria, corresponde a 436 mg de Ca(OH)_2 por grama do material avaliado.

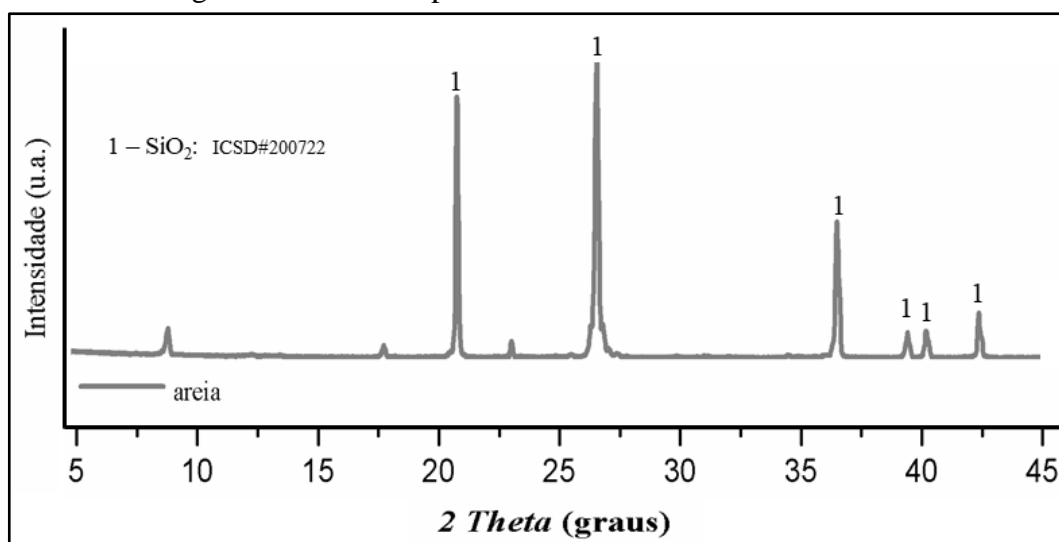
As análises foram realizadas em duplicata com duas leituras individuais por ensaio. Com isso, os resultados médios e o desvio padrão dos índices de $I_{\text{Ca(OH)}_2}$ foram estimados mediante um total de quatro resultados. No final, foi estimado o intervalo de confiança (IC) pela amplitude do limite inferior (LI) e do limite superior (LS), com nível de significância de 5% pelo Teste t de *Student* para verificação de reprodutibilidade (MONTGOMERY e RUNGER, 2009). Caso existisse discrepância no intervalo de confiança gerado pelos quatro valores uma nova repetição seria realizada.

3.3.2 Resultados e Discussões

3.3.2.1 Análises complementares de difração de raios X – DRX para a areia e o cimento

As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam as cristalografias da areia e do cimento.

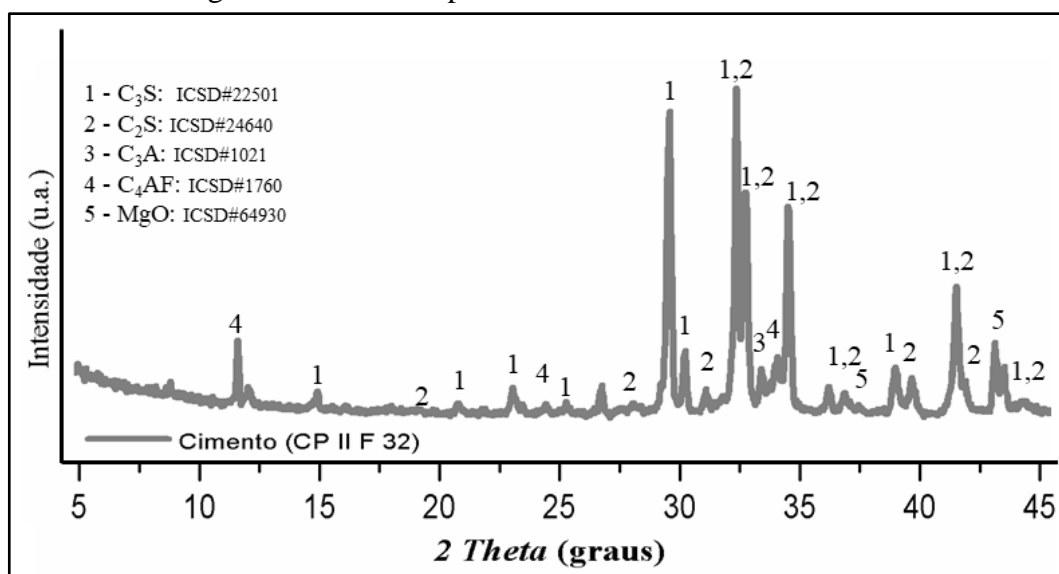
Figura 3.9 – Difratoformas de raios X para a areia



Fonte: autoria própria.

A cristalografia da areia (Figura 3.9) foi compatível com o padrão de quartzo cristalino *ICSD-number* 200722 (JORGENSEN, 1978). Este padrão de picos é similar ao padrão *ICSD-number* 201354 (LAGER, et al. 1982) da CBC cristalina identificada no capítulo II.

Figura 3.10 – Difratoformas de raios X para o cimento



Fonte: autoria própria.

Como informado nas marcações da Figura 3.10 foram identificadas várias bandas cristalográficas na constituição do cimento, as quais são compatíveis com os padrões dos seguintes números e compostos *ICSD-number* 22501 (C₃S) (ILINETZ *et al.*, 1985), *ICSD-number* 24640 (C₂S) (MIDGLEY, 1952), *ICSD-number* 1021 (C₂A) (MONDAL; JEFFERY, 1975), *ICSD-number* 1760 (C₄AF) (COLVILLE; GELLER, 1972) e *ICSD-number* 64930 (MgO) (SCHIEBOLD, 1927).

3.3.2.2 Análise de pré-requisitos, seleção e caracterizações complementares da CBC para avaliação pozolânica

Na Tabela 3.3 baseando-se nos resultados da Tabela 2.5 e nas condicionantes da Tabela 3.1 apresenta-se uma síntese dos principais requisitos de aceitação das cinzas, por categorias, para a investigação da atividade pozolânica, tanto pela avaliação de resistência com o cimento Portland (IDP28) como pelo método de Chapelle Modificado (I_{Ca(OH)₂}). Na referida tabela estão relacionados os resultados das amostras das classes CBCM e CBCMT. A seleção inicial destas classes foi realizada em virtude do atendimento do quesito que versa sobre as dimensões máximas das partículas da Tabela 3.1.

Tabela 3.3 – Índices de pré-classificação da CBC para investigação da atividade pozolânica

	Propriedades	Pozolana Artificial (classe E)	CBC1M	CBC2M	CBC3M	CBC4M	CBC5M
			CBC1MT	CBC2MT	CBC3MT	CBC4MT	CBC5MT
1	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% mín.)	50	98,4 99,3	64,3 78,2	93,8 95,9	96,6 97,8	96,0 97,2
2	SO ₃ (% máx.)	5	0,02 0,02	1,2 1,1	0,15 0,12	0,08 0,07	0,13 0,11
3	Teor de umidade ¹ (% máx.)	3	Conformes	Conformes	Conformes	Conformes	Conformes
4	Perda ao fogo (% máx.)	6	0,97 0,09	13,28 ² 1,67	2,07 0,53	1,36 0,35	1,49 0,37
5	Álcalis disponíveis em Na ₂ O (% máx.)	1,5	0,07 0,07	4,67 ² 4,07 ²	0,96 0,85	0,46 0,41	0,60 0,58
6	Quantidade de partículas com dimensões menores que 0,045 mm (% mín.)	80	100 100	100 100	100 100	100 100	100 100

Nota: ¹ o teor de umidade foi controlado e conferido para a produção das argamassas. ² requisitos que não estão conformes às especificações.

Fonte: autoria própria.

Os dados da Tabela 3.3 evidenciam de uma maneira geral que os resultados entre as amostras CBCM e CBCMT das usinas permitem classificá-las nos mesmos patamares de pré-requisitos de seleção. Assim, evidencia-se que o tratamento térmico não promoveu alterações nos pré-requisitos de análise pozolânica, com exceções da perda ao fogo da cinza leve de Paranacity e principalmente da alteração do estado de organização estrutural de amorfo para cristalino (Figuras 2.16 e 2.21).

De uma forma geral, os resultados descritos e confrontados pelas faixas de aceitação da Tabela 3.3, permitem direcionar que as amostras das usinas de Iguatemi (CBC1M e CBC1MT), Tapejara (CBC3M e CBC3MT), Rondon (CBC4M e CBC4MT) e Cidade Gaúcha (CBC5M e CBC5MT) poderiam ser utilizadas para as investigações pozolânicas. Porém, em contrapartida, enfatiza-se que todas elas possuem um padrão de organização estrutural compatível com o quartzo no estado cristalino *ICSD-number* 201354 (LAGER, *et al.* 1982). Tal característica cristalográfica é oposta a recomendação pela estrutura amorfa realçada por pesquisadores como John *et al.* (2003), Lima e Rossignolo (2010), Sampaio *et al.* (2014), Bahurudeen e Santhanam (2015), Embong *et al.* (2016), Deepika *et al.*, (2017) e Maldonado-García *et al.* (2018), no que tange o direcionamento para investigações pozolânicas.

Apenas as amostras da usina de Paranacity (CBC2M e CBC2MT) não obtiveram indicação plena de todos os seus pré-requisitos. No entanto, a amostra CBC2M é a única que apresenta características de amorfismo na sua organização estrutural. Além disso, embora o resultado de perda ao fogo tenha ultrapassado as recomendações da norma, ele é inferior aos 17,6% da amostra investigada por Lima e Rossignolo (2010) e próximo dos 11,88% de Cordeiro *et al.* (2009). Dada a substituição de 25% de cimento por CBC prevista na metodologia, o maior índice de 13,28% de matéria orgânica proporcionaria um acréscimo de apenas 3,32% de matéria orgânica ao cimento. Além disso, em composições referenciais de argamassas com relação unitária de 1:3 (cimento: areia) como na composição da metodologia da Tabela 3.2, esta matéria orgânica acrescentaria apenas 0,83% e seria desprezível ao limite de 10% previsto pela ABNT NBR 7211 (2009).

Lima e Rossignolo (2010) também utilizaram a sua referida amostra pozolânica com 18,02% de álcalis disponíveis pelo mesmo cálculo da equação 3.5, algo que é muito superior às recomendações da ABNT NBR NM 25 (2003). Tal investigação foi realizada pelos autores

considerando a baixa indicação de teores na substituição do cimento, onde considera-se que o teor de álcalis não deve ultrapassar 0,6% da massa total do concreto.

Diante de todas as informações expostas, para as investigações de atividade pozolânica da CBC assumidas neste trabalho, foram selecionadas as amostras CBC2M e CBC4M. As escolhas pelas amostras da categoria bruta e moída relevam os atendimentos do padrão granulométrico por meio da micronização por *air jet mills* e os melhores atendimentos aos requisitos da Tabela 3.3. Também considerou-se que o tratamento térmico da CBC além de não alterar as propriedades dos pré-requisitos da ABNT NBR 12653 (2014) teria indicação contraditória para garantir a manutenção da organização estrutural amorfa para a cinza leve de Paranacity, conforme evidenciou os resultados do capítulo II. Sobretudo, esta decisão foi pautada na busca pela contribuição nas discussões sobre a eventual confirmação de atividade pozolânica pelo método físico de compressão e conseqüentemente pelo método químico de reação. Isso, tanto para uma amostra com característica amorfa (CBC2M) como para outra com característica cristalina (CBC4M), a qual representava 95% de todas as amostras do capítulo II. Isso corroborou com a análise comparativa entre os eventuais padrões no desempenho de produtos gerados pelas amostras.

3.3.2.3 Índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias

3.3.2.3.1 Produção das argamassas e avaliação mecânica de compressão

O resultado da resistência axial média à compressão foi de 21,4 MPa com desvio relativo máximo (DRM) de 2,4% está em conformidade ao limite de 6% exigido pela ABNT NBR 7215 (1996). Com isso, constatou-se que a AGAR nesta idade apresentou resistência característica média à compressão maior que 20 MPa em atendimento a recomendação da ABNT NBR 16697 (2018) para argamassas oriundas desta categoria de cimento Portland aos 28 dias. Da Costa (2015), que também avaliou a atividade pozolânica da CBC por este método, obteve para sua argamassa de referência uma média de 20,1 MPa.

Na Tabela 3.4 apresentam-se os traços unitários finais, em relação à massa, aos índices de consistência (*ic*) e à massa unitária real (*MU*) sem compactação de cada uma das três argamassas, por repetição de ensaio. De forma específica o primeiro lote gerou as argamassas dos tipos AGAR₁, AGA2M₁, AGA4M₁ e as repetições (duplicatas) geraram as argamassas dos tipos AGAR₂, AGA2M₂, AGA4M₂.

Tabela 3.4 – Composição unitária, índice de consistência e massa unitária das argamassas

Argamassas	Relação de componentes, em massa					Índice de consistência (ic) (cm)	Massa unitária (MU) (g/cm ³)
	Cimento	CBC (pozolana)	Areia	Água	Aditivo superplastificante		
AGAR ₁	1	-	3	0,48	-	20,6	2,04
AGA2M ₁	0,75	0,25	3	0,48	0,005	20,0	1,99
AGA4M ₁	0,75	0,25	3	0,48	-	19,7	1,99
AGAR ₂	1	-	3	0,48	-	20,6	2,00
AGA2M ₂	0,75	0,25	3	0,48	0,005	19,6	1,99
AGA4M ₂	0,75	0,25	3	0,48	-	19,9	2,0

Nota: as massas da areia, da água e do aditivo superplastificante foram calculadas em relação à massa unitária dos materiais assumidos como aglomerantes (cimento + CBC).

Fonte: autoria própria.

Na Tabela 3.4 destacam-se que todas as argamassas obtiveram o índice de consistência esperado. Segundo a norma ABNT NBR 5752 (2014), em referência ao (ic) obtidos pelas argamassas de referências, o valor experimental das argamassas testadas deve ser de 19,6 cm a 21,6 cm, isso nos dois lotes. Além disso, realça-se que apenas a AGA2M requisitou a adoção de superplastificante nas duas produções para a correção do IC e justamente no mesmo percentual de 0,5%.

Devido à similaridade entre os valores obtidos da massa unitária, com valores médios de 2,02 g/cm³ para a argamassa A, de 1,99 g/cm³ para a AGA2M e de 2,02 g/cm³ para a AGA4M, realça-se a existência de valores em torno de um mesmo patamar de 2 g/cm³. Algo que é coerente com as argamassas das pesquisas de Molin Filho (2012) e Nagano (2014).

Diante da aprovação do índice de consistência das argamassas AGA2M e AGA4M foram aprovadas as moldagens dos CP's das respectivas bateladas. A Figura 3.11 apresenta o aspecto visual dos corpos de prova das argamassas. Observa-se a diferença na coloração entre os corpos de prova das amostras, sendo que a amostra AGA2M apresentou a coloração mais escura, compatível com a coloração da própria amostra CBC2M.

Figura 3.11 – Corpos de provas das argamassas



(a) corpos de prova da argamassa A moldados e aguardando a desforma e (b) amostras dos corpos de prova desmoldados após a cura dos 28 dias das argamassas A, AGA2M e AGA4M.

Fonte: autoria própria.

Os valores das resistências à compressão axial em MPa descritos na Tabela 3.5 são relativos aos resultados dos quatro corpos de provas, desprezando-se os 2 corpos de prova com valores mais distantes da média dos seis. No caso da AGA2M foram moldados apenas quatro corpos, devido à restrição da disponibilidade da respectiva cinza. Este número de análise de corpos de prova atende em plenitude a exigência da norma ABNT NBR 7215 (1996).

Tabela 3.5 – Resultados das resistências à compressão axial e do desvio relativo máximo

Corpos de provas por lotes e indicadores	Índices de resistência à compressão (MPa)					
	AGAR ₁	AGAR ₂	AGA2M ₁	AGA2M ₂	AGA4M ₂	AGA4M ₂
CP1	26,5	25,6	34,1	31,2	25,1	26,6
CP2	27,1	26,5	31,8	34,6	26,4	25,6
CP3	27,3	29,7	34,2	30,1	23,4	24,3
CP4	28,4	25,2	31,5	34,0	24,7	24,6
Média	27,3	26,8	32,9	32,5	24,9	25,3
Desvio relativo Máximo (DRM)	3,9	10,9	4,4	7,4	4,4	3,7
Diferença da média entre lotes	2%		1%		1%	
Média dos lotes	27,0		32,7		24,0	

Fonte: autoria própria.

Os resultados da resistência média à compressão aos 28 dias para a AGAR (Tabela 3.5) que nortearam as comparações desta seção, aproximam-se dos obtidos por Martins Filho (2015) de 25,14 MPa e por Lima e Rossignolo (2010) de 27,19 MPa com cimentos de alta resistência

inicial CP V-ARI. Martins Filho (2015) também utilizou areia da mesma categoria e origem deste trabalho.

Os resultados dos corpos de prova com substituição em massa de 25% de cimento Portland por cinzas do bagaço da cana-de-açúcar apresentaram dois patamares de resultados. A média dos resultados a compressão para o tipo AGA2M (cinza com banda amorfa na sua estrutura) apresentou valores significativamente maiores, enquanto a média dos corpos de prova da AGA4M (cinza com característica cristalina) apresentou resultados relativamente próximos ao valor de referência, porém menores. Os valores de resistência à compressão, tanto para a AGA2M como para a AGA4M são significativamente maiores que os obtidos por Martins Filho (2015) de 15,65 MPa aos 28 dias para a sua argamassa com 26% de substituição de cimento por cinza. Observa-se a mesma lógica de diferença quando comparam-se tais resultados da Tabela 3.5 com o valor médio de 19,9 MPa obtido por Da Costa (2015) na mesma ordem de substituição de cimento Portland por CBC. Os resultados de compressão (CP de concreto) de Lopes *et al.* (2014) de aproximadamente 20 MPa (traço rico) aos 28 dias, para um traço estimado de substituição de 25% de cimento por CBC também encontram-se em patamares inferiores aos obtidos nesta pesquisa.

Também realçam-se pelos resultados apresentados na Tabela 3.5 que a diferença da média, entre os dois lotes, para os três tipos de argamassa é inferior a 10% em consonância com a exigência da ABNT NBR 7215 (1996). Os desvios relativos máximos que são maiores que 6% nas argamassas AGAR₂ e AGA2M₂ permitiriam, de acordo com a mesma norma, a exclusão de um dos quatro corpos de prova para nova análise, o que favoreceria a obtenção do DRM ajustado a exigência. No entanto, valendo-se de análises estatísticas propostas na metodologia, realizou-se o teste t de *Student* para média das duas amostras, mantendo-se os quatro resultados em todos os casos. Com isso, verificou-se a possível equivalência dos valores obtidos nos resultados dos lotes. A análise estatística está apresentada na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Resultados do Teste t de *Student* para duas amostras presumindo variâncias equivalentes

Coefficientes estatísticos	AGAR₁	AGAR₂	AGA2M₁	AGA2M₂	AGA4M₂	AGA4M₂
Média da resistência à compressão	27,325	26,75	32,911	32,491	24,086	23,875
Variância	0,629	4,163	2,224	4,849	0,969	0,356
Observações	4	4	4	4	4	4
Variância agrupada	2,39625		3,536405641		0,662191337	
Hipótese da diferença de média (h_0)	0		0		0	
Graus de Liberdade (GL)	6		6		6	
Stat t	0,525311344		0,316355502		0,367255131	
P(T<=t) uni-caudal	0,30910245		0,381224687		0,363017093	
t crítico uni-caudal	1,943180281		1,943180281		1,943180281	
P(T<=t) bi-caudal	0,618204901		0,762449374		0,726034185	
t crítico bi-caudal	2,446911851		2,446911851		2,446911851	

Fonte: autoria própria.

Na Tabela 3.6, em todos os casos, a estatística do teste (Stat t) enquadra-se dentro do intervalo de confiança de 95%, tanto no teste uni-caudal (inferiores a t crítico), como no teste assumindo-se a característica bi-caudal (faixas entre $-t$ crítico e $+t$ crítico), compactuando-se assim com a aceitação da hipótese h_0 . Outra evidência estatística que possibilita assumir que os valores dos dois lotes produzem médias com garantias de repetibilidade é o resultado do *p-value* ($P(T \leq t)$) consideravelmente maior que o índice de significância avaliado α de 0,05 (5%) em todos os casos. Portanto, os resultados das médias podem ser utilizados com confiança de 95% para estimar o resultado médio dos dois lotes de ensaios. Os resultados dos coeficientes estatísticos juntamente com a pequena diferença na média dos lotes apresentados da Tabela 3.5 refutaram a necessidade da realização da triplicata.

Diante da condição de aceitação dos lotes de análise de compressão, foram realizados os cálculos do índice de desempenho pozolânico das cinzas com cimento Portland (IDP28), por meio da Equação 3.6, a partir do resultado de resistência média à compressão dos lotes (Tabela 3.7).

Tabela 3.7 – Índices de desempenho pozolânico com cimento Portland aos 28 dias – IDP28

Argamassas	Índices de desempenho pozolânico (IDP28)
Argamassa AGA2M	120%
Argamassa AGA4M	88%

Fonte: autoria própria.

O resultado do IDP28 da AGA2M foi satisfatoriamente atendido, com um desempenho que elevou em 20% a resistência média da argamassa, quando comparada à referência. Além disso, este resultado sinaliza, ainda que de maneira preliminar, a provável existência da reatividade dos óxidos, especialmente do SiO₂ presente na CBC2M no estado amorfo, com o hidróxido de cálcio na presença da água na formação do silicato de cálcio hidratado. Neste caso em particular, confirmou-se que a atividade pozolânica identificada pelo IDP28 contribui eminentemente com a melhoria da capacidade de resistência média à compressão da argamassa.

A AGA4M que utilizou cinzas com características de organização estrutural cristalina *ICSD-number* 201354 (LAGER, *et al.* 1982), não obteve o desempenho mínimo de 90% para o indicador IDP28. Porém, embora não tenha alcançado o valor para caracteriza-lo como material com potencial pozolânico, tal resultado ainda é melhor, quando comparado aos obtidos em pesquisas que estudaram substituição por cinzas com características amorfas. Como exemplo, o trabalho De Paula *et al.* (2009) que obteve resultado de IDP28 de 86% para taxas de substituição de 30%. Ainda nesta mesma linha, Martins Filho (2015) obteve 62% de IDP28 e Da Costa (2015) obteve IDP28 de 70% para argamassas que possuíam substituição de cimento por CBC com características estruturais amorfas.

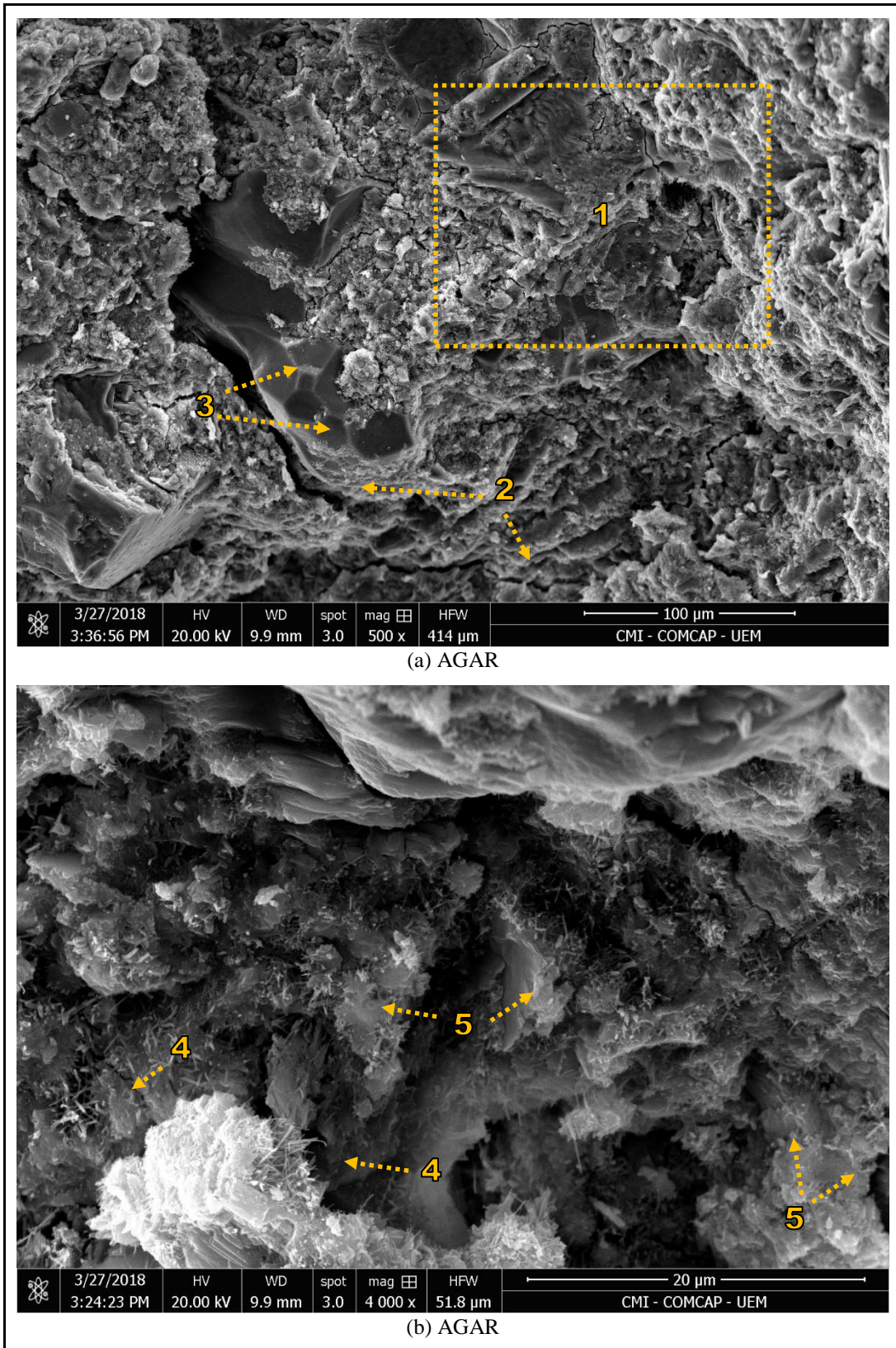
A boa resistência mecânica para a AGA4M com características próximas às durezas e consequente resistência à compressão projetadas podem estar associadas as contribuições das melhorias no empacotamento e no arranjo físicos das partículas. Essa contribuição estaria diretamente relacionada ao chamado efeito *filler* de preenchimento estrutural, entre os grãos do cimento, da areia e entre os próprios particulados de CBC. Tal perspectiva de resultados nestes casos, estão coerentes com a resistência à compressão de corpos de prova de traços que promoveram a substituição da CBC pelo agregado miúdo, especialmente pela areia ou pela mescla de areia com cimento, tais como obtiveram os pesquisadores Sales e Lima (2010), Molin Filho (2012), Modani e Vyawahare (2013), Vanderlei *et al.* (2014) e Moretti *et al.* (2016). Trata-se de mais uma evidência que valida o estudo para aplicação das cinzas para efeito *filler* recomendado no capítulo II.

Os resultados satisfatórios obtidos nesta etapa da pesquisa têm associação direta com a finura das cinzas em consequência da micronização pelo processo de *air jet mills*, como foi realçado por Ríos-Parada *et al.*, (2017). Na sequência serão discutidos alguns resultados da análise das micrografias dos corpos de prova rompidos das argamassas.

3.3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e avaliação do espectro de energia dispersiva para as argamassas

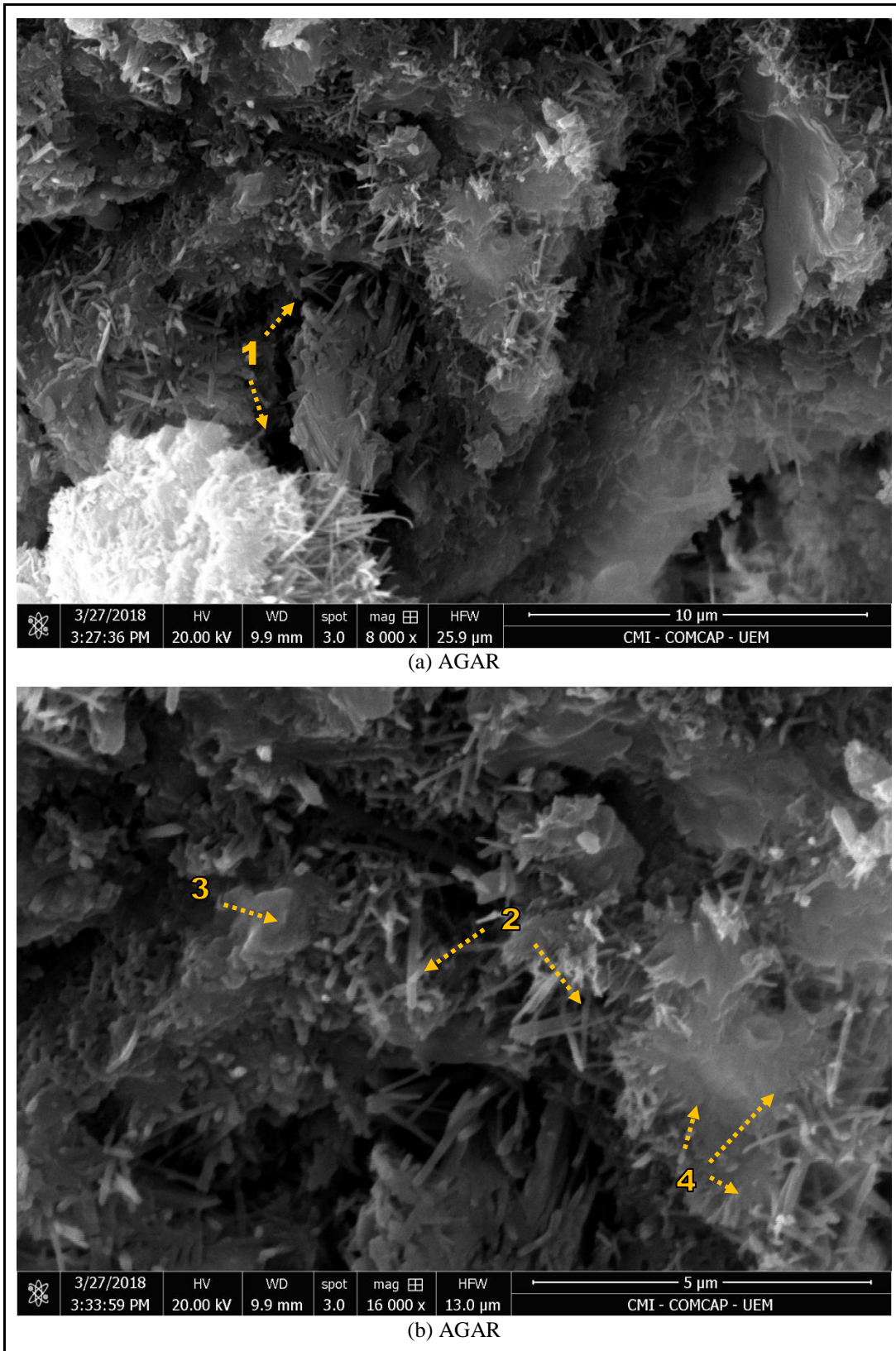
As seis primeiras figuras desta seção apresentam uma síntese de imagens da interface da pasta de cimento/CBC com a areia e na própria pasta, das argamassas AGAR (Figuras 3.12 e 3.13), AGA2M (Figuras 3.14 e 3.15) e AGA4M (Figuras 3.16 e 3.17) aos 28 dias. As imagens apresentadas foram selecionadas, dentre uma gama 10 x maior, por representarem as características visuais de maiores ocorrências de repetições. Nas figuras foram realizados destaques por números, setas e quadros, os quais indicam sobretudo as possíveis formações dos cristais (CH, CSH, Cristobalita, Monossulfato de cálcio, Etringita, entre outros) e até da possível formação por consequência da atividade pozolânica. Eles foram assinalados principalmente pela observação e comparação direta aos padrões apresentados e discutidos nas imagens dos trabalhos de Moranville-Regourd (1992), Mehta e Monteiro (1994), Melo (2010), Kazmi *et al.* (2017) e Villar Cociña *et al.* (2018).

Figura 3.12 – Micrografia para a pasta da AGAR com ampliações de 500 x e 4.000 x



Nota: (1) aspecto visual de maior repetição na região característica da formação dos cristais, (2) fendas e espaços vazios significativos, (3) faces da areia, (4) agulhas sugestivas de etringita e ou cristais de CSH fibrosos e (5) formações sugestivas de possíveis produtos de cristais de monossulfatos e CSH.
Fonte: autoria própria.

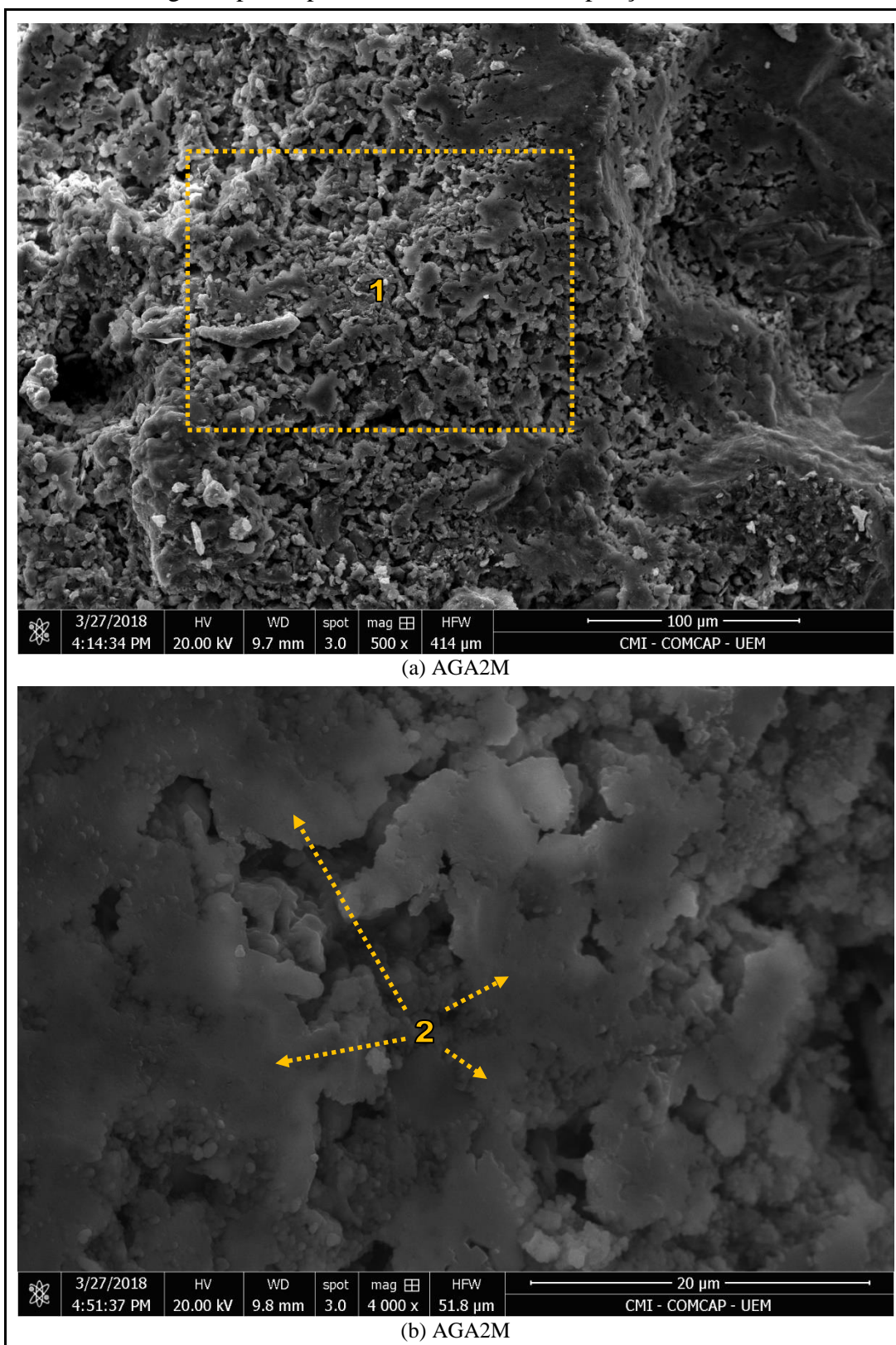
Figura 3.13 – Micrografia para a pasta da AGAR com ampliações de 8.000 x e 16.000 x



Nota: (1) espaços vazios entre as formações, (2) agulhas de etringitas, (3) formação possível de monossulfato de cálcio e (4) região com possível presença de cristais de monossulfato e CSH.

Fonte: autoria própria.

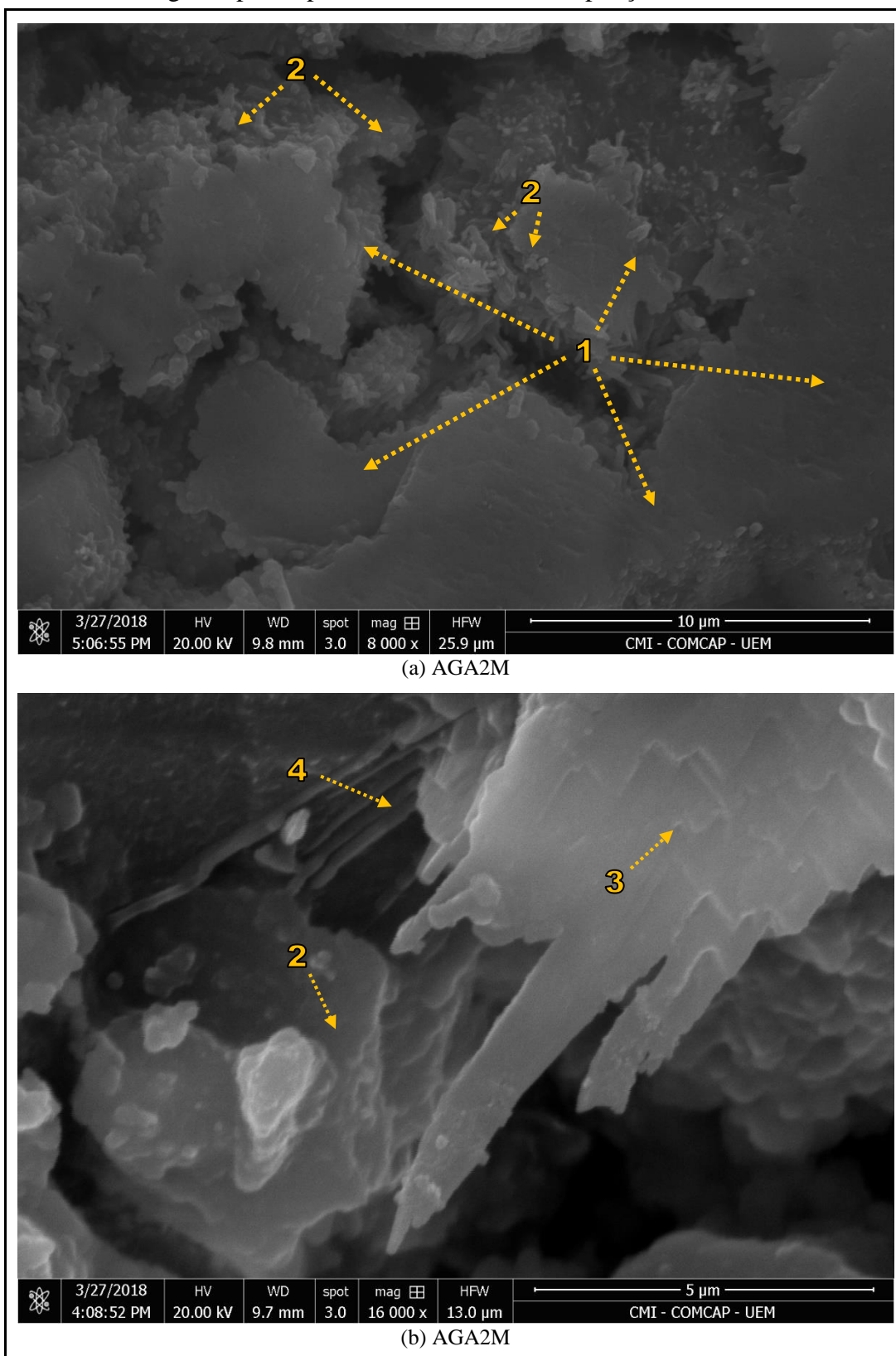
Figura 3.14 – Micrografia para a pasta da AGA2M com ampliações de 500 x e 4.000 x



Nota: (1) aspecto visual de maior repetição, (2) observa-se a formação de placas contínuas onde não é possível distinguir nas regiões interiores os cristais formados. Aspectos visuais similares em Melo (2010) e kazmi *et al.* (2017) indicaram a possibilidade de formação de CSH fundidos com CH.

Fonte: autoria própria.

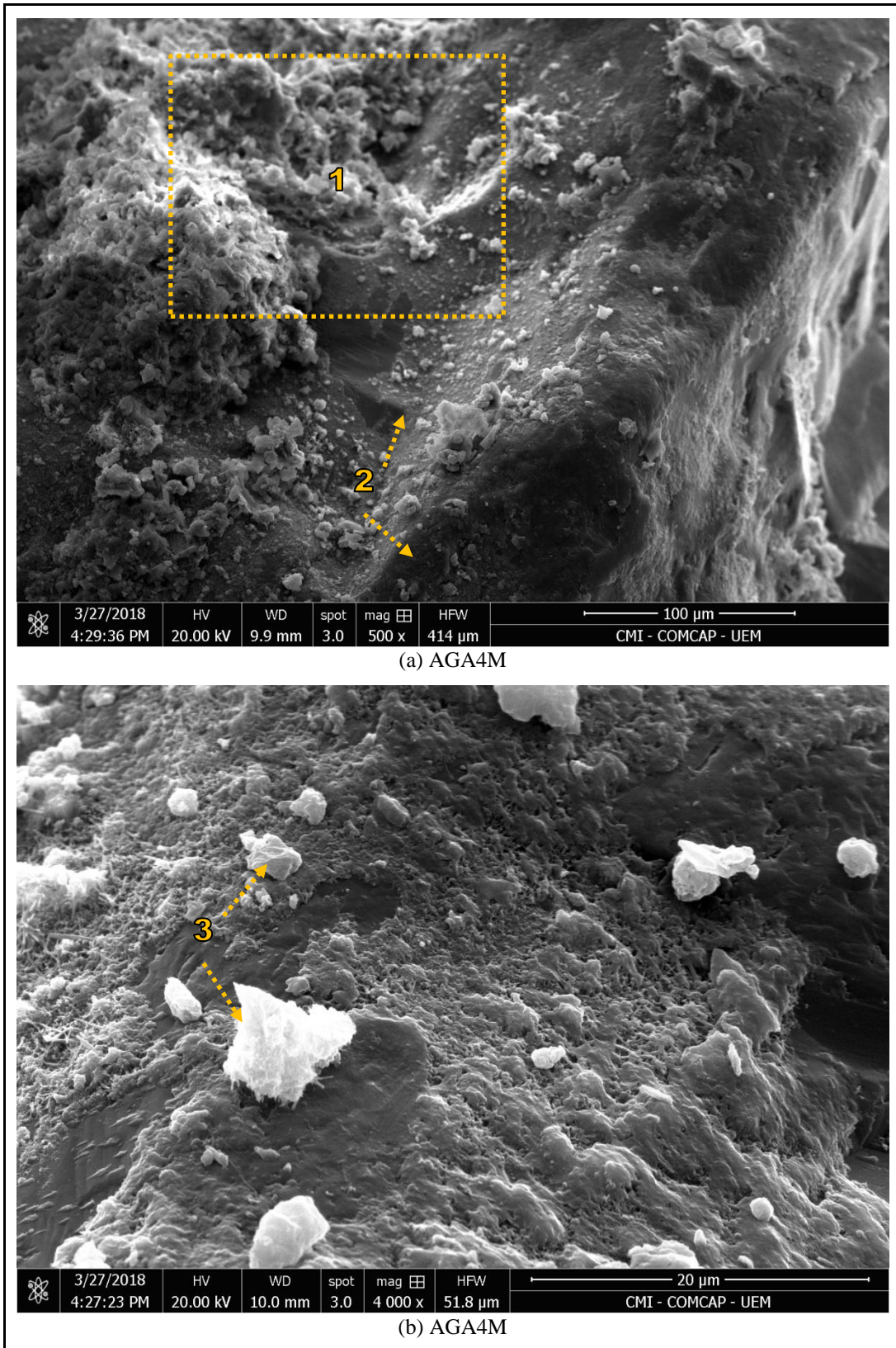
Figura 3.15 – Micrografia para a pasta da AGA2M com ampliações de 8.000 x e 16.000 x



Nota: (1) formações de placas contínuas possivelmente de CSH, (2) possíveis cristais de CH, (3) exemplo de extremidades das placas típicas formadas, percebe-se uma organização de placas sobrepostas e (4) cristais com direcionamentos longitudinais.

Fonte: autoria própria.

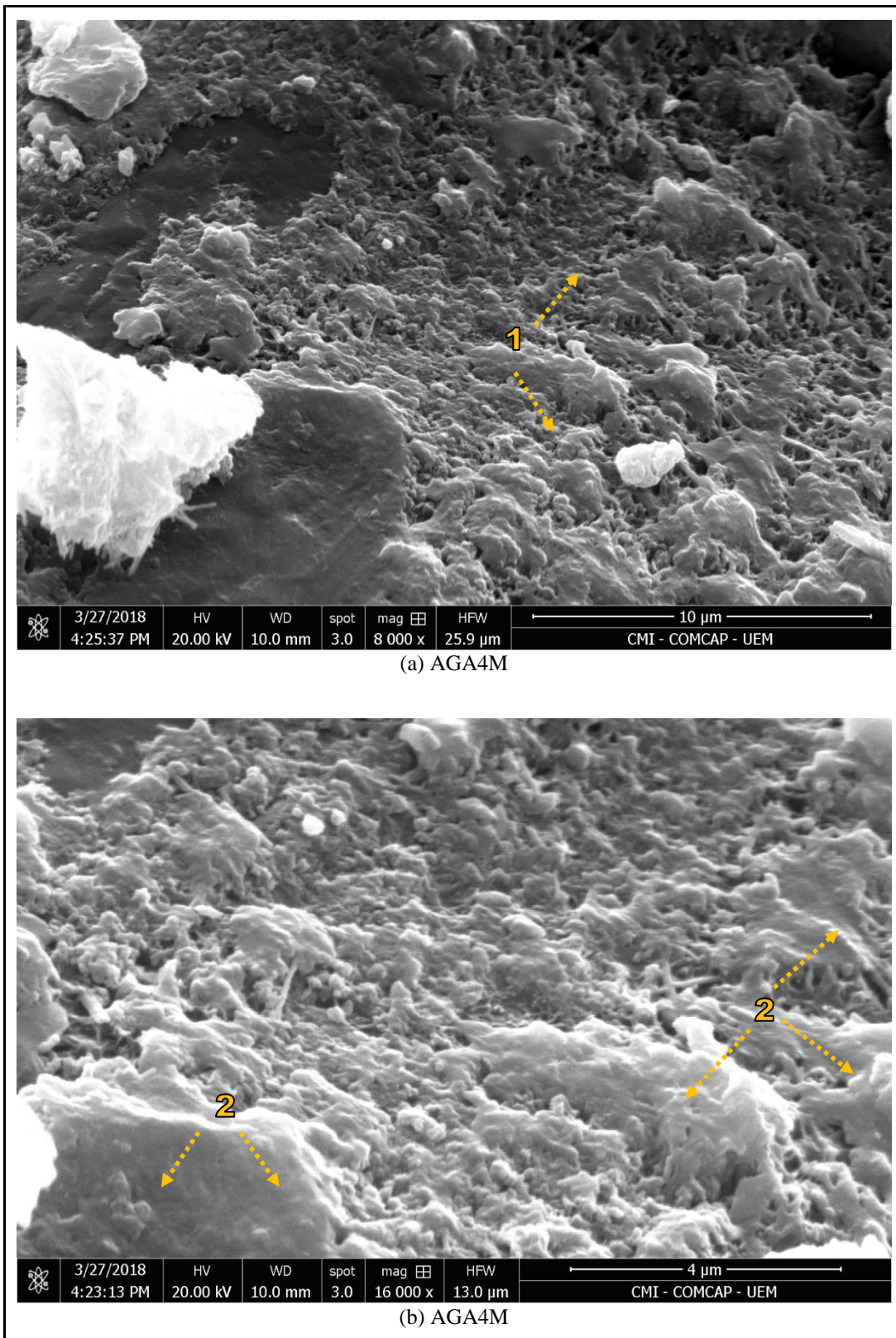
Figura 3.16 – Micrografia para a pasta da AGA4M com ampliações de 500 x e 4.000 x



Nota: (1) aspecto visual de maior repetição na região característica da formação dos cristais, (2) faces da areia, (3) fragmentos soltos ou de baixa aderência com a pasta. Neles observa-se a formação em baixa escala de agulhas de possíveis cristais de etringita.

Fonte: autoria própria.

Figura 3.17 – Micrografia para a pasta da AGA4M com ampliações de 8.000 x e 16.000 x



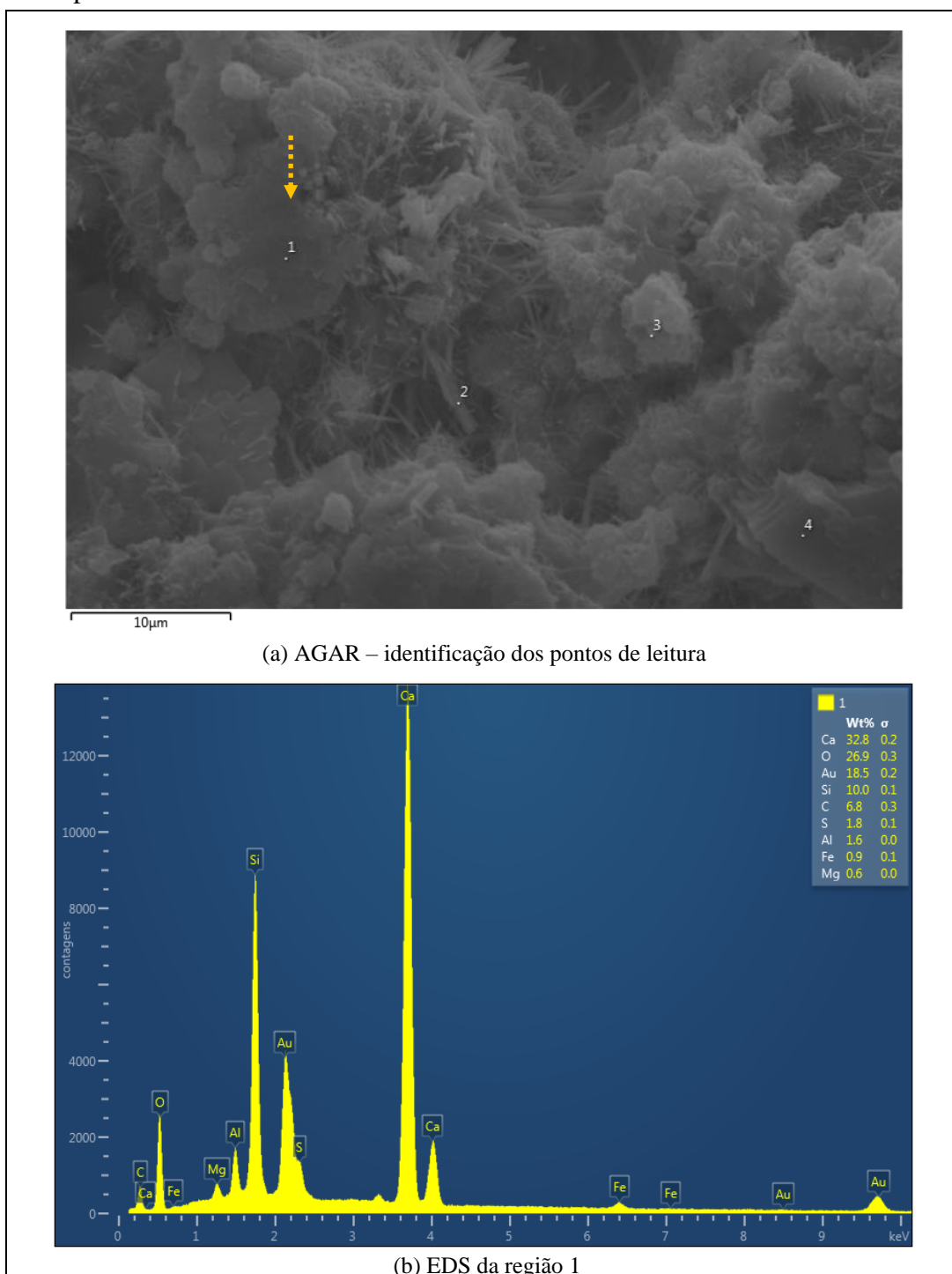
Nota: (1) formações similares a AGA2M, porém com menor densidade, observa-se placas contínuas menores e maior incidência de vazios. Não há distinções perceptíveis de forma dos cristais e (2) vista mais aproximada das placas, existem formações fundidas às superficiais similares aos cristais de CH.
Fonte: autoria própria.

As imagens dos CP's rompidos aos 28 dias apresentaram informações significantes, porém, por si só não podem ser assumidas como conclusivas para a análise dos tipos de cristais formados, sobretudo daqueles que possam ser oriundos da atividade pozolânica. No entanto, destaca-se que na argamassa de referência, pode-se observar de maneira bem representativa a presença dos cristais e formações sugestivas similares aos cristais de CH, CSH e Etringita que foram destacadas pela literatura em Melo (2010) e Mehta e Monteiro (1994). Além disso, na AGAR foram observadas as maiores fendas e vazios quando comparadas as demais argamassas. Porém, mesmo com essa presença de vazios, ela obteve uma resistência à compressão mecânica maior que a argamassa CBC4M, conforme apresentado na Tabela 3.6. Logo, realça-se mais uma vez que as formações adicionais na estrutura da AGA4M, em virtude da presença da CBC4M não proporcionaram melhorias, ou pelo menos a manutenção, das ligações e fortalecimentos entre os cristais e os agregados quando comparados a AGAR.

Contudo, o aspecto da AGA2M, especialmente sobre o que tange a formação em larga escala de placas contínuas ganhou destaque nas análises realizadas por MEV. Nas micrografias da AGA2M não foi possível identificar com clareza as partículas remanescentes de CBC que possuem altas taxas de SiO₂, cristobalita pura, o que seria uma possível evidência do rearranjo do dióxido de silício em outros cristais pela reação pozolânica, especialmente o CSH como comparação visual direta com Melo (2010), Kazmi *et al.* (2017) e Villar Cociña *et al.* (2018). A densidade das placas, as características de sua extensão coesa e da sua forma, estão possivelmente relacionadas com o aumento da resistência em 20% da AGA2M quando comparada a AGAR. Seria este, mais um fato que endossa a ideia que ocorreram elevados índices de atividade pozolânica da CBC2M com o cimento Portland, corroborando com os resultados da análise da resistência à compressão.

Buscando-se novas informações para auxílio na análise da microestrutura, foram geradas novas imagens das mesmas amostras de argamassas aos 50 dias, após maior estabilização das reações. Nestas figuras também foram incorporadas as análises de avaliação do espectro de energia dispersiva (EDS) para uma representação semiquantitativa dos compostos químicos presentes. Tais imagens estão apresentadas nas Figuras 3.18 à 3.29.

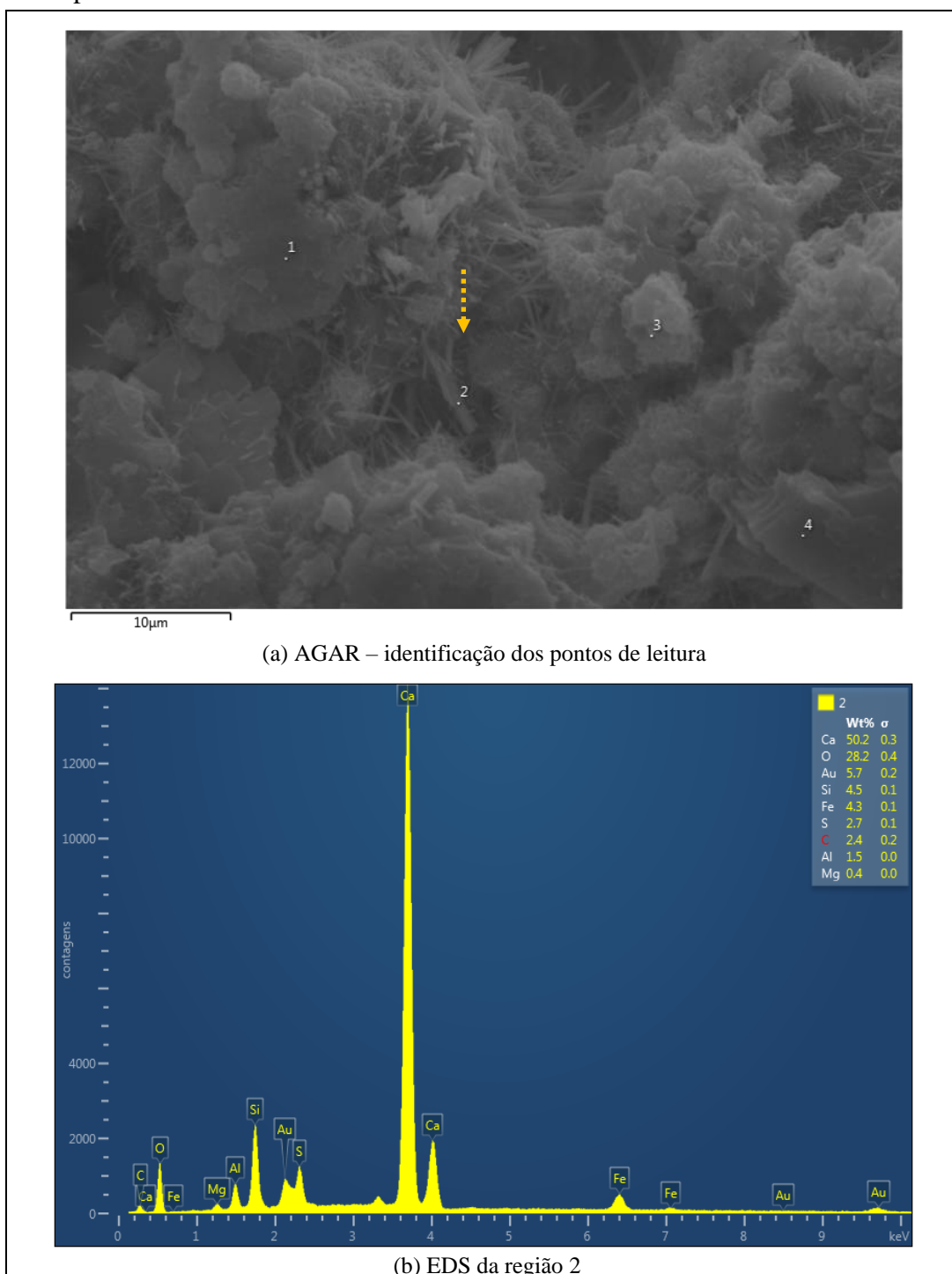
Figura 3.18 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 1



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

Fonte: autoria própria.

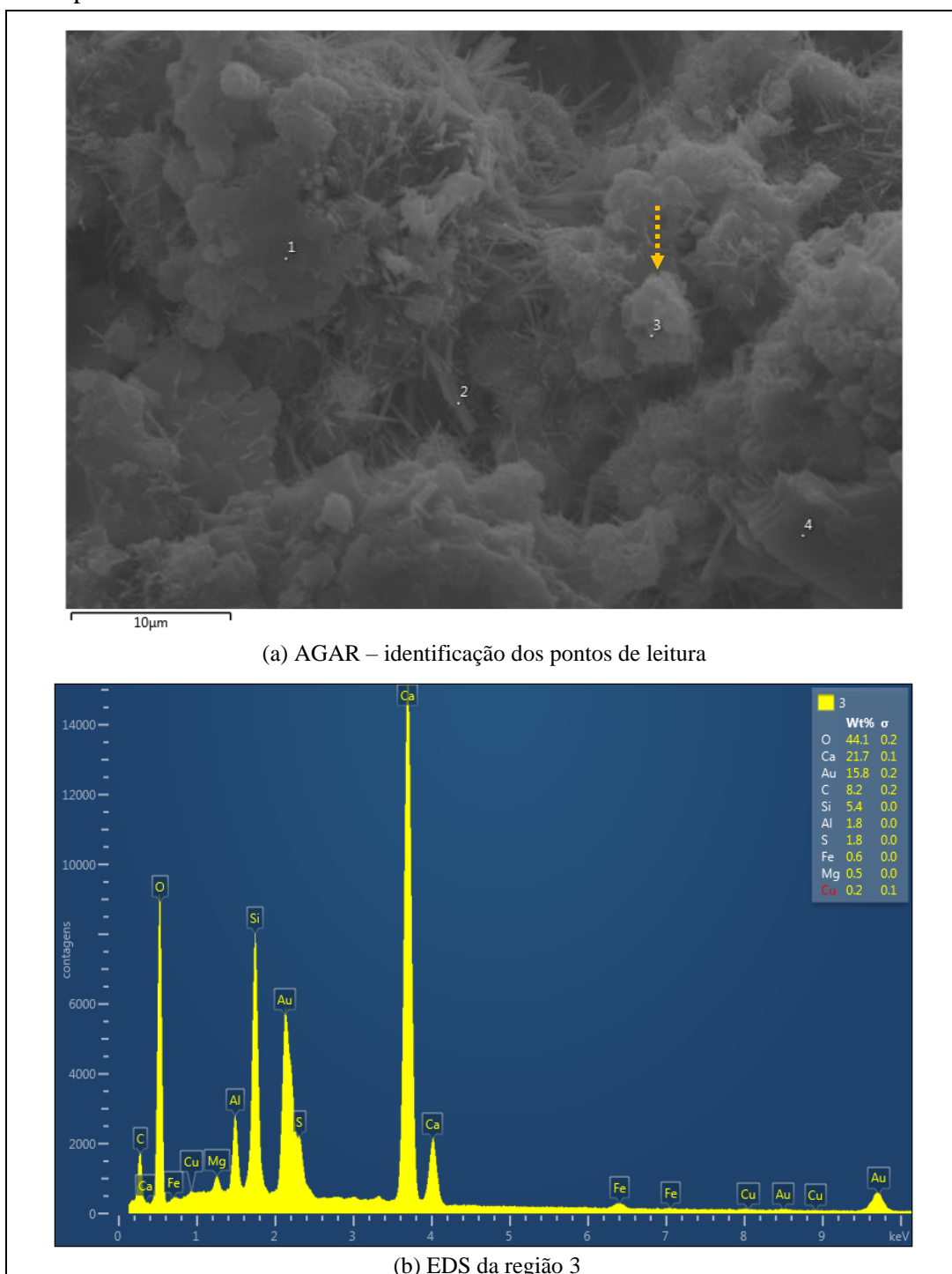
Figura 3.19 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 2



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

Fonte: autoria própria.

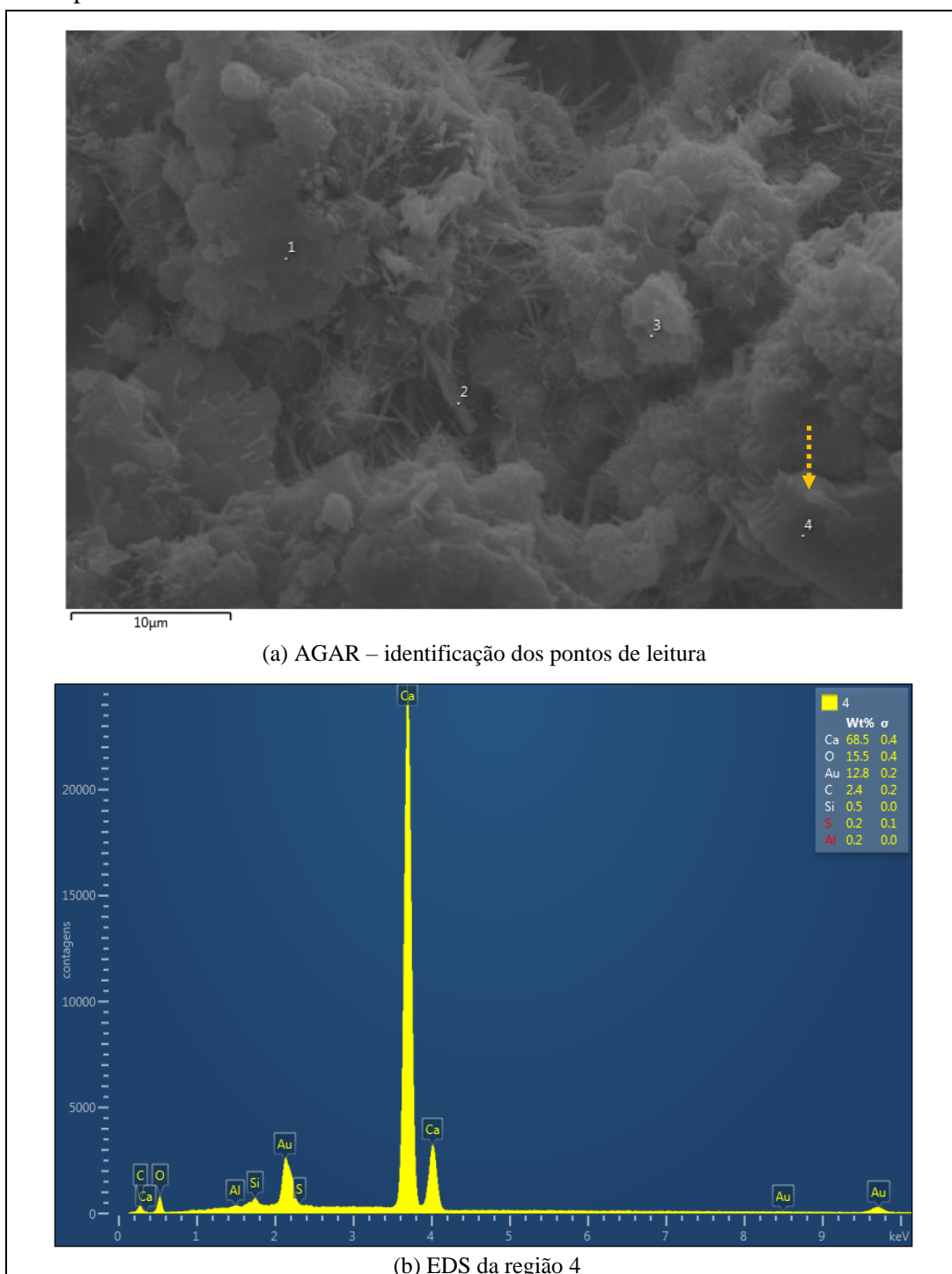
Figura 3.20 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 3



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

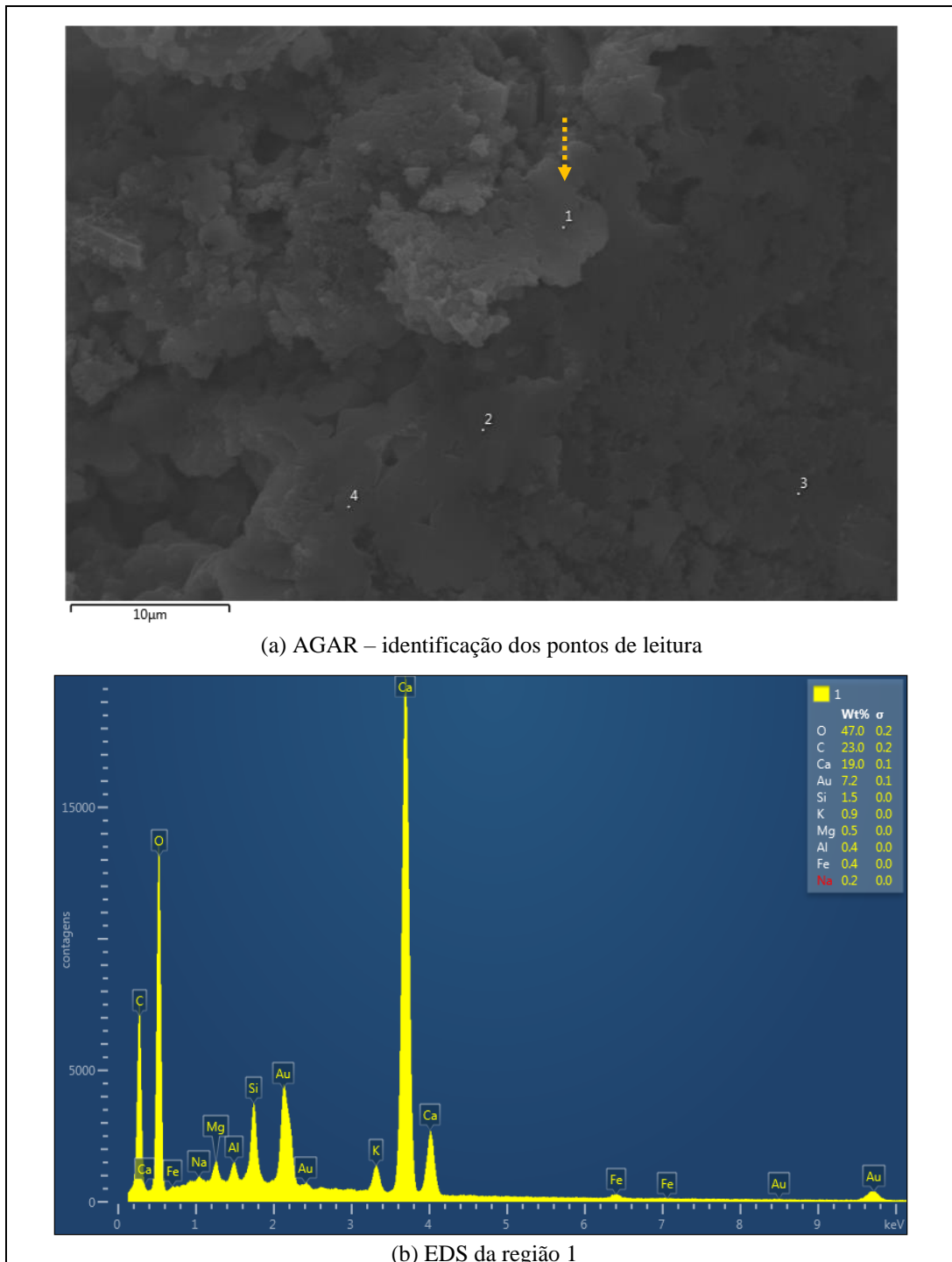
Fonte: autoria própria.

Figura 3.21 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGAR no ponto 4



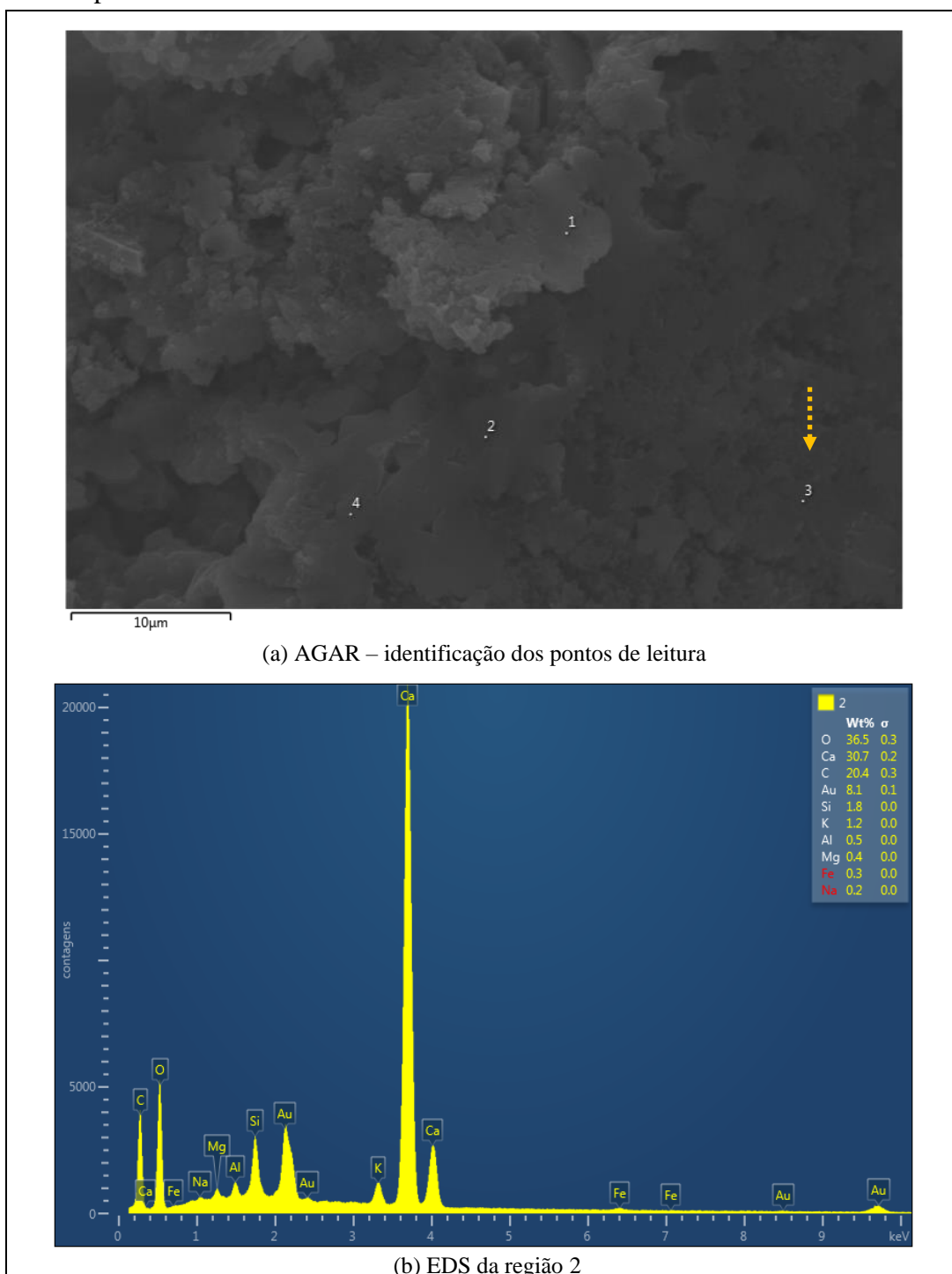
Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
Fonte: autoria própria.

Figura 3.22 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 1



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
 Fonte: autoria própria.

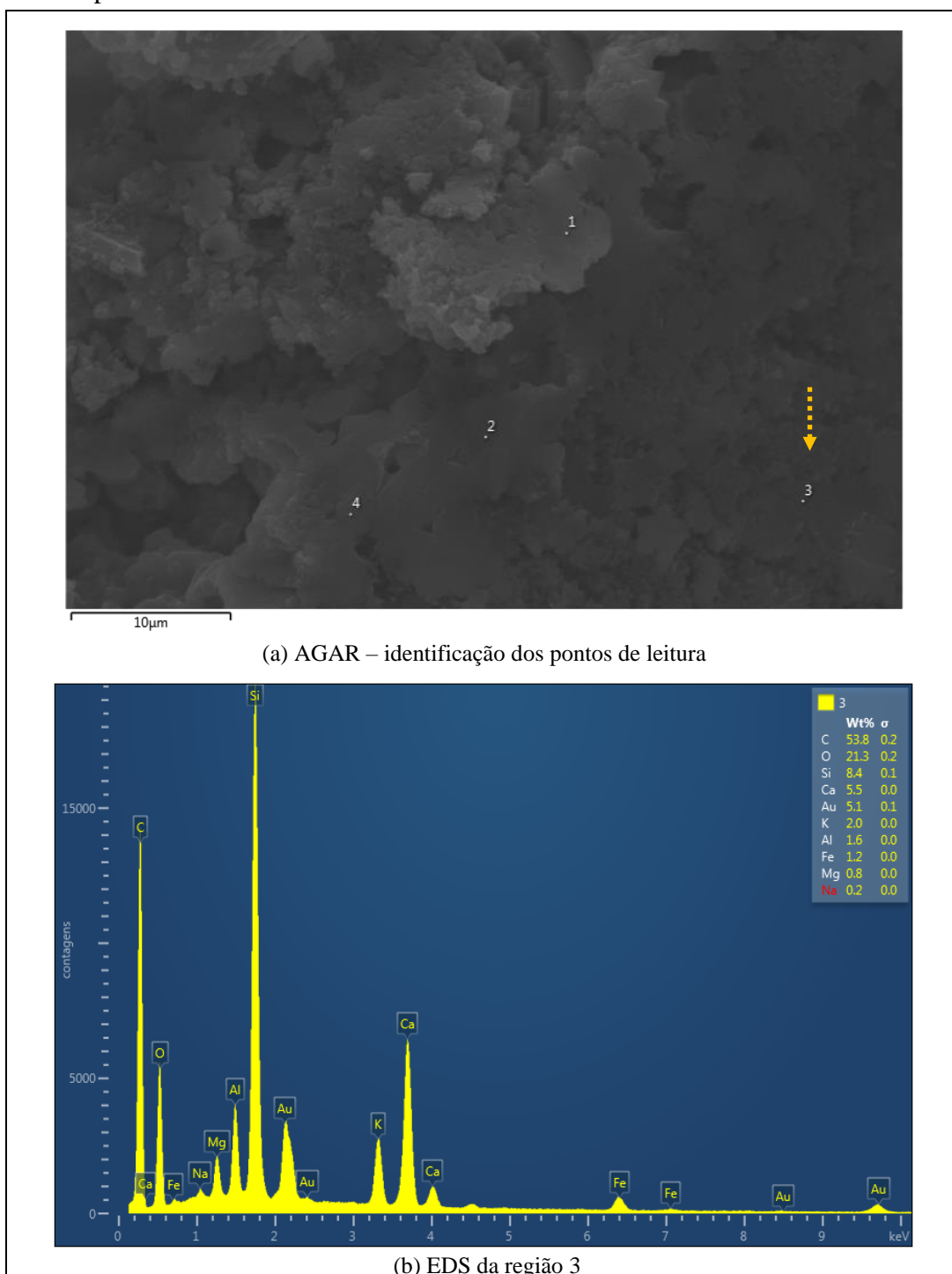
Figura 3.23 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 2



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

Fonte: autoria própria.

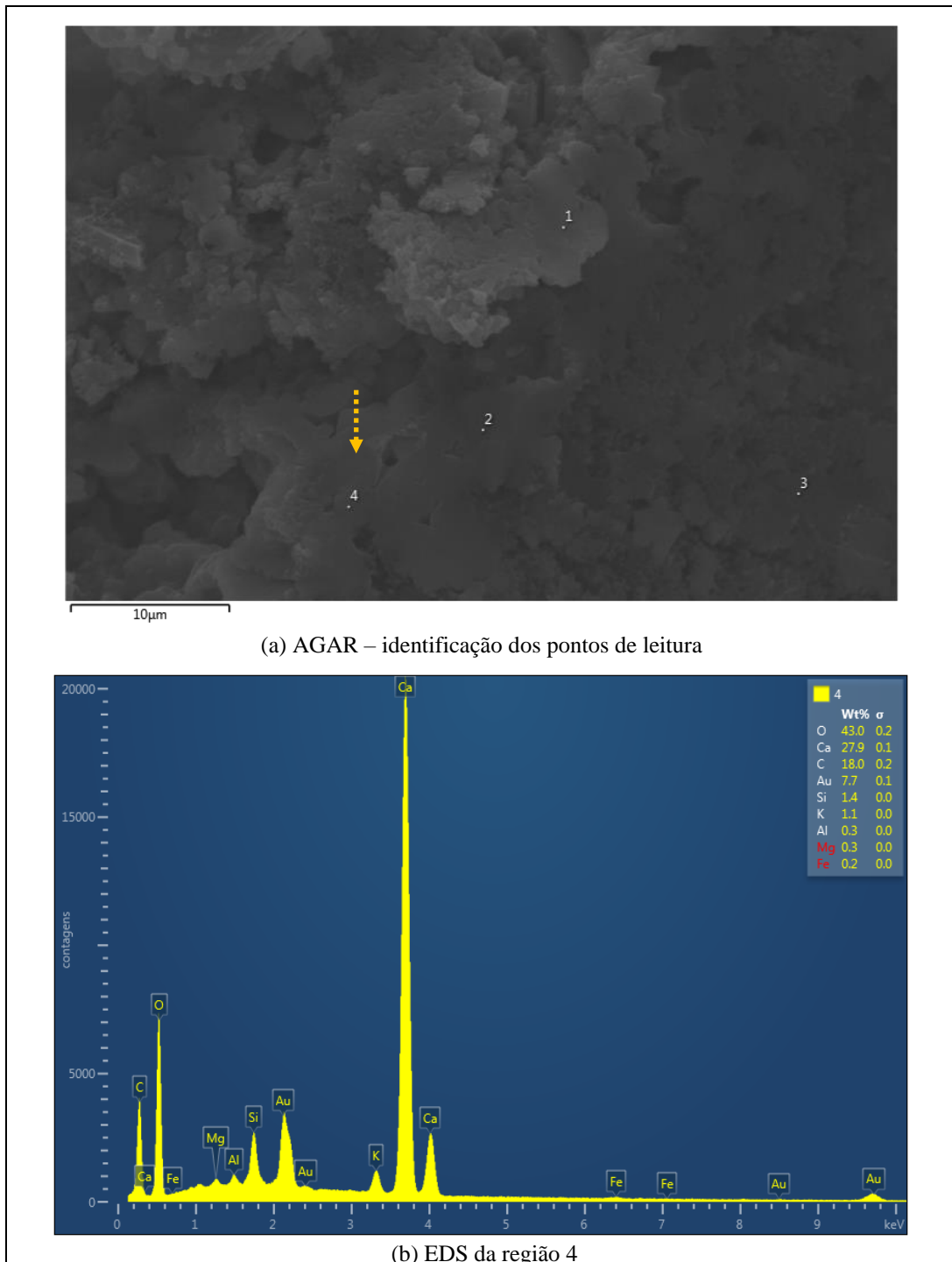
Figura 3.24 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 3



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

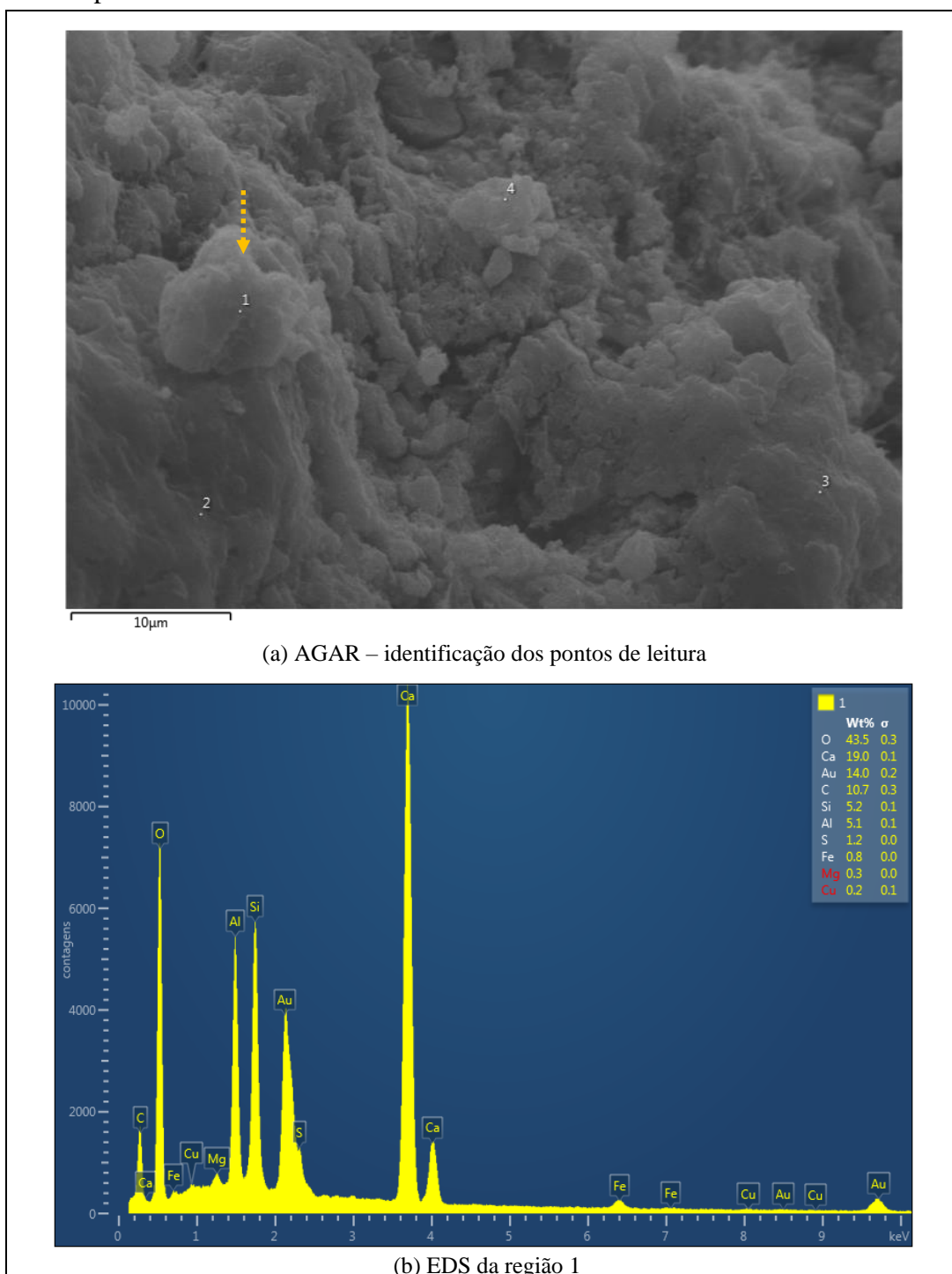
Fonte: autoria própria.

Figura 3.25 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA2M no ponto 4



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
 Fonte: autoria própria.

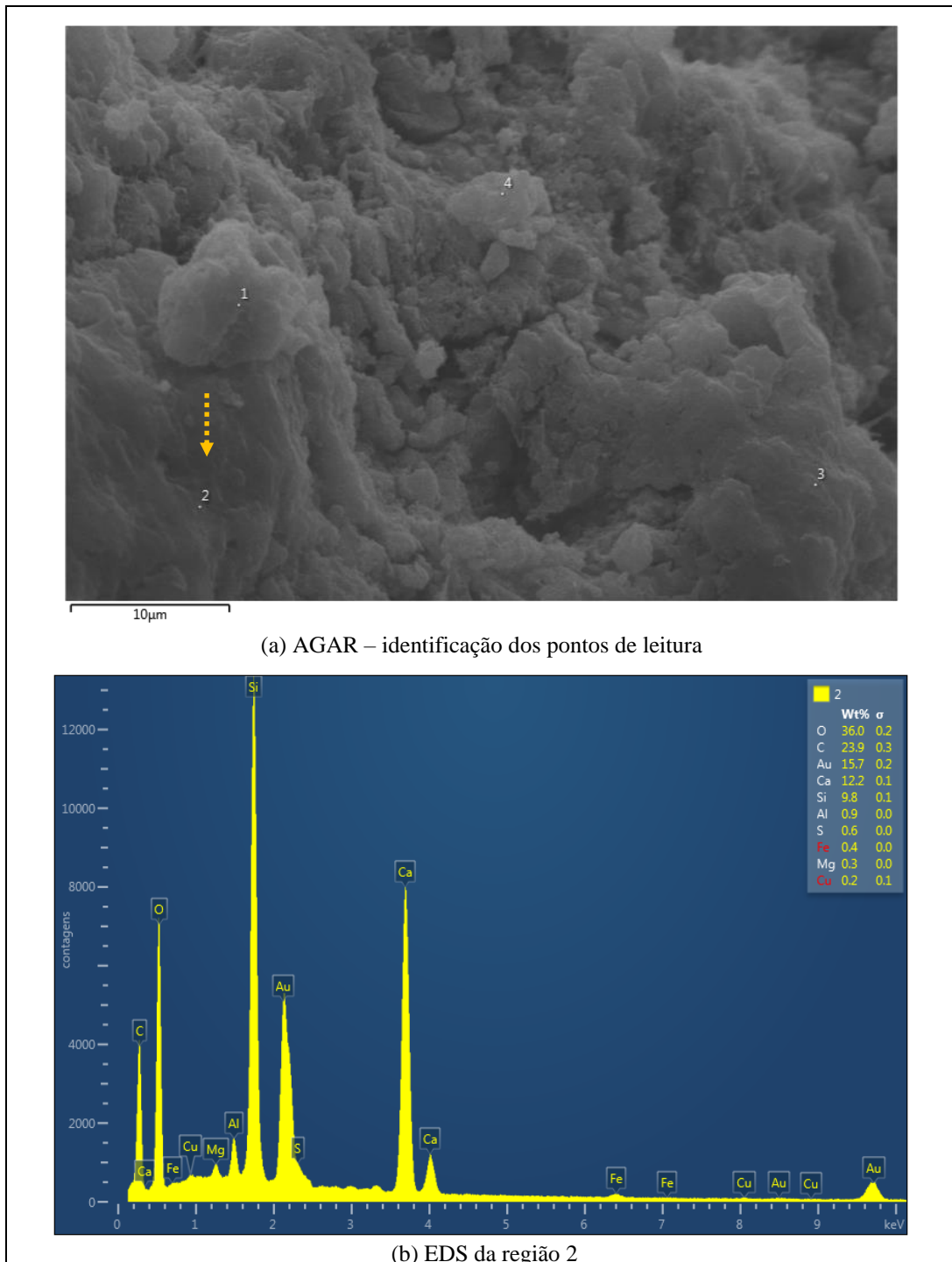
Figura 3.26 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 1



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.

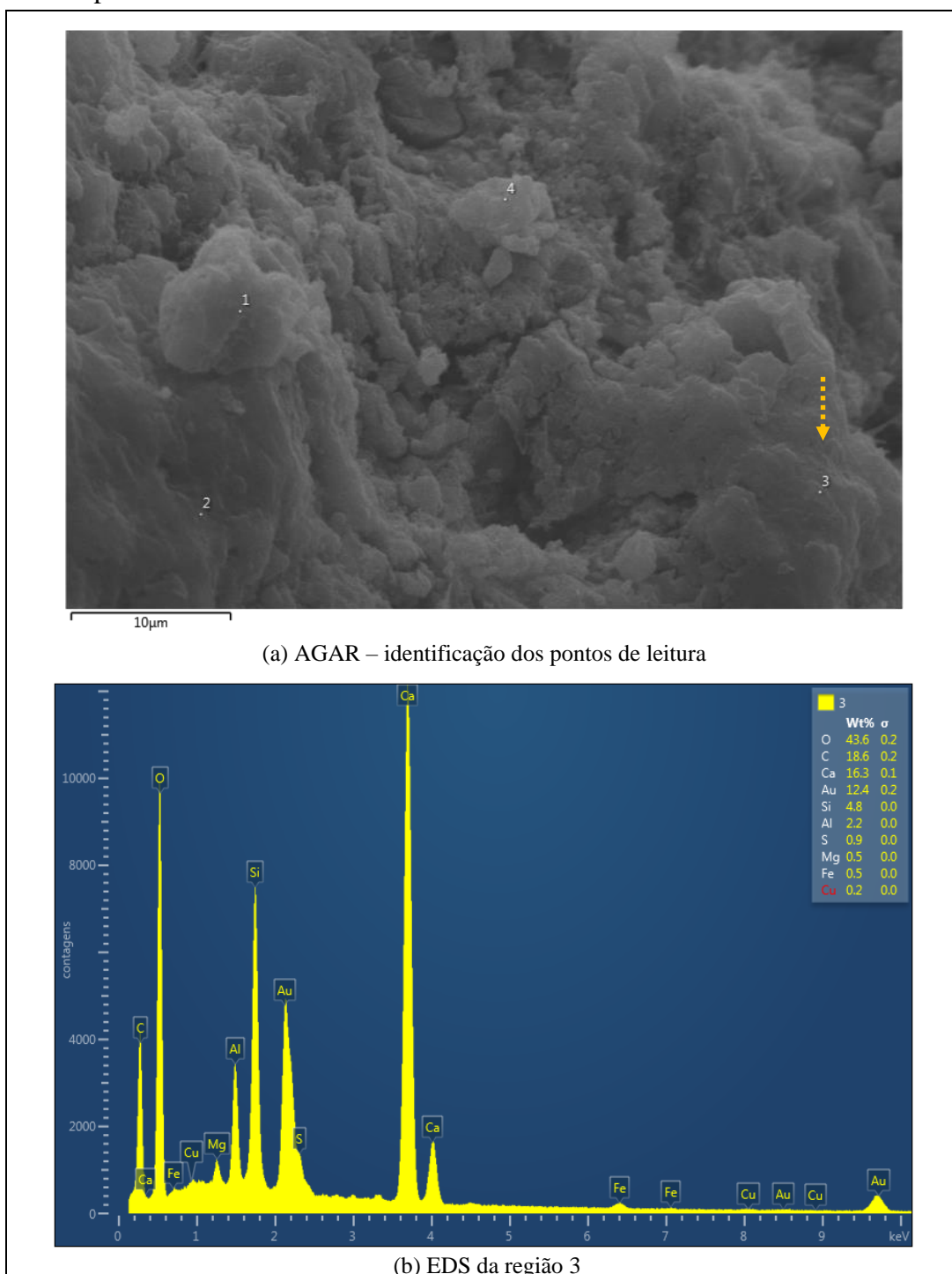
Fonte: autoria própria.

Figura 3.27 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 2



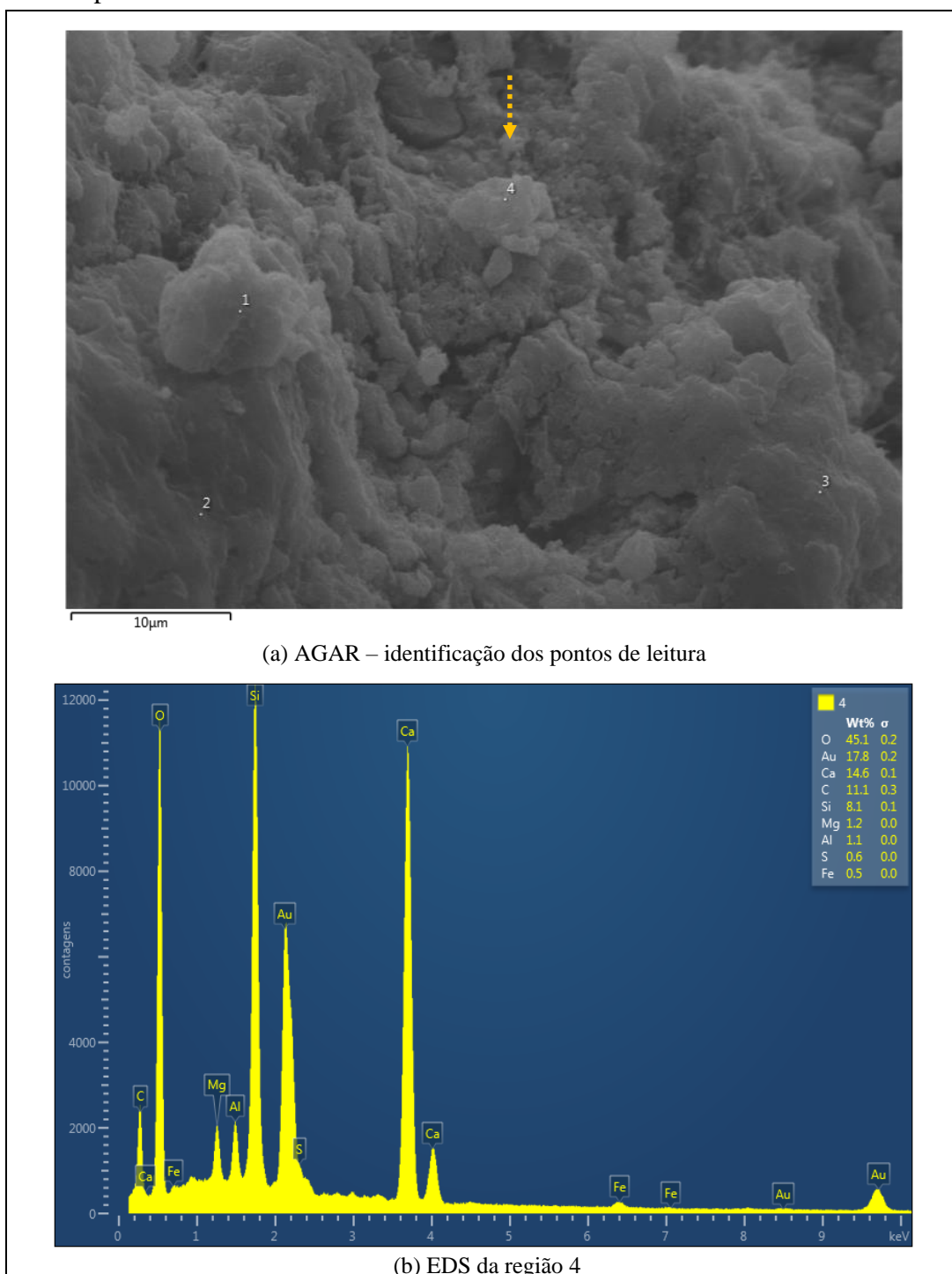
Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
 Fonte: autoria própria.

Figura 3.28 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 3



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
 Fonte: autoria própria.

Figura 3.29 – Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva para a pasta da AGA4M no ponto 4



Nota: a seta no painel (a) indica o ponto de leitura desta figura.
Fonte: autoria própria.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados agrupados das representações semiquantitativas dos quatro pontos de cada uma das análises de MEV-EDS das argamassas apresentados nos painéis (b) das Figuras 3.20 a 3.29. Tais valores remetem aos resultados médios do teor, em percentual (wt%), estimados pelas massas atômicas e pelos números atômicos dos elementos presentes na região de varredura do laser.

Tabela 3.8 – Teor da composição química das argamassas pela leitura de EDS

Elementos detectados	wt% dos pontos AGAR					wt% dos pontos AGA2M					wt% dos pontos AGA4M				
	1	2	3	4	média	1	2	3	4	média	1	2	3	4	média
Ca ¹	32,8	50,2	21,7	68,5	43,3	19	30,5	5,5	27,9	20,7	19,0	12,2	16,3	14,6	15,5
O ¹	26,9	28,2	44,1	15,5	28,7	47	36,5	21,3	43	37,0	43,5	36	43,6	45,1	42,1
Au	18,5	5,7	15,8	12,8	13,2	7,2	8,1	5,1	7,7	7,0	14	15,7	12,4	17,8	15,0
Si	10	4,5	5,4	0,5	5,1	1,5	1,8	8,4	1,4	3,3	5,2	9,8	4,8	8,1	7,0
C ²	6,8	2,4	8,2	2,4	4,9	23,0	20,4	53,8	18	28,8	10,7	23,9	18,6	11,1	16,1
S	1,8	2,7	1,8	0,2	1,6						1,2	0,6	0,9	0,6	0,8
Al	1,6	1,5	1,8	0,2	1,3	0,4	0,5	1,6	0,3	0,7	5,1	0,9	2,2	1,1	2,3
Fe	0,9	4,3	0,6		1,9	0,4	0,3	1,2	0,2	0,5	0,8	0,4	0,5	0,5	0,6
Mg	0,6	0,4	0,5		0,5	0,5	0,4		0,3	0,4	0,3	0,3	0,5		0,4
Cu			0,2		0,2						0,2	0,2	0,2	1,2	0,5
K						0,9	1,2	2	1,1	20,7					
Na						0,2	0,2	0,2		37,0					

Nota: ¹ destaques em negrito para os elementos que apresentaram maiores percentuais em cada argamassa, sendo que o cálcio teve maior detecção em três vezes e o oxigênio em nove vezes. ² apresentou maior representação, porém o valor informado não é autêntico da AGA2M.

Fonte: autoria própria.

Embora as amostras tenham destacado a alta presença de carbono, os resultados das composições químicas detectadas pela fluorescência de raios X juntamente com o resultado da perda ao fogo apresentados na Tabela 2.5, demonstraram que os índices reais são bem inferiores. Logo, atribui-se às elevadas taxas de carbono na análise de EDS das argamassas, a interferência da leitura pelo feixe de raios X da própria fita de carbono usada na fixação das amostras. Realça-se também que a presença do ouro é devida ao processo de metalização na preparação das amostras.

De uma forma geral, as Figuras 3.20 a 3.29 e a Tabela 3.8 apresentaram na média dos indicadores das leituras, a evidência que o oxigênio foi o elemento químico com maior representatividade nas argamassas com CBC. Nos trabalhos de Villar Cociña *et al.* (2018) as maiores presenças da relação oxigênio/cálcio, quando observadas na contagem nos espectros de energia (EDS), estavam associadas com as maiores evidências de formações de cristais

de CSH e CH. Quando ocorreram diminuições da contagem de oxigênio/cálcio, foram observadas formações de outros arranjos, como a cristobalita pura (SiO_2). Nesta tese, tais informações podem remeter à consideração que o dióxido de silício em estado amorfo presente na amostra CBC2M (Tabela 2.5) possa ter reagido com o CH na presença da água para a formação de cristais de CSH na AGA2M pela maior presença de oxigênio/cálcio, quando comparada a AGAR. Os arranjos densos vistos nas imagens da AGA2M (Figuras 3.14 e 3.15) podem ser resultados da associação principal destes cristais. Isto possui considerável similaridade com as formações de CSH observadas em Melo (2010), Kazmi *et al.* (2017) e Villar Cociña *et al.* (2018). Seria esta, mais uma possível evidência do acontecimento da atividade pozolânica.

Por fim, realça-se novamente que os destaques desta seção remetem apenas comentários complementares sobre a evidência da efetivação de atividade pozolânica nas argamassas com CBC. Os resultados dos ensaios pozolânicos propostos neste plano experimental possuem conclusões mais respaldadas que as análises complementares por micrografia realizadas nesta fase.

3.3.2.4 Índice de atividade pozolânica pelo método de Chapelle Modificado

Na Tabela 3.9 apresentam-se os resultados das análises do índice de atividade pozolânica $I_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ para a amostra das cinzas CBC2M e CBC4M por meio do método químico de Chapelle Modificado descrito na norma ABNT NBR 15895 (2010).

Tabela 3.9 – Resultado da pozolanidade das amostras CBC2M pelo método de Chapelle Modificado

Amostras	$I_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ (mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$)			Desvio padrão (σ)	Intervalo de confiança com $\alpha = 5\%$ (LI à LS)
	1ª leitura	2ª leitura	Média		
CBC2M ₁	604,2	604,2	607	11,0	(587,7 à 627,7)
CBC2M ₂	595,6	625,3			
CBC4M ₁	247,9	307,4	289	26,2	(241,1 à 337,3)
CBC4M ₂	315,5	286,0			

Nota: assumiu-se fator de correção (Fc) do HCL de 0,85.

Fonte: autoria própria.

O resultado do índice de fixação ($I_{Ca(OH)_2}$) de 607 mg de $Ca(OH)_2/g$ para a CBC2M endossa a aceitação da hipótese que de fato os óxidos, especialmente o SiO_2 reagiram com o hidróxido de cálcio na presença da água e contribuíram para a formação do silicato de cálcio hidratado na AGA2M. Este resultado é similar ao $I_{Ca(OH)_2}$ obtido por Martins Filho (2015) de 569 mg de $Ca(OH)_2/g$ para a amostra de cinza leve, a qual tinha característica estrutural amorfa. Destaca-se também que o valor obtido pela CBC2M é 39% maior que o mínimo recomendado por Raverdy *et al.* (1980 *apud* Cordeiro, 2006) de 436 mg de $Ca(OH)_2/g$.

No entanto, o valor de 289 mg de $Ca(OH)_2/g$ para o $I_{Ca(OH)_2}$ da CBC4M atesta que de fato a cinza não possui propriedade de reatividade pozolânica, tal como foi evidenciado na análise da resistência à compressão da AGA4M. Martins Filho (2015) obteve apenas 101 mg $Ca(OH)_2/g$ para a amostra de cinza pesada de cana-de-açúcar, a qual apresentava estado estrutural cristalino. Contudo, destaca-se que o próprio estado de organização estrutural cristalina das cinzas da AGA4M, já pré-indicava a possibilidade da ausência de atividade pozolânica satisfatória pela reatividade do SiO_2 da cinza com o CH na presença da água para a formação do CSH.

A norma ABNT NBR 15894 (2010) informa que o metacaulim deve apresentar atividade pozolânica mínima de pelo menos 750 mg $Ca(OH)_2/g$. Gobbi (2014) obteve o $I_{Ca(OH)_2}$ de 1193 mg $Ca(OH)_2/g$ para o metacaulim e de 1542 mg $Ca(OH)_2/g$ para a sílica ativa. Hoppe Filho *et al.* (2017) obteve o valor de 1336 para a cinza da casca de arroz, também com característica estrutural amorfa ao passo que Cordeiro *et al.* (2009) obtiveram 736 $Ca(OH)_2/g$ com a mesma cinza, porém com alto teor de carbono.

Os resultados dos IC expostos na Tabela 3.9 confirmam, com confiança de 95% pelo Teste t de *Student*, que novas repetições reproduzirão novamente valores com desempenhos pozolânicos satisfatórios para a CBC2M e insatisfatórios para a CBC4M. Diante das informações destaca-se que o $I_{Ca(OH)_2}$ de 607 mg de $Ca(OH)_2/g$ para a amostra CBC2M possui um resultado satisfatório quando comparado com outros resultados de resíduos avaliados como pozolânicos, especialmente nas comparações diretas com a CBC.

3.3.3 Considerações sobre o Desenvolvimento

A CBC do tipo leve, no estado bruto, de organização estrutural amorfa e micronizada por *air jet mills* (CBC2M) apresentou excelentes desempenhos pozolânicos para argamassas cimentícias. Também foram detectados ótimos índices de reatividade química da referida cinza com o CaO. No entanto, os desempenhos pozolânicos da CBC do tipo misto, no estado bruto, de organização estrutural cristalina e micronizada por *air jet mills* (CBC4M) foram insatisfatórios.

O potencial de aplicação da CBC leve como adição pozolânica é considerável. No Brasil, somente a safra 2018/2019 estima-se a geração de até 420 mil toneladas de cinza do tipo leve (HOJO, 2014; CONAB, 2019). Dada a eficiência do processo de *air jet mills* utilizado nesta pesquisa, projeta-se que a cinza leve preparada para fins pozolânicos em substituição ao cimento Portland assumiria a perspectiva de geração de até 399 mil toneladas. Este volume representaria algo em torno de 0,7 % do total de cimento Portland consumido no Brasil em 2016 (SNIC, 2018). Segundo as projeções de Fairbairn *et al.* (2010) isso potencializaria a redução efetiva de mais de 136 mil toneladas de CO₂ na cadeia de produção do cimento.

Parcerias de preparação, comercialização e distribuição da CBC leve poderiam surgir por mútuo interesse entre as usinas de cana-de-açúcar e as fábricas de cimento Portland composto. Para isso, recomenda-se a avaliação da relação custo por benefício do compartilhamento dos fluxos de retornos das rotas logísticas utilizadas na distribuição dos seus respectivos outputs, entre outras possibilidades. Ressalta-se que a projeção máxima de CBC leve gerada nas usinas dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso do Sul e Paraná que representa 89 % da safra nacional de 2018/2019 (CONAB, 2019) poderia ser absorvida pelas 37 fábricas (42 %) de cimento presentes nestes estados (SNIC, 2018).

Se o referido volume de cinza leve na atual safra for preparado como material pozolânico em substituição parcial ao cimento Portland na taxa de 25% em massa, potencializaria a produção de até 1,596 milhões de toneladas de cimento Portland desta nova categoria composta. Esta quantidade de cimento dosada em concretos que possuam consumos referenciais na ordem de 400 kg de cimento por m³ proporcionariam a produção de até 3,990 milhões de metros cúbicos de concreto. Tal volume de concreto seria capaz de atender a construção de até 49 estádios originais do Maracanã, ou de 128 complexos iguais ao New World

Trade Center (SANTOS, 2011; SANTOS, 2012 e MOLIN FILHO *et al.*, 2018). Contudo, destaca-se a importância da realização de novos estudos sobre a micronização em escala industrial, para possibilitar o correto dimensionamento e aquisição de linhas de processamento para atender a demanda projetada.

Por fim, realça-se que a investigação pozolânica da CBC micronizada por *air jet mills* contribuiu para o avanço no desenvolvimento de novos materiais para a construção civil, que possuam o foco de redução de maneira direta da extração de recursos da natureza, em prol do respeito dos valores socioambientais. Com a iniciativa de utilização da CBC leve como material pozolânico haveria uma significativa contribuição para a diminuição efetiva da emissão de poluentes, especialmente do CO₂ na cadeia de produção do cimento que é a segunda indústria de maior emissão do gás carbônico (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018).

3.4 DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL

3.4.1 Análise Computacional de Micrografias para Auxílio na Identificação de Pozolanidade em Argamassas

Esta seção apresenta o projeto complementar de identificação do índice de desempenho de argamassas cimentícias com pozolanas, por meio de um novo método de análises computacionais de micrografia de fragmentos de corpos de prova rompidos aos 28 dias. Trata-se de uma iniciativa de validação complementar ao método ABNT NBR 5752 (2014), que visa sobretudo, otimizar recursos relativos ao tempo e ao custo de desenvolvimento de novas pozolanas para argamassas não estruturais. Em síntese, foram descritos os seguintes subcapítulos:

- *Introdução.*
- *Materiais e Métodos.*
- *Resultados e discussões.*
- *Considerações Finais.*

3.4.1.1 Introdução

Os agregados e aglomerantes possuem exigências físicas de resistências menores quando as suas respectivas aplicações nas pastas cimentícias não possuem finalidades estruturais. Isso tanto para os desenvolvimentos de argamassa ou de concretos. Essas aplicações assumem uma representatividade muito significativa em diversos elementos de uma obra de construção civil, tal como revestimentos de pisos e de paredes, bem como no preenchimento e nivelamento de superfícies (ABNT NBR 6118, 2014 e ABNT NBR 8953, 2015).

Tanto no interior da pasta cimentícia como na transição entre a pasta e os agregados são observadas heterogeneidades na distribuição dos materiais sólidos e suas formações. As proporções de poros e microfissuras geradas em toda a extensão, formam os vazios. Estas formações estão diretamente relacionadas com a permeabilidade do material que é uma variável a ser controlada para o dimensionamento da resistência final característica. Ressalta-se que em termos gerais a resistência da pasta está diretamente relacionada com a presença e resistência dos elementos sólidos capazes de suportar e transmitir esforços (MORANVILLE-REGOURD, 1992 e MEHTA e MONTEIRO, 2014). Moranville-Regourd (1992), além de realçar a importância do controle do índice de vazios, informa que a porosidade média (vazios) de uma pasta de cimento Portland é da ordem de 25% a 30% para pastas com fator água por cimento de 0,5.

Como mencionado ao longo deste capítulo, no Brasil, as pozolanas, sejam elas de origem natural ou artificial seguem as especificações dos pré-requisitos de preparação direcionados na norma ABNR NBR 8952 (1992) e de validação contidos na norma ABNT NBR 12653 (2014) e demais normas adjacentes. Destaca-se na análise de resultados de aplicação da pozolana, o ensaio de análise de resistência à compressão axial da argamassa pozolânica da ABNT NBR 5751 (2015) para materiais a base de cal e da ABNT NBR 5752 (2014) para argamassa a base de cimento Portland.

Complementar as análises físicas recomenda-se a avaliação de Chapelle Modificado descrita na norma ABNT NBR 15895 (2010) para determinação da reatividade química do material pozolânico avaliado. Além de exigir uma preparação criteriosa e uma execução rigorosa, quando este método é terceirizado ele requisita um alto investimento financeiro, muitas vezes podendo representar mais de 85% do valor da pesquisa.

Há uma crescente representatividade, especialmente na última década nos desenvolvimentos de pesquisas na área de materiais de construção civil que utilizam-se da análise computacional de imagens. Os diferenciais mais atrativos para a busca do auxílio da solução computacional são: a atratividade pela elevação da confiabilidade e da precisão das informações e a promoção direta da otimização dos recursos relativos ao tempo e ao custo global do projeto (BAŞYIĞIT *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2015; BAYGIN *et al.*, 2017).

A resistência à compressão foi analisada por imagens em testes destrutivos e não destrutivos (BAŞYIĞIT *et al.*, 2012; BAYGIN *et al.*, 2017). A verificação da distribuição espacial entre os agregados em relação à pasta e argamassa aglomerante, tanto na mistura estabilizada, como durante o movimento dinâmico de lançamento, tem sido objeto de significativas contribuições no desenvolvimento de concretos e asfaltos (GUO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2016; JUEZ *et al.* 2017). Os resultados de ruptura de concretos por exposições ao ciclo de fadiga de concreto também foram analisados por ultrassons e por imagens de seção conforme estudo de Karr *et al.* (2017). Há também o destaque para estudos que avaliam a relação entre a presença de vazios e o volume sólido como fizeram Fonseca e Scherer (2015) e Bacaicoa *et al.* (2017). Belfiore *et al.* (2016) por meio de uma técnica semi-automatizada baseado na análise estatística multivariada de imagens de raios X mapearam as formações e características dos cristais pozolânicos no processo de hidratação de argamassas.

Nesta seção será apresentado um estudo preliminar sobre o desenvolvimento de um método alternativo para a identificação do nível de pozolanicidade de argamassas ensaiadas aos 28 dias pelo método da NBR 5752 (2014). Para isso foram utilizadas análises computacionais de imagens geradas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com isso, objetiva-se desenvolver uma solução complementar simplificada de contraprova ao método destrutivo da referida norma. Este novo método alternativo utiliza-se dos mesmos princípios comparativos entre a argamassa de referência (AGAR) e a argamassa com pozolana (AGA2M) sem a necessidade de produção de novos corpos de provas. Ambas as argamassas foram apresentadas no item 3.3. Sobretudo, realça-se que esta proposta possibilitará a dispensa da realização do método químico de Chapelle Modificado, quando o produto fim não possuir finalidade estrutural.

Assume-se como premissa que a AGA2M deve possuir espaços vazios em menor ou igual quantidade em relação a AGAR. Com isso, assume-se que a CBC2M (pozolana) não eleva o índice de vazios devido as formações cristalinas desencadeadas por ela. Para operacionalizar a análise foi utilizado um algoritmo de análise de imagens desenvolvidos no software Matlab (Mathworks, Natick, USA) para quantificar por meio dos pixels gerados, a proporção de indicadores de espaços vazios nos fragmentos entre os CP da AGAR em relação aos fragmentos do CP da AGA2M.

3.4.1.2 Materiais e métodos

Para a análise proposta pelo método, foram geradas as micrografias dos fragmentos dos corpos de prova rompidos aos 28 dias das argamassas AGAR E AGA2M para a posterior análise computacional. Ressalta-se que as caracterizações dos materiais, bem como, os resultados pozolânicos dos indicadores físico (IDP28 = 120%) e químico ($I_{Ca(OH)_2}$ de 607 mg de $Ca(OH)_2/g$) já foram apresentados e discutidos no subcapítulo anterior.

Ressalta-se que a CBC2M que é a pozolana da AGA2M possui dimensão máxima cinco vezes menor que a dimensão mínima da areia, portanto os grãos de areia não influenciam na metodologia de análise de imagens do algoritmo.

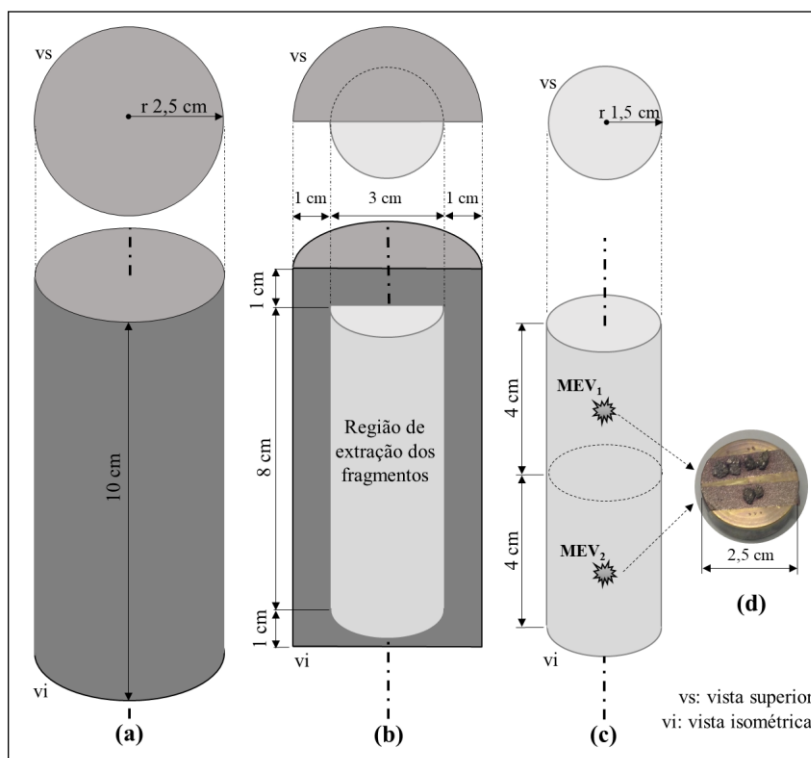
A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para gerar as micrografias dos fragmentos dos corpos de prova e das argamassas. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 250 com spot de 3.0. Para as análises dos fragmentos dos corpos de prova a tensão foi fixada em 50 kV com a primeira regulagem com ampliação de 16.000 vezes e varredura HFD de 13 μm e a segunda regulagem com ampliação de 4.000 vezes e varredura HFD de 51.8 μm . Todas as imagens foram padronizadas com resolução de 142 dpi, 24 bits de intensidade, dimensão de (1500 x 900) px e formato de extensão de arquivo “.tif” (sem compactação). Para as imagens da CBC a tensão foi ajustada em 20 kV com regulagem de ampliação para 2.000 vezes (representação em 30 μm) e varredura HFD de 104 μm .

3.4.1.2.1 Método computacional de análise comparativa das micrografias

O método computacional de imagens realizou a análise dos fragmentos de corpos de provas rompidos da AGAR e da AGA2M sob as mesmas condições aos 28 dias por compressão

axial em prensa de 100 toneladas. A Figura 3.30 apresenta os pontos de extração dos fragmentos dos corpos de prova rompidos na prensa de 100 toneladas. A prensa utilizada foi apresentada na Figura 3.8.

Figura 3.30 – Detalhamento do corpo de prova e dos pontos de extração dos fragmentos de análise



(a) dimensões do corpo de prova; (b) esquematização da região de coleta do fragmento após a ruptura total; (c) região superior e inferior de coleta; (d) fragmentos de argamassa preparados no porta amostra do MEV.

Fonte: autoria própria.

A investigação comparativa computacional das microscopias de fragmentos de corpos de prova das argamassas foi realizada de forma similar ao que propõe a ABNT NBR 5752 (2014) para a análise da resistência à compressão. O método assumiu duas aproximações de leitura do MEV. A segunda aproximação foi realizada como contraprova. Em cada ponto de coleta (Figura 3.30) foram geradas 2 imagens da AGAR e 2 imagens da AGA2M.

Cada uma das imagens geradas foi subdividida em outras 15 mini imagens de (300 x 300) px formadas por três linhas e cinco colunas. Desta forma, cada análise totalizava 15 mini imagens advindas de duas imagens de (1500 x 900) px, com 15 representações das suas respectivas distribuições gaussianas em quatro intervalos de 64 bits de amplitude. A divisão

representativa dos intervalos considerou a escala de cinza de 0 a 255 bits, com os intervalos fracionados em: intervalo 1 (i_1) de 0 a 63 bits, intervalo 2 (i_2) de 64 a 127 bits, intervalo 3 (i_3) de 128 a 191 bits e intervalo 4 (i_4) de 192 a 255 bits. Nesta escala, 0 representa a tonalidade preta e 255 a tonalidade branca. Logo, valores com maior representatividade no intervalo 1 apresentam a maior probabilidade de existirem espaços vazios na imagem.

Neste método foram assumidos dois indicadores, o Indicador Pozolânico IP_1 (Equação 3.8) e o Indicador Pozolânico de IP_2 (Equação 3.9). Para o material ser considerado pozolânico, tanto IP_1 como IP_2 devem ser menores ou iguais a 1. Este valor possui uma rigurosidade maior que o método original que realiza a comparação a resistência à compressão do método NBR 5752 (2014) com exigência de 0,9. Os indicadores propostos assumem que a AGA2M, com 25% da massa cimento Portland substituída pela massa da pozolana, deve produzir pelo menos o mesmo número de pixels que possam representar as formações de cristais quando comparadas a AGAR. Para isso, os indicadores avaliam os pixels dos intervalos 1 e 2 que potencialmente representam os espaços vazios.

O IP_1 quantificou a relação da incidência de vezes que a maior presença de pixels estava representada no intervalo 1 das imagens AGA2M em relação a esta mesma forma de incidência também no intervalo 1 das imagens de comparações AGAR.

$$IP_1 = \frac{M_{poz_{i_1}}}{M_{ref_{i_1}}} \quad (3.8)$$

Onde:

$M_{poz_{i_1}}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 1 da imagem da argamassa pozolânica (AGA2M).

$M_{ref_{i_1}}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 1 da imagem da argamassa de referência (AGAR).

O Indicador Pozolânico IP_2 quantificou a relação da incidência de vezes que a maior presença de pixels estava representada nos intervalos 1 e 2 das imagens AGA2M em relação a esta mesma forma de incidência também nos intervalos 1 e 2 das imagens de comparações AGAR.

$$IP_2 = \frac{Mpoz_{i_1} + Mpoz_{i_2}}{Mref_{i_1} + Mref_{i_2}} \quad (3.9)$$

Onde:

$Mpoz_{i_1}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 1 da imagem da argamassa pozolânica (AGA2M).

$Mpoz_{i_2}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 2 da imagem da argamassa pozolânica (AGA2M).

$Mref_{i_1}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 1 da imagem da argamassa de referência (AGAR).

$Mref_{i_2}$ = número de vezes que o valor máximo de pixels estava representado no intervalo 2 da imagem da argamassa de referência (AGAR).

O padrão gerado de intervalos de maior representatividade da micrografia com ampliação de 16.000 x foi utilizado para validar se o algoritmo detectava valores equivalentes no padrão com ampliação de 4.000 x. Tal iniciativa comparou as 15 mini imagens pozolânicas com ampliação de 16.000 x com as 15 mini imagens pozolânicas com ampliação de 4.000 x. O roteiro comparativo também foi realizado entre as ampliações das micrografias da argamassa de referência. Para isso, foram realizados o teste t de *Student* para média entre os intervalos de maiores representatividades, assumindo-se nos dois casos, como hipótese central que a diferença das médias é nula, ou seja, $h_0 = 0$. Além disso, presumiu-se a existência de variâncias equivalentes com $2n-2$ graus de liberdade e nível de confiança de 95% (MONTGOMERY e RUNGER, 2009).

O pseudocódigo do algoritmo desenvolvido no software Matlab (Mathworks, Natick, USA) foi representado na Figura 3.31.

Figura 3.31 – Pseudocódigo em inglês do algoritmo desenvolvido no Matlab

```

1: begin
2:   for i = 1 do:
3:     ler imagem i
4:     recortar imagem i em 15 imagens 300px x 300px
5:     for j = 1 : 15 do:
6:       calcular média dos tons de cinza dos pixels da imagem j
7:       calcular o desvio padrão dos tons de cinza dos pixels da imagem j
8:       dividir os 256 tons de cinza da imagem j em 4 intervalos
9:       for k = 1 : 4 do:
10:        calcular o percentual de pixels do intervalo k da imagem j
11:       end for
12:       identificar o quartil com maior percentual de pixels da imagem j
13:     end for
14:   end for
15: end

```

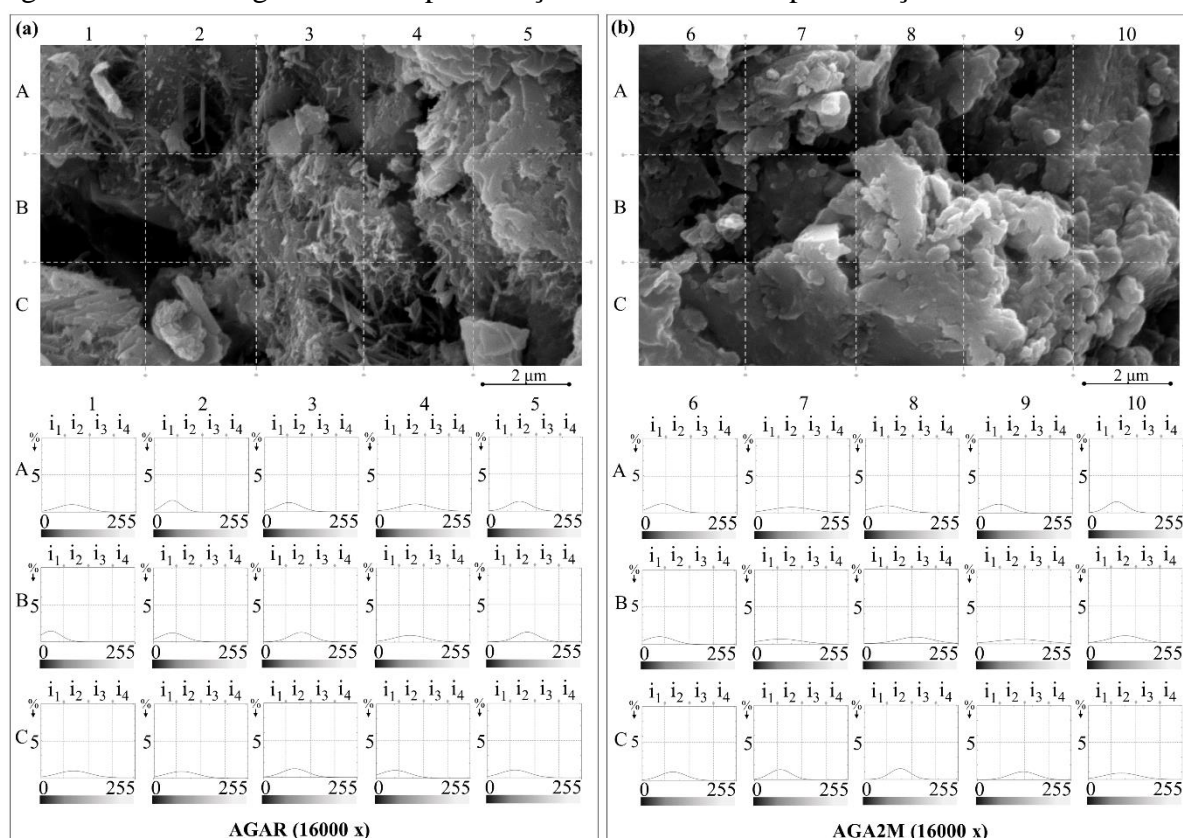
Fonte: autoria própria.

Em linhas gerais, o método considerou que as menores representações de pixels (px) nos dois primeiros intervalos indicaria uma predisposição para a representação de presenças mais abundantes de formações de cristais (pixels mais claros), ao invés de espaços vazios (pixels mais escuros).

3.4.1.3 Resultados e discussões

As micrografias com as marcações das mini imagens e suas respectivas curvas Gaussianas com aproximação de 16.000 x estão representadas na Figura 3.32. A Figura 3.33 apresenta as informações equivalentes para a aproximação de 4.000 x.

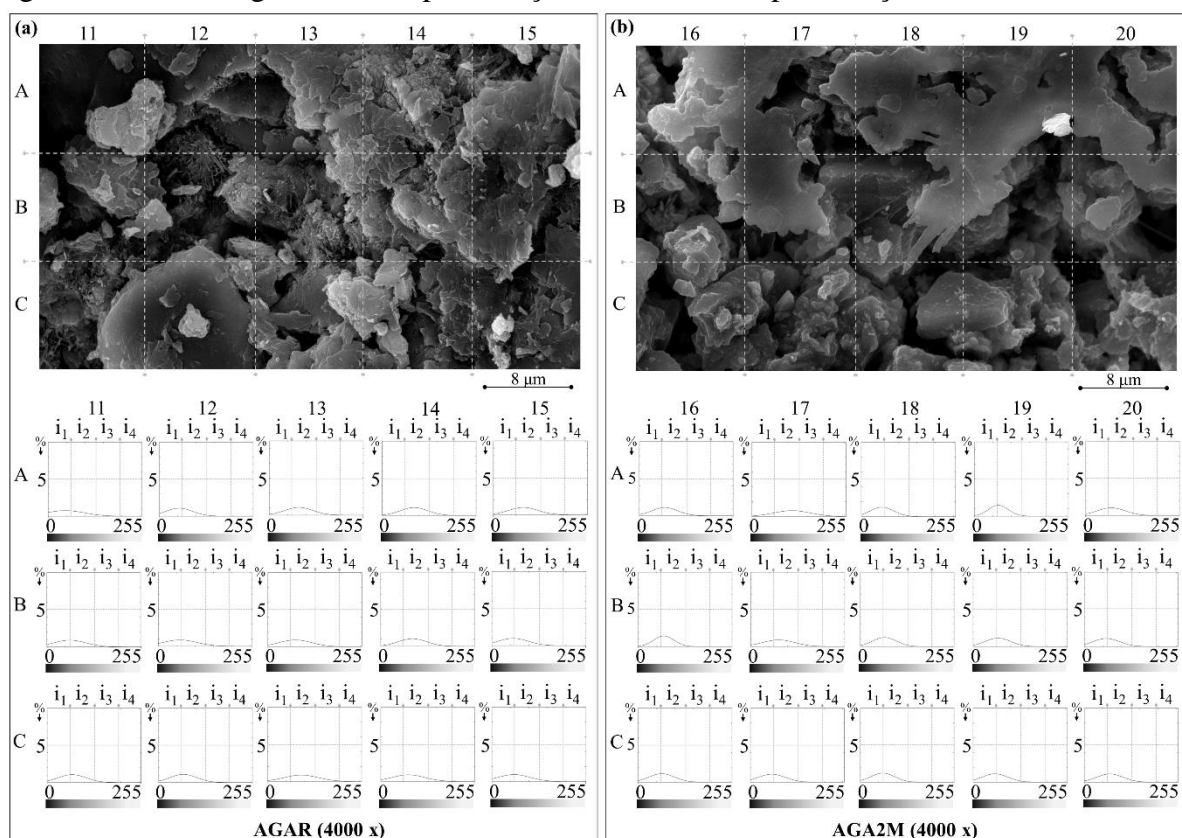
Figura 3.32 – Micrografias com aproximação de 16.000 x e representações Gaussianas



(a) mini imagens da micrografia da AGAR com a suas respectivas representações Gaussianas e (b) mini imagens da micrografia da AGA2M com a suas respectivas representações Gaussianas.

Fonte: autoria própria.

Figura 3.33 – Micrografias com aproximação de 4.000 x e representações Gaussianas



(a) mini imagens da micrografia da AGAR com a suas respectivas representações Gaussianas e (b) mini imagens da micrografia da AGA2M com a suas respectivas representações Gaussianas.

Fonte: autoria própria.

As curvas representadas nas mini imagens das linhas (A, B e C) e colunas (1 a 20) das Figura 3.32 e da Figura 3.33 indicaram a tendência de maiores incidências de pixels com tonalidades nas escalas dos dois primeiros intervalos (mais escuros). No entanto, elas não permitem quantificar precisamente como aconteceu essa relação. Desta forma, com base em outputs programados no *script* do algoritmo gerou-se a Tabela 3.10 que quantificou essa relação, divididas por ambas representações.

Tabela 3.10 – Intervalos de maior representação por mini imagem para as micrografias de 16.000x e 4.000 x

	AGAR (16.000 x)					AGA2M (16.000 x)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2
B	1	1	2	2	2	1	1	3	3	2
C	2	2	2	1	1	2	1	2	2	2

	AGAR (4.000 x)					AGA2M (4.000 x)				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	1	1	2	2	2	2	1	2	1	2
B	1	1	1	2	1	2	2	1	1	2
C	1	1	2	1	1	1	1	1	2	2

Fonte: autoria própria.

Nota-se na Tabela 3.10 que apenas a AGA2M apresentou incidências de maior representatividade no intervalo 3. Baseando-se na Tabela 3.10 e nas Equação 3.8 e 3.9 foi gerada a Tabela 3.11 com a compilação das maiores representatividades por intervalo de análise para cada micrografia ampliada em 16.000 x e 4.000 x. Nas últimas colunas apresentam-se os resultados dos indicadores obtidos pela análise dos pixels informados pelo método computacional.

Tabela 3.11 - Compilação das maiores representatividades de pixels por intervalo e indicadores IP_1 e IP_2

Imagem	i_1	i_2	i_3	i_4	IP_1	IP_2
Micrografia AGAR (16.000 x)	6	9	0	0		
Micrografia AGA2M (16.000 x)	6	7	2	0	1,00	0,87
Micrografia AGAR (4.000 x)	7	8	0	0		
Micrografia AGA2M (4.000 x)	10	5	0	0	0,70	1,00

Fonte: autoria própria.

Os resultados dos indicadores IP_1 e IP_2 apresentados na Tabela 3.11, que as compila, estão dentro do intervalo de aceitação do método para os dois padrões de micrografias. Além disso, observa-se que o indicador IP_2 para as micrografias de 16.000 x que representa a análise dos dois primeiros intervalos indica que existem menores quantidades de pixels com tonalidade mais escura nas imagens da AGA2M quando comparada a AGAR. O destaque na análise das micrografias com ampliação de 4.000 x ficou por conta do índice IP_1 que indicou que a AGA2M

possui uma representação 30% menor de pixels no intervalo 1, o qual possui a escala de bits mais escura. Desta forma, salienta-se que os tons mais escuros que evidenciam com maior precisão a presença de vazios, encontram-se com menor representatividade na AGA2M.

Como recomendado na metodologia, a Tabela 3.12 apresenta os indicadores estatísticos obtidos na comparação entre as micrografias de 16.000 x e 4.000 x de cada tipo de argamassa.

Tabela 3.12 - Compilação das maiores representatividades de pixels por intervalo e indicadores IP_1 e IP_2

Statistical Coefficients	AGAR		AGA2M	
	16.000 x	4.000 x	16.000 x	4.000 x
Média	1,6	1,333333333	1,733333333	1,533333333
Variância	0,257142857	0,238095238	0,495238095	0,266666667
Observações	15	15	15	15
Variância agrupada	0,247619048		0,380952381	
Hipótese da diferença de média	0		0	
gl	28		28	
Stat t	1,467598771		0,887411967	
P(T<=t) uni-caudal	0,076678666		0,191208319	
t crítico uni-caudal	1,701130934		1,701130934	

Fonte: autoria própria.

Os indicadores estatísticos $P(T \leq t)$ maiores que o nível de significância α de 5 % confirmam a aceitação das hipóteses estatísticas h_0 , para as duas análises da Tabela 3.12. Além disso, ressalta-se, novamente, para os dois tipos de argamassas, com confiança de 95% que a estatística do teste (stat t) encontra-se dentro dos limites máximos (1,701130934). Portanto, atesta-se que as imagens geradas com aproximações diferentes reproduzem resultados estatísticos equivalentes quando analisadas por agrupamentos do mesmo tipo de argamassa.

Em linhas gerais, as argamassas AGAR e AGA2M apresentaram níveis de vazios em proporções similares. Com isso, assume-se que foram mantidos os mesmos níveis de formações sólidas de cristais, para a perspectiva da manutenção pretendida dos mesmos níveis de resistência característica à compressão, conforme realçado nos estudos de Mehta e Monteiro (2014) e Moranville-Regourd (1992). Essa constatação de análise possui aderência com os estudos de Başıyigit *et al.* (2012) que propuseram que o método de análise de imagens pode ser utilizado para avaliar resistência do concreto, tanto na modalidade destrutiva como não destrutiva.

A análise de imagens realizada no algoritmo não distinguiu os cristais formados pelas reações de cristalização, como fizeram Belfiore *et al.* (2016). No entanto, o programa se mostrou eficiente ao aproximar da técnica dos referidos autores, pela detecção da presença dos cristais pelo contraste dos espaços vazios. Assim, o método proposto nesta pesquisa, aproximou-se, por meio de um algoritmo simplificado, de alguns dos resultados finais de Fonseca e Scherer (2015) quando auxiliou com êxito no propósito de quantificação dos espaços vazios para determinação da resistência do material.

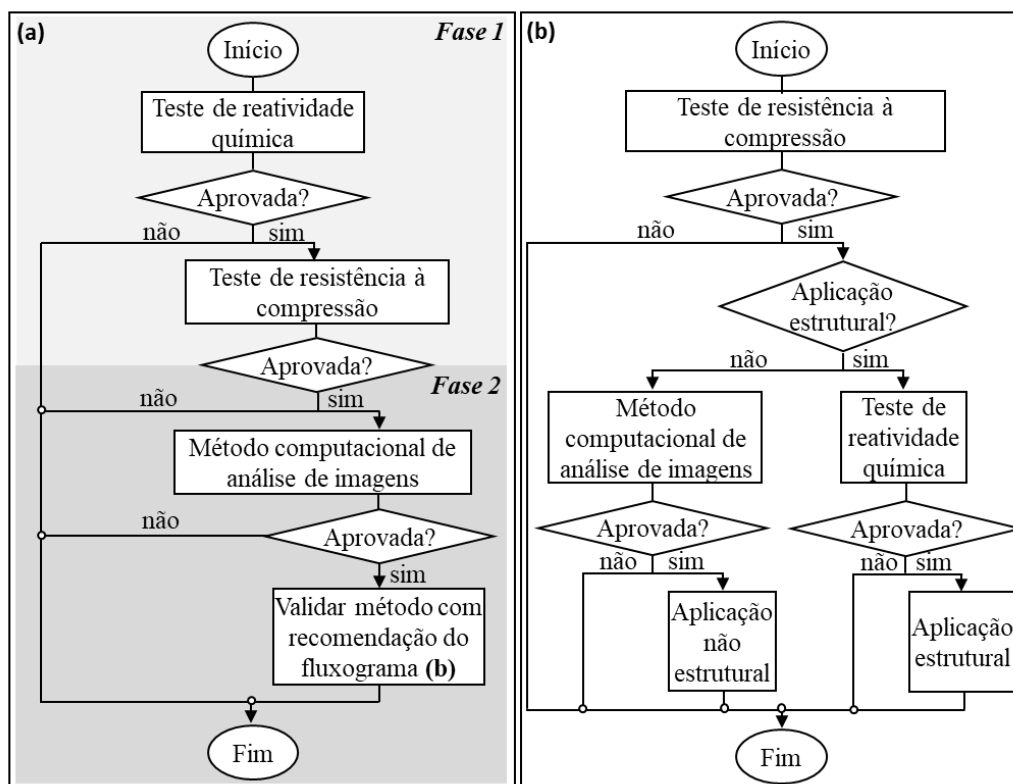
3.4.1.4 Considerações Finais

Nesta etapa de pesquisa do novo método foram apresentados resultados das primeiras simulações de um algoritmo de análise de imagem capaz de gerar informações para verificação do nível de pozolanicidade. O foco é desenvolver um método capaz de auxiliar a decisão de aprovações de pozolanas que possuam destinação para compor argamassas e concretos sem a finalidade de ter exigência estrutural.

Sobretudo, destaca-se que os resultados que foram obtidos nos indicadores IP_1 e IP_2 possuem convergência com os indicadores das normas ABNT NBR 5752 (2014) e ABNT NBR 15895 (2010). A sinalização da elevação da resistência à compressão em 20% detectada no método da NBR 5752 (2014) também foi identificada pelo novo método computacional. Tal afirmação preliminar se faz em virtude da detecção da menor presença de vazios e consequente maior presença de cristais sinalizados principalmente pelo indicador IP_2 da análise de aproximação de 16.000 x.

Como proposta de validação do modelo elaborou-se a Figura 3.34 que apresenta as próximas ações da pesquisa.

Figura 3.34 – Fluxograma das próximas ações de pesquisa



(a) Fluxograma que será realizado na próxima etapa da pesquisa e (b) fluxograma que orientará as novas pesquisas após a aprovação estatística do fluxograma (a).

Fonte: autoria própria.

Diante dos resultados divulgados e das informações da Figura 3.34 realizam-se os seguintes destaques para as próximas fases:

- a) Teste com novas pozolanas para avaliação do modelo. Inclusive valendo-se de testes com pozolanas normalizadas e referenciadas em literatura.
- b) Definição de um programa experimental estatístico de validação do modelo computacional.
- c) Cada uma das pozolanas das novas fases seguirá o fluxo detalhado no painel (a) da Figura 3.34 de validação do modelo.
- d) O fluxo detalhado no painel (b) da Figura 3.34 servirá para validação posterior de novas pozolanas, seja para fins não estruturais ou estruturais, caso o modelo computacional seja validado.
- e) Definição sistemática de quantidade de micrografias e de pontos de coleta.
- f) Realização de avaliações em larga escala com aproximações de 16.000 x e com respectivas validações de representatividade com ampliações de 4.000 x. Tal análise considera a comprovação desta eficiência comparativa nesta etapa.

3.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo foram apresentados os resultados sobre a análise da atividade pozolânica das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar micronizadas por *air jet mills*. Os principais destaques foram:

1. Os tratamentos térmicos realizados para preparação das amostras da categoria CBCMT não promoveram alterações nos pré-requisitos de análise pozolânica propostos na norma ABNT NBR 12653 (2014) quando comparadas as amostras da categoria CBCM. Porém, como enfatizado no capítulo II, deve-se considerar que o tratamento térmico de 600 °C por 4 horas promoveu a alteração da organização estrutural, de amorfa para cristalina para a cinza leve.
2. Pelo método físico indireto de resistência à compressão, avaliou-se que a CBC2M, que possuía característica organizacional amorfa, apresentou um IDP28 de 120%, o qual foi tido como muito satisfatório. A argamassa de referência, sem CBC, teve sua resistência elevada em 20% com a adição da CBC2M.
3. O índice pozolânico $I_{Ca(OH)_2}$ de 607 mg de $Ca(OH)_2/g$ para a amostra CBC2M de acordo com Raverdy *et al.* (1980) é satisfatório para credenciamento desta cinza como material com reatividade pozolânica satisfatória.
4. Os lotes de argamassas oriundas da CBC4M, que possuía organização estrutural cristalina, obtiveram o IDP28 de 88% inferior ao mínimo de 90%.
5. O índice pozolânico $I_{Ca(OH)_2}$ de 289 mg de $Ca(OH)_2/g$ para a amostra CBC4M também evidenciou que as amostras com características estruturais cristalinas possuem capacidade pozolânica insatisfatória.
6. As análises complementares por microscopia eletrônica de varredura, tendo como base comparativa, as publicações da literatura evidenciaram que os sinais nas formações da microestrutura da argamassa podem de fato estarem associadas com as formações dos cristais de CSH originados da atividade pozolânica.
7. O processo de moagem por *air jet mills*, que micronizou as cinzas leves para dimensões máximas de 30 μm , sem a utilização de novos controles de queima controlada do bagaço da cana-de-açúcar na caldeira ou de queima das cinzas em laboratório mostrou-se ser uma alternativa tecnicamente viável e eficiente para os atendimentos da especificação dos pré-requisitos e dos consequentes resultados pozolânicos por avaliação física e química.
8. O método de análise micrográfica de fragmentos de corpos de prova, apresentado no desenvolvimento computacional complementar, sinalizou que os indicadores computacionais possuem convergência com os indicadores físicos e químicos de métodos normalizados. Desta forma, assumem-se que os resultados preliminares servirão de base para a estruturação do planejamento experimental estatístico do modelo a ser desenvolvido nas próximas fases.

Contudo, salienta-se que a aplicação da CBC leve como material pozolânico favoreceria avanços na valorização do desenvolvimento socioambiental responsável para o consumo de cimento Portland com a aplicação controlada de um resíduo agroindustrial gerado em larga escala no Brasil e em outras regiões do planeta. Isso proporcionaria novas conquistas de produtos verdes para construção civil, mantendo assim o Brasil no grupo dos países com melhores práticas de controle de emissão de CO₂ na produção de cimento Portland composto, em consonância com as legislações nacionais e internacionais (SNIC, 2018).

Sobretudo destaca-se que a tecnologia de moagem por *air jet mills* pode ser utilizada com eficiência para a micronização das cinzas leves para fins pozolânicos. Assim, assume-se que a hipótese deste capítulo: “*As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar micronizadas por jateamento de ar comprimido, sem a utilização de acondicionamento térmico, são capazes de alcançar atividade pozolânica satisfatória*” é verdadeira para as cinzas leves com organização estrutural amorfa.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. International Standards. ASTM C311-C311M - 17. *Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*. United States, 2017.

_____. International Standards. ASTM C618. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. United States, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5751. *Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias*. Rio de Janeiro, 2015.

_____. ABNT NBR 5752. *Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias*. Rio de Janeiro, 2014.

_____. ABNT NBR 6118. *Projeto de estruturas de concreto — Procedimento*. Rio de Janeiro, 2014.

_____. ABNT NBR 7211. *Agregados para concreto - Especificação*. Rio de Janeiro, 2009.

_____. ABNT NBR 7214. *Areia normal para ensaio de cimento - Especificação*. Rio de Janeiro, 2015.

_____. ABNT NBR 7215. *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro, 1996.

_____. ABNT NBR 8952. *Coleta e preparação de amostras de materiais pozolânicos – Procedimento*. Rio de Janeiro, 1992.

_____. ABNT NBR 8953. *Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência*. Rio de Janeiro, 2015.

_____. ABNT NBR 16697. *Cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro, 2018.

_____. ABNT NBR 11768. *Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro, 2011.

_____. ABNT NBR 12653. *Materiais pozolânicos— Especificação*. Rio de Janeiro, 2014.

_____. ABNT NBR 15894. *Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta*. Rio de Janeiro, 2010.

_____. ABNT NBR 15895. *Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado*. Rio de Janeiro, 2010.

_____. ABNT NBR 15900-1. *Água para amassamento do concreto - requisitos*. Rio de Janeiro, 2009.

_____. ABNT NBR NM 16. *Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico*. Rio de Janeiro, 2012.

_____. ABNT NBR NM 18. *Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo*. Rio de Janeiro, 2012.

_____. ABNT NBR NM 22. *Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de arbitragem*. Rio de Janeiro, 2012.

_____. ABNT NBR NM 24. *Materiais pozolânicos - Determinação do teor de umidade*. Rio de Janeiro, 2003.

_____. ABNT NBR NM 25. *Materiais pozolânicos – Determinação do teor de álcalis disponíveis*. Rio de Janeiro, 2003.

BACAICOA, I.; LÜTJE, M.; SÄLZER, P.; UMBACH, C.; BRÜCKNER-FOIT, A.; HEIM, H.; MIDDENDORF, B. Comparative investigation of two-dimensional imaging methods and X-ray tomography in the characterization of microstructure. *Materials Testing*, 2017, Vol. 59, pp. 829-836.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, DEEPAK; DEV, V. GOKUL; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol.59, p.77

BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol.56, p.32.

BAŞYIĞIT, C.; ÇOMAK, B.; KILINÇARSLAN, Ş.; ÜNCÜ, İ. S. Assessment of concrete compressive strength by image processing technique. *Construction and Building Materials*, 2012, Vol. 37, pp. 526-532.

BAYGIN, M.; OZKAYA, S. G.; OZDEMIR, M. A.; KAZAZ, I. A New Approach Based on Image Processing for Measuring Compressive Strength of Structures. *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, 2017, Vol. Special Issue, pp. 21-25.

BELFIORE, C. M., FICHERA, G. V.; ORTOLANO, G.; PEZZINO, A.; VISALLIA, R.; ZAPPALÀ, L. Image processing of the pozzolanic reactions in the Roman mortars via X-Ray Map Analyser. *Microchemical Journal*, 2016, Vol. 125, pp. 242-253.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS EN 3892-1. *Pulverized-fuel ash. Specification for pulverized-fuel ash for use with Portland cement*. United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, 1997.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS EN 450-1. *Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria*. United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, 2012.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e científicos Editora S.A, 5ª ed., 2002.

CÂMARA, E.; PINTO, R. C. A.; ROCHA, J. C. Setting process on mortars containing sugarcane bagasse ash. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 9, n. 4, aug. 2016, p. 617-642.

CELIK, K.; MERAL, K.; MANCIO, M.; KUMAR MEHTA, P.; MONTEIRO, P. J. M. A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash. *Construction and Building Materials*, Sept 30, 2014, Vol.67, p.14-19.

COLVILLE, A.A.; GELLER, S. Crystal structures of $\text{Ca}_2 \text{Fe}_{1.43} \text{Al}_{10.57} \text{O}_5$ and $\text{Ca}_2 \text{Fe}_{1.28} \text{Al}_{10.72} \text{O}_5$. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 1972. Vol. 28, pp. 3196-3200.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar*. Terceiro levantamento, dezembro de 2018. Vol 5, n. 3. Brasília: CONAB. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana> >. Acesso em: 26 jan. 2019.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T. ; DE ALMEIDA, R. S. Influence of ultrafine wet grinding on pozzolanic activity of submicrometre sugar cane bagasse ash. *Advances in Applied Ceramics*, November 2011, Vol.110(8), pp.453-456.

CORDEIRO, G. C. *Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto*. 2006. 445f. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Ciências de Engenharia e materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Química Nova*, 01 January 2009, Vol. 32(1), pp. 82-86.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. de M. R. Cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar: material pozolânico de alto potencial para países tropicais. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, março 2010, Vol. 3(1), pp. 50-67.

DA COSTA, A. B. *Potencial pozolânico da cinza volante como material de substituição parcial de cimento*. 2015, 75 p. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Centro Universitário UNIVATES. Porto Alegre, 2015.

DAL MOLIN, D. C.C. *Adições minerais para concreto estrutural*. In: CONCRETO: ensino, pesquisa e realizações. ISAIA, G. C. (Ed.). São Paulo: IBRACON, 2005. Cap. 12, p.347

DANA, J.D. *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro: Livro Técnico e Científico, 2ª Ed. 1981.

DE LA VILLA, R. V.; DE SOTO, I. S; GARCÍA-GIMÉNEZ, R.; FRÍAS, M. Thermodynamic Evaluation of Pozzolanic Reactions between Activated Pozzolan Mix of Clay Waste/Fly Ash and Calcium Hydroxide. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 01 August 2017, Vol.29-36.

DE PAULA, M. O.; TINÔCO, I.F.F.; RODRIGUES, C. S.; DA SILVA, E. N.; SOUZA, C. F.; Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.v.13, n.3, p.353–357, 2009.

DEEPIKA, S; ANAND, G; BAHURUDEEN, A; MANU SANTHANAM, M. Construction Products with Sugarcane Bagasse Ash Binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017. Vol.29 (10).

EMBONG, R.; SHAFIQ, N.; KUSBIANTORO, A.; NURUDDIN, M. F. Effectiveness of low-concentration acid and solar drying as pre-treatment features for producing pozzolanic sugarcane bagasse ash. *Journal of Cleaner Production*, 20 January 2016, Vol.112, pp.953-962.

FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; SILVOSO, M. M.. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. *Journal of Environmental Management*, 2010. Vol. 91, n. 9, p. 1874-1871.

FONSECA, P. C.; SCHERER, G. W. An image analysis procedure to quantify the air void system of mortar and concrete. *Materials and Structures*, 2015, Vol. 48, pp. 3087–3098.

GOBBI, A. *Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares*. 2014, 143 p. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GUO, Q.; BIAN, Y.; LI, L.; JIAO, Y.; TAO, J.; XIANG, C. Stereological estimation of aggregate gradation using digital image of asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, 2015, Vol. 94, pp. 458-466.

HAN, J.; WANG, K.; WANG, X.; MONTEIRO, P. J. M. 2D image analysis method for evaluating coarse aggregate characteristic and distribution in concrete. *Construction and Building Materials*, 2016, Vol. 127, pp. 30-42.

HOJO, L.Y. C. P. *Análise da atividade pozolânica da cinza volante do bagaço de cana-de-açúcar para substituição parcial do cimento Portland*. 2014, 101 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

HOPPE FILHO, J.; GOBII, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. *Revista Matéria*. 2017, Vol 22, n. 3, e11872.

ILINETZ, A.M.; MALINOWSKII, Y.A.; NEWSKII,N.N. The Crystal Structure of the Rhombohedral Modification of Tricalcium Silicate. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1985. Vol. 281, pp. 332.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Cement technology roadmap plots path to cutting CO₂ emissions 24% by 2050. Disponível em:

<<https://www.iea.org/newsroom/news/2018/april/cement-technology-roadmap-plots-path-to-cutting-co2-emissions-24-by-2050.html>>. Acessado em 22 Jun. 2018.

JAMIL, M.; KAISH, A. B. M. A. ; RAMAN, S. N. ; ZAIN, M. F. M. Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials*, Oct, 2013, Vol. 47, p.588 -593.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. *In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. (Coord.). Tecnologias e materiais alternativos de construção*. Campinas: Unicamp, 2003. p. 145-190.

JORGENSEN, J.D. Compression mechanisms in alpha-quartz structures - SiO₂ and Ge O₂. *J. Appl. Phys*, 1978. Vol. 49, pp. 5473.

JUEZ, J. M.; ARTONI, R.; CAZACLIU, B. Monitoring of concrete mixing evolution using image analysis. *Powder Technology*, 2017, Vol. 305, pp. 477-487.

KARR, U.; SCHULLER, R.; FITZKA, M.; DENK, A.; STRAUSS, A.; MAYER, H. Very high cycle fatigue testing of concrete using ultrasonic cycling. *Materials Testing*, 2017, Vol. 59, pp. 438-444

KAZMI, S. M. S.; MUNIR, M. J.; PATNAIKUNI, I.; WU, YU-FEI. Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. *Construction and Building Materials*, 2017. Vol. 153, pp 231-240.

KUPWADE-PATIL, K.; CHIN, S.; ILAVSKY, J.; ANDREWS, R. N.; BUMAJDAD, A.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Hydration kinetics and morphology of cement pastes with pozzolanic volcanic ash studied via synchrotron-based techniques. *Journal of Materials Science*. 13 october 2018a, Vol. 53, Issue 3, pp 1743–1757.

KUPWADE-PATIL, K.; DE WOLF, C.; CHIN, S.; OCHSENDORF, J.; HAJIAH, A. E.; AL-MUMIN, A.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Impact of Embodied Energy on materials/buildings with partial replacement of ordinary Portland Cement (OPC) by natural Pozzolanic Volcanic Ash. *Journal of Cleaner Production*, 2018b. Vol. 177, pp. 547-554.

KUZEL, H. J. Initial hydration reactions and Mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements. *Cement and concrete composites*, v. 18, p.195-203, 1995.

LAGER, G. A., JORGENSEN, J. D., ROTELLA, F. J. Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO₂ at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 1982. Vol. 53.10, pp. 6751-6756.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃOES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. *Scientia Forestalis*, 2013, v. 41, n. 98, p. 185-194.

LIMA, J. S.; MONTEIRO, E. C. B. Influência da Moagem da Cinza do Bagaço de Cana-de-açúcar na Atividade Pozolânica. *Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada*, Vol.1, N.1, 2016, pp. 23-28.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Estudo das características químicas e físicas da cinza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios. *Acta Scientiarum Technology*. Vol. 32, n. 4, 2010, p. 383-389.

LOH, Y.R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M.E.; DAS, C.A. Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. *Resources, Conservation & Recycling*, 2013, Vol.75, pp.14-22.

LOPES, B. C. S.; DE BRITTO, A. F. S., SARMENTO, A. P.; DELALIBERA, R. G. Análise da viabilidade da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como substituição parcial do cimento portland. *REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiânia*, 2014. Vol. 9, n.3, p. 32-40.

MALDONADO-GARCÍA, M; HERNÁNDEZ-TOLEDO, U; MONTES-GARCÍA, P; VALDEZ-TAMEZ, P. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. *Materiales de Construcción*, 2018. Vol. 68 (329), p.e 148.

MARTINS FILHO, S. T. *Utilização da cinza leve e pesada do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo mineral na confecção de blocos de concreto para pavimentação*. 2015, 150 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

MEHTA, P. K. *Natural Pozzolan*. In: *Supplementary Cementing Materials*. Canadian Government Publishing Center, Supply and Services, Ottawa: V. M. Malhotra. 1987.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Estrutura, Propriedades, Materiais*. SãoPaulo: Pini, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. SãoPaulo: Ibracon, 2014.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. 1ª ed. São Paulo: IBRACON, 2008. Revisores: Nicole P. Hasparyk, Paulo Helene & Vladimir A. Paulon, Tradução da 3ª edição em inglês sob o título *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*.

MELO, S.K. Estudo da formação da Etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento. 2010, 286 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia e Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção civil, UFG, Goiânia.

MIDGLEY, C.M. The Crystal Structure of beta Dicalcium Silicate. *Acta Crystallogr*. 1952. Vol. 5, n. 307

MODANI, P. O., VYAWAHARE, M. R. Utilization of bagasse ash as a partial replacement of fine aggregate in concrete. *Procedia Engineering*, 2013, Vol. 51, p. 25-29.

MOLIN FILHO, R. G. D. *Concreto auto-adensável com cinza do bagaço da cana-de-açúcar*. 2012, 164 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

MOLIN FILHO, R. G. D.; LONGHI, D. A.; THOM DE SOUZA, R. C.; FERRER, M. M.; VANDERLEI, R. D.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Self-compacting mortar with sugarcane bagasse ash: development of a sustainable alternative for Brazilian civil construction. *Environ Dev Sustain. Environment, Development and Sustainability*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0127-x>

MONDAL, P.; JEFFERY, J.W., The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 1975. Vol. 31, pp. 689-697.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 3rd ed., LTC: Rio de Janeiro, 2009.

MORANVILLE-REGOURD, M. Microestrutura of high performance concrete. In: MALIER, Y. High performance concrete – from material to structure. London, E & FN Spon, 1992, p3-13.

MORETTI, J. P.; SALES, A.; ALMEIDA, F.C.R.; REZENDE, M.A.M.; GROMBONI, P.P. Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete. *Construction and Building Materials*, 15 June 2016, Vol.113, pp.317-323.

NAGANO, M. F. *Dosagem do concreto autoadensável utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar*. 2014, 142 p. Pós-graduação em Engenharia Urbana. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

NETTO, R. M. *Materiais Pozolânicos*. 2006, 148 p. Pós-graduação em Construção Civil. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F., PAILLÈRE; A. M.; DRON, R. *Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires - 7e. Congrès International de la Chimie des Ciments* Volume III-4, 36. Paris, 1980.

RÍOS-PARADA, V.; JIMÉNEZ-QUERO, V.G.; VALDEZ-TAMEZ, P.L.; MONTES-GARCÍA, P. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 157, pp. 83–95.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*, 2010, Vol. 30(6), p. 1114-1122.

SAMPAIO, Z. L. M., SOUZA, P. A. B. F., GOUVEIA, B. G. Análise da influência das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar no comportamento mecânico de concretos. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, 2014. Vol. 7, n 4, p. 626-647.

SANTOS, A. *Maracanã encolhe, mas ganha inovações e sustentabilidade*. Disponível em: <<http://www.cimentoitambe.com.br/maracana-encolhe-mas-ganha-inovacoes-e-sustentabilidade>> (2011). Acessado em 17 Jun 2018.

SANTOS, A. *Novo World Trade Center prioriza o concreto*. Disponível em: <<http://www.cimentoitambe.com.br/novo-world-trade-center-prioriza-o-concreto/>> (2012). Acessado em 19 Jun 2018.

SANTOS, S. *Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho*. 2006, 267 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 267p.

SCHIEBOLD, E. Magnesium Oxide - Periclase Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem*, 1927. Vol. 56, pp. 430.

SHI, C.; JIMÉNEZ, F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2011. Vol. 41, n.7, p. 750-763.

SINDICATO NACIONAL DAS INDUSTRIAS DE CIMENTO - SNIC. Dados do setor: produção de cimento. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>> (2018). Acessado em 19 Jun. 2018

SOARES, L. W. O.; BRAGA, R. M.; FREITAS, J. C. O.; VENTURA, R. A.; PEREIRA, D. S. S.; MELO, D. M. A. The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, Vol.131, p.80-85.

TANTAWY, M. A.; EL-ROUDI, A. M.; SALEM, A. A. Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, maio de 2012. Vol. 30, p. 218–223.

TONG-SHENG, Z.; QI-JUN, Y.; JIANG-XIONG, W.; PING-PING, Z. Effect of size fraction on composition and pozzolanic activity of high calcium fly ash. *Advances in Cement Research*, 2011, Vol.23(6), pp.299-307

UZAL, B.; TURANLI, L.; YÜCEL, H.; GÖNCÜOĞLU, M.C.; ÇULFAZ, A. Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan. *Cement and Concrete Research*, 2010, Vol.40(3), pp.398-404.

VAN, V.; ROSSLER, C.; BUI, D.; LUDWIG, H. M. Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials*, June, 2013, Vol.43, p.208-216.

VAN, V.; ROSSLER, C.; BUI, D.; LUDWIG, H. M. Pozzolanic reactivity of mesoporous amorphous rice husk ash in portlandite solution. *Construction and Building Materials*, May 30, 2014, Vol.59, p.111-119.

VANDERLEI, R. D., PEINADO, H. S., NAGANO, M. F., MOLIN FILHO, R. G. D. Uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado em concretos e argamassas. *REEC – Revista eletrônica de Engenharia Civil*, 2014, vol. 8 (1), p 21-31.

VIEIRA, A. A. P. *Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos*. 107 p. Dissertação (mestrado) – João Pessoa: UFPB, 2005.

VILLAR COCIÑA, E.; SAVASTANO, H.; RODIER, L.; LEFRAN, M.; FRÍAS, M. Pozzolanic Characterization of Cuban Bamboo Leaf Ash: Calcining Temperature and Kinetic Parameters. *Waste and Biomass Valorization*, 2018. Vol.9 (4), pp. 691-699.

VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E. V.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO, H.; FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites*, Vol.33, Issue 1, January 2011, pp. 68-73.

WANG, X.; WANG, K.; HAN, J.; TAYLORD, P. Image Analysis Applications on Assessing Static Stability and Flowability of Self-Consolidating Concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol. 62, pp. 156-167.

WONG, L. Formulation of an Optimal Mix Design of Stabilized Peat Columns with Fly Ash as a Pozzolan. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2015, Vol.40(4), pp.1015-1025.

YU, J.; MISHRA, D. K.; WU C.; LEUNG, C. K. Y. Very high volume fly ash green concrete for applications in India. *Waste Management & Research* 36, 2018, (6): 520-526.

ZEYAD, A. M.; MEGAT JOHARI, M. A.; TAYEH, B. A. ; YUSUF, M. O. Pozzolanic reactivity of ultrafine palm oil fuel ash waste on strength and durability performances of high strength concrete. *Journal of Cleaner Production*, 15 February 2017, Vol.144, pp.511-522.

ZHOU, S.; ZHANG, X.; CHEN, X. Pozzolanic activity of feedlot biomass (cattle manure) ash. *Construction and Building Materials*, March, 2012, Vol.28(1), p.493(6).

4. CONCLUSÃO

O presente capítulo direcionado à conclusão da tese apresenta os principais destaques em relação ao cumprimento dos objetivos, da discussão dos resultados e da análise de aceitação ou rejeição das hipóteses. As considerações finais versaram sobre os resultados e discussões, especialmente, dos capítulos II e III. A conclusão aborda discussões sobre as análises de aceitação ou rejeição das hipóteses. De maneira direta são detalhados os seguintes subcapítulos:

- *Considerações finais.*
- *Conclusão.*
- *Trabalhos futuros.*

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de ações desenvolvidas nessa tese foi realizado para o cumprimento dos quatro objetivos específicos. Tais objetivos estavam associados com o intuito de elucidar a análise de aceitação ou rejeição das hipóteses de investigação de cada capítulo experimental. Os resultados obtidos contribuíram sobretudo no avanço dos estudos de caracterização química e física das CBC's juntamente com as análises de padrões, bem como da aplicação da cinza em novos produtos como adição mineral ou como adição pozolânica. Em consonância com estes propósitos, destacam-se os principais resultados da tese:

1. Elucidação sobre a existência de padrões entre as características. Sete dos onze indicadores (64%) apresentaram características padronizadas entre si. Tais características comuns foram identificadas na massa específica, na quantidade de partículas que possuem dimensões de até 0,42 mm, no percentual de representação da composição química dos doze compostos presentes em todas as amostras, no padrão de cristalografia química, nos agrupamentos visuais por MEV, na faixa de transição física analisada e na configuração das isotermas de adsorção-dessorção pela classificação da IUPAC.
2. Quatro dos onze (36%) indicadores das amostras não apresentaram similaridades. São eles: a perda de massa até 700 °C, a área, o volume e o diâmetro das partículas. Estes três últimos foram analisados pela técnica de fisissorção de N₂. A elevada perda de massa para a amostra de Paranacity destoou das demais amostras, ao ponto que, com exceção dela, pode-se destacar a existência de um padrão entre as demais amostras para este quesito.
3. Os tratamentos térmicos realizados nas amostras CBCMT não alteraram os pré-requisitos das cinzas para investigação pozolânica quando comparadas as amostras CBCM. Desta forma, o tratamento térmico pode ser dispensado na preparação da CBC leve como adição pozolânica, respeitando-se sempre o limite máximo de matéria orgânica tolerada para argamassas e concretos.
4. Indicação de dois agrupamentos pela organização estrutural das amostras. Sendo o primeiro como grupo de cinzas de organização estrutural amorfa (cinzas leves *in natura*) e o segundo grupo de cinzas de organização estrutural cristalina (cinzas pesadas e mistas *in natura*). Esta divisão favorece os direcionamentos para as aplicações da cinza em produtos verdes para a construção civil.
5. Alguns dos padrões identificados no capítulo II, tais como a composição química, a massa específica e a granulometria, transcendem até mesmo a diferença existente na organização estrutural das amostras. Logo, mesmo possuindo estados de organização estrutural distintos, amorfos ou cristalinos, as cinzas apresentam uma gama de características equivalentes apresentadas no item 1 desta seção.
6. Considerando-se os itens 3 e 4 e as especificações de características tidas como essenciais por pesquisadores informadas no Quadro 2.3, releva-se que as cinzas das cinco usinas podem ser aplicadas sem distinção da usina de coleta e do tipo (leve, pesada

ou mista) para soluções que a CBC seja utilizada como adição mineral em substituição a agregados para preenchimento do empacotamento estrutural.

7. As amostras com características de organização estrutural cristalina, representadas nos ensaios de pozolanicidade pela amostra CBC4M, não apresentaram os índices mínimos de atividade pozolânica. O desempenho do índice IDP28 foi de 88%. Embora o resultado esteja próximo do mínimo de 90% a sua organização cristalina endossa o entendimento que de fato, neste estado de organização, os compostos silicosos e silico-aluminosos presentes na amostra não produzem a atividade pozolânica esperada, algo comprovado pelo baixo índice $I_{Ca(OH)_2}$ de 289 mg de fixação de $Ca(OH)_2/g$ da amostra CBC4M.
8. A amostra CBC2M de Paranacity, de cinza leve, que possuía organização estrutural com característica amorfa, obteve ótimos desempenhos de pozolanicidade. No índice que mensura a atividade pozolânica com o cimento Portland aos 28 dias, ela obteve um IDP28 de 120%. Logo, além de obter o valor mínimo esperado a inserção da cinza na argamassa de referência melhorou 20% a sua resistência média à compressão, algo que é muito significativo. Por fim, o ensaio químico de reatividade da CBC com a CaO, obteve o índice satisfatório de $I_{Ca(OH)_2}$ de 607 mg de $Ca(OH)_2/g$. Logo, a CBC2M pode ser estudada como adição mineral em substituição ao cimento Portland, na taxa de 25% em massa, na proposta de desenvolvimento de novos materiais pozolânicos.
9. O processo de moagem da CBC por *air jet mills* mostrou-se ser uma alternativa tecnicamente viável e eficiente para a micronização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para os atendimentos da especificação da granulometria e do consequente resultado pozolânico por avaliação física e química. Sobretudo, destaca-se que foi possível obter ótimos resultados pozolânicos sem a requeima da cinza.
10. O projeto inicial do método computacional de análise de imagens apresentou convergência com os resultados químicos e físicos normalizados pela ABNT.

Ademais, realçam-se que todos os direcionamentos possíveis de utilização da CBC propostos nesta tese possuem total convergência com os valores de preservação do uso dos recursos ambientais. A aplicação da CBC para fins de efeito *filler* em produtos da construção possui notório destaque na redução dos agregados miúdos de extração de fontes naturais, como a areia e a argila. Já a aplicação pozolânica tem potencial para promover o desenvolvimento de produtos verdes para a construção. O volume de CBC leve gerada por micronização por *air jet mil* nos volumes da safra atual possibilitaria a redução em torno de 0,7% do total de cimento Portland consumido no Brasil. Além disso, a utilização da CBC potencializaria a redução efetiva de mais de 136 mil toneladas de CO_2 na cadeia de produção do cimento, que é a segunda indústria maior emissora do gás.

4.2 CONCLUSÃO

A tese obteve resultados significativos que contribuíram diretamente nos avanços sobre a caracterização e a aplicação técnica da CBC no desenvolvimento de soluções de produtos verdes para a construção civil. Realça-se as seguintes informações sobre as tratativas das hipóteses de investigações por capítulo:

1. As similaridades constatadas em sete de onze indicadores, capazes de indicar a existência de alguns padrões químicos e físicos, foram suficientes para concluir que a hipótese 1: *“As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar dos tipos pesado, leve e misto apresentam características químicas e físicas similares para utilização em produtos da construção civil”* é verdadeira quando almeja-se a utilização da CBC, independente do seu tipo, como adição mineral em substituição parcial ao agregado miúdo no empacotamento estrutural. Destaca-se apenas como necessário o peneiramento em malha de 2 mm e o controle de umidade. Essa aplicação é uma das duas principais linhas atuais de desenvolvimento de materiais de construção civil a partir de resíduos.
2. Os resultados dos índices pozolânicos IDP28 e $I_{Ca(OH)_2}$ da amostra de cinza leve confirmam que a hipótese 2: *“As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar micronizadas por jateamento de ar comprimido, sem a utilização de acondicionamento térmico, são capazes de alcançar atividade pozolânica satisfatória”* é verdadeira apenas para este tipo de cinza. Desta forma, destaca-se que o processo de micronização por *air jet mills* é uma alternativa tecnicamente viável para promover a preparação necessária para a referida cinza ser aplicada como adição pozolânica para cimento Portland.

4.3 TRABALHOS FUTUROS

Diante das contribuições realizadas nesta tese ressaltam-se os seguintes destaques para direcionar os próximos encaminhamentos:

1. Realizações de avaliações complementares das argamassas desenvolvidas para posteriores aplicações em produtos fins (pré-moldados, peças e estruturas de concreto armado, utensílios de concretos, entre outros). Dentre as avaliações recomenda-se a análise de: resistência à flexão, resistência à abrasão, resistência à ataques de reações químicas (sulfatação, carbonatação), entre outros.
2. Desenvolvimento e análise de aplicação em produtos fins para a argamassa pozolânica obtida a partir da amostra de cinza leve CBC2M.
3. Efetivações de novas coletas de amostras em pelo menos mais quatro safras para validação plena dos resultados obtidos nos intervalos de confiança dos indicadores.
4. Elaboração de um manejo operacional de seleção, coleta e direcionamento das amostras junto às usinas geradoras. Com isso, mediante a análise de indicadores seria possível encaminhar as destinações previstas para os lotes de cinzas na perspectiva de agregação de valor comercial e socioambiental.
5. Realização das próximas ações do desenvolvimento do modelo computacional de análise de imagens para identificação da atividade pozolânica em argamassas.