

LUCIANA ALVARENGA SANTOS

**USO DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE
CONCRETOS ESPECIAIS PARA APLICAÇÃO EM MEIOS AGRESSIVOS DE
INSTALAÇÕES AGROINDUSTRIAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237u
2013 Santos, Luciana Alvarenga, 1976-
 Uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na produção de
concretos especiais para aplicação em meios agressivos de
instalações agroindustriais / Luciana Alvarenga Santos. –
Viçosa, MG, 2013.
 xxiii, 129 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Fernando da Costa Baêta.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 118-129.

1. Concreto - Mistura. 2. Suíno - Instalações.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.
II. Título.

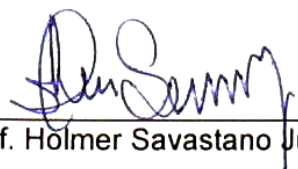
CDD 22. ed. 631.2

LUCIANA ALVARENGA SANTOS

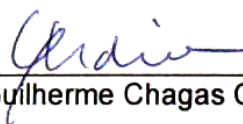
USO DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE
CONCRETOS ESPECIAIS PARA APLICAÇÃO EM MEIOS AGRESSIVOS DE
INSTALAÇÕES AGROINDUSTRIAIS

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa do Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

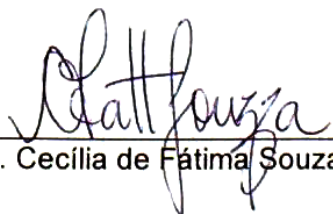
APROVADA: 31 de julho de 2013.



Prof. Holmer Savastano Junior



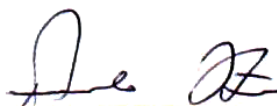
Prof. Guilherme Chagas Cordeiro



Profa. Cecilia de Fátima Souza



Prof. Conrado de Souza Rodrigues
(Coorientador)



Prof. Fernando da Costa Baeta
(Orientador)

Aos meus pais, Odilon e Zaida, pelo amor, carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Fernando da Costa Baêta, Ilda de Fátima Ferreira Tinôco e em especial ao professor Conrado de Souza Rodrigues, pela orientação, apoio, incentivo e amizade ao longo de todo curso.

Aos professores do curso de Doutorado em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa: Cecília de Fátima Souza, Jadir Nogueira da Silva, Sérgio Zolnier e Paulo Roberto Cecon. Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais: Paulo Henrique Ribeiro Borges e Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.

À Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. na pessoa do Diretor William Fontes pela doação de cinza e bagaço de cana-de-açúcar. À empresa Magnesita Refratários S.A. na pessoa da engenheira Adriana Mendes Correa pela realização dos ensaios de caracterização das cinzas. À Holcim na pessoa de Marcelo Gabrich pela doação do cimento Portland.

Ao Bruno Cordeiro, técnico responsável pelo laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, pela realização dos ensaios de caracterização das cinzas. Ao Mateus Justino da Silva, técnico responsável pelo laboratório de Estruturas do CEFET-MG, pelo auxílio na concretagem das placas de concreto, na realização de ensaios para determinação das propriedades mecânicas dos concretos e desgaste por abrasão.

À direção do Instituto Federal Minas Gerais - Campus Bambuí, na pessoa do Diretor Flávio Vasconcelos Godinho, por incentivar e permitir a

capacitação dos professores, por meio de projetos Dinter e Minter, durante a sua gestão.

Aos amigos do Instituto Federal Minas Gerais - Campus Bambuí, em especial àqueles que também compartilharam suas angústias durante a realização do curso: Rodrigo Caetano Costa, Marco Antônio do Carmo, Humberto Garcia de Carvalho, Wemerton Luís Evangelista e Áureo Rodrigues Pereira.

À professora Lêda Rita D'Antonino Faroni, pela seriedade, disponibilidade e comprometimento com a coordenação do curso de Doutorado.

Aos alunos dos cursos de Graduação e Mestrado em Engenharia Civil do CEFET-MG: Stefan Chaves Magalhães, Ricardo Moreira Faria, Samir Almeida Kamond Tarabay, Gabriela Menta Alvim e Luisa Gea.

Ao professor Marcos Oliveira de Paula pela atenção e colaboração.

Ao Marcus Vinicius Reis Maia pelo amor, carinho, compreensão e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais por tanto amor, carinho e dedicação. Ao meu pai pelo exemplo de vida e minha mãe por estar sempre, incondicionalmente ao meu lado.

Aos meus irmãos Flávio e Maria Regina, que sempre me apoiaram e tornaram esta tarefa bem mais fácil.

Aos meus sobrinhos, Maíra e Leonardo, pelo amor e carinho.

Às eternas amigas Fabiana, Keila e Janaina pelo apoio e incentivo, mesmo estando distantes.

Aos amigos que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudos.

À Fundação de Apoio e Pesquisa de Minas Gerais (Fapemig) pela concessão de bolsa para desenvolvimento da pesquisa através de Projeto de Demanda Universal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Cana-de-açúcar e o setor sucroalcooleiro	5
2.1.1. Processo produtivo: fase agrícola	6
2.1.2. Processo produtivo: fase industrial	8
2.1.3. Bioeletricidade	12
2.1.4. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar: resíduo da bioeletricidade	16

2.2. Adições minerais	17
2.2.1. Efeitos químicos das adições minerais	19
2.2.2. Pesquisas realizadas sobre os efeitos químicos das adições minerais	23
2.2.3. Efeitos físicos das adições minerais	25
2.2.4. Pesquisas realizadas sobre os efeitos físicos das adições minerais	28
2.3. Impacto ambiental da produção do cimento	29
2.3.1. Estratégias para redução de emissão de CO ₂ na produção do cimento	30
2.3.2. Emissão de CO ₂ advinda do concreto	33
2.3.3. Pesquisas realizadas sobre a emissão de CO ₂ na produção de cimento e concreto	34
2.4. Durabilidade de concreto com adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	37
2.4.1. Causas da deterioração do concreto	38
2.4.2. Permeabilidade	38
2.4.3. Pesquisas realizadas sobre durabilidade de concreto com adição mineral	39
2.5. Degradação química e física de pisos de concreto em instalações de suinocultura	43
2.5.1. Desgaste superficial	46
2.5.2. Métodos de ensaio para avaliação da resistência ao desgaste superficial do concreto	47
2.5.3. Ataque químico	49
2.5.4. Métodos de ensaio para avaliação da resistência do concreto ao ataque químico	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1. Cinza e bagaço de cana-de-açúcar	55
3.1.1. Tratamento químico das cinzas	58
3.1.2. Queima de regularização das cinzas	61

3.1.3. Moagem das cinzas	62
3.1.4. Aspecto e coloração das cinzas	63
3.2. Métodos de ensaios para caracterização das cinzas	64
3.2.1 Análise química por fluorescência	64
3.2.2. Área superficial por adsorção de N ₂	64
3.2.3. Densidade real por picnometria a gás He	66
3.2.4. Difração de raios – X	67
3.2.5. Distribuição granulométrica por difração a laser	68
3.3. Métodos de ensaio para caracterização da interação da cinza com o cimento	68
3.3.1. Condutividade elétrica	68
3.3.2. Termogravimetria	70
3.3.3. Índice de Atividade Pozolânica	72
3.3.4. Absorção de água	75
3.4. Produção de placas de concreto com substituição parcial de cimento por cinza	76
3.4.1. Características das placas	76
3.4.2. Cimento	78
3.4.3. Agregado miúdo	78
3.4.4. Agregado graúdo	78
3.4.5. Aditivo químico	78
3.4.6. Dosagem dos concretos	79
3.4.7. Caracterização dos concretos	81
3.5. Degradação acelerada do concreto	82
3.5.1. Ataque químico	83
3.5.2. Desgaste por abrasão	88
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1. Caracterização dos materiais	90
4.2. Reatividades das cinzas	95
4.3. Caracterização dos concretos	104

4.3.1. Ataque químico	105
4.3.2. Desgaste por abrasão	111
5. CONCLUSÕES	115
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	117
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	(a) e (b) Cana-de-açúcar; (c) Cultura de cana-de-açúcar .	5
Figura 2.2	Mapa de produção de cana-de-açúcar no Brasil	7
Figura 2.3	(a) Bagaço de cana-de-açúcar em fotografia; (b) Bagaço de cana-de-açúcar em microscopia eletrônica de varredura (JENKINS <i>et al.</i> , 1998)	10
Figura 2.4	Fluxograma de produção de açúcar e etanol (SEABRA, 2008)	12
Figura 2.5	Evolução da substituição do clínquer de 1973 a 2007 (HABERT <i>et al.</i> , 2010)	32
Figura 2.6	Relação entre resistência à compressão do concreto e emissão de CO ₂ (HABERT & ROUSSEL, 2009)	33
Figura 2.7	Método de ensaio (ASTM C 779M, 2012)	48
Figura 2.8	Método de ensaio utilizado por FRANCK <i>et al.</i> (2007)	49
Figura 3.1	Fluxograma do programa experimental	54
Figura 3.2	Localização da Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. no município de Bambuí na região sudeste (Geneaminas, 2009)	55
Figura 3.3	(a), (b) e (c) Setores de produção da Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. em Bambuí/MG; (d) Local para deposição do bagaço de cana na Usina	56

Figura 3.4	Gráfico dos ensaios de difração de raios – X para cinzas provenientes da queima do bagaço por processo industrial e não industrial para as temperaturas de 650 °C, 700 °C e 750 °C	58
Figura 3.5	(a) Solução de ácido clorídrico com cinza; (b) Equipamento usado para filtragem a vácuo; (c) Cinza após filtragem a vácuo; (d) Cinza seca em estufa a temperatura de 100 °C durante 24 h	59
Figura 3.6	(a) Vista lateral do forno resistivo mufla; (b) Vista interna do forno resistivo mufla	62
Figura 3.7	(a) Moinho rotativo; (b) Cinza e esferas moedoras dentro do cilindro para moagem	63
Figura 3.8	(a) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial tratada quimicamente (CT); (b) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não Industrial (CBC); (c) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo industrial (US)	64
Figura 3.9	Picnômetro a gás hélio usado para determinação da densidade real das cinzas	67
Figura 3.10	Equipamento usado no ensaio de difração de raios – X para determinação da presença ou não de fases cristalinas no material pozolânico	67
Figura 3.11	Equipamentos usados para determinação da condutividade elétrica das cinzas	69
Figura 3.12	Curva característica de termogravimetria (a) e termo diferencial (b)	71
Figura 3.13	(a) Equipamento usado para realização de ensaios de Termogravimetria; (b) Local para posicionamento do material para ser analisado	72
Figura 3.14	(a) Moldagem para determinação da consistência da argamassa para ensaio de IAP; (b) Medição da consistência da argamassa com o uso de paquímetro	74
Figura 3.15	(a) Misturador mecânico contendo argamassa com substituição de 35 % de cimento por cinza CBC; (b) Misturador mecânico contendo argamassa com	

	substituição de 35 % de cimento por cinza US	74
Figura 3.16	(a) Corpos-de-prova logo após a moldagem; (b) Corpos-de-prova imersos em água saturada de cal para cura	75
Figura 3.17	(a) Equipamentos usados para realização do ensaio para determinação da absorção de água de corpos-de-prova com e sem adição de cinza; (b) Corpo-de-prova imerso em água para determinação da absorção de água	76
Figura 3.18	(a) Mistura dos materiais em betoneira; (b) Moldagem das placas em fôrma de madeira	80
Figura 3.19	(a) Adensamento do concreto em mesa vibratória; (c) Placas após moldagem	80
Figura 3.20	(a) Placas após desmolde; (b) Placas e corpos-de-prova em tanque para cura	80
Figura 3.21	(a) Corpo-de-prova de concreto posicionado com Extensômetro em prensa servo-controlada; (b) Prensa para determinação da resistência à compressão e módulo de elasticidade	82
Figura 3.22	Extensômetro eletrônico usado para medição de deformação de corpos-de-prova de concreto	82
Figura 3.23	Prismas imersos em solução ácida – Ciclo 1 – (a) Início da exposição; (b) Após 14 dias de exposição em solução de ácido acético; (c) Após 21 dias de exposição em solução de ácido acético (à esquerda) e solução de ácido lático (à direita)	86
Figura 3.24	Prismas imersos em solução ácida – Ciclo 2 – (a) Início da exposição; (b) Após 21 dias de exposição em solução de ácido acético; (c) Após 21 dias de exposição em solução de ácido lático	87
Figura 3.25	(a) Equipamento para determinação do desgaste por abrasão; (b) Posicionamento do corpo-de-prova de concreto durante a realização do ensaio de abrasão	89
Figura 4.1	Distribuição granulométrica das cinzas e do cimento CP V	93

Figura 4.2	Difratograma da CT	94
Figura 4.3	Difratograma da CBC	94
Figura 4.4	Difratograma da cinza US	95
Figura 4.5	Gráfico da condutividade elétrica <i>versus</i> tempo	96
Figura 4.6	Perda de massa (%) x temperatura (°C) após 3 dias	100
Figura 4.7	Perda de massa (%) x temperatura (°C) após 7 dias	100
Figura 4.8	Perda de massa (%) x temperatura (°C) após 14 dias	101
Figura 4.9	Perda de massa (%) x temperatura (°C) após 21 dias	101
Figura 4.10	Perda de massa (%) x temperatura (°C) após 28 dias	101
Figura 4.11	Ganho de massa de água (%) com o tempo (min)	103
Figura 4.12	Resistência à compressão dos concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza	104
Figura 4.13	Módulo de elasticidade dos concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza	105
Figura 4.14	Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de referência e de cinza US – Ciclo 1 (até 21 dias)	107
Figura 4.15	Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de CBC e de CT – Ciclo 1 (até 21 dias)	107
Figura 4.16	Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de referência e de cinza US – Ciclo 2 (até 42 dias)	108
Figura 4.17	Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de CBC e de CT – Ciclo 2 (até 42 dias)	108
Figura 4.18	Resistência à compressão dos concretos em estágio Inicial (sem ataque químico) e após exposição em solução ácida durante 21 e 42 dias	109
Figura 4.19	Perda de espessura em porcentagem dos prismas de concreto antes e após ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias	112
Figura 4.20	Perda de massa em porcentagem dos prismas de concreto antes e após ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição química típica da cana-de-açúcar (CESNIK & MIOCQUE, 2004)	6
Tabela 2.2	Composição química típica do bagaço de cana-de-açúcar (JENKINS <i>et al.</i> , 1998)	9
Tabela 2.3	Valores das safras dos últimos três anos no Brasil (ÚNICA, 2012)	11
Tabela 2.4	Estimativa de oferta da biomassa de cana-de-açúcar até 2030 (em milhões de toneladas) (MME, 2007)	13
Tabela 2.5	Estimativa do potencial da bioeletricidade sucroalcooleira (ÚNICA, 2010)	15
Tabela 2.6	Classificação e características das partículas das adições minerais segundo MEHTA & MONTEIRO (2006)	27
Tabela 2.7	Composição do concreto, densidade e resistência à compressão do concreto aos 28 dias (cubos de dimensões 200 x 200 x 200 mm) (DE BELIE <i>et al.</i> , 1997)	51
Tabela 3.1	Composição química das cinzas após tratamento químico com ácido clorídrico (HCl)	60
Tabela 3.2	Composição química em porcentagem em termos de óxidos da cinza submetida a tratamento químico após	

	queima a 650 °C durante três h	61
Tabela 3.3	Características das placas de concreto	77
Tabela 3.4	Composição por m ³ de concreto com e sem substituição parcial de cimento por cinza	81
Tabela 3.5	Valores de pH das soluções ácidas para os Ciclos 1 e 2 ..	85
Tabela 4.1	Composição química em termos de óxidos e parâmetros físicos das cinzas e do cimento Portland	91
Tabela 4.2	Índices de atividade pozolânica das cinzas determinada a partir da condutividade elétrica	96
Tabela 4.3	Média da resistência à compressão de argamassas e Índices de Atividade Pozolânica (IAP) das cinzas	102
Tabela 4.4	Massa seca, massa saturada e absorção de água para argamassas com e sem substituição de cimento por cinza	104
Tabela 4.5	Perda de espessura (valores médios em mm) e perda de massa (valores médios em gramas) dos prismas de concreto em estágio inicial (antes do ataque químico) e submetidos a ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias	111

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Al	-	Alumínio
Al ₂ O ₃	-	Óxido de alumínio
Ba	-	Bário
C	-	Carbono
C ₃ A	-	Aluminato tricálcio
C ₃ S	-	Silicato tricálcio
Ca	-	Cálcio
CaCO ₃	-	Carbonato de cálcio
Ca(OH) ₂	-	Hidróxido de cálcio
Ca ²⁺	-	Íons de cálcio
CaO	-	Óxido de cálcio
CH	-	Benzeno
CH ₄	-	Metano
Cl	-	Cloro
Cl ⁻	-	Cloro
CO	-	Monóxido de carbono
CO ₂	-	Dióxido de carbono
Cr	-	Cromo

Cr ₂ O ₃	-	Óxido de cromo
C-S-H	-	Silicatos hidratados
Cu	-	Cobre
Fe	-	Ferro
Fe ₂ O ₃	-	Óxido de ferro
Ga	-	Gálio
H	-	Hidrogênio
H ₂ SO ₄	-	Ácido sulfúrico
H ₄ SiO ₄	-	Ácido monossílico
HCl	-	Ácido clorídrico
K	-	Potássio
K ⁺	-	Íon potássio
K ₂ O	-	Óxido de potássio
Mg ²⁺	-	Íons magnésio
MgO	-	Óxido de mangnésio
MgSO ₄	-	Sulfato de Magnésio
Mn	-	Manganês
MnO	-	Óxido de manganês
N	-	Nitrogênio
Na ⁺	-	Íon sódio
Na ₂ O	-	Óxido de sódio
Na ₂ SO ₄	-	Sulfato de Sódio
Nb	-	Nióbio
NH ₄ ⁺	-	Amônia
NO ₂ / NO _x	-	Dióxido de nitrogênio
O	-	Oxigênio
OH ⁻	-	Hidróxido
P	-	Fósforo
P ₂ O ₅	-	Penóxido de fósforo
PM	-	Material Particulado

S	-	Enxofre
S_{BET}	-	Área de superfície específica pelo método de B.E.T.
Si	-	Silício
SiO_2	-	Dióxido de silício
SO_2	-	Dióxido de enxofre
SO_4^{2-}	-	Sulfato de Magnésio
Sr	-	Estrôncio
Ti	-	Titânio
TiO_2	-	Dióxido de titânio
V	-	Vanádio
Y	-	Ítrio
Zn	-	Zinco
Zr	-	Zircônio
ZrO_2	-	Dióxido de zircônio
ξ	-	Eficiência
μ	-	Viscosidade do fluido
A	-	Área da superfície
a/c	-	Relação água/cimento
A_m	-	Volume molar do gás nas CNTP
C_{final}	-	Condutividade 120 segundos após a adição da cinza
$C_{inicial}$	-	Condutividade quando a cinza é adicionada
CNTP	-	Condições normais de temperatura e pressão
dq/dt	-	Taxa de fluxo de fluido
f_c	-	Resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos-prova moldados com cimento Portland
f_{cp}	-	Resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos-prova moldados com cimento Portland e substituição de 35% do volume de cimento por material pozolânico
IAP	-	Índice de Atividade Pozolânica
K	-	Coeficiente de Permeabilidade
L	-	Espessura do sólido

m	-	Massa da amostra
M_s	-	Massa do corpo-de-prova seco
M_{sat}	-	Massa do corpo-de-prova saturado
N	-	Número de Avogrado
P_1	-	Pressão medida depois da pressurização do volume de Referência
P_2	-	Pressão medida depois de incluído o volume da amostra
pH	-	Potencial Hidrogeniônico
SE_{BET}	-	Superfície específica
V_0	-	Volume do gás adsorvido na monocamada
V_a	-	Volume da câmara da amostra
V_e	-	Volume da câmara de expansão
V_m	-	Volume da monocamada
V_s	-	Volume do sólido
ΔC	-	Varição da condutividade elétrica
ΔH	-	Gradiente de pressão
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	-	American Concrete Institute
ANEEL	-	Agência Nacional de Energia Elétrica
ARI	-	Alta Resistencia Inicial
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CBC	-	Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não Industrial
CEMIG	-	Companhia Energética de Minas Gerais
CGEE	-	Centro de Gestão de Estudos Estratégicos
CIESP	-	Centro das Indústrias do Estado de São Paulo
CP	-	Cimento Portland
CR	-	Concreto de referência
CT	-	Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não Industrial tratada quimicamente com ácido clorídrico
DTG	-	Curva derivada de termogravimetria

FIESP	-	Federação das Indústrias de São Paulo
IPT	-	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
L1	-	Solução de ácido láctico
L2	-	Solução de ácido acético
L3	-	Solução de ácido láctico e acético
LCA	-	Análise do Ciclo de Vida
MDL	-	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MME	-	Ministério das Minas e Energia
MW	-	Megawatt
PROALC	-	Programa Nacional do Álcool
SNIC	-	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TG	-	Termogravimetria ou análise termogravimétrica
ÚNICA	-	União da Indústria de cana-de-açúcar
US	-	Cinza proveniente da queima do bagaço por processo Industrial
WBCSD	-	World Bussiness Council for Sustainable

RESUMO

SANTOS, Luciana Alvarenga, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2013. **Uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na produção de concretos especiais para aplicação em meios agressivos de instalações agroindustriais.** Orientador: Fernando da Costa Baêta. Coorientadores: Conrado de Souza Rodrigues e Ilda de Fátima Ferreira Tinôco.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de concretos com substituição parcial de cimento por cinzas de bagaço de cana. Foram investigadas as características físico-químicas de três tipos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, visando à seleção do resíduo para maior adequação ao emprego como adição mineral. Os processos de preparação e caracterização das cinzas consistiram da queima do bagaço de cana-de-açúcar, secagem e peneiramento das cinzas, tratamento químico de parte das cinzas, queima de regularização e moagem das cinzas, além de ensaios para obtenção das propriedades físico-químicas das cinzas com o cimento. Foram confeccionadas placas de concreto com substituição parcial de 12% de cimento por cinza simulando o piso de concreto de uma instalação de suinocultura. Para avaliar a durabilidade do concreto, as placas foram submetidas a ataque ácido em solução de ácido láctico e acético e, ao desgaste por abrasão. A partir dos resultados obtidos foi observado que os três tipos de cinza apresentaram desempenho adequado à aplicação como material de substituição parcial do cimento para produção de concreto para pisos de instalações de suinocultura.

A cinza proveniente da queima por processo industrial se mostrou a mais eficaz, uma vez que, além de melhorar a resistência à compressão do concreto, aumentou a resistência ao ataque químico durante o tempo máximo de exposição e o desgaste por abrasão. Considerando as situações de ataque químico estudadas, ou seja, exposição aos ácidos láctico e acético e duração dos ciclos (21 dias cada), pode-se concluir que o ácido acético se mostrou mais agressivo que o ácido láctico e que o tempo de exposição foi suficiente para uma análise satisfatória, já que os valores de resistência à compressão e variação do pH das soluções foram significativamente reduzidos. Quanto ao desgaste por abrasão, apesar de não ser um método que expressa as condições reais do desgaste na própria instalação, os resultados possibilitaram uma análise comparativa acerca do comportamento dos concretos.

ABSTRACT

SANTOS, Luciana Alvarenga, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, july of 2013. **Use of sugarcane bagasse ash in of concretes for aggressive environment applications in agricultural industries.** Orientador: Fernando da Costa Baêta. Coorientadores: Conrado de Souza Rodrigues e Ilda de Fátima Ferreira Tinôco.

This study aims to evaluate the mechanical properties of concretes in which the cement was partially replaced by sugarcane bagasse ash (SCBA). Three different ashes were investigated in terms of their physical and chemical properties in order to establish the more adequate as a mineral admixture. The bagasse processing involved preliminary drying, burning and sieving, chemical treatment, controlled burning and grinding. Three types of SCBA were obtained from these processes: a) ash processed by the sugar plant as a biomass for energy generation (“as received” ash); b) ash (a) submitted to a controlled burning process and; c) ash treated by acid attack prior to the controlled burning process. The concretes were designed considering their application in the floor of a swine barn and the samples were produced with 12% replacement of cement by SCBA. For the durability assessment, the concrete samples were exposed to acid attack by acetic and lactic acids and to abrasion wearing. Attack by acetic acid has shown to be more aggressive than lactic acid and the. Also, the 21 days used for the acid attack was adequate, as far as the concretes presented reduced strength and acid solution has it pH decreased.

Under the test conditions applied, the three ashes resulted in concretes suitable for the application proposed. The “as received” ash was considered more effective once it enhanced the concrete strength and its resistance to the acid attack and abrasion without the need for additional processing.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade da redução de impactos ambientais relacionados à obtenção de energia e a busca por sustentabilidade tem sido um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade. A utilização de novas fontes de energia, principalmente àquelas voltadas para o aproveitamento dos resíduos naturais locais e resíduos gerados em atividades industriais, tem sido tema de discussões mundiais e foco de um grande número de pesquisadores.

Nas usinas de álcool e açúcar, a cogeração de energia, a partir da queima da biomassa, tem aumentado significativamente nas últimas décadas. No Brasil, a biomassa é responsável por 7% do potencial energético que o país dispõe. No mundo, este índice é de apenas 1% (ÚNICA, 2012). Estima-se que 88% do bagaço de cana-de-açúcar são empregados na cogeração de energia, queimado nas caldeiras das próprias usinas. O resultado deste processo é a produção de cinza como resíduo. Com rendimento de cinza de cerca de 2,5% da quantidade de biomassa queimada e presença de dióxido de silício acima de 60% (em massa), a cinza do bagaço de cana-de-açúcar representa hoje um grande potencial para o fornecimento de adição mineral para a indústria de cimento e concreto (CORDEIRO, 2006).

Segundo RODRIGUES (2004), adições minerais são compostas por pozolanas naturais, argilas calcinadas, cinzas volantes, microsilica e cinzas provenientes de resíduos agrícolas. De maneira bastante genérica, pode-se dizer que os efeitos dos diversos tipos de adições minerais são bastante

similares quando hidratados junto com o cimento Portland. Esses materiais são opções interessantes para a redução de custos, uma vez que são produtos não inerentes aos objetivos das atividades que os geram, ou seja, sua produção não representa qualquer custo adicional, com exceção do transporte, moagem e calcinação em alguns casos (SALES, 2012).

O emprego da cinza como material pozolânico tem sido amplamente investigado desde a época de 1970. A partir da década de 1980, a busca por pozolanas de elevada reatividade impulsionou as pesquisas com vistas à utilização da cinza de casca de arroz em substituição parcial ao cimento Portland, em virtude da presença predominante de sílica em sua composição química. O interesse para o uso de cinza de bagaço de cana é relativamente recente. Contudo, pesquisas apontam para a viabilidade do uso de cinza de bagaço de cana como adição mineral em sistemas cimentícios devido às semelhanças entre a composição química da cinza do bagaço de cana e a cinza de casca de arroz (CORDEIRO, 2006).

De acordo com TAYLOR (1992), as adições minerais podem ser utilizadas em cimentos de duas formas: moídas juntamente com o clínquer ou adicionadas ao cimento durante o amassamento. A definição quanto ao emprego ou não de uma determinada adição mineral a materiais à base de cimento é governada por três fatores principais: quantidade de carbono, atividade pozolânica e a capacidade de promover melhor trabalhabilidade.

Além dos aspectos técnicos inerentes ao material cimentício com adição mineral, fatores ambientais decorrentes do uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial em cimentos e argamassas também devem ser considerados, tais como:

- a utilização de um resíduo agrícola cuja disposição pode, em muitos casos, representar um problema ambiental;
- a redução do consumo de cimento que acarreta uma diminuição significativa no gasto de energia e na emissão de dióxido de carbono (CO₂) provenientes da sua produção.

Vários estudos com cinza de bagaço de cana-de-açúcar empregada em conjunto com cimento Portland têm sido desenvolvidos (PAYÁ *et al.*, 2002; CORDEIRO, 2006; PAULA, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008; CHUSILP *et al.*, 2009; FAIRBAIRN *et al.*, 2010; SALES & LIMA, 2010). Nesses trabalhos, foi

observado que a cinza usada como adição mineral em conjunto com cimento pode promover materiais com maior estabilidade química e resistência à compressão e principalmente, com redução na permeabilidade do concreto devido às interações na estrutura porosa através da redução e refinamento da quantidade de poros. Este conjunto de interações dá origem a concretos com melhores características de durabilidade. Assim, espera-se que este resíduo possa ser usado também em concretos para ambientes agressivos em instalações agroindustriais.

Em instalações para suínos, o piso de concreto é considerado tradicional, principalmente pela sua resistência. No entanto, este pavimento está sujeito ao desgaste superficial devido ao impacto mecânico dos animais (efeito físico), ao ataque por ácidos provenientes da alimentação ácida, dos gases e dos dejetos dos animais (efeito químico), bem como os efeitos decorrentes da atuação simultânea desses dois mecanismos (DE BELIE *et al.*, 1997).

Segundo DE BELIE *et al.* (2000), as instalações para suínos são consideradas um ambiente agressivo devido principalmente à presença de grande quantidade de ácidos láctico e acético vindos dos dejetos dos animais. Esses ácidos reagem com o hidróxido de cálcio presente no cimento Portland e desencadeiam os processos de degradação do concreto, resultando em aumento da rugosidade e das fissuras na superfície e podendo causar ferimentos nos cascos e no corpo dos animais. A adição de cinza ao cimento permite uma redução de hidróxido de cálcio e pode produzir concretos com porosidade bastante homogênea, o que melhora a qualidade do concreto para ambientes agressivos.

Neste sentido, fecha-se o ciclo de processamento de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, empregando um resíduo agroindustrial na produção de materiais adequados para aplicações também na agroindústria.

A motivação deste trabalho do ponto de vista ambiental é clara, visto que a adição deste resíduo em concretos contribui para a redução de emissão de CO₂ proveniente da fabricação de cimento, a diminuição do volume de extração de matéria-prima necessária para produção de materiais de construção e a redução do risco de contaminação do meio ambiente provocado pela deposição deste resíduo no solo. Além dos fatores citados, com a

utilização de cinza pode-se obter concretos com características superiores ao concreto convencional, principalmente relacionadas aos aspectos de durabilidade.

Neste trabalho são investigadas as características físico-químicas de três tipos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (cinza proveniente da queima em ambiente industrial, cinza proveniente da queima em ambiente não industrial e cinza proveniente da queima em ambiente não industrial submetida a tratamento químico), visando à seleção do resíduo para maior adequação ao emprego como adição mineral. A viabilidade das cinzas é avaliada a partir das propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto com substituição parcial do cimento por resíduo para produção de placas submetidas a desgaste físico e químico, simulando as condições de pisos de concretos em instalações de suinocultura.

O trabalho realizado encontra-se dividido em cinco capítulos. No capítulo 2 é apresentada revisão bibliográfica sobre os principais temas envolvidos. Esta revisão inclui resumo relativo à produção de cana-de-açúcar, características físico-químicas das cinzas e seu emprego em materiais cimentícios, propriedades de durabilidade do concreto e, degradação química e física do concreto em instalações de suinocultura. O capítulo 3 descreve os materiais usados, o programa experimental, os ensaios realizados e as características físico-químicas dos materiais empregados. Os resultados obtidos experimentalmente e as análises dos efeitos das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades mecânicas e na durabilidade dos concretos são apresentados no capítulo 4. As conclusões da pesquisa e sugestões para trabalhos futuros são encontradas no capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CANA-DE-AÇÚCAR E O SETOR SUCROALCOOLEIRO

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) (Figura 2.1) é uma planta do gênero Poaceae. Sua exploração e enorme contribuição socioeconômica é consequência da propriedade desta planta de sintetizar e armazenar significativa quantidade de sacarose em seus tecidos de reserva (CEBALLOS-SCHIAVONE, 2009). A temperatura é um dos fatores climáticos mais importantes para a produção de cana-de-açúcar. A planta, geralmente, é tolerante a altas temperaturas, sendo cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Temperaturas mais baixas (menores que 20 °C) diminuem o crescimento dos colmos e promovem acúmulo de sacarose (RODRIGUES, 1995).



(a)

(b)

(c)

Figura 2.1 – (a) e (b) Cana-de-açúcar; (c) Cultura de cana-de-açúcar

2.1.1. Processo produtivo: fase agrícola

A produtividade da cana-de-açúcar é regulada por diversos fatores de produção, dentre os quais se destacam: planta (variedade), solo (propriedades químicas, físicas e biológicas), clima (umidade, temperatura e insolação), práticas culturais (controle da erosão, plantio, erradicação de plantas invasoras, descompactação do solo), controle de pragas e doenças, colheita (maturação, corte, carregamento e transporte), entre outros (ORLANDO FILHO *et al.*, 1994). Segundo SCARPINELLA *et al.* (2009), seu ciclo produtivo é, em média, de cinco anos com possibilidade de cinco cortes e um rendimento médio de 85 toneladas por hectare, podendo variar de 65 até 120 toneladas por hectare.

Os colmos da cana-de-açúcar são constituídos de caldo e fibras (sólidos insolúveis e água). O caldo contém aproximadamente 80% de água e 20% de sólidos solúveis (açúcares e não açúcares orgânicos ou inorgânicos), representados pelo teor de *Brix* (NOGUEIRA & VENTURINI-FILHO, 2005). A composição química típica da cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 2.1 (CESNIK & MIOCQUE, 2004).

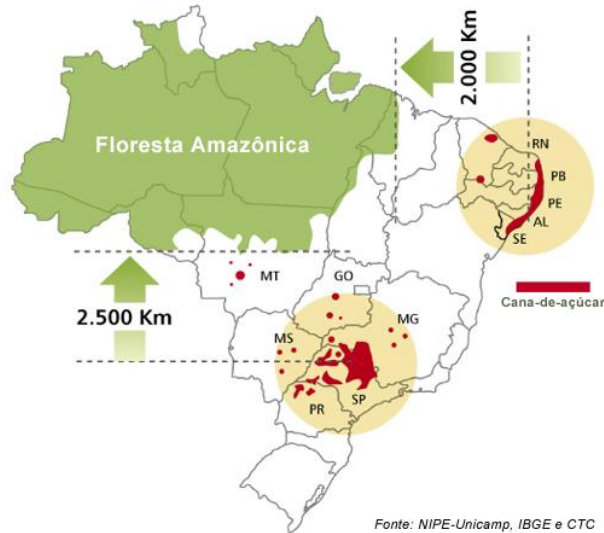
Tabela 2.1 - Composição química típica da cana-de-açúcar (CESNIK & MIOCQUE, 2004)

Composto	Quantidade (% em massa)
Água	74,5
Sacarose (pol*)	12,5
Fibras	10,0
Outros	3,0

pol* - porcentagem de sacarose aparente no caldo da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é produzida em mais de 100 países. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, responsável por aproximadamente 20% da produção mundial. Segundo a ÚNICA (2012), a produção de cana-de-açúcar no país na safra 2011/2012 foi de 559.215 milhões de toneladas. A cana ocupa atualmente cerca de 9,1 milhões de hectares que corresponde a aproximadamente 2,7% da terra arável do

Brasil. A produção de cana se concentra nas regiões centro-sul e nordeste do país, conforme mostrado na Figura 2.2. Segundo a CGEE (2010), existem mais 600 variedades comerciais de cana, porém 20 principais ocupam 80% da área plantada no país.



Fonte: União da Indústria de cana-de-açúcar – www.unica.com.br

Figura 2.2 – Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil

A evolução tecnológica na produção de cana foi marcante no Brasil, desde o início do PROALCOOL (Programa Nacional do Alcool) em 1975 até os dias de hoje e os itens que merecem destaque são: melhoramento genético, mecanização agrícola, controle biológico de pragas, reciclagem de efluentes e práticas agrícolas (CGEE, 2010).

As etapas iniciais do ciclo produtivo da cana-de-açúcar envolvem: preparo do solo, plantio das mudas e os tratos para prevenção contra pragas, além da fertirrigação. Após o processo de maturação, a cana passa pelo processo de colheita. Essa fase envolve as etapas de limpeza (eliminação de pontas e de folhas), corte e carregamento. Os três tipos de colheita mais empregados no Brasil são:

- semi-mecanizada, ou seja, limpeza do canavial com queima, corte manual e carregamento mecanizado, feito por guas carregadoras;

- mecanizada com colheita de cana queimada, ou seja, limpeza com queima, corte e carregamento mecanizados, feitos por colheitadeiras de cana picada;

- mecanizada com colheita de cana crua, ou seja, corte, limpeza e carregamentos mecanizados, feitos por colheitadeiras de cana picada.

Após a colheita, a cana é transportada em caminhões de 15, 28 ou 45 toneladas de capacidade de carga. A cana é perecível e deve chegar o mais cedo possível à usina para evitar perda de qualidade. Em geral, é entregue em menos de 24 horas após a colheita. Ao chegar à usina, a carga é pesada, amostrada e descarregada. Das amostras coletadas, são avaliados os teores de sacarose e porcentagem de sólidos solúveis. O teor de sacarose é o que orienta toda gestão e eficiência do processo industrial. Nos meses de agosto e setembro, os principais da safra do centro-sul do país, o teor de sacarose pode atingir 150 kg/tonelada de cana-de-açúcar (ÚNICA, 2010). O teor de fibra da cana é outro fator importante que deve ser analisado, pois ele indica a quantidade de bagaço disponível após a extração do caldo (CEBALLOS-SCHIAVONE, 2009).

A palha (pontas e folhas) é o resíduo da colheita da cana crua. Segundo MACEDO *et al.* (2004), considerando a rota de corte e limpeza mecanizados da cana picada, seguida de enleiramento, enfardamento e transporte da palha, pode-se adotar índice de 140 kg de palha com 15% de umidade, por tonelada de cana moída e poder calorífico inferior (PCI) de aproximadamente 12750 kJ/kg. A significativa característica energética da palha desperta o interesse em usá-la como combustível, já que seu poder calorífico é quase 70% maior que o do bagaço (LEME, 2005).

2.1.2. Processo produtivo: fase industrial

Após a pesagem do caminhão e o teste de laboratório, começa o processamento da cana. A carga é transferida para uma esteira que transporta a cana até a moagem. A cana colhida manualmente passa por processo de lavagem para remoção de impurezas. Após a lavagem, os picadores preparam os colmos para moagem. A cana colhida por máquinas é picada pela

colheitadeira e não passa pelo processo de lavagem para evitar perda de sacarose (ÚNICA, 2010).

A extração do caldo pode ser feita em moendas (conjunto de cilindros metálicos) ou difusores a partir do esmagamento da cana. Segundo LEME (2005), a tecnologia de difusores é muito pouco empregada no Brasil. Para que a eficiência da extração da sacarose seja elevada, realiza-se a embebição, com adição de água ou caldo à matéria submetida à moagem. Os equipamentos que compõem as etapas de preparo e moagem são normalmente acionados por turbinas a vapor, que convertem energia térmica contida no fluxo de vapor em energia mecânica disponível no eixo das turbinas. É nesta etapa do processo que o bagaço é disponibilizado (OLIVEIRA, 2007).

O bagaço é atualmente o principal resíduo de interesse energético. Sua utilização como combustível nas usinas já é tradicional em todo o setor, sendo responsável pela autossuficiência nas demandas de energia térmica e eletromecânica (LEME, 2005). Segundo JANK (2008), a cana-de-açúcar produz 2 kg de bagaço e palha para cada quilo de sacarose. Para cada tonelada de cana-de-açúcar são gerados cerca de 260 kg de bagaço com umidade de 50% (CORTEZ *et al.*, 1992). Segundo MACEDO *et al.* (2004), o poder calorífico inferior (PCI) do bagaço pode chegar a 7500 kJ/kg.

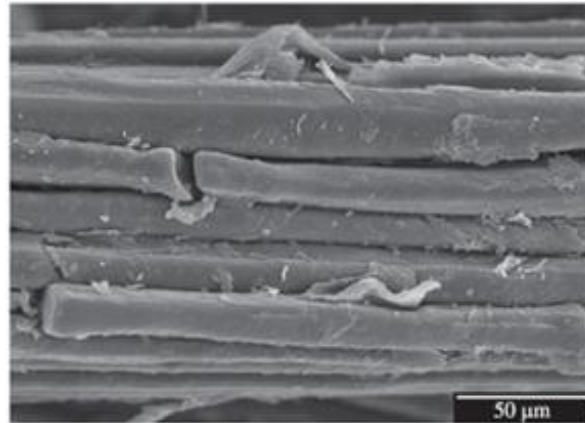
A constituição química do bagaço é função do tipo de cana cultivada, tipos de fertilizantes, herbicidas, além dos fatores naturais (clima, solo e água). A densidade do bagaço seco é de aproximadamente 490 kg/m³ (RASUL *et al.*, 1999). Na Tabela 2.2 é apresentada a composição química típica do bagaço de cana-de-açúcar (JENKINS *et al.*, 1998). Na Figura 2.3 são mostrados o bagaço de cana-de-açúcar e os detalhes da sua estrutura fibrosa.

Tabela 2.2 - Composição química típica do bagaço de cana-de-açúcar (JENKINS *et al.*, 1998)

Composto	Quantidade (% em massa)
Carbono (C)	48,64
Hidrogênio (H)	5,87
Oxigênio (O ₂)	42,82
Nitrogênio (N ₂)	0,16
Cinza	2,44



(a)



(b)

Figura 2.3 - (a) Bagaço de cana-de-açúcar em fotografia; (b) Bagaço de cana-de-açúcar em microscopia eletrônica de varredura (JENKINS *et al.*, 1998)

O caldo extraído da cana é distribuído para as etapas de produção de açúcar ou etanol. A maioria das 434 usinas brasileiras pode produzir os dois. A proporção de um e de outro produto varia de acordo com as condições de mercado e aspectos técnicos. O caldo da primeira e segunda moagem, mais rico em sacarose, é encaminhado para produção de açúcar. A produção de açúcar inicia-se com o tratamento químico (adição de ácido fosfórico e cal) para purificação, seguido de evaporação e cozimento, etapa que a sacarose é cristalizada. Em uma centrífuga, os cristais de açúcar são separados do melaço que, posteriormente, podem ser fermentados para produção de etanol. Os cristais seguem para secadores, são peneirados e armazenados. Em geral, são 15 h de processamento entre a chegada da cana na usina e o armazenamento. São produzidos 120 kg de açúcar para cada tonelada de cana processada. O Brasil é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo, respondendo por cerca de 20% da produção e 40% das vendas do mercado internacional. A produção de açúcar na safra 2011/2012 foi de 35.925 mil toneladas (ÚNICA, 2012).

O etanol é produzido através da fermentação e destilação do caldo da cana. O caldo é purificado por vários processos de filtragem para formar um mosto, que é fermentado e misturado com leveduras. Nesta etapa, o líquido é chamado de vinho fermentado. O álcool deste vinho, recuperado em colunas

de destilação e retificação, é o etanol hidratado, usado como combustível em carros com motor *flex*. Para obter o etanol anidro, misturado à gasolina, é preciso mais uma etapa de desidratação ou remoção de água. O processo completo da entrada da cana até o final consome 15 h. Uma tonelada de cana produz cerca de 85 litros de etanol (ÚNICA, 2010).

Com mais de 30% da produção mundial, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do planeta. Na safra 2011/2012, a produção brasileira de etanol atingiu 22.682 mil m³. O etanol produzido no Brasil tem baixa toxicidade e obedece a rigorosas especificações técnicas de padrões internacionais. O etanol pronto é armazenado em tanques de grande capacidade até a comercialização. Mais de 80% da produção brasileira é usada para consumo interno. Hoje, todos os veículos com flexibilidade no tipo de combustível que circulam no Brasil consomem etanol, os equipados com motor *flex* usam o hidratado e os carros a gasolina recebem o anidro, misturado à gasolina na proporção de até 25% (ÚNICA, 2010). Na Tabela 2.3 são apresentados os valores das safras brasileiras dos últimos três anos (ÚNICA, 2012). Na Figura 2.4 é apresentado um fluxograma do processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar e etanol (SEABRA, 2008).

Tabela 2.3 - Valores das safras dos últimos três anos no Brasil (ÚNICA, 2012)

Produtos	Safras		
	2009/2010	2010/2011	2011/2012
Cana-de-açúcar (mil toneladas)	602.193	620.132	559.215
Açúcar (mil toneladas)	32.956	37.989	35.925
Etanol anidro (mil m ³)	7.065	8.323	8.593
Etanol hidratado (mil m ³)	18.626	19.053	14.088
Etanol total (mil m ³)	18.694	27.376	22.682

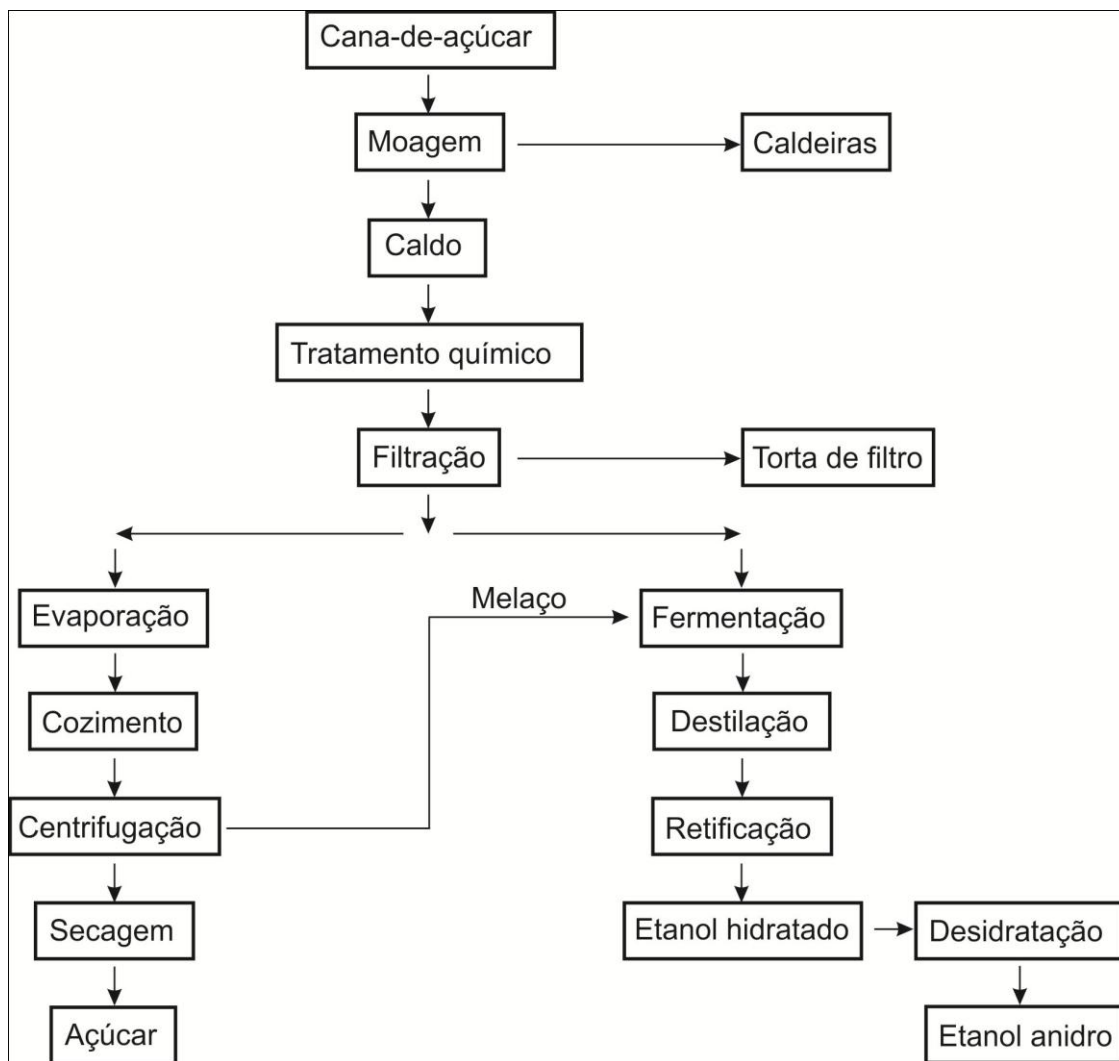


Figura 2.4 – Fluxograma de produção de açúcar e etanol (SEABRA, 2008)

2.1.3. Bioeletricidade

Bioeletricidade é a energia produzida a partir da biomassa residual; no caso da cana é decorrente do processo de geração de etanol e açúcar. Por utilizar um resíduo agrícola como insumo energético, a bioeletricidade é, por definição, uma fonte de energia renovável, eficiente e sustentável. Trata-se de uma energia que é produzida a partir da cogeração, um processo que garante índices significativos de eficiência na geração de energia (ÚNICA, 2010). Na Tabela 2.4 é apresentada uma estimativa feita pelo Ministério de Minas e Energia (MME) da oferta de biomassa de cana-de-açúcar até 2030.

Tabela 2.4 – Estimativa de oferta da biomassa de cana-de-açúcar até 2030 (em milhões de toneladas) (MME, 2007)

Descrição		2020	2030
Produção de cana-de-açúcar		849	1140
Biomassa produzida	Bagaço seco	114,6	153,9
	Palha seca	118,9	159,6
	Total	233,5	313,5
Biomassa ofertada	Uso do bagaço	100%	100%
	Recuperação da palha	14,9%	20,0%
	Total	132,3	185,8
Destino da biomassa	Produção de etanol	17,7	18,7
	Produção de eletricidade	114,6	167,1

Como a safra da cana-de-açúcar é gerada entre abril e novembro, a geração de energia a partir do bagaço coincide com o período de seca, quando o setor elétrico mais precisa de energia (ÚNICA, 2010).

O setor sucroalcooleiro do Brasil é autossuficiente em produção de energia, atendendo 100% da sua demanda através da queima do bagaço da cana-de-açúcar. Dados na Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2005) apontam que cada tonelada de cana processada requer, em média, cerca de 12 MWh de energia elétrica, o que é facilmente gerado nos sistemas convencionais de cogeração instalados nessas usinas (SOUZA & AZEVEDO, 2006). Das 434 usinas em funcionamento, 160 unidades comercializam seus excedentes, sendo que a energia do bagaço vendida para a rede é equivalente a quase 30% de todo consumo residencial do Estado de São Paulo (ÚNICA, 2012).

Estima-se que em 2012 as unidades sucroenergéticas atingiram 1200 megawatts médios (MW médio) comercializados para o Sistema Interligado Nacional, representando um crescimento de 5% em relação ao ano anterior (ÚNICA, 2012). De acordo com JANK (2008), cada 1000 MW médios de bioeletricidade injetados no sistema do Sudeste equivalem a aumentar o nível dos reservatórios de água em 4%. Com políticas setoriais adequadas, a geração de bioeletricidade no país pode chegar aos 15,3 mil MW médios até

2020/21, mais do que a energia gerada por três usinas hidrelétricas do porte de Belo Monte (SOUZA, 2012).

A produção crescente de bioeletricidade combinada com a ampla utilização de etanol explica porque a cana-de-açúcar é a segunda maior fonte da matriz energética brasileira, considerada a mais limpa do mundo. Atualmente, a bioeletricidade fornecida para o setor elétrico já representa mais de 2% da energia consumida anualmente no Brasil e 5% da energia do Estado de São Paulo (ÚNICA, 2012).

A tecnologia para cogeração permite gerar significativos excedentes de energia elétrica a baixos custos. Essa tecnologia é capaz de produzir até 96 kWh por tonelada de cana processada, dos quais, em média, 80 kWh podem ser exportados. Esses números têm como base apenas a utilização total do bagaço de cana; ao se adicionar o uso da palha não queimada no campo é possível gerar até 200 kWh por tonelada de cana processada (KITAYAMA, 2008).

Segundo COELHO (1999), a cogeração de energia a partir do bagaço da cana-de-açúcar traz diversas vantagens:

- para o setor elétrico, uma vez que colabora para garantir a geração de eletricidade, em particular no período de seca que corresponde ao período de safra da cana;
- para o setor sucroalcooleiro, por permitir a diversidade da produção;
- para a sociedade, pelas vantagens ambientais e sociais, reduzindo as emissões de gases poluentes, aumentando a geração de empregos e a arrecadação de impostos, entre outros.

De acordo com SOUZA (2003), utilizando as tecnologias disponíveis de cogeração a partir do bagaço para a produção de excedentes de energia por parte das usinas paulistas, seria capaz de suprir o déficit de toda a região sudeste devido ao racionamento durante a crise de 2001 e 2002. Diante deste potencial de geração de energia elétrica, as empresas passaram a focar na cogeração também como mais uma alternativa de lucro.

Algumas usinas vêm adotando a prática de queima da palha, devido ao seu elevado poder calorífico. Pela Lei Estadual nº 11.241 de 2002, até 2021 será proibida a queima da palha da cana na área mecanizável e até 2031 na área não mecanizável no estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2002). Com isso,

a tendência é que os resíduos do processamento da cana (bagaço e palha) sejam totalmente utilizados para a geração de energia (DANTAS, 2010). Segundo a ÚNICA (2010), se todo o potencial da cana for utilizado, o total gerado pode superar 13.000 MW médios até 2021, suficiente para iluminar países como a Suécia e a Argentina. Na Tabela 2.5 é apresentada uma estimativa do potencial da bioeletricidade sucroalcooleira (ÚNICA, 2010).

Tabela 2.5 - Estimativa do potencial da bioeletricidade sucroalcooleira (ÚNICA, 2010)

Safra	Cana (em milhões de toneladas)	Potencial de geração (MW médio)
2012/13	696	9.642
2015/16	829	11.484
2020/21	1038	14.379

O potencial de geração de bioeletricidade é função da safra da cana-de-açúcar, pois é o montante de cana colhida que determina o volume de biomassa residual disponível para a geração de bioeletricidade. O potencial depende também da tecnologia adotada, que determina a eficiência da conversão da biomassa em energia elétrica.

Um dos fatores mais relevantes advindos da bioeletricidade a partir do bagaço de cana-de-açúcar é o potencial de redução de emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, um dos gases mais perigosos responsáveis pelo efeito estufa e, como consequência, o aquecimento global.

Em 2011, a utilização da cogeração de energia nas usinas de açúcar e álcool evitou a emissão de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas de CO₂. Para atingir a mesma economia de CO₂ seria preciso plantar 16 milhões de árvores nativas ao longo de 20 anos. Sem essa geração de bioeletricidade em 2011, a matriz de emissões do setor elétrico teria um acréscimo de 8% (SOUZA, 2012).

Além da redução de emissão de CO₂ pela bioeletricidade, os produtos gerados da cana-de-açúcar também ampliam esta redução. Quando comparado à gasolina, o etanol de cana-de-açúcar é capaz de reduzir a

emissão de CO₂ em 90%. Para cada litro de etanol consumido em um motor *flex*, em média, são 1,7 kg de CO₂ que deixam de ser emitidos para a atmosfera. Entre março de 2003 e setembro de 2012, o abastecimento de carros *flex* com etanol hidratado ou com gasolina que contém até 25% de etanol misturado, gerou uma redução pelos consumidores brasileiros de 177.238.070 toneladas de CO₂. Este valor corresponde a 2,6 vezes a emissão gerada por ano pela Áustria (ÚNICA, 2012).

2.1.4. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar: resíduo da bioeletricidade

O resultado da bioeletricidade são as cinzas, que consistem principalmente de sílica (SiO₂), que indica seu potencial como adição mineral. A quantidade de cinzas geradas nas usinas brasileiras, pela cogeração de energia, chega a 2,5 milhões de toneladas por ano. Isso corresponde a aproximadamente 6% da produção do cimento no Brasil (FAIRBAIRN *et al.*, 2010).

De acordo com LEME (2005), estima-se que cada tonelada de cana gera 5 kg de cinzas. Para cada tonelada de bagaço que alimenta o processo de cogeração, aproximadamente 25 kg de cinzas são geradas (FIESP/CIESP, 2001). Segundo CORDEIRO (2006), a umidade do bagaço que alimenta as caldeiras interfere diretamente no rendimento da combustão e nas características das cinzas geradas.

Contudo, o potencial de geração de cinzas é pequeno quando comparado a outros resíduos do processo, tais como a vinhaça, que é gerada a razão de 540 kg/tonelada de cana e representa o resíduo com maior potencial poluidor, o bagaço e a palha, que dão origem às cinzas, produzidos à razão de 260 kg/tonelada de cana e 140 kg/tonelada de cana, respectivamente, e a torta de filtro, à razão de 47 kg/tonelada de cana (LEME, 2005).

Segundo LEME (2005), o destino das cinzas das caldeiras é normalmente a disposição direta no solo, juntamente com a vinhaça e a torta de filtro. Essa prática é comum em todo o setor sucroalcooleiro e, ao que tudo indica, desde que respeitados limites de aplicação, não acarreta alteração da qualidade do meio.

As cinzas apresentam uma grande quantidade de dióxido de silício (SiO_2), normalmente acima de 60% (em massa). O silício é absorvido do solo pelas raízes na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e, após a saída de água das plantas por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. Outra possível fonte de sílica para a cinza é a areia (quartzo), oriunda da lavoura, que não é totalmente removida durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar. Esta areia permanece no bagaço e pode ser observada nas operações de limpeza dos salões das caldeiras, onde ocorre a combustão (CORDEIRO, 2006).

Diversas pesquisas têm demonstrado que cinzas do bagaço de cana-de-açúcar apresentam composição química apropriada para utilização como pozolanas, principalmente por conter alto teor de sílica ativa. Entretanto, a distribuição granulométrica variável das cinzas, própria de um sistema de obtenção sem qualquer qualificação, aponta a necessidade de moagem para elevar a reatividade, pelo aumento da superfície específica das partículas e conferir maior homogeneidade ao material (CORDEIRO, 2006).

O estudo sobre o emprego das cinzas como adição mineral em pastas, argamassas e concretos ainda é relativamente recente. Desde a década de 90 diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para avaliar o desempenho de cinzas quando usadas em substituição parcial do cimento Portland (HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000; MORALES *et al.*, 2009; RODRIGUES, 2004; PAULA, 2006; CORDEIRO, 2006; dentre outros). Apesar de resultados satisfatórios, algumas pesquisas têm demonstrado que a queima a temperatura não controlada e a combustão incompleta nas usinas pode reduzir a reatividade das cinzas devido ao alto teor de carbono (SALES & LIMA, 2010).

2.2. ADIÇÕES MINERAIS

Adições minerais são materiais utilizados conjuntamente com o cimento Portland com o objetivo de proporcionar um desempenho tecnológico diferenciado a produtos cimentícios. Em alguns casos, pode haver redução dos custos de produção em função da substituição de uma parcela de clínquer por materiais com menor dispêndio de energia, uma vez que as adições minerais

são obtidas normalmente a partir de resíduos industriais ou agroindustriais. Além dos benefícios tecnológicos e econômicos, em alguns casos, o uso de adições minerais pode reduzir impactos ambientais, tendo em vista o aproveitamento de resíduos, a preservação das jazidas de calcário e argila e a menor emissão de CO₂ e outros gases intensificadores do efeito estufa (CO, CH₄, NO_x, NO₂ e SO₂), gerados durante a fabricação do cimento (CORDEIRO, 2006).

No entanto, deve-se considerar que a aplicação de tais materiais pode afetar o desempenho de pastas, argamassas e concretos devido aos efeitos físicos e químicos. Os efeitos físicos estão associados às características da adição tais como o tamanho, forma e textura das partículas e os efeitos químicos estão associados à capacidade dos compostos silicosos/aluminosos contidos nas cinzas de reagirem com o hidróxido de cálcio do cimento em presença de água (CORDEIRO *et al.*, 2008).

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar é um dos principais subprodutos gerados no mundo e pode ser usada como adição mineral devido principalmente ao seu elevado teor de sílica (SiO₂). Vários estudos têm sido conduzidos para investigar as características das cinzas de bagaço de cana como material de substituição do cimento Portland.

Apesar de estudos e evidências das vantagens do uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como substituição parcial de cimento, os mecanismos responsáveis por uma mistura que proporcione características satisfatórias ainda não são compreendidos. Os efeitos físicos e químicos são mutuamente influenciáveis nos resultados da mistura (CORDEIRO *et al.*, 2008).

As propriedades físicas e químicas das cinzas podem variar consideravelmente em função da sua procedência e até entre diferentes remessas de uma mesma usina. Essas diferenças devem-se, fundamentalmente, ao processo de queima do bagaço, ao tipo de colheita (potencial para contaminação), ao tipo de cana-de-açúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, tais como clima, solo e água (PAULA, 2006).

De acordo com DAL MOLIN (1995), a inclusão de adições minerais em argamassas e concretos interfere na movimentação das partículas de água em relação aos sólidos da mistura e, conseqüentemente, reduz ou elimina o

acúmulo de água livre que normalmente fica retido sobre o agregado. Além disso, as partículas da adição preenchem os vazios deixados pelo cimento próximos à superfície do agregado e interferem no crescimento e no grau de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio junto ao agregado. A ação desses fatores, em conjunto com a redução da concentração de Ca(OH)_2 , proporciona melhora significativa na zona de transição-pasta agregado. Isto se reflete em aumento de desempenho, tanto sob o ponto de vista de resistência mecânica como de durabilidade.

2.2.1. Efeitos químicos das adições minerais

Dentre as adições minerais destacam-se as pozolanas. De acordo com o ACI COMMITTEE 116R-00, pozolona é o material inorgânico, natural ou artificial, silicoso ou alumino-silicoso, que pode apresentar propriedades aglomerantes quando finamente moído e em presença de água e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Desta forma, o termo pozolona se refere a uma vasta quantidade de materiais de diferentes composições químicas, natureza mineralógica e origem geológica. Neste contexto, adições minerais são compostas por pozolanas naturais, argilas calcinadas, microssílica e cinzas provenientes de resíduos agrícolas e diversos outros resíduos industriais (RODRIGUES, 2004).

A grande maioria das cinzas apresenta como principais constituintes compostos químicos e cristais de sílica, dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e em quantidades substancialmente inferiores, outros componentes como óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de manganês (MgO), além de partículas de carbono.

De acordo com TAYLOR (1992), as adições minerais podem ser empregadas em cimentos moídos juntamente com o clínquer ou misturadas ao cimento durante o amassamento. Para o emprego da adição mineral, devem-se considerar três fatores:

- a quantidade de carbono: o carbono presente nas cinzas é resultado da queima incompleta. Se em excesso o carbono pode comprometer o comportamento mecânico da argamassa, uma vez que apresenta porosidade

elevada e grande superfície específica, sendo capaz de absorver não somente grande quantidade de água, mas também de interferir na ação de alguns aditivos, como agentes incorporadores de ar (RODRIGUES, 2004). Segundo AZEVEDO (2002), quanto menor for o teor de carbono, melhor será a cinza para aplicação em argamassas e concreto;

- capacidade de promover melhor trabalhabilidade: as adições minerais podem melhorar a trabalhabilidade através da dispersão e defloculação das partículas de cimento (efeitos físicos) (SWAMY, 1997);
- atividade pozolânica: embora a resistência mecânica aos 28 dias seja mais dependente da relação água/cimento (a/c), propriedades como resistência e permeabilidade em idades avançadas dependem da atividade pozolânica (TAYLOR, 1992).

O termo “atividade pozolânica” refere-se às reações entre sílica, cal e água e é comumente avaliada em função do consumo de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Está diretamente relacionada com o teor de sílica (SiO_2), visto que a sílica amorfa, quando em contato com a água a temperatura ambiente, solubiliza em meio alcalino e reage com os íons Ca^{2+} para formar os silicatos hidratados (C-S-H). O C-S-H formado nessas reações pozolânicas é similar ao C-S-H produzido nas reações de hidratação do cimento Portland (MASSAZZA, 1998).

A atividade pozolânica possui dois parâmetros principais: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a taxa na qual esta reação ocorre (MASSAZZA, 1998). Segundo CORDEIRO (2006), de forma geral, a combinação entre Ca(OH)_2 e pozolana, em presença de água, depende dos seguintes fatores:

- natureza da pozolana;
- conteúdo de pozolana na mistura;
- teor de sílica ativa na pozolana;
- razão entre Ca(OH)_2 e pozolana na mistura.

A taxa de reação é função da área superficial da pozolana, da relação sólido/água na mistura e da temperatura (CORDEIRO, 2006).

Para maior entendimento dos mecanismos envolvidos nas reações, considera-se, inicialmente, uma pasta de cimento hidratada. Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de cálcio formados a

altas temperaturas começam a entrar em solução e a fase líquida se torna rapidamente saturada com várias espécies de íons. Como resultado da interação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxilas, dentro de poucos minutos da hidratação do cimento começam a aparecer cristais de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringita. Poucas horas depois, grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrosos de silicato de cálcio hidratado começam a preencher os espaços vazios antes ocupados por água e partículas de cimento em dissolução (MEHTA& MONTEIRO, 2006).

A fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) compõe de 50 a 60% do volume dos sólidos em uma pasta de cimento plenamente hidratada. O C-S-H não é um composto bem definido e é responsável pela resistência do cimento. Os cristais de hidróxido de cálcio, também chamados de portlandita, constituem 20% a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada e influenciam na durabilidade da pasta. As Equações 2.1 e 2.2 apresentam uma comparação entre a reação de hidratação ocorrida no cimento Portland e no cimento Portland com adição de pozolanas (METHA & MONTEIRO, 2006).



Em pasta de cimento com adição de pozolana, o resultado das reações entre a pozolana e o hidróxido de cálcio apresenta três aspectos importantes:

- a reação é lenta, assim as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência também são lentas;
- a reação consome hidróxido de cálcio, em vez de produzi-lo, o que tem um importante papel na durabilidade da pasta hidratada frente a ambientes ácidos;
- os produtos da reação são muito eficientes em preencher espaços capilares, melhorando, assim, a resistência e impermeabilidade do sistema.

Clínquer e pozolana apresentam processos de reação bastante distintos, cada um reagindo em diferentes estágios de hidratação. A reação pozolânica tem início entre 7 e 15 dias após a mistura, quando a hidratação do

cimento já encontra em estágio avançado. Assim, as reações desses dois componentes podem ser avaliadas separadamente, considerando as influências mútuas dos dois processos (MASSAZZA, 1998). Após 1 dia, a hidratação do cimento com incorporação de adição mineral envolve unicamente o clínquer e as partículas da adição comportam-se como regiões de nucleação para o desenvolvimento dos produtos de hidratação. Em estágios mais avançados, inicia-se o consumo dessas partículas com alteração na sua superfície externa. Inicialmente, elas são cobertas por uma fina camada de composição diversa daquela partícula e, gradualmente passa a ser substituída por C-S-H que crescem perpendicularmente à superfície (MASSAZZA, 1998).

A atividade pozolânica pode ser classificada em termos de atividade química, física e mecânica, sendo observado que os resultados dos diferentes métodos têm pouca correlação e baseiam-se, fundamentalmente, na determinação da resistência à compressão de argamassas ou no consumo de Ca(OH)_2 no tempo (COOK, 1986). Entretanto, o processo de hidratação destes cimentos não deve ser avaliado unicamente em termos da quantidade de Ca(OH)_2 . Em pastas de cimento, o Ca(OH)_2 é consumido em decorrência de pelo menos três fenômenos: aceleração da hidrólise dos silicatos de cálcio do clínquer, reação pozolânica e modificação na composição dos produtos de hidratação (MASSAZZA, 1998). Para uma análise mais precisa, é recomendável uma investigação baseada nos dois princípios, pois a combinação química não necessariamente leva a uma forte coesão mecânica (CORDEIRO, 2006).

A classificação química pode ser determinada pela composição mineralógica dos sólidos, onde é possível determinar as fases cristalinas da sílica, por meio de difração de raios - X e através da termogravimetria, que permite calcular a quantidade de cal na mistura. Os métodos mecânicos expressam a atividade pozolânica em termos da resistência à compressão, embora seja bem estabelecido que o consumo de Ca(OH)_2 não tem relação com a resistência. Deve-se ainda levar em consideração que o ganho de resistência em misturas de cal ou cimento dá-se mais lentamente devido a incorporação de adições minerais (COOK, 1986).

2.2.2. Pesquisas realizadas sobre os efeitos químicos das adições minerais

FREITAS (2005) investigou a potencialidade do emprego da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na construção civil, por meio da pesquisa de suas características pozolânicas. Foram realizados ensaios de caracterização da cinza (análise térmica diferencial, análise granulométrica, composição química, composição mineralógica, atividade pozolânica e resistência mecânica em argamassas com diversos teores de substituição de cimento). Os resultados obtidos mostraram que a cinza pode ser classificada como uma pozolana, desde que passe por um tratamento adequado (calcinação e moagem em determinados tempos). Além do efeito *filler*, as características químicas foram decisivas para a contribuição na resistência mecânica da matriz e fundamental para a definição de um estudo mais detalhado objetivando seu emprego de forma satisfatória e sistemática na fabricação de argamassas.

FRIAS *et al.* (2007) avaliaram a influência da temperatura de calcinação (800 °C e 1000 °C) em duas amostras de cinza de bagaço de cana na atividade pozolânica. A composição química das amostras foi analisada utilizando difração de raios - X e termogravimetria e, a determinação dos parâmetros cinéticos foi feita pelo modelo proposto por VILLAR-COCINÃ *et al.* (2003), onde a reação pozolânica é dividida em etapas. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que ambas as cinzas apresentaram comportamento pozolânico similar, no entanto a produzida a temperatura de 800 °C apresentou maior reatividade pozolânica.

CORDEIRO *et al.* (2008) avaliaram os efeitos físicos e químicos nas propriedades de argamassa de cimento com adição de cinza de bagaço de cana. Inicialmente foi analisada a influência da distribuição e do tamanho das partículas da cinza na resistência à compressão, o índice de atividade pozolânica, o resultado do ensaio Chapelle e a densidade. Na parte final, o objetivo foi comparar o desempenho das argamassas contendo cinza e quartzo triturado, considerada como insolúvel e de baixa reatividade, ambas com a mesma densidade. Sob essas condições, os efeitos físicos foram aproximadamente equiparados permitindo a estimativa da atividade pozolânica.

Segundo CORDEIRO *et al.* (2008), os resultados obtidos mostraram uma relação direta da resistência à compressão das argamassas e a finura da cinza e, inversa da resistência à compressão com o tamanho das partículas. Foi observada uma correlação entre a reatividade no Método Chapelle e a finura das cinzas. Após 28 dias de cura, a resistência à compressão da argamassa com adição de cinza foi 31% maior que a da argamassa com adição de quartzo. Essa discrepância foi observada também na atividade pozolânica. Os autores concluíram que as cinzas apresentaram características físico-químicas adequadas para a sua utilização como adição mineral e que a reatividade do material depende principalmente da finura das partículas.

CORDEIRO *et al.* (2009) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação na atividade pozolânica de cinza de bagaço de cana. As amostras foram queimadas em forno elétrico em diferentes temperaturas variando de 400 °C a 800 °C por mais de 3 h. Foram determinadas, para todas as temperaturas de calcinação, a atividade pozolânica, o estado estrutural da sílica e a perda ao fogo das cinzas. A amostra de cinza com maior pozolanicidade foi caracterizada por meio de análise química, microscopia eletrônica de varredura, densidade, área de superfície específica e reatividade química. Os resultados indicaram que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante para a produção da cinza com atividade pozolânica. A cinza produzida a uma temperatura de 600 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min apresentou sílica amorfa, baixo teor de carbono e alta área de superfície específica e considerável atividade pozolânica de acordo com os métodos mecânicos e químicos de avaliação.

MORALES *et al.* (2009) investigaram a morfologia e a composição química de cinza de bagaço de cana-de-açúcar queimada a temperatura de 800 °C e 1000 °C. Foram realizados ensaios de difração de raios - X e microscopia eletrônica para avaliar a composição química. As informações da microestrutura foram relacionadas com um modelo que considera mecanismos elementares da reação pozolânica e permite o cálculo dos parâmetros cinéticos. Foi observado que a temperatura de queima tem influência direta sobre a atividade pozolânica, a morfologia e a composição química da amostra de cinza.

PAULA *et al.* (2009) avaliaram o potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassa. O procedimento experimental abordou a caracterização da cinza e avaliação por meio de ensaios físicos e mecânicos. A partir dos resultados obtidos, foi observado que o bagaço apresentou rendimento de cinza de 10%, com a cinza sendo composta de 84% de óxido de silício (SiO_2) e 5% de carbono. A sílica presente na cinza apresentou-se na fase amorfa e nas fases cristalinas de cristobalita e quartzo. Os índices de atividade pozolânica comprovaram a reatividade da cinza. Do ponto de vista da resistência à compressão, argamassas com teores de cinza entre 0% e 30% indicaram a possibilidade de substituição de até 20% do cimento pelo material.

DONATELLO *et al.* (2010) avaliaram diferentes métodos de ensaios para determinação e correlação da atividade pozolânica de cinco tipos de pozolanas. Foram realizados ensaios pelo método Frattini, método de cal saturada (Frattini simplificado), determinação do índice de atividade pozolânica, além da determinação da resistência à compressão. A partir dos resultados obtidos, foi observado que existe correlação significativa entre os métodos Frattini e índice de atividade pozolânica, mas os resultados destes ensaios não apresentaram correlação com o método de cal saturada. Segundo os autores, a relação entre massa de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e pozolana é um parâmetro importante. Enquanto nos métodos Frattini e índice de atividade pozolânica a proporção foi de aproximadamente 1:1, no método de cal saturada este valor foi de 0,15:1. Isto explica porque o método de cal saturada não apresentou correlação com os demais métodos.

2.2.3. Efeitos físicos das adições minerais

De forma geral, pode-se atribuir aos efeitos físicos as mudanças nas propriedades dos produtos cimentícios confeccionados com adição mineral. O tamanho, a forma e a textura das partículas, características associadas a este efeito, proporcionam o preenchimento dos espaços disponíveis nos interstícios da pasta de cimento pelas partículas da adição mineral. Isto acontece devido ao reduzido tamanho dessas partículas (diâmetro de 0,1 μm

aproximadamente), que se introduzem e alojam entre os grãos de cimento, proporcionando um refinamento da estrutura (DUART, 2008).

A zona de transição entre o cimento e os agregados se torna mais resistente devido à ligação entre essas duas fases. Em geral, o efeito químico não depende apenas das reações pozolânicas, mas também do efeito físico de preenchimento de vazios pelas partículas mais finas (LAWRENCE *et al.*, 2003).

De acordo com LAWRENCE *et al.* (2003), os efeitos físicos podem ser divididos em três tipos: diluição do cimento Portland, efeito *filler* e nucleação heterogênea. A diluição do cimento Portland e o efeito *filler* são consequência direta da substituição de cimento por um pó mineral. A nucleação heterogênea se torna mais significativa para adições minerais muito finas.

A diluição é um efeito adverso que equivale a um aumento da relação água/cimento e é inversamente proporcional ao teor de substituição. Naturalmente, o aumento do teor substituição envolve a redução de cimento que, por consequência, leva a uma menor quantidade de cimento hidratado. O efeito *filler* é consequência da maior compacidade conferida à mistura pela inclusão de partículas finas e ultrafinas da adição mineral. Depende da finura e da quantidade de adição mineral usado e está relacionado com a alteração da porosidade inicial da mistura (LAWRENCE *et al.*, 2003).

De acordo com LAWRENCE *et al.* (2003), a nucleação heterogênea é um processo físico que conduz a uma ativação química do cimento. Como a atividade cimentícia dos constituintes do clínquer é determinada por reações de superfície (topo químicas), a área específica efetiva de contato com o meio aquoso desempenha um papel muito importante na cinética das reações químicas. Quando partículas extremamente pequenas são adicionadas ao cimento Portland, alojam-se facilmente nos interstícios dos cristais de clínquer, promovendo aumento da superfície efetiva de contato e, conseqüentemente, aceleração das reações de hidratação dos compostos (CORDEIRO, 2006). Segundo LAWRENCE *et al.* (2003), a nucleação heterogênea depende da finura das partículas, da quantidade e da natureza da adição mineral.

De acordo com ISAIA *et al.* (2003), quando uma pozolana menos reativa é empregada juntamente com outra mais reativa em argamassas, os resultados obtidos são superiores aos verificados em amostras com apenas um

tipo de pozolana, indicando que há uma sinergia entre os materiais. A ação física aumenta os efeitos químicos e assim, o desempenho global é maior.

Alguns parâmetros como baixo índice de pozolanicidade, baixo teor de hidróxido de cálcio para as reações pozolânicas ou baixa relação água/cimento podem tornar as adições pozolanas não reativas, mas com efeito de preenchimento, obturando os poros. Várias técnicas para avaliar as características das cinzas devem ser empregadas antes de utilizá-las como adição mineral, tais como a avaliação da superfície específica, determinação da massa específica e da distribuição do tamanho das partículas (granulometria).

Segundo AZEVEDO (2002) as cinzas devem apresentar superfície específica e granulometria semelhantes ou inferiores a do cimento, de modo a evitar variações nas propriedades físicas do concreto, especificamente na trabalhabilidade. Na Tabela 2.6 são apresentadas as características da partícula das adições minerais para concreto, segundo MEHTA & MONTEIRO (2006).

Tabela 2.6 - Classificação e características das partículas das adições minerais segundo MEHTA & MONTEIRO (2006)

Classificação	Características da partícula
Cinzas volantes com alto teor de cálcio (cimentantes e pozolânicas)	O pó corresponde a 10-15% de partículas maiores de 45 μm (normalmente 300-400 m^2/kg Blaine). A maioria das partículas não esféricas sólidas com diâmetro menor que 20 μm . A superfície da partícula normalmente é lisa, mas tão limpa quanto às cinzas volantes com baixo teor de cálcio.
Sílica ativa condensada	Pó extremamente fino, consistindo em esferas sólidas de 0,1 μm , de diâmetro médio (área superficial específica de cerca de 20 m^2/g , por adsorção de nitrogênio)
Cinzas de cascas de arroz	As partículas normalmente são menores do que 45 μm , mas são altamente celulares (área superficial específica de 40 a 60 m^2/g , por adsorção de nitrogênio).
Cinza volante com baixo teor de cálcio	O pó corresponde a 15-30% de partículas maiores do que 45 μm (normalmente 200 a 300 m^2/kg Blaine). A maioria das partículas são esféricas sólidas com diâmetro médio de 20 μm .

2.2.4. Pesquisas realizadas sobre os efeitos físicos das adições minerais

LAWRENCE *et al.* (2003) avaliaram os efeitos físicos (diluição do cimento Portland, efeito *filler* e nucleação) responsáveis pela modificação da hidratação do cimento em argamassas com adições minerais quimicamente inertes (pó de quartzo). Para analisar separadamente tais efeitos, foi utilizada uma mistura de pó de quartzo de partículas grande o suficiente para presumir que a nucleação não seria significativa. Os resultados obtidos por meio de difração de raios - X, ressonância magnética, análise térmica, análises de imagens e calorimetria semi-adiabática identificaram dois dos principais efeitos físicos, diluição do cimento Portland e nucleação. Foi observado que o grau de hidratação em argamassas com adição de pó de quartzo, com faixa de finura entre 180 m²/kg e 200 m²/kg e taxas de substituição de até 75%, foi superior ao da argamassa de referência, nas primeiras idades.

ISAIA *et al.* (2003) analisaram os efeitos físicos e químicos em concretos de alto desempenho com adições minerais (cinza de casca de arroz e calcário *filler*). A partir dos resultados obtidos, os autores observaram que a resistência à compressão foi maior nos concretos com adição mineral. O aumento da resistência à compressão foi menor na amostra de concreto com calcário *filler*, mostrando a menor contribuição dos efeitos físicos. Em geral, os efeitos químicos foram mais significativos em concretos de menor resistência à compressão (35 MPa), enquanto nas misturas de concreto de 65 MPa, os efeitos físicos foram mais expressivos. As misturas contendo os dois tipos de adição mineral apresentaram os melhores resultados em termos gerais, mostrando que os dois materiais produzem efeitos sinérgicos em relação às misturas com apenas um tipo de adição.

CYR *et al.* (2005) desenvolveram um modelo empírico, baseado nos resultados obtidos por LAWRENCE *et al.* (2003), para quantificar os diversos efeitos físicos responsáveis pela modificação da hidratação do cimento em argamassas com adições minerais quimicamente inertes. Uma função eficiência (ξ), admitindo valores entre 0 e 1, foi desenvolvida para quantificar o efeito da mistura no processo de nucleação. A função indica que, quanto mais próximo o valor da ξ estiver de 1, um maior número de partículas da mistura participam do processo de hidratação do cimento. Uma previsão do grau de

hidratação do cimento pode ser um dos parâmetros para prever a resistência à compressão em argamassas nas primeiras idades.

BUI *et al.* (2005) realizaram um estudo experimental e de simulação computacional para avaliar os efeitos do tamanho das partículas na resistência à compressão de concretos com adição de cinza de casca de arroz. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a substituição de adição mineral no concreto levou a um maior consumo de água, o que pode ser facilmente compensado com o uso de superplastificante. Este efeito foi maior em concreto com cimento mais fino. O uso de adição mineral melhorou as propriedades do concreto. A simulação computacional permitiu verificar que os melhores resultados de resistência do concreto com adição mineral foram alcançados devido ao maior preenchimento dos vazios, o que levou a menor porosidade, espaçamento entre as partículas e, conseqüentemente, ao desenvolvimento de uma microestrutura mais homogênea.

2.3. IMPACTO AMBIENTAL DA PRODUÇÃO DE CIMENTO

Concreto é composto por cimento, agregados, água e, eventualmente adições químicas e minerais. Quando esses materiais são misturados, partículas de cimento reagem com a água e todos os componentes são aglutinados. O concreto é o material de construção mais utilizado no mundo. Isto se deve à excelente resistência à água, a facilidade com a qual os elementos estruturais de concreto podem ser obtidos através de uma variedade de formas e tamanhos, ao baixo custo e a rápida disponibilidade do material para uma obra (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

O cimento é um pó cinza composto de partículas angulares com dimensões que variam normalmente de 1 μm a 50 μm . É produzido a partir da moagem do clínquer com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio, sendo o clínquer uma mistura heterogênea de vários compostos produzidos por reações a alta temperatura (MEHTA & MONTEIRO, 2006). Estimativas atuais preveem uma produção na ordem de 3.300 milhões de toneladas de cimento Portland no mundo. Em 2011, foram produzidos no Brasil 64.093 mil toneladas de cimento, valor que coloca o país em quinto lugar no ranking de produção mundial, com uma participação de apenas 1,75% (SNIC, 2011).

O grande desafio enfrentado pelas indústrias de cimento consiste na coexistência do desenvolvimento tecnológico e da preservação do meio ambiente. A produção de cimento envolve emissão significativa de dióxido de carbono (CO₂), que é conhecido como o gás de estufa, importante para o aquecimento global. A indústria do cimento em todo mundo é responsável por aproximadamente 5% do total de CO₂ emitido pelo homem (HENDRIKS *et al.*, 2004). Segundo CAMARGO (2010), a indústria de cimento no Brasil emite menos CO₂ na atmosfera se comparada à média mundial. Enquanto as empresas brasileiras despejam na atmosfera 659 kg de CO₂ por tonelada (t) de cimento, a emissão mundial fica entre 800 e 880 kg de CO₂/t.

De acordo com SNIC (2009), pouco mais da metade da emissão de CO₂ na indústria do cimento é inerente ao processo de produção e ocorre durante a transformação físico-química do calcário no clínquer, reação denominada descarbonatação. As emissões por descarbonatação, determinadas pela composição da matéria prima, variam de 430 a 450 kg de CO₂/t de clínquer, que corresponde a 60% a 67% e está diretamente ligada ao teor de óxido de carbono (CaO) no clínquer. A outra parcela é predominantemente resultante da queima de combustíveis no forno de clínquer, cuja temperatura é de até 1500 °C.

Segundo LIMA (2010) a relativa proximidade entre os valores das faixas de emissões de CO₂ do clínquer e do cimento indica que o teor de adições no cimento é limitado, em nível mundial. Esta grande participação do clínquer na composição do cimento torna importante a análise de estratégias que sejam relacionadas ao seu processo de fabricação para a redução de emissão de CO₂.

2.3.1. Estratégias para redução de emissão de CO₂ na produção de cimento

Vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de buscar alternativas para reduzir a emissão de CO₂ na indústria do cimento. Analisando de diversas maneiras, todos chegaram a conclusões bastante semelhantes e destacaram quatro fatores principais: a eficiência térmica e elétrica, o uso de

combustíveis alternativos, a substituição de clínquer e a captura e estocagem de carbono (WBCSD, 2009).

O uso de tecnologia nas indústrias cimenteiras vem reduzindo há décadas o consumo de energia através da substituição de sistemas de produção via úmida por via seca e pela reciclagem de energia térmica com o uso de precalcinadores e preaquecedores. Atualmente, as empresas mais modernas são quase ao limite da eficiência, sendo improvável que haja avanços intensos neste aspecto, em curto prazo. Apesar de haver partes do setor cimenteiro operando com alta eficiência, o uso de tecnologia atrasada persiste, havendo potencial para redução das emissões na ordem de 20% a 25% (GARTNER, 2004).

O uso de combustíveis com menores fatores de emissão é outra forma de redução de emissão de CO₂. No entanto, o custo, a disponibilidade, as limitações de tecnologia quanto à queima em forno são fatores limitantes. Os fornos de cimento podem operar com diversos tipos de combustíveis que apresentam diferentes fatores de emissão de CO₂. No Brasil, por exemplo, a indústria cimenteira opera com o coque de petróleo (LIMA, 2010).

Segundo HABERT & ROUSSEL (2009), o uso de biomassa resultante de processos industriais ou plantada pode diminuir a emissão de CO₂ na indústria cimenteira, pois essas fontes de energia têm emissão neutra, uma vez que o CO₂ emitido por elas é captado da atmosfera no crescimento das plantas. De acordo com WBCSD (2009), os tipos de combustíveis usados nas indústrias cimenteiras são: resíduos sólidos urbanos (lixo doméstico), pneus descartados, óleos usados e solventes, plásticos, têxteis e resíduos de papel, biomassa (farinhas de origem animal, resíduos de madeira, papel reciclado, resíduos agrícolas, como cinzas de casca de arroz, serragem, lodo de esgoto). Em alguns países da Europa, a substituição do combustível é superior a 50%, o que leva emissão de CO₂ a 40% da emissão total da produção, valor significativo de redução.

A redução no consumo de clínquer é outro fator importante na redução de emissões. O uso de adições, naturais ou subprodutos de outros processos, pode ser uma alternativa viável, desde que seja feita análise físico-química previamente. As principais adições minerais são: escória de alto forno, cinzas volantes, pozolanas naturais (rochas vulcânicas), *filler*, calcário e resíduos

agroindustriais. Estas adições contêm grande quantidade de sílica ativa (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), que produzem materiais cimentícios na presença de água (HABERT *et al.*, 2010). Segundo WBCSD (2009), a média da proporção de clínquer usada em cimentos foi de 78%, o que equivale a 500 milhões de toneladas de cimento para 2400 milhões de toneladas de material de substituição. Na Figura 2.5 é mostrada a evolução da substituição do clínquer de 1973 a 2007 (HABERT *et al.*, 2010).

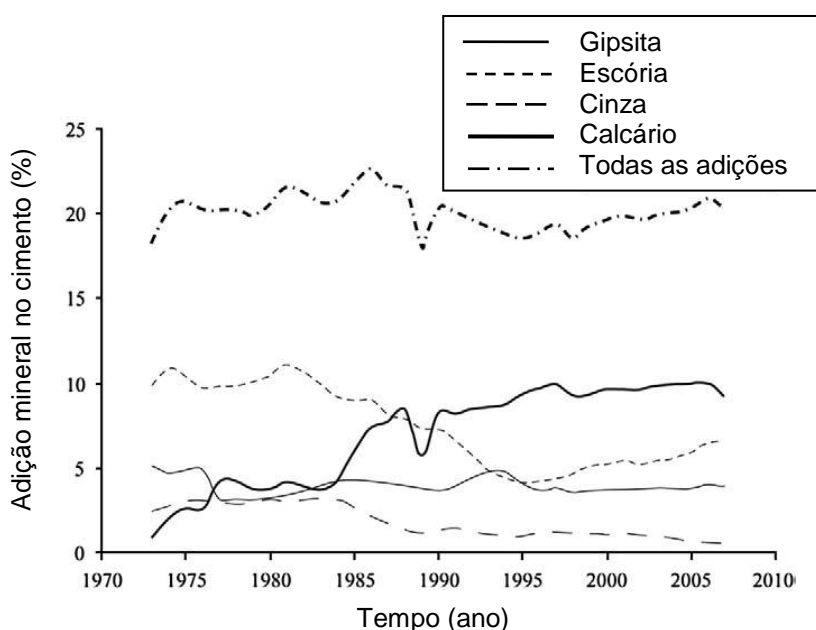


Figura 2.5 - Evolução da substituição do clínquer de 1973 a 2007 (HABERT *et al.*, 2010)

A captura e estocagem de carbono é uma nova tecnologia ainda não comprovada em escala industrial, mas muito promissora. O CO_2 emitido é capturado, comprimido para um líquido, em seguida, transportado em dutos e armazenado no subsolo profundo. A tecnologia de captura de carbono ainda está em desenvolvimento e acredita-se que antes de 2020 não poderá ser implantada comercialmente. Espera-se que esta tecnologia possa reduzir a emissão de CO_2 em até 80% em todo o mundo. No entanto, o uso desta tecnologia tem encontrado muitos desafios, como a viabilidade econômica, locais de transporte e armazenamento, apoio político e incentivo do governo, operação, manutenção, monitoramento. Para uma efetiva redução na emissão de CO_2 , todas as estratégias devem ser usadas em conjunto (WBCSD, 2009).

2.3.2. Emissão de CO₂ advinda do concreto

A emissão de CO₂ advinda do concreto depende principalmente do teor de cimento, maior contribuinte para emissões quando comparado aos outros materiais. O teor de cimento é determinado pela resistência desejada, pela relação água/cimento (a/c) e pela trabalhabilidade necessária para a aplicação.

Segundo HABERT & ROUSSEL (2009), concretos com maiores resistências tendem a apresentar maiores valores de emissão de CO₂, o que é decorrente do maior consumo de cimento. Na Figura 2.6 é mostrada a relação entre emissão de CO₂ e resistência à compressão do concreto (HABERT & ROUSSEL, 2009). Para relacionar resistência à compressão do concreto e emissão de CO₂, HABERT & ROUSSEL (2009) consideraram que cada tonelada de cimento emitiria 0,7 toneladas de CO₂ e que as emissões advindas das adições minerais e agregados não emitiriam CO₂. Foi observado que, uma maior variedade de adição mineral permitiu um aumento na resistência à compressão, indicando uma redução na emissão de CO₂. Essa redução de CO₂ variou de acordo com a natureza e a quantidade de adição mineral usada.

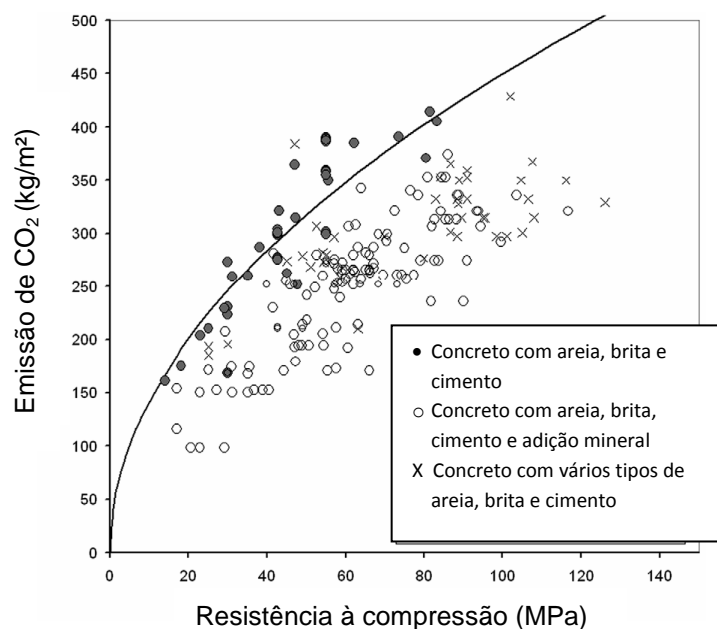


Figura 2.6 - Relação entre resistência à compressão do concreto e emissão de CO₂ (HABERT & ROUSSEL, 2009)

As emissões de CO₂ no concreto, relacionadas diretamente com a quantidade de cimento usada, são influenciadas por fatores como: controle tecnológico do concreto, perdas de materiais na produção, aplicação do concreto e outros.

A ABNT NBR 12655:2006 estabelece os procedimentos para preparo, controle e recebimento do concreto, e classifica o rigor tecnológico quanto ao desvio padrão das resistências à compressão do concreto durante a execução da obra. O desvio padrão aumenta à medida que o rigor tecnológico diminui. Isto indica que é necessário um maior consumo de cimento para alcançar a resistência desejada, levando a uma maior emissão de CO₂. Assim, concretos produzidos em obras tendem a consumir mais cimento que os concretos usinados, pelo maior desvio padrão e pela incerteza sobre as condições de produção.

Outro fator que pode contribuir para a emissão de CO₂ é o desperdício de parte dos materiais adquiridos para a execução da obra, pela transformação em resíduos e pelo uso incorreto gerando a correção de defeitos (LIMA, 2010).

2.3.3. Pesquisas realizadas sobre a emissão de CO₂ na produção de cimento e concreto

ZABANIOTOU & THEOFILOU (2008) realizaram um estudo sobre a utilização do lodo de esgoto como combustível alternativo em fornos de cimento. A utilização do lodo é feita através de coqueificação. O estudo mostrou que a utilização de lodo de esgoto pode ser uma boa alternativa para reduzir o custo com energia, ao mesmo tempo contribuir para a redução de problemas ambientais, sobretudo a emissão de CO₂. A metodologia aplicada pode ser aplicada em qualquer fábrica de cimento.

BARKER *et al.* (2009) apresentaram um estudo baseado em tecnologias que poderiam ser usadas para a captura de CO₂ em cimenteiras, seus custos e entraves a sua utilização. O trabalho abordou a construção de novas fábricas de cimento com captura de CO₂ com pós-combustão e oxí-combustão. A base do estudo foi um preaquecedor de cinco estágios com precalcinador. Diagramas de fluxo de processo e cálculos de calor e do balanço de massa foram desenvolvidos. Foram calculados os custos por

tonelada de emissão e redução de emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzido. Os resultados obtidos mostraram que a oxi-combustão oferece a solução de menor custo para captura de CO₂. No entanto, é necessário maior desenvolvimento de determinadas técnicas antes de ser implantada. O uso de solventes alternativos e a integração com uma central elétrica pode reduzir pela metade os custos com a implantação.

HUNTZINGER & EATMON (2009) avaliaram o impacto ambiental de quatro processos de fabricação do cimento: produção de cimento Portland tradicional, produção de cimento misturado com pozolanas naturais, produção do cimento onde 100% do resíduo são reciclados e cimento Portland produzido quando a poeira do forno é usada para retirar uma parte do processo relacionado com emissão de CO₂. Foi feita uma avaliação do ciclo de vida do ambiente (LCA) para compreender os riscos ambientais e aperfeiçoar os processos de fabricação. Foi observado que, embora os resultados mostrassem que a LCA para cimentos misturados fornecem maior economia ao ambiente, a redução do potencial de emissão de CO₂ pode não ser significativa. A utilização de cimentos produzidos quando a poeira do forno é usada para retirar uma parte do processo de emissão de CO₂ pode reduzir a emissão em até 5%, quando comparado com a produção do cimento Portland.

CHEN *et al.* (2010) avaliaram o impacto ambiental da produção de cimento e quantificaram as variações entre as diversas fábricas francesas por meio de diferentes fontes de emissão. Usando os dados das emissões foi feito um quadro para calcular os encargos ambientais e as contribuições dos seus sistemas, com o objetivo de destacar as variações específicas. A partir das análises feitas, foi possível observar que a localização geográfica é um fator relevante no impacto ambiental. Para aplicar as políticas de mitigação pertinente deve ser feita uma classificação dos impactos ambientais, que podem ser diretos (fornos de cimento) ou indiretos (combustível usado). O estudo mostrou que as variações globais são da ordem de 20%. Para outros indicadores, a incerteza das medições induziu a grandes variações e reduziram a precisão dos resultados finais. Os autores concluíram que seria necessário um estudo mais aprofundado para avaliar a precisão dos impactos ambientais para os indicadores propostos.

DAMINELI *et al.* (2010) propuseram dois indicadores que permitem medir a ecoeficiência do uso do cimento. Ambos indicadores foram testados com dois conjuntos de dados da literatura. Os resultados obtidos a partir dos conjuntos de dados permitiram medir a quantidade mínima de cimento para cada resistência. Por meio da quantidade de cimento usada, foi possível determinar o indicador de intensidade de CO₂ necessário para cada resistência e, conseqüentemente, a sua contribuição para o aquecimento global. Segundo os autores, mais pesquisas sobre as implicações da redução do teor de cimento na redução de CO₂ são necessárias.

DEJA *et al.* (2010) apresentaram a evolução da indústria do cimento na Polônia durante o período de 1998-2008 e as mudanças resultantes das emissões de CO₂. Neste trabalho, foram consideradas as fontes de emissão e uma discussão dos possíveis fatores para maior redução de emissões na indústria cimenteira polonesa. Foi observado que existe uma grande preocupação com o desenvolvimento econômico, tais como: limitação de gasto de energia, uso de combustível alternativo menos poluente, modernização no processo de fabricação do clínquer (substituição de sistema via úmido por via seca), utilização de resíduos como adições para o cimento. A adoção dessas medidas proporcionou uma redução de 28% na emissão de CO₂, no período de 1998-2008. Diversos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de buscar novas tecnologias para a redução de emissão de CO₂, como a captura de carbono, produção de carbonato de cálcio a partir do CO₂ capturado ou carbonatação de escória metalúrgica com a utilização de ácido acético.

FAIRBAIRN *et al.* (2010) realizaram um estudo de caso que simula a utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral do cimento na região sul do Brasil, estimando o potencial de concessão de créditos de carbono. A simulação considera a viabilidade técnica para a utilização de cinza de bagaço de cana como substituição parcial do cimento. São apresentadas as condições para a implementação do projeto de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), de acordo com a metodologia estabelecida pelo Protocolo de Kyoto. Foi observado que a substituição parcial de cimento por cinzas reduziu 519,3 kt de CO₂ por ano. Portanto, a simulação preenche as condições necessárias para projetos de MDL.

LEI *et al.* (2011) elaboraram um inventário dos principais poluentes atmosféricos e as emissões de CO₂ a partir da produção de cimento na China, no período de 1990 a 2020. Foram estimadas emissões de poluentes atmosféricos, provenientes da indústria cimenteira, a partir do desenvolvimento de uma metodologia baseada na informação da proporção de cimento produzido em diferentes tipos de fornos e nas normas chinesas. Para o período de 1990 a 2008, foram estimadas emissões de dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM) e dióxido de carbono (CO₂). Baseado nos valores de emissão de 1990 a 2008 foram projetados valores de emissão até 2020 considerando a política de redução de emissão. A análise feita mostra que a substituição de fornos verticais por fornos precalcinadores proporciona redução significativa na emissão de poluentes. A implantação de normas mais rígidas de emissão e a promoção de tecnologia mais avançadas em diversos setores para controle de PM é outro fator determinante. Embora o uso da energia tenha sido mais eficiente nos últimos anos, a indústria pode reduzir até 12,8% de emissão até 2020.

2.4. DURABILIDADE DE CONCRETO COM ADIÇÃO DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

De acordo com ACI COMMITTEE 201.2R-08, a durabilidade do concreto é definida como a sua capacidade de resistir à ação de intempéries, ataque químico, abrasão, ou qualquer outro processo de deterioração. Um concreto durável preservará sua forma, qualidade e capacidade de uso original quando exposto ao ambiente de uso para o qual foi projetado.

A água é o agente fundamental para a maioria dos problemas de durabilidade do concreto. Nos sólidos porosos, sabe-se que a água é a causa de muitos tipos de processos físicos da degradação. Como veículo de transporte de íons, a água pode ser também a fonte de processos químicos de degradação. Os fenômenos físico-químicos associados ao transporte de água em sólidos porosos são controlados pela permeabilidade do sólido (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

2.4.1. Causas da deterioração do concreto

Segundo MEHTA & MONTEIRO (2006), as causas físicas de deterioração podem ser agrupadas em duas categorias:

- desgaste superficial ou perda de massa devido à abrasão, erosão e cavitação;
- fissuração devida a gradientes normais de temperatura e umidade, cristalização de sais de poros, carregamento estrutural e exposição a temperaturas extremas, como congelamento e fogo.

As causas químicas podem ser agrupadas em três categorias:

- hidrólise de componentes da pasta por água mole;
- reação de troca catiônica entre fluidos agressivos e a pasta de cimento;
- reações químicas levando a formação de produtos expansivos, como o ataque por sulfatos, reação álcali-agregado e corrosão da armadura no concreto.

Na prática, a deterioração do concreto raramente se deve a uma única causa. Normalmente, as causas físicas e químicas da deterioração estão interligadas e mutuamente se reforçando e separar as causas dos seus efeitos se torna muitas vezes impossível (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

2.4.2. Permeabilidade

As propriedades do concreto dependem muito do número, tamanho e distribuição dos poros na pasta de cimento. Durante sua vida útil, estruturas de concreto estão sujeitas a diversos tipos de carregamento. Geralmente, as cargas de serviço, por si só, não são suficientes para causar uma degradação significativa nas propriedades do concreto. No entanto, com o tempo, as cargas aplicadas promovem fissuras que por sua vez, aumentam a permeabilidade do concreto (HOSEINI *et al.*, 2009).

A permeabilidade, definida como o movimento de um fluido através de um meio poroso, é uma das propriedades mais importantes do concreto e rege a durabilidade de uma estrutura. A relação água/cimento é um dos fatores responsáveis pela permeabilidade da pasta de cimento hidratada porque seu teor determina o espaço total e, subsequentemente, o espaço não preenchido

depois de a água ter sido consumida pelas reações da hidratação do cimento ou pela evaporação para o meio ambiente (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

No concreto com adição mineral, a incorporação de partículas pozolânicas finamente divididas permite uma redução da quantidade de água necessária para determinada consistência. Essas partículas envolvem as partículas de cimento e fazem com que a pasta fique mais homogênea e com distribuição dos poros mais fina. Assim, a adição de pozolana aumenta a resistência mecânica e a permeabilidade quando comparados com concretos sem adição mineral (ISAIA, 2003).

Quantitativamente, o coeficiente de permeabilidade (K) é descrito conforme Equação 2.3, também conhecida como Lei de Darcy e aplicado para um fluxo lento, unidirecional e constante.

$$\frac{dq}{dt} = K \frac{\Delta H A}{L \mu} \quad (2.3)$$

Onde:

- dq/dt é a taxa de fluxo do fluido;
- μ é a viscosidade do fluido;
- ΔH é o gradiente de pressão;
- A é a área da superfície;
- L é a espessura do sólido.

O coeficiente de permeabilidade reduz exponencialmente com o desenvolvimento da hidratação da pasta de cimento. Assim, a permeabilidade de uma pasta completamente hidratada pode ser da ordem de 10^6 vezes menor do que uma pasta jovem (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

2.4.3. Pesquisas realizadas sobre durabilidade de concreto com adição mineral

Com o objetivo de avaliar as propriedades do concreto com adição de cinzas quanto à durabilidade, vários estudos têm sido desenvolvidos. As principais variáveis investigadas são: resistência à compressão, porcentagem

de substituição de cimento por adição mineral, resistência à penetração de cloretos, porosidade da água, dentre outros.

GASTALDINI *et al.* (2007) investigaram a influência de ativadores químicos na resistência à compressão, penetração de cloretos e carbonatação em concretos com adição de cinza de casca de arroz. Foi verificado que as amostras com ativadores químicos apresentaram maiores valores de resistência quando comparados com o concreto sem ativador. Esses valores foram maiores nas idades iniciais e na mistura ativada com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Em geral, os melhores resultados foram observados para as amostras ativadas com H_2SO_4 com 91 dias.

GHRICI *et al.* (2007) analisaram o efeito da interação da adição de *filler*, calcário e pozolana natural no desempenho de concretos quanto à resistência e à durabilidade. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que a mistura dos três tipos de adição melhorou o desempenho do concreto quanto à permeabilidade de íons cloreto e que foi menor quando a relação água/cimento foi menor. Os concretos com adição de pozolana natural e concretos com adição *filler*, obtiveram maiores resistências ao ataque químico quando submetidos a ensaios de imersão em solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente.

HOSSAIN & LACHEMI (2007) avaliaram a resistência e a durabilidade de concretos de alto desempenho (resistência superior a 60 MPa) com adição de cinzas vulcânicas. Foram usadas substituições de 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de cimento por cinza e a relação água/cimento foi de 0,3. Os resultados obtidos mostraram que a cinza de origem vulcânica pode ser usada como substituição parcial do cimento e proporcionar melhorias quanto à resistência e a durabilidade. Apesar da resistência à compressão ter sido reduzida com o aumento do teor de cinza, a substituição de 20% de cimento por cinza obteve concretos com resistência acima de 60 MPa aos 28 dias. A resistência à penetração de cloretos aumentou com o aumento da porcentagem de substituição de cinza. A presença de menor quantidade de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), em relação ao concreto de referência, foi uma indicação de que a reação pozolânica produz concretos com características melhoradas. Foi observado também, por meio de ensaios de porosimetria, um refinamento dos poros o que justifica o aumento da permeabilidade.

DINAKAR *et al.* (2008) realizaram um estudo experimental sobre as propriedades de durabilidade de concreto auto-adensável com substituição de cimento por cinza volante nas porcentagem de 0%, 10%, 30%, 50%, 70% e 85%. As propriedades dos concretos foram investigadas por meio de ensaios de resistência à compressão, permeabilidade e absorção de água, ataque a sulfatos e penetração de cloretos. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que concretos auto-adensáveis com substituição de 70% e 85% de cimento por cinza, podem apresentar resistência entre 20 MPa e 30 MPa. Para valores menores de substituição (entre 30% e 50%), a resistência à compressão pode alcançar valores de 60 MPa a 90 MPa. A permeabilidade diminuiu com o aumento do teor de cinza utilizado. Os ensaios de ataque químico do concreto mostraram uma perda de massa com o aumento da porcentagem de substituição de cinza. Segundo os critérios da ASTM C 1202 (1994), todos os concretos foram classificados como de permeabilidade ao cloreto muito baixa.

CHATVEERA & LERTWATTANARUK (2009) investigaram a durabilidade de argamassas com substituição de cimento por cinza de cascas de arroz preto quando submetidas ao ataque por sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4). Os dois tipos de cinza, provenientes de uma usina geradora de energia elétrica e de um moinho de arroz, foram usados nas proporções de 0%, 10%, 30% e 50%. Com base nos resultados obtidos, foi observado que a substituição de cimento por cinza teve um efeito positivo na redução da expansão, no entanto houve perda de resistência à compressão quando comparado com o concreto de referência. O aumento da relação água/cimento tende a ter um efeito negativo na resistência ao ataque por sulfatos.

KAID *et al.* (2009) avaliaram a durabilidade de concretos com adição de pozolana natural, comparando indicadores de durabilidade com um concreto de referência. As variáveis analisadas foram a resistência à compressão do concreto, módulo de elasticidade, porosidade da água, a permeabilidade ao gás, a absorção capilar, conteúdo de Portlandita, corrosão induzida por carbonatação e cloretos e, ataque químico por sulfatos e ácidos. Os resultados obtidos mostraram que as variáveis investigadas foram praticamente equivalentes para todos os tipos de concretos. A opção do uso de pozolana

natural como material de adição se mostrou viável economicamente e benéfica para o meio ambiente.

GASTALDINI *et al.* (2010) investigaram a influência do tempo de cura sobre o comportamento de penetração de cloretos em concretos produzidos com diferentes concentrações de cinza de casca de arroz (10%, 20% e 30%) e resistência à compressão (40 MPa, 50 MPa e 60 MPa). Foi observado que, em todas as misturas que a cinza de casca de arroz foi substituída por cimento, a resistência à compressão do concreto foi igual ou superior ao concreto de referência. Os autores concluíram que tanto os concretos com adição de cinza como o concreto de referência foram influenciados pelo tempo de cura. Os efeitos sobre a resistência mecânica e à penetração de cloreto dependem do tipo de adição, da quantidade de substituição de cimento, da relação água/cimento e do tempo de cura utilizado.

GIVI *et al.* (2010) avaliaram o efeito da substituição parcial de cimento por diferentes porcentagens de cinza de casca de arroz de partículas de tamanho médio de 5 μm (partículas ultrafinas) e 95 μm . Foram feitos ensaios de resistência à compressão do concreto, permeabilidade da água e trabalhabilidade do concreto. Os resultados obtidos mostraram que a substituição de 15% e 20% de cimento por cinzas pode ser vantajosa para partículas de tamanho médio de 95 μm e 5 μm , respectivamente. A porcentagem ótima para os dois tamanhos de partículas foi de 10% de substituição por cinza. A substituição parcial de cimento por cinza ultrafina apresentou redução na permeabilidade à água para todos os teores usados.

SENSALE (2010) analisou a durabilidade de argamassas de cimento com adição de dois tipos de cinza de casca de arroz: amorfa e moída parcialmente a seco. As variáveis estudadas foram a relação água/aglomerante (0,50, 0,40 e 0,32) e porcentagem de substituição de cimento por cinza (0%, 5%, 10% e 15%). Com base nos resultados obtidos, foi verificado que é possível obter argamassas com melhores propriedades mecânicas e de durabilidade com um menor consumo de cimento. A maior resistência à penetração de cloreto foi obtida em argamassa com o maior teor de cinza, para todas as relações água/aglomerante utilizadas.

ZERBINO *et al.* (2011) avaliaram a viabilidade e a vantagens econômicas do uso de cinza de casca de arroz residual (gerada nos fornos por

queima não controlada e sem trituração prévia) e processada em laboratório (moídas em laboratório) como substituição parcial do cimento em concretos. As propriedades mecânicas e a durabilidade foram investigadas. Foi observado que o uso de cinza residual exige um processo de otimização para alcançar a granulometria adequada. Concretos com substituição parcial de cinza processada em laboratório apresentaram excelentes características no estado fresco, com maior desempenho das propriedades mecânicas. Quando comparados com concreto de referência, os concretos com substituição de 15% de cimento por cinza residual apresentaram maiores valores de resistência e permeabilidade. No entanto, os maiores resultados foram obtidos nos concretos com substituição de cinza processada em laboratório. Os resultados deste estudo mostraram que a substituição parcial de cimento por cinza representa uma boa alternativa, mesmo sem a otimização através do processo de moagem.

CHATVEERA & LERTWATTANARUK (2011) analisaram a influência da substituição de 20% e de 40% de cimento por cinza de casca de arroz preto na durabilidade de concretos em diferentes idades e com relação água/cimento de 0,6 e 0,8. A partir dos resultados obtidos, foi observado que os concretos com substituição de 20% de cimento por cinza de casca de arroz tiveram efeitos positivos quando expostos a ataques de ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Os concretos com substituição de 40% de cimento por cinza apresentaram melhores resultados quando sujeito ao ataque de ácido clorídrico, mas menor resistência ao ataque de ácido sulfúrico. Os autores concluíram que as composições químicas e a proporção entre os materiais são fatores importantes para a redução de danos em concretos sujeitos a deterioração.

2.5. DEGRADAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE PISOS DE CONCRETO EM INSTALAÇÕES DE SUINOCULTURA

O concreto é um dos materiais de construção mais utilizados em edificações rurais. Em instalações para suínos, o piso de concreto é considerado tradicional, principalmente pela sua resistência. No entanto, esse pavimento está sujeito ao desgaste superficial devido ao impacto mecânico dos

animais (efeito físico) e ao ataque por ácidos provenientes da alimentação ácida, dos gases e dos dejetos dos animais (efeito químico) (DE BELIE *et al.*, 1997).

DE BELIE *et al.* (1997), avaliaram o ataque químico em pisos de concreto em instalações de suínos e observaram que as amostras retiradas apresentavam grande quantidade de ácidos láctico e acético e, em menor proporção íons como NH_4^+ (amônia), Mg^{2+} (magnésio), Cl^- (cloro) e SO_4^{2-} (sulfato de magnésio). A maior quantidade desses ácidos vem dos dejetos dos animais. A alimentação é outro fator importante que pode contribuir para a degradação de pisos de concretos. O pH de uma refeição em contato com a água pode alcançar valores em torno de 6,0 e acidificar nos pisos. Além disso, alguns agricultores adicionam soro de leite de vacas e produtos de silagem que também apresentam ácido láctico e acético.

Em instalações para suínos, onde o manejo deve ser rigorosamente controlado, a frequência e o método de limpeza também podem ter influência sobre a deterioração do concreto. Produtos de limpeza com elevada concentração de produtos alcalinos também podem causar danos ao concreto (DE BELIE, 1997).

Segundo DE BELIE *et al.* (1997), os ácidos agressivos, formados com a mistura de água e ração, eliminados na excreção de dejetos sólidos e líquidos, reduzem o pH do concreto e diminuem a ligação entre seus componentes, deixando-o mais vulnerável. Isso ocorre, provavelmente, devido as reações dos ácidos com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente no cimento. O resultado da redução do pH é a instabilidade do concreto, com aumento da rugosidade e fissuras no piso. Como consequência, a degradação do concreto pode causar ferimentos nos cascos e no corpo dos animais.

Avaliando o desgaste de pisos ripados de concreto em instalações para suínos, DE BELIE (1997) observou que a exposição dos agregados graúdos dos pisos foi apresentada em 15% das instalações em dois anos de uso e em 40% das instalações em cinco anos de uso. Como consequência do desgaste superficial das ripas, foram observados ferimentos nos animais, corrosão nas armaduras e reduzida estabilidade das ripas.

Segundo MEHTA & MONTEIRO (2006), os processos de deterioração no concreto desencadeados por reações químicas, em geral, mas não

necessariamente, envolvem interações químicas entre os agentes agressivos do ambiente e os constituintes da pasta de cimento. Em uma pasta de cimento Portland bem hidratada, a fase sólida composta por hidratos de cálcio relativamente insolúveis se encontra em estado de equilíbrio estável com a solução dos poros de alto pH. Dependendo da concentração dos íons de Na⁺ (sódio), K⁺ (potássio), OH⁻ (hidróxido), o valor do pH varia entre 12,5 e 13,5. Teoricamente, qualquer ambiente com pH menor que 12,5 pode ser considerado agressivo, porque uma redução da alcalinidade da solução dos poros levará à desestabilização dos produtos de hidratação dos materiais cimentícios.

Para que os problemas de degradação do concreto sejam evitados é necessário que o concreto seja resistente às ações a que está submetido e que preserve sua forma, qualidade e capacidade de uso original quando exposto ao ambiente de uso. Em geral, as causas físicas e químicas da deterioração do concreto estão interligadas e mutuamente se reforçando. Assim, uma classificação dos processos de deterioração do concreto em nítidas e separadas categorias deve ser vista com certa precaução (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

De acordo com MEHTA & MONTEIRO (2006), os fatores que influenciam o ataque químico por agentes agressivos são:

- quantidade e a natureza do agente agressivo;
- o teor de cimento;
- a relação água/cimento;
- a qualidade do concreto.

A qualidade do concreto, especificamente a baixa permeabilidade, é a melhor proteção contra o ataque por ácidos. Espessura adequada do concreto, alto consumo de cimento, baixa relação água/cimento e adensamento adequado, bem como cura do concreto no estado fresco estão entre os fatores importantes que contribuem para a baixa permeabilidade (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Segundo DE BELIE (1997), para concretos usados em instalações onde pode haver ataque químico, o teor de cimento recomendado deve ser de aproximadamente 300 kg/m³. Quantidade muito elevada de cimento (acima de

400 kg/m³) pode aumentar a fissuração devido à retração e reduzir a permeabilidade.

2.5.1. Desgaste superficial

De acordo com ACI COMMITTEE 201.2R-08, a resistência à abrasão do concreto é definida como a capacidade de uma superfície para resistir ao desgaste pelo atrito. O resultado deste atrito são as perdas progressivas de massa da superfície do concreto, como é o caso de pisos de instalações para suínos pelo contato com as garras do animal. Nessas edificações, a superfície de concreto não deve ser tão lisa para que não seja necessário maior esforço do animal e nem tão áspera para que não cause ferimentos nos cascos e no corpo (FRANCK *et al.*, 2007).

A resistência à abrasão do concreto é um fenômeno progressivo. Inicialmente, a resistência está ligada à resistência à compressão da superfície. Com o uso contínuo, os agregados ficam cada vez mais expostos e a força de ligação entre eles é reduzida (ACI COMMITTEE 201.2R-08).

Para obtenção de superfícies de concreto resistentes à abrasão, o ACI COMMITTEE 201.2R-08 recomenda que a resistência à compressão do concreto não deve ser menor que 28 MPa. Ensaio de campo mostraram que a resistência à abrasão é proporcional a resistência à compressão do concreto. Pode-se atingir a resistência apropriada através de uma baixa relação água/cimento, adequada granulometria dos agregados miúdos e graúdos, a mais baixa consistência necessária para lançamento e consolidação corretos e, teor mínimo de ar compatível com as condições de exposição (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Segundo MEHTA & MONTEIRO (2006), para garantir uma boa resistência à abrasão, deve-se assegurar que o concreto da superfície seja de boa qualidade. Para reduzir a formação de superfície fraca (nata), recomenda-se esperar até o concreto ter perdido sua água de exsudação superficial para o desempenamento e regularização. Por causa de sua baixa relação água/cimento, o uso de concreto de superfície contendo adições ou aditivos superplastificantes vem se tornando cada vez mais comum contra a abrasão. Adições minerais como sílica ativa, também são usadas para obter alta

resistência e impermeabilidade. Além de tornar o concreto endurecido menos permeável após a cura úmida, misturas de concreto fresco contendo adições minerais são menos susceptíveis à exsudação.

2.5.2. Métodos de ensaio para avaliação da resistência ao desgaste superficial do concreto

Os métodos de ensaio para avaliar a resistência ao desgaste do concreto nem sempre são satisfatórios porque as simulações das condições de desgaste não são facilmente reproduzidas em laboratório. Portanto, não se espera que métodos de laboratório forneçam uma medida quantitativa da vida útil que se pode esperar de uma superfície de concreto. Eles podem ser usados para uma avaliação qualitativa dos efeitos dos materiais do concreto e de procedimentos de cura e acabamento sobre resistência à abrasão do concreto (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Existem vários métodos de ensaios desenvolvidos para avaliar o efeito da abrasão em concretos. Para avaliação do desgaste de superfície de concreto, os mais relevantes são a NBR 12042:2012 e a ASTM C 779M (2012).

O método descrito pela norma brasileira NBR 12042:2012 consiste em avaliar o desgaste superficial de corpos-de-prova de dimensões 70 x 70 mm e altura entre 25 mm e 50 mm. Para a realização do ensaio, são posicionados dois corpos-de-prova simultaneamente no equipamento que gira a pista de desgaste em torno do seu próprio eixo. A base dos corpos-de-prova fica em contato constante com a pista que é continuamente abastecida com material abrasivo (areia normal - NBR 7214:2012). O desgaste é determinado pela perda de espessura do corpo-de-prova após dois percursos de 250 voltas (500 m). A leitura considerada é a média das leituras efetuadas em quatro pontos antes e após o ensaio. Os resultados relativos a 500 m e 1000 m de percurso são obtidos respectivamente pela diferença entre a leitura final e intermediária, e pela diferença entre leitura final e inicial.

A ASTM C 779M (2012) descreve três métodos opcionais para ensaiar a resistência à abrasão em superfícies horizontais de concreto. No ensaio à abrasão com bolas de aço, o carregamento é aplicado a uma cabeça rotativa com bolas de aço enquanto o material desgastado é removido por circulação

de água. No ensaio com rodas giratórias, o carregamento é aplicado através da rotação de rodas revestidas com o aço. No ensaio de disco rotativo, discos rotativos de aço são usados em conjunto com abrasivo de carboneto de silício. Em cada um dos ensaios, o grau de desgaste pode ser medido em termos de perda de peso após um tempo especificado. De acordo com ACI COMMITTEE 201.2R-08 *apud* Andes (1966), o método mais confiável é o de discos rotativos (Figura 2.7). No entanto, para que o método forneça resultados representativos é necessário que as amostras sejam idênticas.

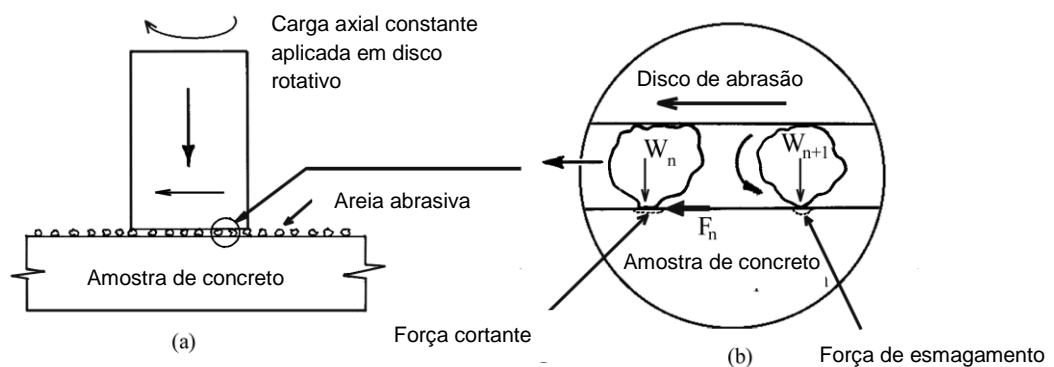


Figura 2.7 - Método de ensaio (ASTM C 779M, 2012)

FRANCK *et al.* (2007) avaliaram as interações de atrito de patas de bovinos e pisos de concreto. Foram ensaiadas amostras de pisos de concreto (100 mm x 300 mm x 50 mm) com cinco diferentes tipos de superfície (metal, madeira, escovado, pouca e muita areia), além de dois revestimentos para pisos sintéticos (camada de látex e tecido de polipropileno e, tapete de borracha). Foram cortadas as garras de 16 animais depois de abatidos e, após tratamento químico, cada garra foi colocada em um bloco com resina epóxi para fixação. O bloco foi arrastado por uma plataforma metálica com a finalidade de causar atrito entre os pisos e as garras, simulando os animais. A rugosidade dos pisos foi determinada pela medição da altura de “picos e vales” da superfície com um feixe de laser de alta precisão. Os ensaios foram feitos também nos pisos molhados, considerando as condições de chuva. Na Figura 2.8 é mostrado o método de ensaio utilizado.



Figura 2.8 - Método de ensaio utilizado por FRANCK *et al.* (2007)

A partir dos resultados obtidos, foi observado que a rugosidade mais significativa ocorreu nas superfícies de metal e com pouca areia. Não houve diferença significativa na rugosidade entre os pisos revestidos com madeira, escovado e muita areia. O piso sintético revestido com camada de polipropileno sofreu alterações mínimas após os ensaios. Houve correlação entre a rugosidade da superfície e os valores determinados pelo coeficiente de atrito. O atrito foi geralmente maior nos pisos molhados.

2.5.3. Ataque químico

De acordo com ACI COMMITTEE 201.2R-08, os mecanismos de deterioração do concreto por ácidos é o resultado da reação entre esses produtos químicos e o hidróxido de cálcio do cimento Portland hidratado. Nenhum tipo de concreto, independentemente da sua composição, suporta por muito tempo alta concentração de ácidos (pH inferior a 3).

Os ataques químicos no concreto manifestam-se através de efeitos nocivos, como aumento da porosidade e permeabilidade, perda de alcalinidade, perda de massa, diminuição da resistência, fissuração e lascamento (MEHTA & MONTEIRO, 2006).

Segundo DE BELIE *et al.* (2000), para melhorar a resistência do concreto ao ataque de ácidos alguns fatores devem ser considerados:

- tipo de cimento;
- adições pozolânicas;
- tipo de agregado.

O aluminato tricálcio (C_3A) é o componente do cimento mais vulnerável ao ataque químico. Normalmente cimentos com menos de 5% de C_3A são considerados resistentes a ácidos. Devido ao reduzido teor de hidróxido de cálcio lixiviado na pasta de cimento endurecida e a estrutura de poros mais fina, o cimento com escória de alto forno também pode ser uma alternativa para ambientes ácidos. A adição de cinzas ao cimento permite uma redução de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e pode produzir concretos com porosidade bastante homogênea, o que melhora a qualidade do concreto para ambientes agressivos. Uma boa distribuição do tamanho das partículas de agregados é também um dos principais fatores para alcançar um concreto durável (DE BELIE *et al.*, 2000).

2.5.4. Métodos de ensaio para avaliação da resistência do concreto ao ataque químico

Inúmeros ensaios são utilizados para avaliar o comportamento do concreto quando submetido a ataques químicos. A ASTM C 1202 (2012) descreve o método para determinar a relação da capacidade de penetração iônica e a condutância elétrica que passa através de disco de concreto durante um intervalo de tempo. O ataque por sulfatos pode ser investigado pela imersão de amostras em soluções com determinadas concentrações do produto em um intervalo de tempo e determinação da perda de massa da amostra.

DE BELIE *et al.* (1997) investigaram a influência de pisos de concretos com adição de cinzas e com camadas superficiais de argamassas sujeitos a ataques químicos em pisos de instalações de suínos. As características do concreto são apresentadas na Tabela 2.7. Para analisar as camadas superficiais, foram moldados e ensaiados quatro tipos de prismas de argamassa, denominados S (Sp e Sbc) e B (Bp e Bbc), de dimensões de 40 x 40 x 160 mm e combinados com os três tipos de concreto (Tabela 2.7). A relação água/cimento foi de 0,54.

Tabela 2.7 - Composição do concreto, densidade e resistência à compressão do concreto aos 28 dias (cubos de dimensões 200 x 200 x 200 mm) (DE BELIE *et al.*, 1997)

Dosagem do Concreto (1 m ³)	R	F	FO
Tipo de cimento	OPC ¹	OPC	HSR (0% de C ₃ A) ²
Quantidade de cimento (kg)	375	375	375
Areia (0/2 kg)	280	280	280
Areia (0/5 kg)	420	420	420
Cascalho (4/7 kg)	120	120	120
Cascalho (4/14 kg)	1050	1050	1050
Cinzas (kg)	-	40	40
Água (L)	146	155	151
Relação água/cimento	0,39	0,41	0,40
Resistência média à compressão (N/mm ²)	61,9	60,9	68,2
Densidade média (kg/m ³)	2400	2420	2450

¹ - cimento Portland Tipo I;

² - cimento Portland Tipo I com adição de cinzas e resistente a sulfatos (0% de C₃A)

Nota: a dimensão d/D de um agregado é composta se suas dimensões nominais d e D (em mm). Estes tamanhos nominais são determinados pelas peneiras com malhas quadradas, entre as quais a maior quantidade de agregado está situada.

A partir dos resultados obtidos, foi observado que a adição de cinzas reduziu a degradação das amostras submetidas à imersão em solução com ácido láctico e acético, com pH de 2,1, 3,8 e 4,5. A influência positiva da adição das cinzas pode ser atribuída a reação pozolânica, que resulta em uma redução de Ca(OH)₂ e aumenta a homogeneidade da porosidade do concreto. As cinzas adicionadas ao concreto com cimento resistente a sulfatos (0% de C₃A) possibilitaram uma redução de 8% na deterioração em comparação com o concreto de referência. As amostras com camada superficial de argamassa foram menos deterioradas quanto comparadas com o concreto resistente a sulfatos. Os autores concluíram que a adição de cinzas ou o uso de uma camada superficial podem reduzir os efeitos da degradação em pisos de instalações de suínos devido ao ataque químico.

ABDELMSEEH *et al.* (2008) investigaram a durabilidade de quarenta e oito amostras cilíndricas de diâmetro 100 mm e altura 100 mm reforçadas com barras de aço no centro. As amostras foram moldadas com oito dosagens diferentes de concreto com variação na relação água/cimento e na proporção de substituição de cimento Portland por cinza volante ou escória. Durante três anos as amostras foram submetidas à alta concentração de solução de sulfato de sódio (20.000 ppm de SO_4^{2-}) e/ou ao gás sulfídrico (1.000 ppm H_2S) em três ciclos diferentes de exposição, simulando as condições de pisos de concreto de instalações para gado em contato com o esterco. Foi determinada a perda de volume das amostras e o pH. Foi observado que os concretos com baixa relação água/cimento apresentaram melhores resultados de durabilidade quando submetidos à solução de sulfato de sódio. A solução de sulfato de sódio desenvolveu um ambiente mais corrosivo para concretos que o gás sulfídrico.

SÁNCHEZ *et al.* (2009) avaliaram o efeito de dejetos de suínos em duas argamassas de diferentes tipos de cimento. Os ensaios foram realizados em uma lagoa experimental de armazenamento de dejetos. As amostras estudadas foram colocadas em três ambientes durante trinta e seis meses: ambiente natural (amostras de controle ao ar livre), ambiente aeróbico (submersas a 1 metro de profundidade, baixo teor de oxigênio e fermentação aeróbica) e ambiente anaeróbico (submersas a 3 metros de profundidade, sem oxigênio). Foram realizados ensaios de resistência à compressão e à flexão das argamassas após 3, 24, 36 e 48 meses de exposição. A análise da microestrutura das amostras foi feita por meio de difração de raios - X e porosimetria por intrusão de mercúrio. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o uso de cimento mais caro não é justificado. Cimento com adição de cinza, com preço inferior, apresentou resultados semelhantes ao cimento resistente a sulfatos. Não foi observada nenhuma alteração significativa de porosidade em amostras colocadas ambientes submersos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as características dos materiais usados bem como as metodologias de ensaios utilizadas em cada fase do processo de produção do concreto. O trabalho foi dividido em quatro etapas:

- coleta e preparação do material: queima do bagaço de cana-de-açúcar, secagem e peneiramento das cinzas do bagaço, tratamento químico de parte das cinzas, queima de regularização e moagem das cinzas;
- caracterização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e análises das propriedades físico-químicas das cinzas com o cimento;
- fabricação de placas de concreto com substituição parcial de cimento por cinza com características específicas para instalações agroindustriais;
- avaliação das propriedades mecânicas dos concretos com substituição parcial de cinza submetidos a ataque químico em solução ácida e desgaste por abrasão.

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma representando o programa experimental.

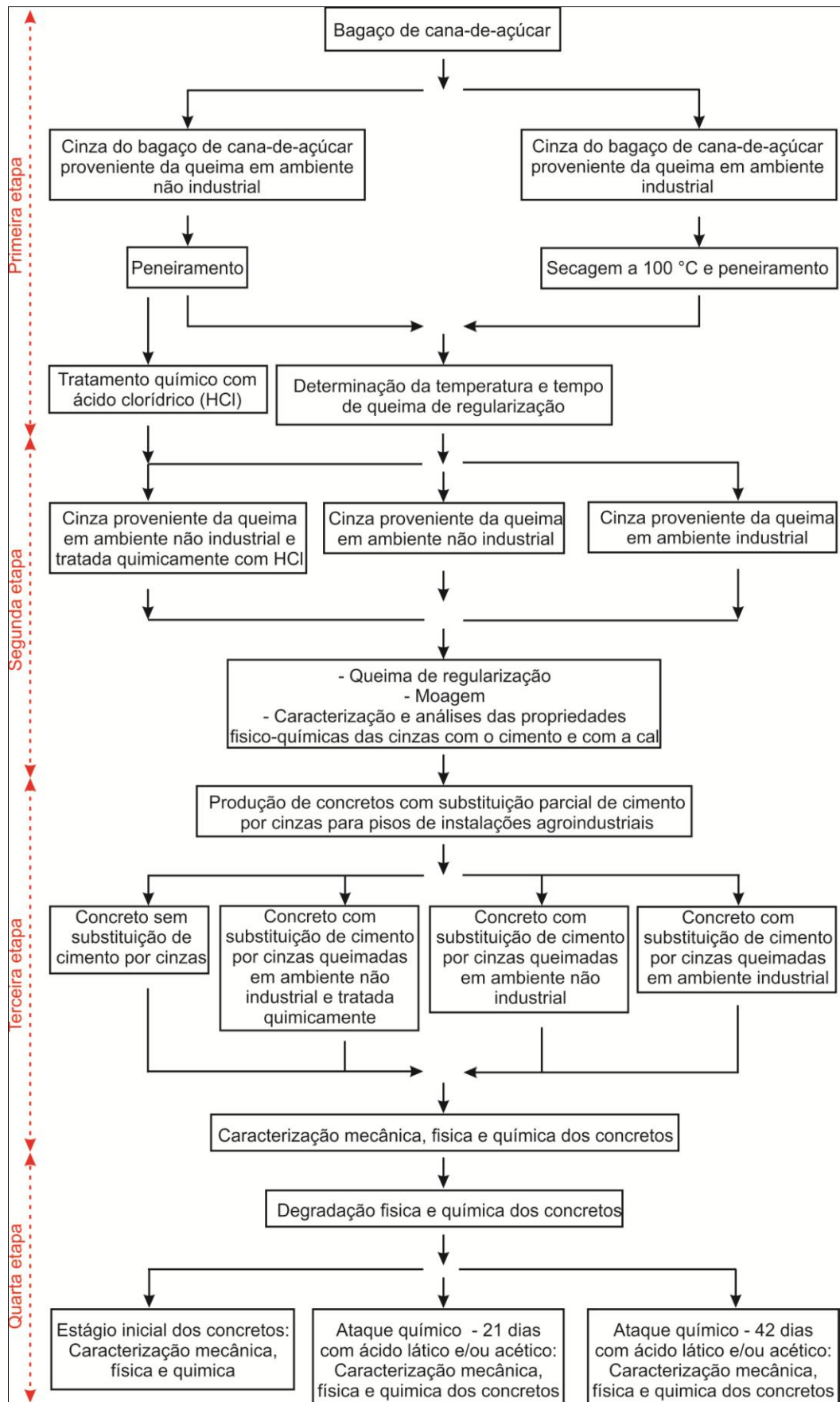


Figura 3.1 – Fluxograma do programa experimental

3.1. CINZA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O material utilizado para este estudo foi coletado na Usina Total Agroindústria Canavieira S.A., localizada na rodovia Bambuí/Medeiros Km 07, no município de Bambuí, Minas Gerais (Figura 3.2). Em 2012, foram produzidos na usina, aproximadamente, 79 milhões de litros de álcool, 237 mil m³ de bagaço e gerados 82 mil MW de energia, onde 35 mil MW foram comercializados para a CEMIG (Companhia Energética de Minas Gerais). Durante o processo produtivo do mesmo ano, foram geradas 25 mil toneladas de cinza produzidas em caldeiras à temperatura de, aproximadamente, 1000 °C. Recentemente, a Petrobrás Biocombustíveis adquiriu parte do capital da companhia e investimentos têm sido feitos para dobrar a capacidade produtiva da Usina. Na Figura 3.3 são apresentados setores de produção e depósito de bagaço de cana da Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. (Geneaminas, 2009).



Figura 3.2 – Localização da Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. no município de Bambuí na região sudeste (Geneaminas, 2009).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.3 – (a), (b) e (c) Setores de produção da Usina Total Agroindústria Canavieira S.A. em Bambuí/MG; (d) Local para deposição do bagaço de cana na Usina

Foram coletados aproximadamente 1500 kg de bagaço de cana-de-açúcar usados para a produção de etanol e 60 kg de cinza proveniente da queima deste bagaço na própria Usina para a cogeração de energia.

O bagaço foi transportado até o Campus do Instituto Federal Minas Gerais em Bambuí e queimado por processo não industrial em ambiente aberto. Foram usados um tambor de aço de capacidade 200 L e dois tubos de PVC de 200 mm de diâmetro. Um dos tubos de PVC, de mesma altura do tambor, foi posicionado no centro do mesmo, no sentido vertical e o outro, no fundo, no sentido horizontal, onde foi aberto um orifício semicircular no tambor. Após a preparação do tambor, o bagaço foi compactado e molhado com álcool, os canos retirados e ateado fogo. Este procedimento permitiu que durante a queima houvesse passagem de ar, necessária para a queima completa do

material. Após a queima, a cinza foi recolhida e passada em peneira de abertura de 19 mm.

A cinza coletada na Usina apresentava aspecto úmido e coloração preta. Para obter um material seco e de granulometria homogênea, a cinza foi seca em estufa a 100 °C durante 48 horas e passada em peneira de abertura de 19 mm. A coloração preta da cinza se deve, provavelmente, ao excesso de carbono no material, resultado da queima incompleta. Segundo CHAN & WU (2000), além de conferir cor escura ao material, o excesso de carbono interfere na ação de alguns aditivos como os incorporadores de ar e pode comprometer o comportamento mecânico das pastas, argamassas e concretos.

Como as cinzas foram obtidas por processos de queima distintos, suas propriedades físicas e químicas podem ter apresentado variações. De acordo com CORDEIRO *et al.* (2008), tais propriedades podem variar em função da sua procedência e até entre diferentes remessas de uma mesma Usina. Essas diferenças devem-se, fundamentalmente, ao processo de queima do bagaço, ao tipo de cana-de-açúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, como clima, solo e água. Assim, para uma maior regularização dos dois tipos de cinzas, foi necessário submetê-las a novo processo de queima a temperatura e tempo pré-determinados.

Para determinar a temperatura de queima para regularização das cinzas, amostras de 100 g dos dois tipos foram queimadas às temperaturas de 650 °C, 700 °C e 750 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 3 h em forno resistivo (mufla) e analisadas por meio de ensaios de difração de raios – X realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET – MG). A faixa de temperatura e o tempo adotados para a realização dos ensaios foram estabelecidos considerando resultados de trabalhos encontrados na literatura (CORDEIRO *et al.*, 2009; RODRIGUES, 2004).

De acordo com CORDEIRO (2006), a técnica de difração de raios – X permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material. A análise baseia-se na ordenação de átomos em planos cristalinos separados entre si por distâncias na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda do raio incidente. Quando o material apresenta um desarranjo na estrutura dos cristais, o feixe produzido sofre

alterações no ângulo. Quando essas alterações ocorrem entre os ângulos de 15° e 30° indica amorficidade do material (TASHIMA, 2006). Quanto mais amorfo for o material, maior será a sua reatividade.

Por meio dos resultados obtidos, foi observado que ambos os tipos de cinza apresentaram comportamento semelhante quando queimados a 650 °C. Em temperaturas superiores, as discrepâncias foram maiores, conforme apresentado na Figura 3.4. Assim, foi estabelecida a temperatura de 650 °C durante três horas para queima de regularização.

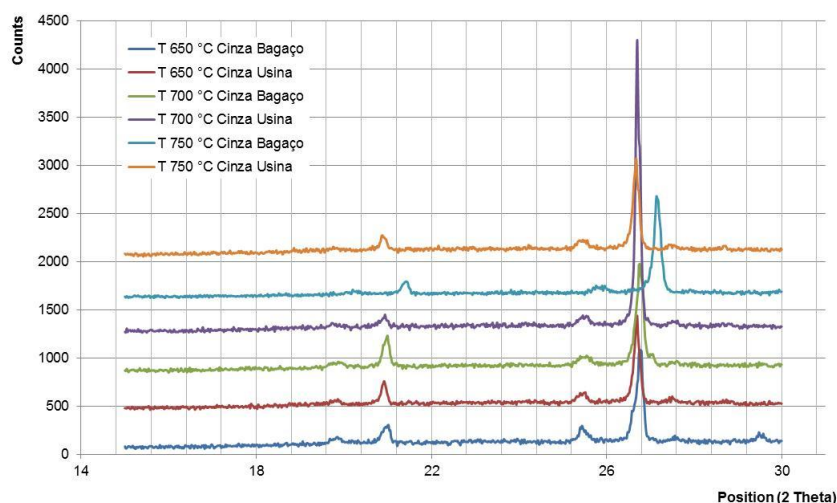


Figura 3.4 – Gráfico dos ensaios de difração de raios - X para cinzas provenientes da queima do bagaço por processo industrial e não industrial para as temperaturas de 650 °C, 700 °C e 750 °C

3.1.1. Tratamento químico das cinzas

No intuito de minimizar possíveis problemas, principalmente, os decorrentes da deterioração do concreto por reações químicas, parte da cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial (aproximadamente 12 kg) foi submetida a tratamento químico para redução da quantidade de potássio (K) na sua composição química. O objetivo do procedimento foi reduzir a quantidade de potássio e, conseqüentemente, aumentar a quantidade de silício (Si), principal composto químico presente nas cinzas.

O potássio se destaca dentre os nutrientes usados na adubação química da cana-de-açúcar por desempenhar diversas funções metabólicas e estruturais na planta. A deficiência de potássio na planta afeta a produtividade do canavial e pode diminuir a qualidade da matéria prima, influenciando nas características agroindustriais (UCHÔA *et al.*, 2009).

O procedimento para redução da quantidade de potássio consistiu na imersão da cinza em solução de ácido clorídrico (HCl) em tempo pré-determinado em temperatura ambiente. Para determinar o tempo de reação ideal, amostras de 50 g de cinza foram imersas em solução de ácido clorídrico na concentração de 0,36N (30,7 mL de ácido clorídrico 37% P.A. – ACS, marca FMAIA, para 1000 mL de água destilada). Foram feitas soluções com adição de cinza imersa durante 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h. Após o tempo atingido, as soluções foram filtradas a vácuo. Na Figura 3.5 é apresentado o procedimento usado para a redução da quantidade de potássio na cinza.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.5 – (a) Solução de ácido clorídrico com cinza; (b) Equipamento usado para filtragem a vácuo; (c) Cinza após filtragem a vácuo; (d) Cinza seca em estufa a temperatura de 100 °C durante 24 h

As amostras retiradas dos filtros foram secas em estufa à temperatura de 100 °C por 24 h. Para avaliar os teores de sílica e potássio das cinzas, foram feitos ensaios para determinação da composição química. Na Tabela 3.1 é apresentada a composição química da cinza após o tratamento químico em solução de ácido clorídrico (HCl) para os intervalos de tempo adotados.

Tabela 3.1 – Composição química da cinza após tratamento químico com ácido clorídrico (HCl)

Composição química	Tempo de imersão das amostras de cinza				
	30 min (%)	1 h (%)	2 h (%)	3 h (%)	4 h (%)
Fe	36,907	33,876	38,799	36,558	44,429
Si	28,153	36,243	26,558	31,858	24,578
Al	19,890	16,732	18,944	17,556	21,281
Cl	5,037	4,320	5,871	5,610	-
Ti	3,522	3,833	3,497	3,736	4,089
K	2,875	2,792	2,624	2,458	2,443
Ca	1,341	1,086	1,326	1,143	1,556
Ba	1,149	-	1,218	-	-
Zr	0,340	0,359	0,373	0,330	0,402
S	0,264	0,222	0,247	0,233	0,149
Zn	0,147	0,205	0,148	0,117	0,187
Mn	0,146	0,118	0,139	0,098	0,106
Cr	0,092	0,086	0,084	0,058	0,091
Cu	0,060	0,047	0,055	0,051	0,063
Sr	0,029	0,026	0,025	0,024	0,034
Nb	0,026	0,030	0,029	0,027	0,040
Y	0,023	0,024	0,029	0,027	0,035
Ga	-	-	0,032	-	0,034
V	-	-	-	0,115	-
Perda ao fogo	-	-	-	-	0,483

A ausência de cloro na amostra submetida à reação química durante 4 h se deve a lixiviação feita com água após a filtragem a vácuo da solução. O procedimento de lixiviação não foi realizado para as demais amostras.

Foi adotado o intervalo de tempo de 3 h para a reação entre a cinza e a solução de HCl, visto que os resultados obtidos mostram uma pequena diferença na quantidade de potássio para os tempos de 3 h e 4 h e maior variação deste composto para os tempos de 30 min, 1 h e 2 h.

A amostra imersa em solução de HCl durante 3 h foi submetida a queima de regularização, durante três horas em forno resistivo (mufla) a temperatura de 650 °C. Após a queima, foi realizado ensaio de Fluorescência para determinação da composição química em termos de óxido (Tabela 3.2). Por meio dos resultados obtidos e em comparação com a composição química da cinza antes da queima, pode-se observar o aumento de sílica (8,3%), e redução na quantidade de potássio (46,3%) e cloro (93,4%).

Tabela 3.2 - Composição química em porcentagem em termos de óxidos da cinza submetida a tratamento químico após queima a 650 °C durante 3 h

SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Cr₂O₃	Fe₂O₃	MnO	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	ZrO₂	Cl
34,49	2,93	40,14	0,04	17,88	0,06	1,68	0,57	0,02	1,32	0,42	0,08	0,37

3.1.2. Queima de regularização das cinzas

Conforme descrito anteriormente, os três tipos de cinzas: provenientes da queima do bagaço por processo não industrial tratadas quimicamente com ácido clorídrico (CT), provenientes da queima do bagaço por processo não industrial (CBC) e, provenientes da queima do bagaço por processo industrial (US), foram submetidos a queima de regularização a temperatura de 650 °C durante 3 h. Após 24 h de resfriamento em forno fechado, o material foi coletado. A queima foi realizada na empresa Magnesita Refratários S.A., em Contagem/Minas Gerais, em forno resistivo tipo mufla, conforme Figura 3.6.



(a)



(b)

Figura 3.6 – (a) Vista lateral do forno resistivo mufla; (b) Vista interna do forno resistivo mufla

3.1.3. Moagem das cinzas

A moagem é o processo aplicado aos materiais quando se objetiva produtos com tamanhos de partículas muito reduzidos. Em adições minerais, é uma operação de fundamental importância por ativar as reações químicas do material, cujas taxas são diretamente proporcionais a sua superfície específica que, por sua vez, é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. A redução de tamanho na moagem ocorre pela combinação dos efeitos de compressão, impacto e abrasão realizada em vasos cilíndricos (moinhos), compostos por corpos moedores (CORDEIRO, 2006).

Os moinhos rotativos, equipamentos mais empregados para moagem de materiais pozolânicos e também usado nesta pesquisa, são compostos por um cilindro de cerâmica que gira sobre mancais e roletes com esferas de cerâmica soltas em seu interior. Neste equipamento, o movimento do cilindro eleva as esferas até determinada altura que caem promovendo impactos entre o material, as esferas e as paredes do cilindro. É importante destacar que o tamanho e o material que constitui as esferas e a relação entre o volume aparente das esferas e o volume interno do moinho (grau de enchimento) afetam significativamente o resultado da moagem.

Os três tipos de cinzas: provenientes da queima do bagaço por processo não industrial tratadas quimicamente (CT), provenientes da queima do bagaço por processo não industrial (CBC) e provenientes da queima do

bagaço por processo industrial (US) foram submetidas à moagem em moinho rotativo de 31 rpm durante 24 horas. Foram usadas 130 esferas de alumina sintetizada de 25 mm de diâmetro e 13 de 55 mm de diâmetro em um vaso cilíndrico de 340 mm de altura e 315 mm de diâmetro interno. O volume de cinzas e esferas ocupou aproximadamente 30% do volume interno do cilindro. Na Figura 3.7 é mostrado o equipamento usado para moagem das cinzas.



(a)

(b)

Figura 3.7 – (a) Moinho rotativo; (b) Cinza e esferas moedoras dentro do cilindro para moagem

3.1.4. Aspecto e coloração das cinzas

Após a queima e a moagem, as cinzas apresentaram coloração distinta. As cinzas provenientes da queima do bagaço por processo não industrial tratadas quimicamente com ácido clorídrico apresentaram coloração avermelhada. As cinzas provenientes da queima do bagaço por processo não industrial apresentaram coloração de tom laranja e as cinzas provenientes da queima do bagaço por processo industrial permaneceram com a coloração preta inicial (Figura 3.8).



(a)

(b)

(c)

Figura 3.8 – (a) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial tratada quimicamente (CT); (b) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial (CBC); (c) Cinza proveniente da queima do bagaço por processo industrial (US)

3.2. MÉTODOS DE ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

3.2.1. Análise química por fluorescência

A espectroscopia por Fluorescência de raios - X é uma técnica de análise quantitativa e qualitativa da composição química de um material. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (BELMONTE, 2005). A determinação da composição química por fluorescência das cinzas foi realizada na empresa Magnesita Refratários S.A., em Contagem/MG. Os resultados dos ensaios são apresentados em porcentagem dos seguintes óxidos: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , ZrO_2 , SO_3 , Cl e F . É apresentada também a perda ao fogo em porcentagem, que corresponde a quantidade de carbono presente no material.

3.2.2. Área superficial por adsorção de N_2

A avaliação da superfície específica é um parâmetro fundamental na determinação das características físicas da cinza, visto que o material com

mesma granulometria pode apresentar valores de superfícies específicas diferentes em decorrência de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas (CORDEIRO, 2006). A superfície específica é definida como a área superficial por unidade de massa, expressa em m²/kg.

Uma das formas de determinação da superfície específica é por meio do método de Blaine, conforme descrito na NBR NM 76:1998 – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar. Neste método, a superfície específica do material granular é proporcional ao tempo no qual certa quantidade de ar atravessa a camada de material compactado com porosidade padrão. Entretanto, este método pode não conduzir a resultados precisos em virtude da elevada porosidade das partículas de alguns materiais. Por isso, recomenda-se a determinação da superfície específica por meio do método B.E.T. (CORDEIRO, 2006).

O método B.E.T., desenvolvido pelos pesquisadores BRUNAUER, EMMETT e TELLER em 1938, para a determinação da superfície específica de um sólido, baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Dentre os adsorventes mais comuns estão o nitrogênio e o argônio, pois apresentam adsorção não específica com qualquer tipo de sólido. Os pesquisadores desenvolveram uma equação (3.1) com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido.

$$SE_{BET} = \frac{N V_0 A_m}{V_m m} \quad (3.1)$$

Onde:

- SE_{BET}: superfície específica;
- N: número de Avogadro (6,02 x 10²³);
- V₀: volume do gás adsorvido na monocamada;
- V_m: volume da monocamada;
- A_m: volume molar do gás nas CNPT (22410 m³);
- m: massa da amostra.

Os ensaios para determinação da superfície específica das cinzas foram realizados na empresa Magnesita Refratários S.A.. Foi usado o gás nitrogênio como adsorvente.

3.2.3. Densidade real por picnometria a gás He

Uma das técnicas empregadas para a determinação da densidade real de um material é feita por meio de um picnômetro a gás. O picnômetro a gás determina o volume real de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de um gás em uma câmara de volume conhecido. Normalmente, utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho de seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. O equipamento é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula de expansão. Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido é calculado de acordo com a Equação 3.2.

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (3.2)$$

Onde:

- P_1 : Pressão medida depois da pressurização do volume de referência;
- P_2 : Pressão medida depois de incluído o volume da amostra;
- V_a : Volume da câmara da amostra;
- V_e : Volume da câmara de expansão;
- V_s : Volume do sólido.

A densidade real é calculada, automaticamente, através da relação entre massa do sólido (introduzida como dado de entrada) e o volume determinado pela Equação 3.3. Na Figura 3.9 é mostrado o picnômetro a gás hélio usado para a determinação da densidade real das cinzas.



Figura 3.9 – Picnômetro a gás hélio usado para determinação da densidade real das cinzas

3.2.4. Difração de raios – X

Conforme descrito no item 3.1., a difração de raios – X consiste na determinação da presença ou não de fases cristalinas no material pozzolânico. Materiais cristalinos são identificados por picos no difratograma. O ensaio de difração para os três tipos de cinza foi realizado no Laboratório de Tecnologia dos Materiais no CEFET – MG, em Belo Horizonte. O equipamento usado nas análises foi o SHIMADZU – XRD 7000. As amostras foram compactadas em porta amostra de alumínio. Para determinação das fases foi adotada faixa angular de medida de 5° a 80° , com velocidade de $2^{\circ}/\text{min}$. Na Figura 3.10 é apresentado o equipamento usado no ensaio de difração de raios – X.



Figura 3.10 – Equipamento usado no ensaio de difração de raios – X para determinação da presença ou não de fases cristalinas no material pozzolânico

3.2.5. Distribuição granulométrica por difração a laser

A determinação da distribuição do tamanho das partículas é de extrema importância para a caracterização do cimento, dos agregados e adições minerais. Uma das técnicas usadas para classificar o material quanto a sua granulometria é o analisador de partículas a laser (Malvern Mastersizer). Por meio deste equipamento, é possível medir a distribuição dos tamanhos das partículas através da difração de raios laser realizando uma medida rápida, confiável e em alta resolução. O aparelho possui um sistema de detectores de luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é o neon de Hélio, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. O Malvern Mastersizer mede de 0,1 a 100 microns.

Os ensaios de distribuição granulométrica a laser dos três tipos de cinzas foram realizados na empresa Magnesita Refratários S.A. em aparelho Malvern Mastersizer.

3.3. MÉTODOS DE ENSAIO PARA CARACTERIZAÇÃO DA INTERAÇÃO DA CINZA COM O CIMENTO

3.3.1. Condutividade elétrica

O índice de atividade pozolânica das cinzas foi avaliado por meio do método de LÚXAN *et al.* (1989). O método é baseado na condutividade elétrica associada à reatividade da sílica presente na cinza. A determinação da condutividade elétrica é feita pela variação da condutividade de uma solução saturada de hidróxido de cálcio no momento da adição de cinza à solução e 120 segundos após.

O ensaio consiste em deixar por, aproximadamente, 20 minutos em um agitador magnético em constante agitação, um Becker com 200 mL de solução de água destilada e hidróxido de cálcio. Após a solução atingir a temperatura de 40 °C e a condutividade um valor próximo a $7,5 \text{ mS.cm}^{-1}$, é feita a medição inicial, logo após a adição de 5 g de cinzas. Completados 120 segundos é feita a medição final. A partir do momento que as cinzas são adicionadas ocorre um decréscimo na condutividade no decorrer do tempo. Essa redução se deve as

reações entre o hidróxido de cálcio e a cinza. Assim, pode-se afirmar que, quanto maior a redução da condutividade elétrica nos períodos iniciais, maior será a reatividade do material. Na Figura 3.11 são mostrados os equipamentos usados para determinação da condutividade elétrica.



Figura 3.11 – Equipamentos usados para determinação da condutividade elétrica das cinzas

O índice de atividade pozolânica é calculado conforme Equação 3.3.

$$\Delta C = C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}} \quad (3.3)$$

Onde:

- ΔC : variação da condutividade elétrica;
- C_{inicial} : condutividade quando a cinza é adicionada;
- C_{final} : condutividade 120 segundos após a adição da cinza.

Os materiais são classificados em três grupos de acordo com o índice de atividade pozolânica determinado por LÚXAN *et al.* (1989):

- Materiais sem atividade pozolânica: $\Delta mS/cm < 0,4$;
- Materiais de atividade pozolânica moderada: $0,4 < \Delta mS/cm < 1,2$;
- Materiais de atividade pozolânica alta: $\Delta mS/cm > 1,2$.

O método de LÚXAN *et al.* (1989) apresenta como vantagem a simplicidade de aplicação. No entanto, o decréscimo de condutividade elétrica pode não refletir de forma realista o grau de atividade pozolânica da adição mineral. Isto porque, em muitos casos, pode ocorrer a nucleação, com íons

Ca²⁺ sendo atraídos para a superfície das partículas, sem necessariamente, ocorrer a reação entre esses íons e a sílica amorfa, principalmente considerando-se o curto período empregado na obtenção da variação da condutividade elétrica. Desta forma, o decréscimo da condutividade elétrica seria muito mais uma função da área de superfície específica das partículas que do teor e da qualidade da sua fase ativa (RODRIGUES, 2004).

3.3.2. Termogravimetria

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG) consiste no estudo da decomposição de um material em ambiente controlado com aumento de temperatura. O ensaio baseia-se na medição da variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Essas variações de massa são características das reações químicas que acontecem durante o ensaio. Para um dado material, a curva perda de massa versus temperatura fornece informações acerca de sua constituição, uma vez conhecidas as temperaturas características segundo as quais ocorre a decomposição das fases que compõem o material analisado (RODRIGUES, 2004).

O equipamento permite determinar simultaneamente as curvas de termogravimetria (TG) e a curva termo-diferencial (DTG – curva derivada de TG) (Figura 3.12). Tais curvas possibilitam:

- conhecer alterações que o aquecimento pode provocar nos materiais;
- estabelecer faixas de temperaturas que adquirem composição química fixa, definida e constante;
- determinar a temperatura em que os materiais começam a se decompor (estabilidade térmica);
- acompanhar o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição.

As amostras para análise termogravimétrica foram confeccionadas com cimento e água (pasta de referência) e, cimento e água com substituição de 35% da massa de cimento por cinza. A porcentagem de substituição de cimento por cinza foi adotada considerando o mesmo valor de substituição, entre esses materiais, estabelecido pela NBR 12653:1992 para a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP). A relação água/cimento adotada foi de

0,4. Esta relação foi adotada após observação visual da consistência adequada da pasta de cimento e água (pasta de referência). Para as demais pastas (cimento, cinzas e água) foi mantido o mesmo valor. Após a produção das pastas, as amostras foram envolvidas por papel filme para preservar sua umidade inicial.

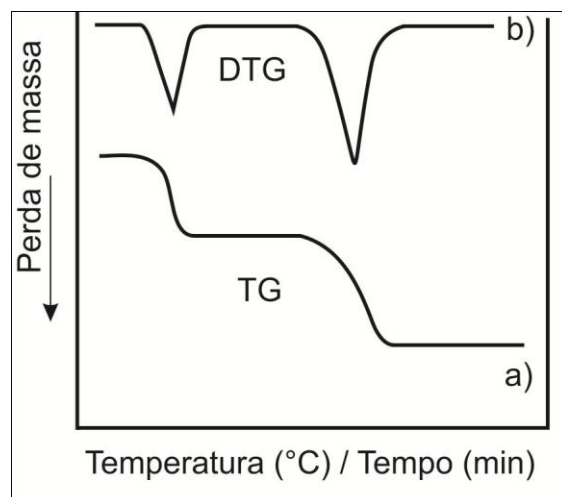


Figura 3.12 – Curvas características de termogravimetria (a) e termo-diferencial (b)

Os ensaios de termogravimetria das cinzas foram realizados no Laboratório de Análises Químicas do CEFET – MG. O equipamento consiste de uma balança de precisão e forno que pode atingir temperatura de até 1200 °C. Sensores de temperatura são acoplados a um computador para aquisição de dados. As análises foram realizadas com uma amostra inerte de nitrogênio com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, com variação de temperatura entre 0 °C e 900 °C. Na Figura 3.13 é mostrado o equipamento usado para realização dos ensaios de termogravimetria.



(a)



(b)

Figura 3.13 – (a) Equipamento usado para realização de ensaios de termogravimetria; (b) Local para posicionamento do material para ser analisado

3.3.3. Índice de atividade pozolânica

O Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com o cimento Portland é um importante parâmetro para avaliação da reatividade de um material a ser empregado como adição mineral. A NBR 5752:2012 determina o Índice de Atividade Pozolânica como a razão entre a resistência à compressão de corpos de prova com e sem adição de pozolana, conforme Equação 3.4.

$$IAP = \frac{f_{cp}}{f_c} \times 100 (\%) \quad (3.4)$$

Onde:

- IAP: Índice de Atividade Pozolânica com o cimento Portland;
- f_{cp} : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com o cimento Portland e substituição de 35% do volume de cimento por material pozolânico;
- f_c : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento Portland (referência).

A NBR 12653:1992 estabelece o valor mínimo de 75% para o IAP para que o material seja classificado como pozolana.

A moldagem dos corpos de prova foi feita seguindo as recomendações da NBR 7215:1997. Os corpos de prova foram confeccionados com argamassa composta por uma parte de cimento (ou cimento e cinza), três de areia normalizada e água. A relação água/cimento usada para a argamassa de referência para alcançar a consistência de 225 ± 5 mm prevista na NBR 5752:2012 foi de 0,56. Para as argamassas com adição de cinza foi adotada a mesma relação água/cimento. A cinza proveniente da queima por processo industrial apresentou a maior perda de consistência em relação ao cimento. A cinza proveniente da queima por processo não industrial e por processo não industrial tratadas quimicamente não sofreram alterações significativas de consistência quando comparadas com a do cimento. Apesar da consistência das argamassas ter sido alterada devido às características das cinzas, este procedimento permitiu que as resistências não sofressem grandes alterações e, conseqüentemente não causassem distorções nos resultados.

O cimento usado para confecção dos corpos de prova foi o CP V ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (NBR 5733:1991) da marca Holcim. Foi usada areia em quatro granulometrias (fração grossa, fração média grossa, fração média fina e fração fina), conforme NBR 7214:2012, produzida pelo Laboratório de Materiais de Construção Civil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e comercializada em sacos de 25 kg. Nas Figuras 3.14 e 3.15 são mostrados, respectivamente, a determinação da consistência da argamassa de referência e o misturador mecânico contendo argamassa.

Conforme recomendação da NBR 7215:1997, os corpos de prova foram submetidos a um período de cura ao ar durante 24 horas com a face superior protegida por uma placa de vidro plano. Após este período, foram retirados das formas e mantidos em tanque de água saturada de cal, onde permaneceram até o dia do ensaio, conforme demonstrado na Figura 3.16.



(a)



(b)

Figura 3.14 – (a) Moldagem para determinação da consistência da argamassa para ensaio de IAP; (b) Medição da consistência da argamassa com o uso de paquímetro



(a)



(b)

Figura 3.15 – (a) Misturador mecânico contendo argamassa com substituição de 35% de cimento por cinza CBC; (b) Misturador mecânico contendo argamassa com substituição de 35% de cimento por cinza US



(a) (b)
Figura 3.16 – (a) Corpos-de-prova logo após a moldagem; (b) Corpos-de-prova imersos em água saturada de cal para cura

3.3.4. Absorção de água

Para avaliar a absorção de água das argamassas, foram moldados corpos-de-prova juntamente com os destinados aos ensaios de Índice de Atividade Pozolânica (IAP), de acordo com as recomendações da NBR 7215:1997. A absorção de água por imersão foi determinada conforme recomendações da NBR 9778:2009. As amostras foram secas em estufa a 105 °C durante 48 h. A massa das amostras foi determinada após resfriamento em temperatura ambiente (23 °C). Em seguida, os corpos de prova foram imersos em água durante 48 h. Após este período foram feitas medições em balança hidrostática. A absorção de água foi determinada pela Equação 3.5. Na Figura 3.17 são apresentados os equipamentos usados para realização do ensaio para determinação da absorção de água.

$$\text{Absorção} = \frac{M_{\text{sat}} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

- M_{sat} : massa do corpo-de-prova saturado;
- M_s : massa do corpo-de-prova seco.



(a)



(b)

Figura 3.17 – (a) Equipamentos usados para realização do ensaio para determinação da absorção de água de corpos-de-prova de argamassa com e sem adição de cinza; (b) Corpo-de-prova imerso em água para determinação da absorção de água

3.4. PRODUÇÃO DE PLACAS DE CONCRETO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CIMENTO POR CINZA

3.4.1. Características das placas

Foram moldadas placas quadradas de concreto com substituição parcial de cimento por cinza, simulando pisos de uma instalação para suinocultura. As placas foram divididas em duas séries:

- Série 1: placas de dimensões 200 x 200 x 70 mm submetidas a degradação acelerada em laboratório para análise dos desgastes químico e físico do concreto com e sem adição de cinzas;
- Série 2: placas de dimensões 400 x 400 x 70 mm instaladas em edificação para suinocultura no Instituto Federal Minas Gerais – Campus Bambuí para análise da durabilidade ao longo de dois anos.

As placas da Série 1 foram submetidas a degradação acelerada do concreto. Foram feitas determinação da perda de massa após o desgaste por abrasão e análises da microestrutura dos concretos submetidos a ataque

químico em solução de ácido láctico e/ou acético por meio de microscopia eletrônica de varredura.

As placas da Série 2 serão analisadas ao longo de dois anos. Os modelos serão instalados em uma edificação para suinocultura dividida em três baias. As placas dos quatro tipos de concreto serão dispostas na região central de cada baia de, aproximadamente, 15 m² de área. Em todas as baias serão consideradas sempre as mesmas condições de uso, ou seja, manutenção do número e faixa de peso dos animais ao longo do tempo de exposição das placas. Serão avaliados, após períodos de seis meses, a perda de massa das placas sujeitas a desgaste físico pelas patas dos animais e o desgaste químico causado pelos dejetos e alimentação. Espera-se, após esse tempo obter um histórico da durabilidade das placas de concreto com e sem substituição parcial de cimento por cinza.

A porcentagem de substituição de cimento por cinza em todos os modelos foi de 12% em relação à massa do cimento. Este valor foi adotado considerando a quantidade de cinza disponível e a obtenção de dados que possam ser comparados com resultados encontrados na literatura. Os modelos sem substituição parcial de cimento por cinza foram tomados como referência. Na Tabela 3.3 são apresentadas as características das placas de concreto.

Tabela 3.3 – Características das placas de concreto

Modelos	Tipos de concreto	Número de placas	% de cinza	Dimensões (mm)
Série 1	Concreto de referência	4	12%	200x200x70
	Concreto com CT	4		
	Concreto com CBC	4		
	Concreto com US	4		
Série 2	Concreto de referência	12	12%	400x400x70
	Concreto com CT	12		
	Concreto com CBC	12		
	Concreto com US	8		

3.4.2. Cimento

O cimento utilizado para a produção das placas de concreto foi o cimento Portland CP V de Alta Resistência Inicial (ARI), por apresentar baixos teores de adições e assim, evitar influência da composição do cimento no desempenho das cinzas. Foi usado cimento da marca Holcim Cimento ARI FÁCIL – ULTRA RÁPIDO, comercializados em sacos de 40 kg.

3.4.3. Agregado miúdo

Para a confecção dos concretos foi usada areia natural lavada de granulometria média, obtida em loja especializada. Para reduzir a umidade, a areia foi espalhada em uma área de concreto e seca ao sol durante dois dias.

3.4.4. Agregado graúdo

Foi utilizada brita nº 0, com faixa granulométrica de 5 a 12 mm, obtida em loja especializada. A granulometria da brita foi adotada seguindo recomendação do ACI 302.1R-04, onde o tamanho máximo do agregado graúdo não deve exceder um terço da espessura da placa. Da mesma forma que a areia, a brita foi espalhada em área de concreto para redução da umidade. Tal procedimento foi necessário para evitar alteração na relação água/cimento estabelecida na dosagem do concreto.

3.4.5. Aditivo químico

Foi usado aditivo plastificante multifuncional de pega normal MURAPLAST FK 91, da marca MC – BAUCHEMIE BRASIL, para garantir uma maior distribuição das partículas de cimento, cinza e agregados e, assim, melhorar a coesão e trabalhabilidade do concreto. A dosagem usada foi de 0,6% sobre o peso do aglomerante (cimento + cinza). A quantidade adotada seguiu a recomendação do fabricante, onde a porcentagem de aditivo usado deve estar entre 0,2% e 1,2% sobre o peso do cimento.

3.4.6. Dosagem do concreto

O concreto usado para as duas Séries foi dosado para atingir a resistência à compressão de 40 MPa aos 28 dias. A dosagem adotada foi previamente testada. Para o teste, foram moldados corpos-de-prova com concreto convencional (sem substituição parcial de cimento por cinza) e realizados ensaios para determinação da resistência à compressão aos 3, 7, 14, 21 e 28 dias. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a mistura dos materiais escolhidos atingiu uma resistência de, aproximadamente, 40 MPa aos 28 dias.

Para a confecção dos quatro tipos de concreto (com e sem substituição parcial de cimento por cinza), os materiais foram previamente pesados e misturados por meio de uma betoneira de eixo inclinado de capacidade 400 L instalada no Laboratório de Estruturas do CEFET-MG, em Belo Horizonte. A mistura foi feita até que fosse observada visualmente a homogeneidade do concreto, o que ocorreu em aproximadamente 5 min.

As placas foram moldadas em fôrmas de madeira, devidamente untadas com camada de óleo desmoldante. A vibração do concreto foi feita em mesa vibratória até que fosse observado visualmente o adensamento total do concreto. Após 24 horas da moldagem das placas, foi realizada cura durante 28 dias em solução saturada de cal, conforme recomendação da NBR 7215:1997.

Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 100 x 200 mm de acordo com a NBR 5738:2008, para concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza, para determinação das propriedades mecânicas (resistência à compressão e módulo de elasticidade). O adensamento foi feito em mesa vibratória, da mesma forma que o das placas para obter as mesmas propriedades mecânicas.

Nas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 são mostrados, respectivamente, o preparo do concreto, moldagem e, as placas após o desmolde e em tanque para cura. A composição por metro cúbico de cada concreto está discriminada na Tabela 3.4.



(a)



(b)

Figura 3.18 – (a) Mistura dos materiais em betoneira; (b) Moldagem das placas em fôrmas de madeira



(a)



(b)

Figura 3.19 – (a) Adensamento do concreto em mesa vibratória; (b) Placas após moldagem



(a)



(b)

Figura 3.20 – (a) Placas após desmolde; (b) Placas e corpos-de-prova em tanque para cura

Tabela 3.4 – Composição por m³ de concreto com e sem substituição parcial de cimento por cinza

Materiais	Concreto de referência	Concreto com CT	Concreto com CBC	Concreto com US
Cimento CP V (kg)	422	371,36	371,36	371,36
Cinza (kg)	-	50,64	50,64	50,64
Areia natural média (kg)	730	730	730	730
Brita nº 0(kg)	1048	1048	1048	1048
Superplastificante (% sobre o peso do cimento + cinza)	0,5	0,5	0,5	0,5
Água (L)	193	193	193	193
Relação água/ (cimento + cinza)	0,46	0,46	0,46	0,46
Abatimento do tronco de cone (mm)	35	0,0	0,0	0,0

3.4.7. Caracterização dos concretos

Foram realizados ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade 3, 7, 14, 21 e 28 dias após a concretagem, para os quatro tipos de concreto. A resistência dos corpos-de-prova foi avaliada por meio da carga máxima de ruptura dos corpos-de-prova em prensa servo-controlada, marca EMIC DL 300 kN, conforme recomendação da NBR 5739:2007, com velocidade de carregamento 0,01 mm/min (Figura 3.21). Para garantir planicidade e paralelismo das bases dos corpos-de-prova, antes do ensaio, foi feita a regularização das superfícies transversal em equipamento com serra elétrica. O módulo de elasticidade foi obtido por meio de extensômetro eletrônico para medição dos deslocamentos verticais (Figura 3.22). O valor do módulo de elasticidade foi calculado de acordo com NBR 12816:2012.



(a)



(b)

Figura 3.21 – (a) Corpo-de-prova de concreto posicionado com extensômetro em prensa servo-controlada; (b) Prensa para determinação da resistência à compressão e módulo de elasticidade



Figura 3.22 – Extensômetro eletrônico usado para medição de deformação de corpos-de-prova de concreto

3.5. DEGRADAÇÃO ACELERADA DO CONCRETO

Após 28 dias de cura em solução saturada de cal, as placas de dimensões 200 x 200 x 70 mm (Série 1) foram retiradas dos tanques e secas em ambiente natural. Para avaliação do desgaste físico e químico, as placas

foram cortadas em serra elétrica produzindo prismas de dimensões 67 x 67 x 70 mm. Após o corte, os prismas foram secos em estufa a 100 °C durante 24 horas. Foram confeccionados trinta e seis prismas para cada tipo de concreto. Os prismas foram divididos em três grupos:

- Grupo 1: prismas avaliados em estágio inicial (6 modelos de cada tipo de concreto);
- Grupo 2: prismas avaliados após imersão em solução de ácido láctico e/ou acético durante 21 dias (30 modelos de cada tipo de concreto);
- Grupo 3: prismas avaliados após imersão em solução de ácido láctico e/ou acético durante 42 dias (15 modelos de cada tipo de concreto);

A avaliação de cada grupo consistiu na determinação da resistência à compressão e da perda de massa obtida por meio de ensaio de desgaste por abrasão.

3.5.1. Ataque químico

Para simular as condições de uso de pisos de concreto em uma suinocultura, os prismas de concreto, com e sem substituição parcial de cimento por cinza, foram submetidos a ataque químico em solução de ácidos láctico e acético. Conforme descrito no Capítulo 2, de acordo com DE BELIE *et al.* (1997), os ácidos láctico e acético são encontrados em grande quantidade em pisos de concreto de instalações para suínos devido principalmente a presença desses ácidos nos dejetos dos animais. Esses ácidos reagem com o hidróxido de cálcio presente no cimento, produzindo sais de cálcio muito solúveis. À medida que os sais são lixiviados, causam aumento no pH dos poros e diminuição da ligação entre a pasta de cimento e os agregados.

O procedimento para ataque químico consistiu na imersão dos prismas de concreto em três tipos de solução: solução de ácido láctico (L1), solução de ácido acético (L2) e solução de ácido láctico e acético (L3). Em todas as soluções foi adotado o pH de, aproximadamente, 3,5, valor considerado altamente agressivo para o concreto. Para preparar as soluções foram utilizados 6000 mL de água destilada e ácido acético glacial P.A. ACS e/ou ácido láctico 85% P.A. CE, ambos da marca ECIBRA, comercializados em embalagem de vidro de capacidade 1000 mL. Como os ácidos apresentavam

concentrações diferentes, a solução foi feita com uma quantidade de ácido suficiente para obter uma solução com pH próximo de 3,5.

Para obter o pH de 3,5 da solução L3, mistura de ácido láctico e acético, foi feita uma solução de 3000 mL de ácido láctico com pH igual a 3,5 e, da mesma forma, uma solução de ácido acético. A mistura das duas soluções alterou o pH para 3,15, provavelmente, devido as reações entre os dois ácidos. A correção para obter o pH de 3,5 foi feita com adição de água destilada a solução.

Foram realizados dois ciclos de ataque químico. Inicialmente, foram imersos 10 prismas de cada tipo de concreto em cada solução (L1, L2 e L3), durante 21 dias. A cada sete dias, foi feita a correção do pH para, aproximadamente, 3,5 (condição inicial). Esse procedimento foi adotado com o objetivo de manter os prismas de concreto em condição de degradação durante todo o tempo de exposição ao ácido. A correção do pH da solução L3 foi feita somente com ácido láctico. Após 21 dias, foram preparadas soluções de ácido láctico e de ácido acético, seguindo o mesmo procedimento de preparo das soluções iniciais. Os prismas imersos em solução de ácido láctico (L1) foram imersos em solução de ácido acético (L2) e, os prismas imersos em solução de ácido acético (L2) foram imersos em solução de ácido láctico (L1).

Para o segundo ciclo, foi adotado o mesmo procedimento do primeiro ciclo, ou seja, correção do pH a cada sete dias de exposição ao ácido, durante 21 dias. Para a solução L3, a correção do pH foi feita com ácido acético. Na Tabela 3.5 são apresentados os valores do pH para as três soluções para os ciclos 1 e 2 de exposição dos concretos aos ácidos. Nas Figuras 3.23 e 3.24 são mostrados os prismas imersos em solução ácida.

Tabela 3.5 – Valores de pH das soluções ácidas para os ciclos 1 e 2

Tipo de Concreto	Solução	Ciclo 1 – 21 dias						Ciclo 2 – 21 dias				
		pH						pH				
		Inicial	7 dias	Correção 7 dias	14 dias	correção 14 dias	21 dias	Inicial	7 dias	correção 7 dias	14 dias	correção 14 dias
CR ⁽¹⁾	L1	3,49	11,22	3,52	4,48	3,50	4,68	3,50	4,59	3,51	3,85	3,51
	L2	3,50	5,19	3,53	4,46	3,49	3,79	3,51	6,13	3,51	4,46	3,51
	L3	3,50	10,75	3,52	5,29	3,52	4,55	3,51	6,53	3,49	4,67	3,53
CBC ⁽²⁾	L1	3,49	11,18	3,51	5,11	3,51	4,91	3,52	4,48	3,48	3,81	3,51
	L2	3,54	5,30	3,50	4,43	3,52	3,68	3,50	6,45	3,50	4,63	3,52
	L3	3,50	10,95	3,52	5,76	3,51	4,82	3,51	6,32	3,50	4,51	3,48
CT ⁽³⁾	L1	3,49	11,18	3,51	5,11	3,51	4,91	3,52	4,48	3,48	3,81	3,51
	L2	3,54	5,30	3,50	4,43	3,52	3,68	3,50	6,45	3,50	4,63	3,52
	L3	3,50	10,95	3,52	5,76	3,51	4,82	3,51	6,32	3,50	4,51	3,48
US ⁽⁴⁾	L1	3,49	11,22	3,52	4,48	3,50	4,68	3,50	4,59	3,51	3,85	3,51
	L2	3,50	5,19	3,53	4,46	3,49	3,79	3,51	6,13	3,51	4,46	3,51
	L3	3,50	10,75	3,52	5,29	3,52	4,55	3,51	6,53	3,49	4,67	3,53

⁽¹⁾ - Concreto de referência

⁽²⁾ - Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial tratada quimicamente;

⁽³⁾ - Cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial;

⁽⁴⁾ - Cinza proveniente da queima do bagaço por processo industrial



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.23 – Prismas imersos em solução ácida – Ciclo 1 – (a) e (b) Início da exposição; (c) e (d) Após 14 dias de exposição em solução de ácido acético; (e) Após 21 dias de exposição em solução de ácido acético; (f) Após 21 dias de exposição em solução de ácido láctico



(a)



(b)



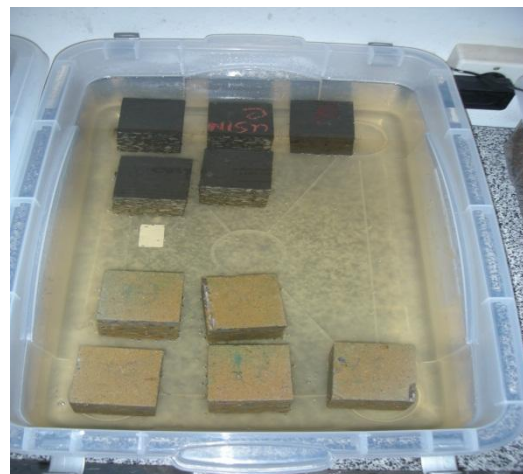
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.24 – Prismas imersos em solução ácida - Ciclo 2; (a) e (b) Início da exposição; (c) e (d) Após 21 dias de exposição em solução de ácido acético; (e) e (f) Após 21 dias de exposição em solução de ácido láctico

3.5.2. Desgaste por abrasão

Foram realizados ensaios de desgaste por abrasão em corpos-de-prova para os quatro tipos de concreto no estágio inicial, submetidos a ataque químico após 21 e 42 dias para as soluções L1, L2 e L3. Para cada tipo de concreto, em cada situação, foram feitos ensaios em dois corpos-de-prova, totalizando 56 modelos.

O ensaio de desgaste por abrasão foi realizado de acordo com a NBR 12042:2012. Inicialmente foi feita a pesagem e a leitura das espessuras em quatro pontos nas diagonais a 30 mm dos vértices dos corpos-de-prova. Após a obtenção dos dados, os corpos-de-prova de dimensões aproximadas de 67 x 67 x 70 mm foram posicionados em duas sapatas de acoplamento diametralmente opostas em relação à mesa de abrasão, sob ação 66 N de carga cada. O ensaio consistiu na rotação desses modelos em mesa horizontal até completar 250 voltas, correspondendo a 500 m. Durante o percurso a superfície horizontal foi abastecida com fluxo contínuo de areia normal seca. Decorrido o percurso de 500 m foram feitas medições das espessuras nos mesmos pontos de leitura inicial e pesagem dos corpos-de-prova. Após a limpeza da mesa de abrasão, os corpos-de-prova foram novamente posicionados nas sapatas para realização do segundo percurso de 500 m. Decorridos 1000 m foram realizadas medições e pesagens dos corpos-de-prova como citado anteriormente.

O equipamento da marca MAQTEST – abrasímetro AMSLER usado para o ensaio apresenta velocidade de rotação de 30 rpm e velocidade de rotação dos corpos-de-prova em torno de seus eixos de aproximadamente 0,6 rpm. Foi usada areia normal brasileira do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) n° 50 (fração média fina), de acordo com a NBR 7214:2012. Para cada percurso foi usado aproximadamente 3 kg de areia. Para estabelecer o fluxo de areia para abastecer a mesa horizontal, conforme recomendado pela NBR 12042:2012 ($72 \pm 6 \text{ cm}^3/\text{min}$), foi feita inicialmente ajuste de altura dos suportes dos funis de areia. Na Figura 3.25 é apresentado o ensaio de desgaste por abrasão.



(a)



(b)

Figura 3.25 – (a) Equipamento para determinação do desgaste por abrasão; (b) Posicionamento do corpo-de-prova de concreto durante a realização do ensaio de abrasão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as análises feitas dos resultados obtidos dos ensaios de caracterização das cinzas. Foram realizadas análises dos concretos confeccionados, levando-se em consideração o efeito dos diferentes tipos de cinzas usadas como substituição parcial do cimento Portland. Foram feitas, ainda, considerações quanto à durabilidade dos concretos quando submetidos ao desgaste químico e físico.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na Tabela 4.1 são apresentados os compostos químicos em termos de óxidos e os parâmetros físicos das cinzas e do cimento Portland CP V. A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que os três tipos de cinza apresentaram o dióxido de silício (SiO_2) e o dióxido de alumínio (Al_2O_3) como principais compostos, com teores muito próximos para os três tipos de cinzas.

Pode-se verificar que a quantidade de carbono, representada pela perda ao fogo, presente na cinza proveniente da queima industrial (US) se mostrou expressiva quando comparada a CBC e a CT. Isto se deve, provavelmente, ao processo de queima do bagaço na Usina, feito de forma inadequada com queima incompleta do material e mesmo após a segunda queima em laboratório, o carbono remanescente não foi completamente retirado.

Tabela 4.1 – Composição química em termos de óxidos e parâmetros físicos das cinzas e do cimento Portland após queima de regularização

Composto químico (%)	CT	CBC	US	CP V
SiO ₂	37,46	40,08	34,27	21,92
TiO ₂	2,61	2,21	1,94	0,18
Al ₂ O ₃	35,06	31,46	29,27	5,15
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	0,03	-
Fe ₂ O ₃	15,36	12,91	12,60	2,05
MnO	0,06	0,09	0,11	-
CaO	1,25	4,45	2,05	64,42
MgO	0,66	1,05	1,37	0,85
Na ₂ O	0,01	0,11	0,04	-
K ₂ O	1,42	3,40	4,37	0,89
P ₂ O ₅	0,47	0,72	1,26	0,30
ZrO ₂	0,08	0,07	0,06	0,03
SO ₃	0,30	0,51	0,03	-
Cl	0,62	0,01	0,03	-
F	1,47	0,90	0,71	-
Perda ao fogo	3,15	2,03	11,85	4,21
Umidade	-	-	-	0,47
Parâmetros físicos	CT	CBC	US	CP V
Área de superfície específica (S _{BET}) (m ² /g)	9,89	47,10	63,25	1,57
Densidade (g/cm ³)	2,959	2,908	3,809	3,140
Dimensão média (μm)	10,45	10,66	8,75	10,65

CT – Cinzas provenientes da queima do bagaço por processo não industrial tratadas quimicamente; CBC – Cinzas provenientes da queima do bagaço por processo não industrial; US – Cinzas provenientes da queima do bagaço por processo industrial.

A partir dos resultados dispostos na Tabela 4.1, pode-se observar ainda que o tratamento químico realizado em parte da cinza proveniente da queima por processo não industrial com solução de ácido clorídrico (HCl) se

mostrou eficiente, reduzindo o teor de potássio em 67,50% em relação a cinza proveniente da queima industrial (US) e 58,24% em relação a cinza proveniente da queima por processo não industrial (CBC). As principais impurezas apresentadas (K_2O , MgO , CaO e P_2O_5) foram substancialmente reduzidas com o tratamento químico, enquanto os teores de dióxido de alumínio (Al_2O_3) e dióxido de ferro (Fe_2O_3) foram aumentados proporcionalmente. O somatório do teor de impurezas para a CT foi de 3,93%, 9,81% para a CBC e 10,28% para US. Cabe ressaltar que o tratamento químico pode ser mais eficiente se realizado no bagaço, devido a sua estrutura porosa e maior facilidade de reação com o ácido clorídrico, além da maior facilidade na lavagem pós-tratamento.

Avaliando a área de superfície específica das cinzas (S_{BET}), observa-se que a cinza US apresentou valor de S_{BET} significativamente maior que a S_{BET} da CT e da CBC, mesmo apresentando granulometria semelhante e tamanho médio das partículas com valor aproximado. Isto se deve a diferente morfologia das partículas, que ocorre em parte, devido à presença de carbono. Quanto maior o teor de carbono, maior as irregularidades e maior a porosidade das partículas da cinza. Como as cinzas US e CBC passaram por processos de queima diferentes, o teor de carbono da CBC apresentou menor valor e, conseqüentemente apresentou menor S_{BET} que a cinza US.

Segundo KRISHNARAO *et al.* (2001), a redução de carbono através de uma segunda queima causa a coalescência das irregularidades e o fechamento da microporosidade na superfície das partículas, que passam a apresentar superfície mais regular e, portanto com menor área de superfície específica. No entanto, as S_{BET} das cinzas antes e após o tratamento químico apresentaram valores de S_{BET} muito distantes, mesmo apresentando teor de carbono próximo. Provavelmente, essa diferença se deve ao tratamento químico. As reações entre HCl e a cinza causaram redução significativa na área de superfície específica, devido a alteração na morfologia as partículas.

Na Figura 4.1 é apresentada a distribuição granulométrica das cinzas e do cimento Portland CP V. Pode-se verificar que os três tipos de cinza apresentaram distribuição granulométrica muito próxima a do cimento. Isto pode ser verificado também para o tamanho médio das partículas, conforme disposto na Tabela 4.1.

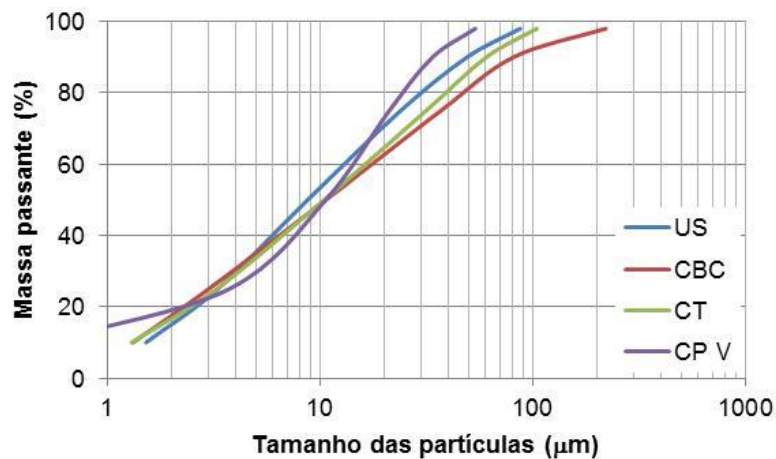


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica das cinzas e do cimento CP V

As fases cristalinas das cinzas foram analisadas através dos espectros de difração mostrados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. São identificadas as fases cristalinas referentes ao quartzo e à cristobalita. Nos três tipos de cinza, a fase de quartzo foi caracterizada pelo pico de maior intensidade em $2\theta = 26,62^\circ$. A fase de cristobalita foi caracterizada pelos picos de maior intensidade em $2\theta = 20,84^\circ$ para CT, $2\theta = 20,86^\circ$ para CBC e $2\theta = 21,66^\circ$ para US. A presença de SiO_2 na fase de quartzo em todas as amostras pode ter ocorrido devido a contaminação do bagaço por areia, uma vez que este é depositado diretamente no solo da indústria.

Os difratogramas apresentados para os três tipos de cinza (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4) não asseguram amorfização da sílica presente nas cinzas. Entretanto, um desvio na linha de base pode ser verificado na Figura 4.4, o que aponta para a existência de sílica ou alumina no estado amorfo. Nesta mesma Figura, observa-se ainda um halo entre os ângulos de 15° a 30° que caracteriza a presença de sílica amorfa. Os difratogramas das cinzas CBC e CT apresentaram comportamento semelhante, indicando que o tratamento químico não alterou a estrutura da cinza.

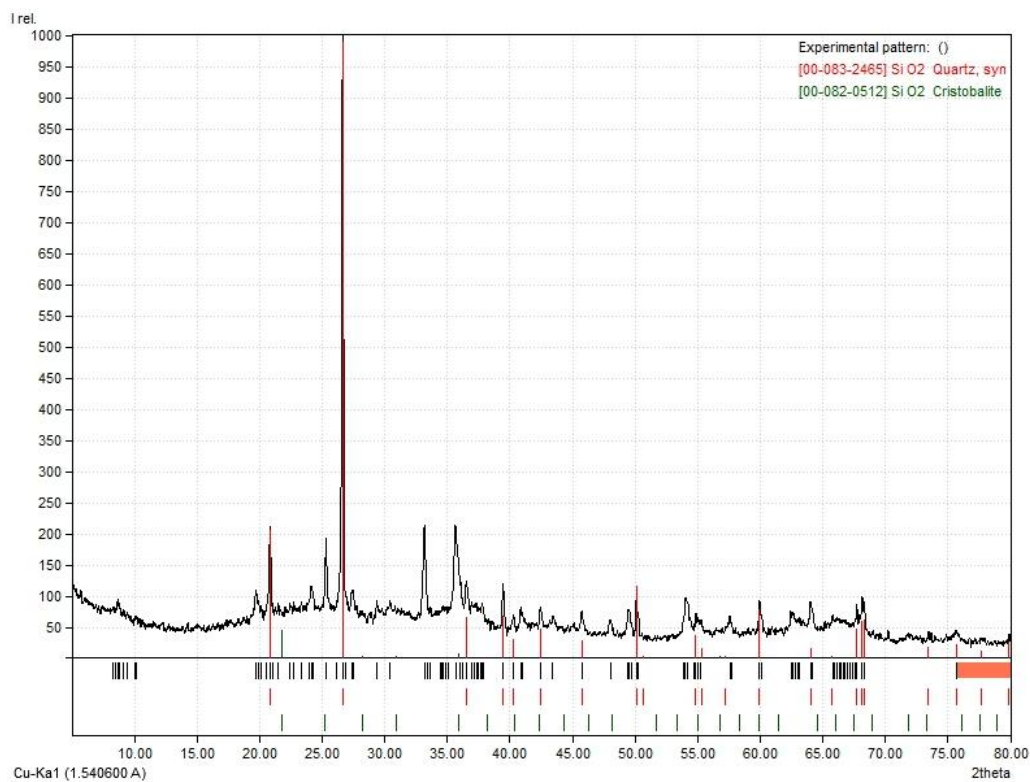


Figura 4.2 – Difratoograma da CT

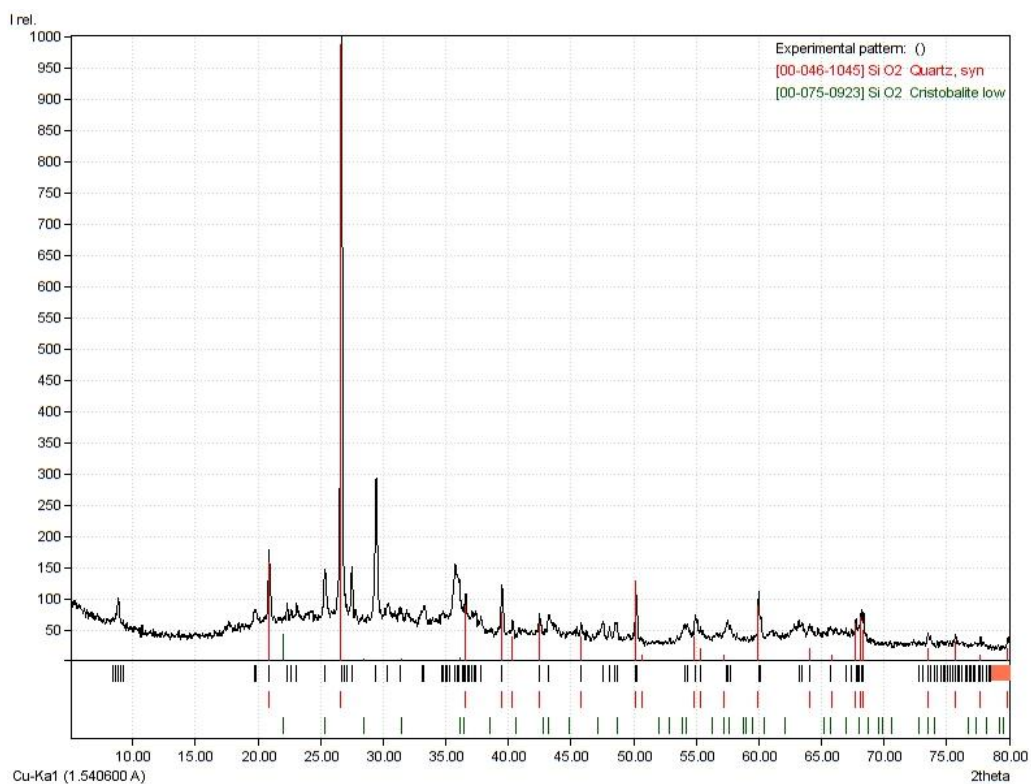


Figura 4.3 – Difratoograma da CBC

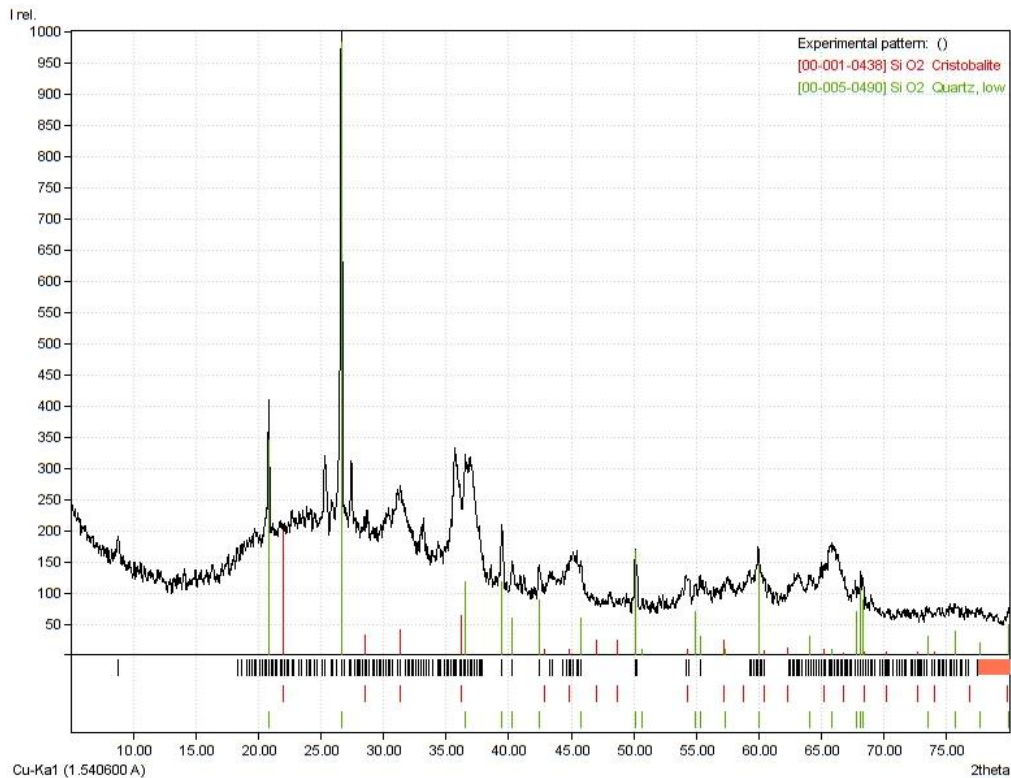


Figura 4.4 – Difratoograma da cinza US

4.2. REATIVIDADE DAS CINZAS

Na Figura 4.5 é apresentado o gráfico da condutividade elétrica em função do tempo para os três tipos de cinza. Verifica-se que a cinza US e a CBC apresentaram comportamento semelhante, com queda de condutividade muito próxima ao longo dos 120 s. Já a CT apresentou diminuição significativa de condutividade ao longo do tempo, indicando maior reatividade do material. Pode-se observar, para os três tipos de cinza, que a velocidade da reação entre o hidróxido de cálcio da solução e a sílica presente na cinza foi maior nos 40 s iniciais, tendendo a estabilização após 60 s. Isso mostra que o tempo de reação adotado por LÚXAN *et al.* (1989) é suficiente para obter a estabilização da condutividade de um material.

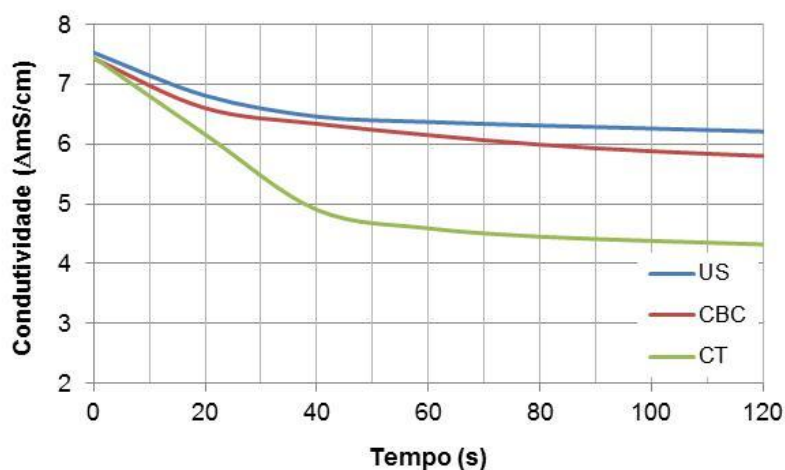


Figura 4.5 – Gráfico da condutividade elétrica *versus* tempo

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de atividade pozolânica determinada a partir da condutividade elétrica (ΔC). Verifica-se, a partir dos resultados obtidos e de acordo com a classificação proposta por LÚXAN *et al.* (1989), que os três tipos de cinzas apresentaram atividade pozolânica alta ($\Delta C > 1,2$). A cinza CT foi significativamente mais reativa que as CBC e US.

Tabela 4.2 – Índice de atividade pozolânica das cinzas determinado com base na variação da condutividade elétrica

Tipo de cinza	Condutividade elétrica ($\Delta mS/cm$)		
	C inicial	C final	ΔC
CT	7,45	4,32	3,13
CBC	7,43	5,80	1,63
US	7,53	6,21	1,32

Segundo VILLAR-COCINÂ *et al.* (2003), as reações entre hidróxido de cálcio da solução e a cinza ainda não são bem compreendidas. Vários modelos têm sido desenvolvidos para descrever as reações pozolânicas e caracterizar quantitativa e qualitativamente o grau de atividade pozolânica, no entanto, muitos não expressam os resultados experimentais. De acordo com MORALES *et al.* (2009), a atividade pozolânica está fortemente relacionada com o caráter amorfo da partícula de pozolana. Além da natureza amorfa ou cristalina, a

atividade pozolânica depende de outros parâmetros como a composição química, o tamanho das partículas e a área de superfície específica, sendo todos esses parâmetros relacionados ao processo de queima.

A reatividade das cinzas pelo método da condutividade elétrica pode ser explicada pelas fases cristalinas e amorfas, detectadas pelas características das cinzas obtidas por meio do ensaio de difração de raios – X. Quando é usada adição mineral composta predominantemente por sílica (cinza de casca de arroz, microssílica), nos resultados de difração de raios – X, as fases onde não são identificados picos de cristalização são consideradas como fração amorfa do material.

Nos ensaios de difração de raios – X (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4), o comportamento das cinzas CT e CBC foi muito semelhante, com picos de maior intensidade de valores 1266 e 1473, respectivamente. A cinza US apresentou menor quantidade de picos, com o de maior intensidade igual a 612, indicando menor teor de compostos cristalinos. Apesar disso, não se pode afirmar que as características da cinza US avaliadas pelo método de difração de raios – X indicaram maior amorficidade que as demais. Um maior teor de compostos amorfos poderia justificar maior reatividade pelo método da condutividade elétrica, mas não foi percebido esta característica na cinza US. Portanto, uma inferência direta acerca da mineralogia (amorfo/cristalino) não pode ser feita com precisão.

A composição química, especificamente, os teores de sílica e alumina presentes na cinza governam a reação pozolânica. Quanto maior os teores desses compostos disponíveis para reagir com o hidróxido de cálcio, mais reativo é o material. Além da quantidade de sílica e alumina, a área de superfície específica da partícula pode contribuir para um aumento na reatividade. Quanto maior a área da partícula para reação maior o valor da variação de condutividade elétrica.

Como os teores de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) são próximos para os três tipos de cinza, não é possível afirmar que esses compostos tenham tido influência predominante na variação da condutividade elétrica. A área de superfície específica que deveria ser uma função crescente da variação de condutividade, mostrou-se como uma função decrescente. A cinza US com

maior área de superfície específica (S_{BET}) apresentou menor valor de condutividade, enquanto a CT com menor valor de S_{BET} foi a mais reativa.

Assim, não é possível afirmar que os valores de índice de atividade pozolânica pelo método da condutividade elétrica tenham uma relação diretamente proporcional à área de superfície específica (S_{BET}) ou aos teores de sílica e alumina presentes na cinza. Ao que tudo indica, o tratamento químico com HCl na CT proporcionou o aumento significativo na reatividade em relação as demais cinzas. No entanto, fatores como temperatura de queima, teor de carbono, teor de impurezas e de dióxido de ferro (Fe_2O_3), também influenciaram nos valores de atividade pozolânica pelo método da condutividade elétrica.

Nas Figuras 4.6 a 4.10 são apresentadas as curvas termogravimétricas das argamassas com e sem substituição parcial de 35% de cimento por cinza 3, 7, 14, 21 e 28 após dias da moldagem. Em todas as idades avaliadas, observa-se perda de massa significativa até 200 °C em todas as amostras. Inicialmente, a perda de massa ocorre devido à eliminação da água adsorvida (até 100 °C). Entre 100 °C e 400 °C, aproximadamente, a perda de massa ocorre devido à desidratação total da pasta e a queima dos compostos orgânicos residuais (CORDEIRO, 2006).

O consumo de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) pode ser obtido através da perda de massa entre as temperaturas de 425 °C e 550 °C. Quando ocorre a diminuição do pico neste intervalo de temperatura, a constatação da atividade pozolânica é verificada, representando assim, o consumo de hidróxido de cálcio (TAYLOR, 1990). Em todas as amostras, para todas as idades, pode-se verificar queda brusca de massa entre 425 °C e 450 °C, evidenciando o consumo de hidróxido de cálcio. Entre 600 °C e 700 °C verifica-se perda de massa significativa em todas as amostras para todas as idades. A carbonatação pode ser verificada entre as temperaturas de 700 °C e 900 °C (MANSANEIRA, 2010). Nesta etapa, o $Ca(OH)_2$ reage com o CO_2 atmosférico produzindo carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e água, com redução de massa praticamente insignificante. À temperatura de 900 °C ocorre a dissociação do $CaCO_3$ em óxido de cálcio (CaO) com liberação de dióxido de carbono (CO_2).

Pode-se observar na Figura 4.6, após 3 dias de moldagem, que as amostras com cinza apresentaram variação de perda de massa próxima com o

aumento de temperatura, enquanto para a amostra de referência essa variação foi maior. Até aproximadamente 50 °C, todas as amostras apresentaram perda de massa muito próxima, com massa entre 95% e 97,5% da massa inicial. Entre 50 °C e 200 °C, as amostras com cinza apresentaram variação da perda de massa de aproximadamente 2,5%. Já a amostra de referência sofreu queda significativa de massa, com perda de 16% da massa inicial, aproximadamente. Esta variação permaneceu aproximada com o aumento de temperatura. Em 900 °C a perda de massa para a amostra de referência foi de 31%, enquanto para as cinzas foi de aproximadamente 22%.

Na Figura 4.7, após 7 dias de moldagem, verifica-se comportamento similar da perda de massa com a temperatura para todas as amostras. No entanto, observa-se que as amostras com CT e US passaram a apresentar maior perda de massa, com valores praticamente iguais. Após 550 °C, a perda de massa da amostra com US apresentou a maior redução. Isto se deve, provavelmente, a maior quantidade de carbono liberado durante a combustão.

Após 14 dias da moldagem, observa-se que a perda de massa com o aumento de temperatura em todas as argamassas foi muito próxima, com variação de, aproximadamente, 5% (Figura 4.8).

Na Figura 4.9, após 21 dias de moldagem, pode-se observar que as curvas apresentaram comportamento similar às curvas após 14 dias da moldagem. A amostra de referência apresentou picos de perda de massa com o aumento de temperatura, provavelmente, devido a problemas durante o ensaio. Tal situação não reflete o comportamento real da argamassa. Apesar deste fato, pode-se considerar que tal amostra apresentou comportamento similar ao das cinzas, com pequena variação de perda de massa com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.10, o comportamento da curva para as amostras com 14 e 21 dias se repete, indicando maior estabilidade da perda de massa com o tempo para mesma temperatura. Isto se deve, provavelmente, ao fato das reações entre as cinzas e o hidróxido serem mais lentas, ocorrendo em idades avançadas. A variação da perda de massa, como nas curvas anteriores, foi de aproximadamente 5% para todas as amostras.

Até os 28 dias não há indício claro de que houve reação pozolânica significativa. Isto porque a redução de massa observada (consumo de

Ca(OH)_2) pode ser apenas decorrente da redução da quantidade de cimento nestas pastas.

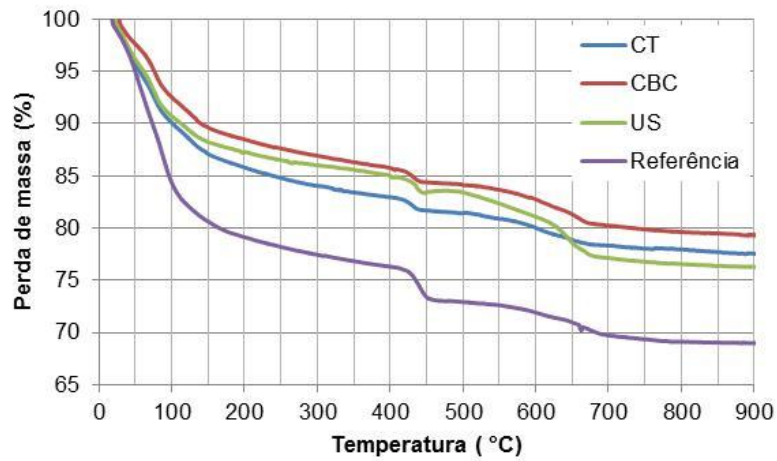


Figura 4.6 – Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) após 3 dias

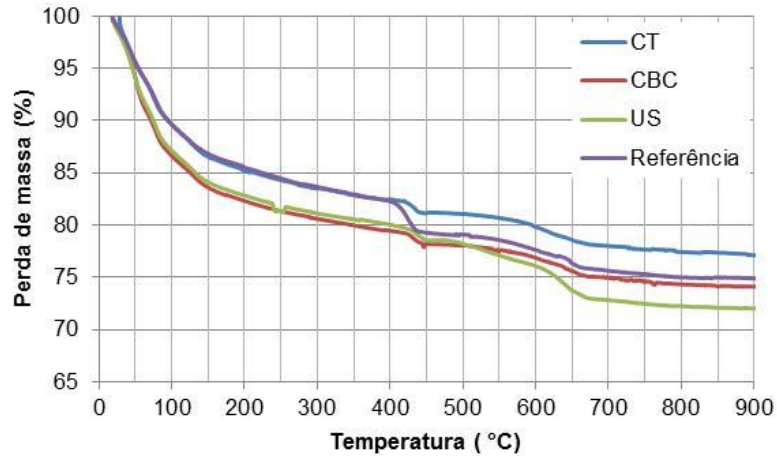


Figura 4.7 - Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) após 7 dias

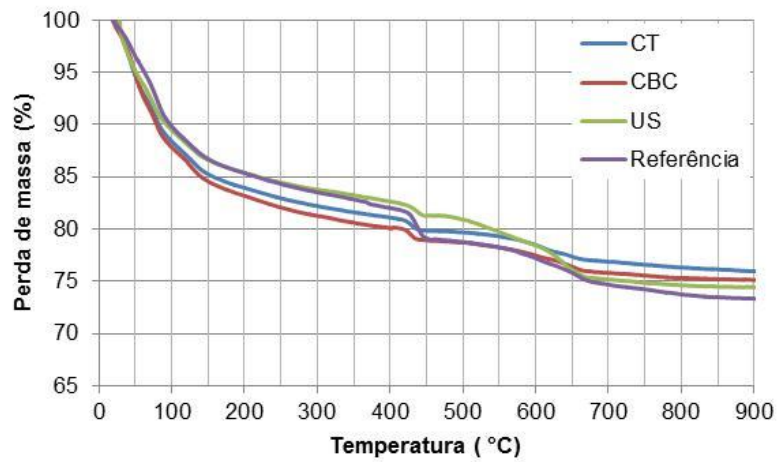


Figura 4.8 – Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) após 14 dias

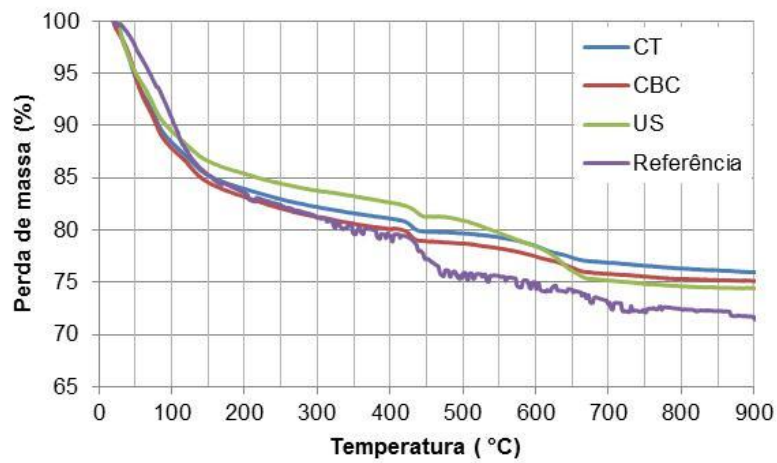


Figura 4.9 – Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) após 21 dias

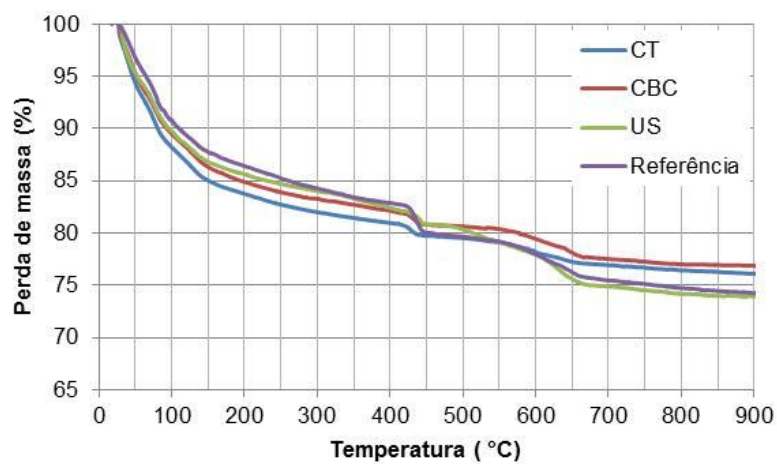


Figura 4.10 - Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) após 28 dias

Na Tabela 4.3 são apresentados os Índices de Atividade Pozolânica (IAP) com o cimento. Os valores de IAP são determinados por meio da razão entre os resultados de resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos-de-prova com e sem substituição de 35% de cimento por cinza.

Tabela 4.3 – Média da resistência à compressão de argamassas e Índices de Atividade Pozolânica (IAP) das cinzas

Argamassa	Média da resistência à compressão (MPa)	IAP (%)
Referência	35,29 ± 3,87	-
CT	35,27 ± 1,12	99,96
CBC	33,28 ± 1,79	94,30
US	39,89 ± 0,81	113,04

De acordo com os resultados obtidos e a classificação estabelecida pela NBR 12653:2012, todas as cinzas são consideradas pozolana (IAP > 75%). As CT e CBC apresentaram valores de IAP próximos, enquanto para cinza US esse valor foi de, aproximadamente, 13% maior que a CT e 19% maior que a CBC. A maior perda de consistência identificada durante a confecção da argamassa para a cinza US não provocou a redução na resistência à compressão dos corpos-de-prova e, provavelmente, não interferiu no valor de IAP. A redução na consistência da argamassa desta cinza pode estar relacionada ao seu teor de carbono e a sua maior superfície específica em comparação com as demais. Quanto maior o teor de carbono e área de superfície específica, maior a porosidade e conseqüentemente, maior a demanda de água para atingir uma mesma consistência.

Não foi constatada correlação entre os resultados de índice de atividade pozolânica pelo método da condutividade elétrica e o índice de atividade pozolânica com o cimento. Isto ocorre porque o método mecânico determina o valor de IAP em termos de resistência à compressão e não tem relação apenas com a composição química, estado amorfo ou cristalino, tamanho de partículas, que são fatores determinantes das reações pozolânicas.

No IAP com o cimento, o efeito *filler* pode ter influência marcante, uma vez que a cinza proporciona o efeito de preenchimento dos poros, refinamento da estrutura e fortalecimento da zona de transição entre o cimento e os agregados.

Na Figura 4.11 e na Tabela 4.4 são apresentados, respectivamente, o ganho de massa de água com o tempo e os valores de massa seca, massa saturada e absorção de água para as argamassas com e sem substituição de 35% de cimento por cinza. Na figura 4.11, é possível perceber dois padrões na taxa de absorção de água com o tempo. Inicialmente, uma fase aproximadamente linear, onde a taxa de absorção com o tempo é constante. Nesta fase linear, diferenciada pelo ângulo de inclinação da reta, a taxa de absorção tem relação com os poros e a permeabilidade. É a fase em que ocorre a absorção da maior quantidade de água. Após esta fase, é possível observar um comportamento não linear, onde a taxa de absorção diminui progressivamente até atingir a saturação. As setas na Figura mostram a transição entre estas duas fases. A maior inclinação da reta indica absorção de água mais rápida e conseqüentemente, maior permeabilidade. É possível ver que a CT absorve água mais rapidamente que as demais, indicando maior permeabilidade.

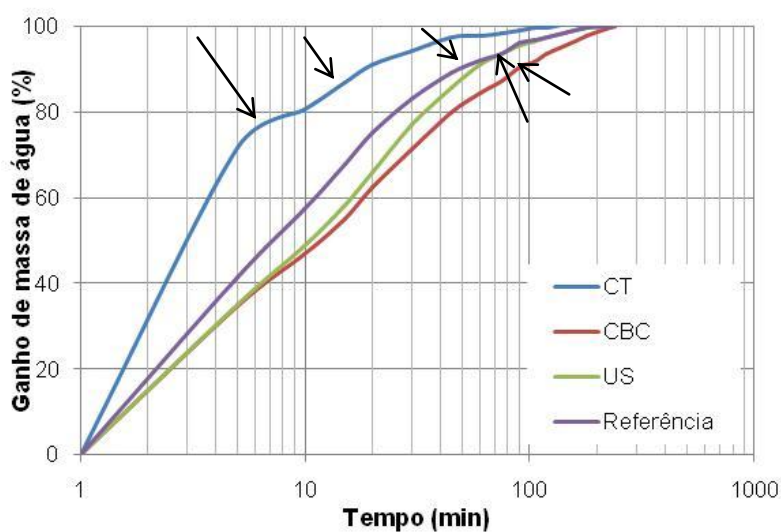


Figura 4.11 – Ganho de massa de água (%) com o tempo (min)

Tabela 4.4 – Massa seca, massa saturada e absorção de água para argamassas com e sem substituição de cimento por cinza

Argamassa	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Absorção de água (%)
Referência	385,87	409,78	6,20
CT	398,91	421,46	5,65
CBC	377,02	401,96	6,62
US	375,95	412,63	9,76

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS

Nas Figuras 4.12 e 4.13 são apresentados os gráficos da resistência à compressão e do módulo de elasticidade dos concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza para as idades de 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Verifica-se que, tanto a resistência à compressão quanto o módulo de elasticidade apresentaram valores muito próximos ao longo dos 28 dias, para os quatro tipos de concreto. A substituição de 12% de cimento por cinza praticamente não alterou os valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos concretos.

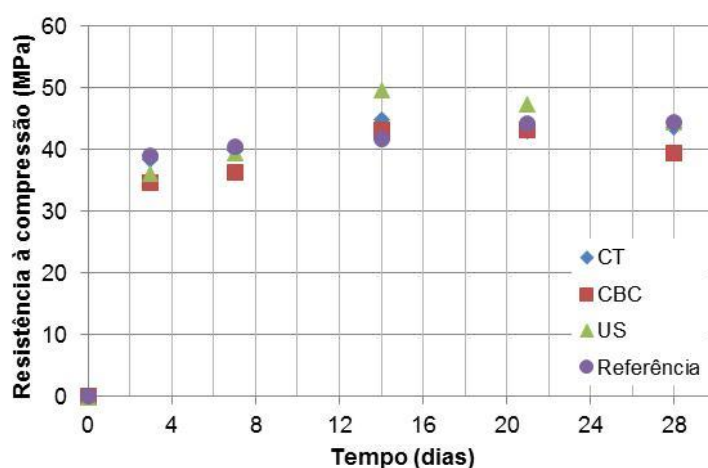


Figura 4.12 – Resistência à compressão dos concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza

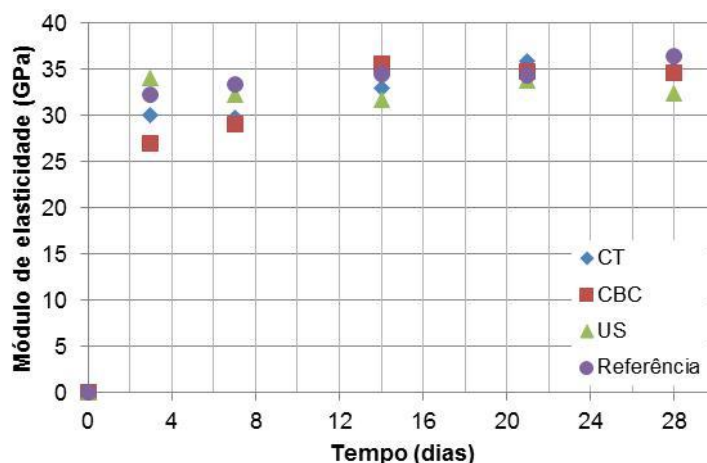


Figura 4.13 – Módulo de elasticidade dos concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza

4.3.1. Ataque químico

Nas Figuras 4.14 a 4.17 são apresentados os valores de pH das soluções de ácido láctico (L1), ácido acético (L2) e ácido láctico e acético (L3) para os quatro tipos de concretos. Cabe ressaltar que as amostras foram distribuídas nas soluções da seguinte forma: concreto de referência e com adição de cinza US e, concreto com adição de CBC e com adição de CT. Os dois grupos (referência e US e, CBC e CT) foram submetidos sempre às mesmas soluções durante os Ciclos 1 e 2, de 21 dias cada.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 (Ciclo 1), pode-se observar que o aumento do pH para os concretos foi muito próximo para as três soluções ao longo dos 21 dias. Após 7 dias, o pH da solução de ácido láctico (L1) atingiu valores de 11,22 e 11,18 para os concretos de referência e US e, CBC e CT, respectivamente. O aumento do pH após 7 dias para a solução de ácido acético (L2) foi menor, atingindo valores de 5,19 para os concretos de referência e US e 5,30 para CBC e CT. A solução de ácido láctico e acético apresentou aumento significativo para todos os concretos após 7 dias de exposição, com valores de 10,75 e 10,95 para os concretos de referência e US e, CBC e CT, respectivamente. A solução L3 apresentou valores de pH próximos aos da L1 devido a correção feita com ácido láctico. Esta diferença na variação do pH para as soluções L1, L2 e L3, indica que a contribuição do ácido acético para o ataque químico foi

mais expressiva neste Ciclo, uma vez que sua variação foi menor. Verifica-se para todas as soluções, ao longo dos 21 dias de exposição ao ácido, que a variação do pH foi reduzida a cada intervalo de 7 dias.

Nas Figuras 4.16 e 4.17 (Ciclo 2), pode-se observar que o aumento do pH para os dois grupos de concreto também apresentou valores próximos para as três soluções, no entanto, significativamente inferiores aos do Ciclo 1. Após 7 dias, o aumento do pH foi maior para as três soluções. As soluções L2 e L3 (correção com ácido acético) apresentaram maior variação de pH após 7 e 14 dias de exposição em relação a L1. Provavelmente, isto se deve as reações entre os ácidos e o hidróxido de cálcio durante o Ciclo 1. Como os concretos da solução L1 (ácido láctico) no Ciclo 2 foram submetidos ao ataque em solução de ácido acético no Ciclo 1, as reações entre o ácido acético e o hidróxido de cálcio foram mais expressivas no Ciclo 1, não permitindo que houvesse grande variação de pH no Ciclo 2. O contrário também pode ser percebido, onde as soluções de ácido láctico no Ciclo 1, apresentaram maior variação de pH durante o Ciclo 2, quando expostos ao ácido acético. Como observado no Ciclo 1, o aumento do pH foi reduzido em todas as soluções no Ciclo 2.

Segundo DE BELIE *et al.* (1997), os ácido láctico e acético reagem com o hidróxido de cálcio presente no cimento produzindo sais de cálcio. Tais reações reduzem o pH nos poros e causam instabilidade do concreto. Naturalmente, essas reações são maiores nos períodos iniciais, tendendo a estabilização. Isto pode ser comprovado nos dois grupos de amostras de concreto a partir dos valores de pH de todas as soluções, ao longo dos 42 dias de exposição. A redução na variação do pH se deve a menor quantidade de hidróxido de cálcio disponível para a reação com os ácidos. Pode-se observar que nos dois Ciclos a menor variação de pH foi provocada pelo ácido acético, indicando seu maior potencial agressivo.

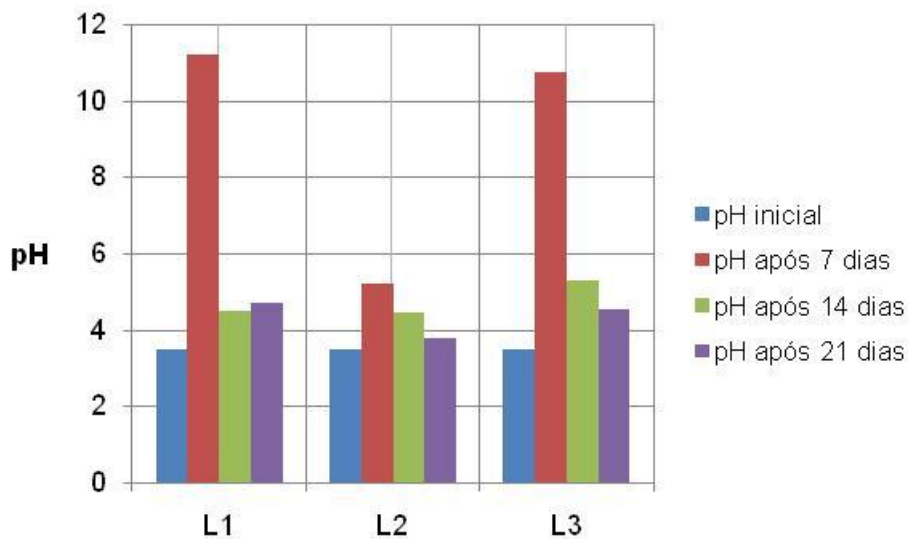


Figura 4.14—Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de referência e de cinza US – Ciclo 1 (até 21 dias)

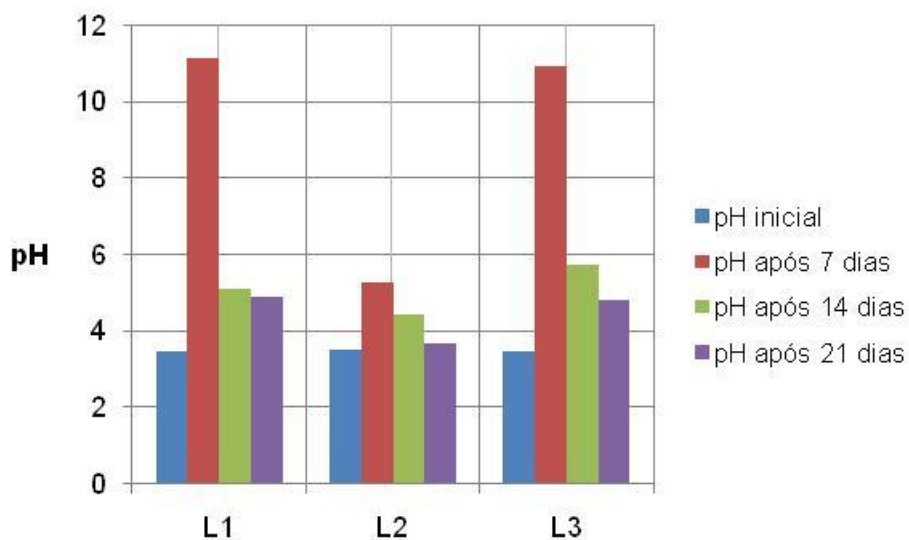


Figura 4.15 – Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de CBC e de CT – Ciclo 1 (até 21 dias)

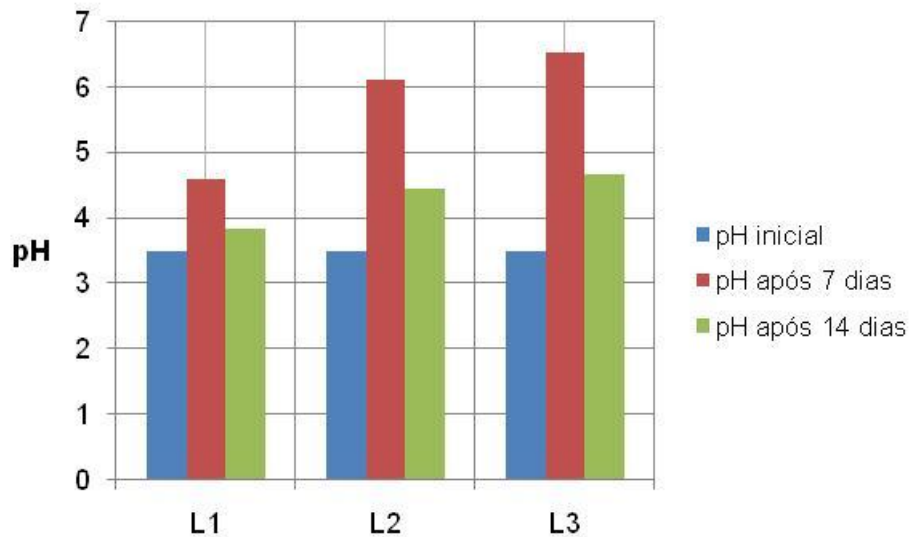


Figura 4.16 – Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de referência e de cinza US – Ciclo 2 (até 42 dias)

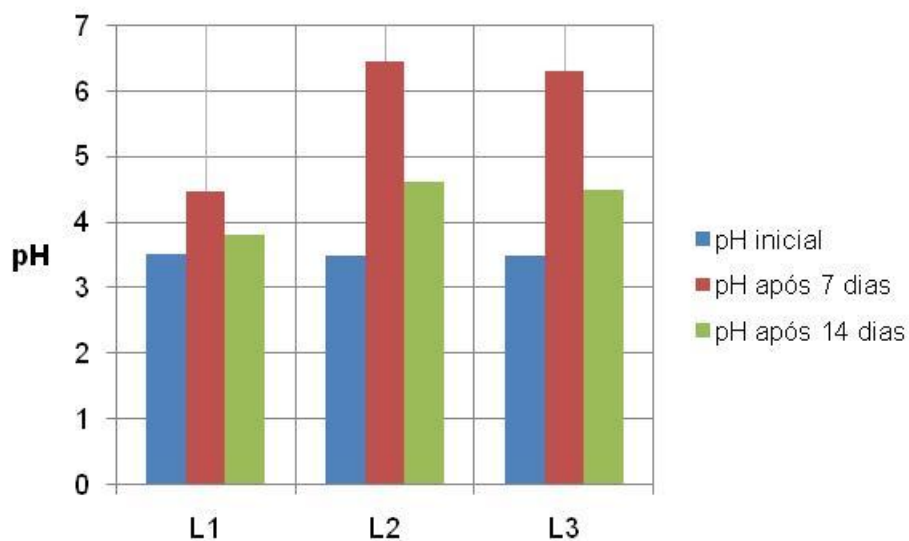


Figura 4.17 – Valores de pH da solução ácida (L1, L2 e L3) para prismas de concreto de CBC e de CT – Ciclo 2 (até 42 dias)

Na Figura 4.18 são apresentados os valores de resistência à compressão dos prismas de concretos com e sem substituição parcial de cimento por cinza, após exposição em solução de ácido láctico (L1), solução de ácido acético (L2) e solução de ácido láctico e acético (L3) durante 21 e 42 dias. Como os prismas foram obtidos a partir do corte das placas de concreto, as

dimensões da área da seção transversal apresentaram pequenas variações. Foi adotada a média da área de seção transversal igual a 4096 mm², após medição da área dos prismas de concreto. A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a resistência à compressão foi reduzida significativamente após a exposição dos concretos em soluções ácidas (L1, L2 e L3) ao longo dos 42 dias.

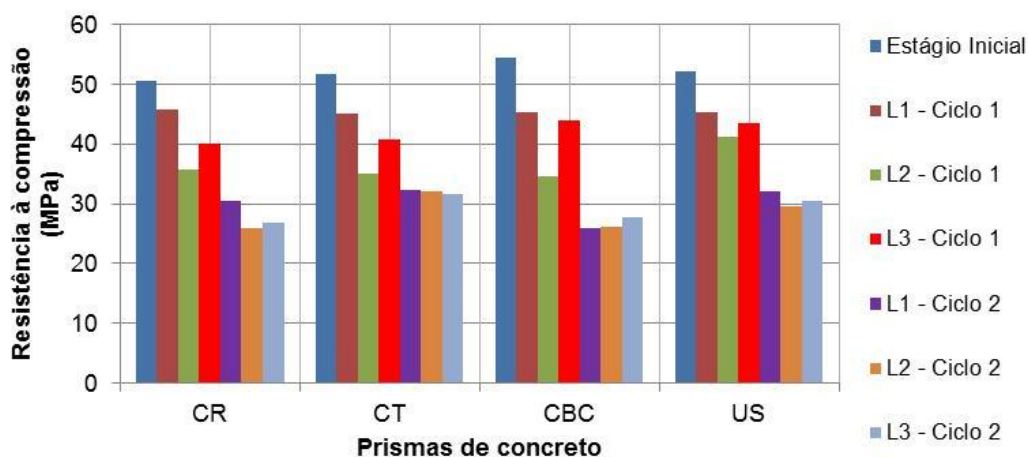


Figura 4.18 – Resistência à compressão dos concretos em estágio inicial (sem ataque químico), após exposição em solução ácida durante 21 e 42 dias

Considerando o estágio inicial (amostras que não foram submetidas ao ataque químico), pode-se observar que os concretos com substituição de cimento por cinza apresentaram valores de resistência à compressão maiores que o concreto de referência. Após exposição de 21 dias imersos em solução de ácido láctico (L1 – Ciclo1), observa-se que a resistência à compressão dos prismas apresentou valores próximos para os quatro tipos de concreto com redução de, aproximadamente, 10%. Para a solução de ácido acético, a redução na resistência à compressão foi de, aproximadamente, 30% para os concretos de referência, com CBC e com CT, mas para os prismas de concreto com US este valor foi de 20%. Os valores de resistência à compressão dos prismas submetidos a ataque em solução de ácido láctico e acético (com correção de ácido láctico) (L3 – Ciclo 1) apresentaram pequenas reduções em relação à solução de ácido láctico (L1) para os concretos com CBC e US. Para

os prismas de concreto de referência e CT, essa diferença foi de 10%, aproximadamente. A menor variação dos valores de pH das soluções de ácido acético durante o Ciclo 1, confirmam os resultados de resistência à compressão, indicando maior contribuição deste ácido para o ataque químico.

Considerando o Ciclo 2, pode-se observar que os prismas de concreto com CT apresentaram os maiores valores de resistência à compressão para todas as soluções e pequena variação entre as soluções (L1, L2 e L3). Para a solução de ácido láctico (L1), a resistência à compressão dos prismas de concreto com CT e concreto com US apresentaram valores muito próximos, com redução de 38% em relação à resistência à compressão no estágio inicial. O concreto com CBC apresentou o menor valor de resistência à compressão, com redução de 53% em relação ao concreto com CBC em estágio inicial. Para a solução de ácido acético (L2), os valores de resistência à compressão dos prismas de concreto de referência e com CBC foram muito próximos. Já os concretos com CT e com US, apresentaram redução na resistência à compressão de 38% para CT e 43% para US, em relação à resistência à compressão na condição inicial. Para a solução de ácido láctico e acético (com correção de ácido acético), os valores de resistência à compressão foram próximos para os prismas de concreto com CT e com US, e menores para concreto de referência e com CBC. Pode-se observar que, após 42 de exposição, a redução na resistência à compressão em todos os concretos foi significativa.

De modo geral, o concreto com cinza US apresentou os maiores valores de resistência à compressão quando submetido a ataque químico. A resistência à compressão do concreto com US foi superior em todas as soluções do Ciclo 1 e apresentou valores próximos aos do concreto com CT para o Ciclo 2. Tais resultados confirmam os resultados de IAP e de resistência à compressão de corpos-de-prova antes do ataque. Apesar da menor reatividade desta cinza, avaliada pelo método da condutividade elétrica, em relação às demais, as características desta cinza indicaram que os resultados de resistência à compressão confirmaram.

Considerando a pior situação, ou seja, exposição em solução de ácido acético durante 42 dias, observa-se que, para o concreto de referência a redução na resistência à compressão foi de aproximadamente 50%, enquanto

para o concreto com US este valor foi de 40%. Isto se deve a menor quantidade de hidróxido de cálcio disponível para a reação como ácido acético e a maior resistência à compressão, devido os efeitos químicos e físicos das cinzas no concreto. A quantidade de cinza US substituída no concreto influenciou na variação de apenas 10% de ganho de resistência em relação ao concreto de referência. Maiores teores de substituição podem proporcionar maior resistência à compressão do concreto com US.

4.3.2. Desgaste por abrasão

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de perda de espessura (valores médios em mm) e perda de massa (valores médios em gramas) dos prismas de concreto com e sem substituição parcial de cimento por cinza antes e após ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias. Nas figuras 4.19 e 4.20 são apresentados os comparativos desses valores para os quatro tipos de concreto para cada situação (Ciclo e solução).

Tabela 4.5 – Perda de espessuras (valores médios em mm) e perda de massa (valores médios em gramas) dos prismas de concreto em estágio inicial (antes do ataque químico) e submetidos a ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias

Abrasão	Concretos	Estágio Inicial	Ciclo1			Ciclo 2		
			L1	L2	L3	L1	L2	L3
Perda de espessuras (valores médios) (mm)	CR	2,560	2,596	3,623	1,953	2,833	3,591	4,545
	CT	2,645	2,195	3,429	1,989	2,925	4,598	4,466
	CBC	2,703	2,476	4,220	2,711	1,925	5,051	2,810
	US	2,635	2,155	1,841	1,681	2,531	3,142	4,329
Perda de massa (valores médios) (g)	CR	22,700	28,275	29,425	16,755	28,015	38,375	45,280
	CT	23,000	26,675	36,210	17,000	38,295	36,610	47,825
	CBC	23,665	26,875	38,605	23,365	35,995	48,335	27,520
	US	21,600	23,915	20,910	11,710	22,165	29,370	40,915

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar na Figura 4.19 que a perda de espessura em porcentagem dos prismas no estágio inicial, apresentou valores muito próximos para todos os concretos.

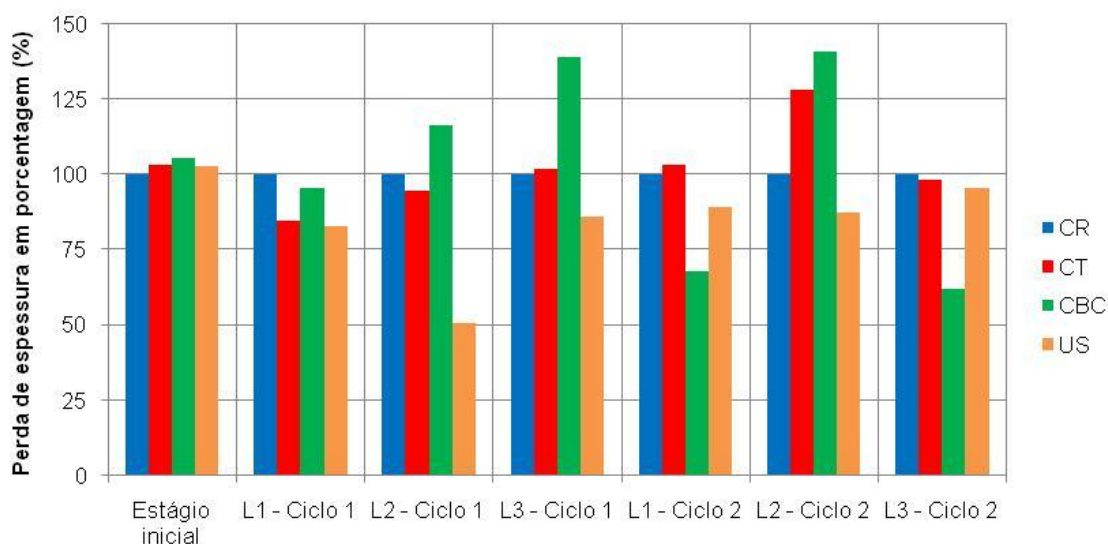


Figura 4.19 – Perda de espessura em porcentagem dos prismas de concreto antes e após ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias

Para os prismas submetidos a ataque em solução de ácido láctico durante 21 dias (L1 – Ciclo 1), os concretos com CT e com US apresentaram os menores valores de perda de espessura em relação aos demais, com redução de, aproximadamente, 20% em comparação ao estágio inicial. Os valores de perda de espessura para os prismas em solução de ácido acético durante 21 dias foram próximos para os concretos de referência e com CT e, menor valor para o concreto com US. Para os prismas submetidos a ataque em solução de ácido láctico e acético (correção com ácido láctico), as espessuras apresentaram redução próxima para o concreto de referência e com CT e, menor redução para o concreto com US. Neste Ciclo, pode-se verificar que, para todas as soluções, a redução de espessura foi menor para o concreto com US. Isto pode ser confirmado pelos valores de resistência à compressão do concreto, que apresentou menor redução em relação aos demais. Em relação

ao estágio inicial, os prismas de concreto com US apresentaram redução de espessura de, aproximadamente, 36%.

Considerando a perda de espessura (expressa em %) no Ciclo 2, pode-se verificar que para a solução L1, o concreto com CBC apresentou a menor perda de espessura. Para a solução L2, a menor perda de espessura foi verificada para o concreto com cinza US. Para a solução L3, o concreto com CBC apresentou a menor perda de espessura. Considerando a pior situação, ou seja, exposição em solução de ácido acético durante 42 dias, pode-se observar que o concreto com cinza US apresentou os menores valores de perda de espessura em relação aos demais concretos.

De modo geral, pode-se observar que o concreto com cinza US apresentou menor variação de perda de massa em relação aos demais concretos. Os resultados de desgaste por abrasão corroboram os resultados de resistência à compressão dos concretos, onde o concreto com cinza US apresentou maiores valores.

Na Figura 4.20 são apresentadas as perdas de massa expressas em porcentagem dos prismas submetidos antes e após ataque químico durante 21 e 42 dias, devido ao desgaste por abrasão.

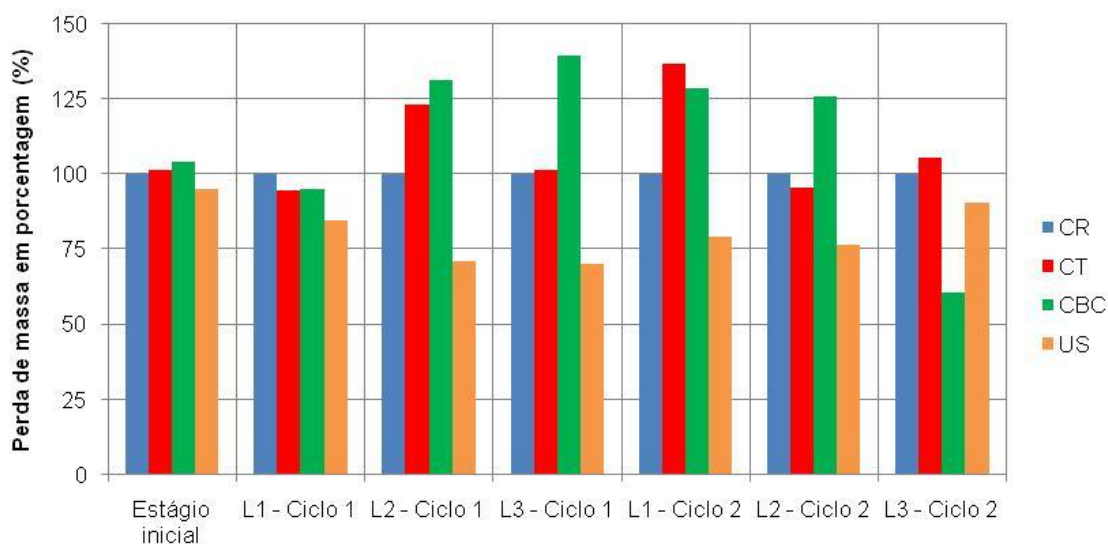


Figura 4.20 – Perda de massa em porcentagem dos prismas de concreto antes e após ataque químico em solução ácida durante 21 e 42 dias

Pode-se verificar que, a perda de massa apresentou valores próximos para todos os concretos no estágio inicial (sem ataque químico). Para os prismas submetidos em solução de ácido láctico durante 21 dias (L1 – Ciclo 1), os concretos de referência, com CT e com CBC apresentaram valores próximos, já a perda de massa do concreto com cinza US foi menor, com perda 18% menor que o concreto de referência. Para a solução de ácido acético, a menor perda foi apresentada pelo concreto com cinza US, mas com perda de massa 12% maior em relação ao concreto com cinza US imerso em solução de ácido láctico. Para a solução de ácido láctico e acético (correção com ácido láctico), a perda de massa foi menor que em L1 e L2, com o concreto com cinza US apresentando valor significativamente menor em relação aos demais.

Considerando o Ciclo 2, pode-se verificar que para as soluções L1 e L2, os concretos com cinza US apresentaram os menores valores de perda de massa. Para a solução L3 (ácido láctico e acético com correção de ácido acético), a menor perda de massa foi verificada para o concreto com CBC.

Deste modo, tanto para o Ciclo 1 quanto para o Ciclo 2, somente o concreto com CBC imerso em solução L3 apresentou menor perda de massa. Em todas as demais situações, ou seja, para todas as soluções e Ciclos, o concreto com cinza US apresentou a menor perda de massa em relação aos demais concretos. Os resultados de perda de massa estão de acordo com os resultados de redução de espessuras dos prismas submetidos ao desgaste por abrasão.

A partir dos resultados de caracterização dos concretos antes e após a degradação acelerada, pode-se verificar que os concretos com substituição de cimento por CBC e CT, apresentaram de maneira geral, comportamento semelhante ao do concreto de referência. O concreto com cinza US apresentou maiores valores de perda de espessura e perda de massa para a maioria das situações, ou seja, exposição às soluções ácidas (L1, L2 e L3) durante os dois Ciclos (1 e 2) e ao desgaste por abrasão.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos do estudo experimental mostraram que as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas apresentaram desempenho adequado à aplicação como material de substituição parcial do cimento para produção de concreto para aplicação em pisos de instalações de suinocultura. Como as cinzas foram obtidas por processos distintos, foram observadas particularidades nos efeitos químicos e físicos e nas características dos concretos.

O concreto com substituição parcial de cimento por cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial (CBC) apresentou valores superiores de resistência à compressão, resistência ao ataque químico e desgaste por abrasão em relação ao concreto de referência, possibilitando a manutenção das propriedades mecânicas do concreto com menor consumo de cimento.

O concreto com substituição parcial de cimento por cinza proveniente da queima do bagaço por processo não industrial e tratada quimicamente com ácido clorídrico (CT), além apresentar valores superiores de resistência à compressão, resistência ao ataque químico e desgaste por abrasão em relação ao concreto de referência e de possibilitar a manutenção das propriedades mecânicas do concreto com redução do consumo de cimento, apresentou menores teores de impurezas indicando que o tratamento químico da cinza pode ser benéfico para o concreto ao longo prazo.

O concreto com substituição parcial de cimento por cinza proveniente da queima por processo industrial (US) se mostrou a mais eficaz, uma vez que, além de apresentar valores superiores de resistência à compressão do concreto, apresentou também maior resistência ao ataque químico durante o tempo máximo de exposição e ao desgaste por abrasão. Apesar de não ter sido comprovada a reatividade desta cinza, ao que tudo indica o efeito físico ou efeito *filler* desta cinza pode ter contribuído para o aumento destes valores, já que aumentou a durabilidade deste concreto em relação ao concreto de referência. Outros fatores importantes são os processos para obtenção desta cinza. Como foi obtida na própria Usina, a cinza passou por secagem, queima e moagem, processo bem menos laborioso que as demais.

Considerando as situações de ataque químico estudadas, ou seja, exposição aos ácidos láctico e acético e duração dos ciclos, pode-se concluir que o ácido acético se mostrou mais agressivo que o ácido láctico, uma vez que a variação do pH das soluções com ácido acético foi menor. O tempo de exposição dos prismas em solução ácida foi suficiente para uma análise satisfatória, já que os valores de resistência à compressão e variação do pH das soluções foram significativamente reduzidos. Avaliando a pior situação, ou seja, 42 dias de exposição em solução de ácido acético, a redução na resistência à compressão dos concretos foi de 50% para o concreto de referência e 40% para o concreto com cinza US.

Com relação ao desgaste por abrasão, apesar de não ser um método que expressa as condições reais do desgaste na própria instalação, os resultados possibilitaram uma análise acerca do comportamento dos concretos. De modo geral, os prismas de concreto com US apresentaram os menores valores de perda de espessura e perda de massa quando submetidos a ataque químico. Os resultados de perda de espessura e perda de massa corroboram os resultados de resistência à compressão do concreto, onde o concreto com cinza US apresentou os maiores valores. Os demais concretos (com CBC e CT) apresentaram comportamento semelhante ao concreto de referência quanto à durabilidade.

Espera-se que os resultados obtidos a partir da instalação e uso das placas de concreto com substituição parcial de cimento por cinza em pisos de suinocultura ao longo dos próximos dois anos (descritos no Capítulo 3) possam

fornecer um histórico dos efeitos das cinzas no comportamento mecânico e de durabilidade dos concretos.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para próximas pesquisas sugerem-se estudos de análise de durabilidade com exposição somente ao ácido acético, já que este ácido se mostrou o mais agressivo.

Para avaliar a influência do teor de potássio nas cinzas adicionadas em concreto, a análise sobre os produtos expansivos do concreto podem fornecer informações relevantes.

Apesar da cinza de bagaço de cana apresentar propriedades análogas à cinza de casca de arroz, é necessário que se faça um estudo mais aprofundado desta cinza, uma vez apresenta maior complexidade devido ao método de queima, a influência de fertilizantes, da temperatura e do clima.

REFERÊNCIAS

ABDELMSEEH, V. A.; JOFRIET, J.; HAYWARD, G. Sulphate and sulphide corrosion in livestock building - Part I: Concrete deterioration. **Biosystems Engineering**, v. 99, p. 372-381, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL - **Atlas de energia elétrica do Brasil**, 2ed, Brasília: ANEEL, 243 p., 2005.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI Committee 201.2R-08. **Guide to durable concrete**. ACI Manual of Concrete Practice, Part 2, Detroit: American Concrete Institute, 53 p, 2008.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI Committee 116R-00. **Cement and Concrete Terminology**. ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 73 p, 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI Committee 302.1R-04. **Guide for Concrete Floor and Slab Construction**. ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, Detroit: American Concrete Institute, 16 p, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 779M, **Standard test method for abrasion resistance of horizontal concrete surfaces**, ASTM International, West Conshohocken, 6p., 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 1202, **Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration**, ASTM International, West Conshohocken, 7p., 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5733 - Cimento Portland de alta resistência inicial**. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão.** 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 76 - Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine).** 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12655 - Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento.** 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5739 – Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos.** 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5738 - Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova.** 2008.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5752 – Materiais pozzolânicos - Determinação de atividade pozzolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozzolânica.** 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7214 – Areia normal para ensaio de cimento - Especificação.** 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12042 – Materiais inorgânicos – Determinação do desgaste por abrasão.** 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12816 - Concreto endurecido – Determinação da capacidade de deformação de concreto submetido à tração na flexão – Método de ensaio.** 2012.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes.** 2002. Tese (Doutorado) Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

BARKER, D. J.; TURNER, S. A.; NAPIER-MOORE, P. A.; CLARK, M.; DAVISON, J. E. CO₂ Capture in the cement industry. **Energy Procedia**, v. 1, p. 87-94, 2009.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo.** 2005. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

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

CAMARGO, F. M. **Cimento nacional tem menor emissão de CO₂ que média mundial**. Negócios e novas tecnologias, 2010. Disponível em: <http://www.institutocarbonobrasil.org.br/negocios_e_novas_tecnologias/noticia=726114>. Acesso: 17 dez. 2012.

CEBALLOS-SCHIAVONE, C. H. **Tratamento térmico do caldo da cana-de-açúcar visando a redução de contaminantes bacterianos - *Lactobacillus* - na produção do etanol e eficiência de tratamento do fermento por etanol**. 2009. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo.

CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. **Estudo de sustentabilidade da produção de etanol e cana-de-açúcar**. Relatório Final: Fase II, Brasília, 395p., 2010.

CESNIK, R.; MIOCQUE, J. **Melhoramento da cana-de-açúcar**, 1 ed., Embrapa, Brasília, Informação Tecnológica, 307 p., 2004.

CHAN, W. W. J.; WU, C. M. L. Durability of concrete with high cement replacement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 865-879, 2000.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1435-1441, 2009.

CHATVEERA, B.; LERTWATTANARUK, P. Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 59-66, 2011.

CHEN, C.; HABERT, G.; BOUZIDI, Y.; JULLIEN, A. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. **Journal Cleaner Production**, v. 18, p. 478-485, 2010.

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

COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação da cogeração de eletricidade a partir de biomassa - Um modelo para o estado de São Paulo**. 1999. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

COOK, D. J. **Rice husk ash**. In: Swamy, R. N. (ed.), Concrete technology and design: Cement replacement materials, Blackie & Son Ltd, London, v. 3, 1986.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos**. 2006. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

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

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

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

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

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars - Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 719-730, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com adição de microssílica**. 1995. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 555-562, 2010.

DANTAS, D. N. **Uso da biomassa da cana-de-açúcar para geração de energia elétrica: análise energética, exergética e ambiental de sistemas de cogeração em sucroalcooleiras do interior paulista**. 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

DE BELIE, N.; DEBRUYCKERE, M.; VAN NIEUWENBURG, D.; DE BLAERE, B. Attack of concrete floors in pig houses by feed acids: Influence of fly ash addition and cement-bound surface layers. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 68, p. 101-108, 1997.

DE BELIE, N. A survey on concrete floors in pig houses and their degradation. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 66, p. 151-156, 1997.

DE BELIE, N.; LENEHAN, J. J.; BRAAM, C. R.; SVENNERSTEDT, B.; RICHARDSON, M.; SONCK, B. Durability of building materials and components in the agricultural environment, Part III: Concrete Structures. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 3-16, 2000.

DEJA, J.; ULIASZ-BOCHENCZYK, A.; MOKRZYCKI, E. CO₂ emissions from Polish cement industry. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 583-588, 2010.

DINAKAR, P.; BABU, K. G.; SANTHANAM, M. Durability properties of high volume fly ash self compacting concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 880-886, 2008.

DONATELLO, S.; FREEMAN-PASK, A.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 54-61, 2010.

DUART, M. A. **Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

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**, v. 91, p. 1864-1871, 2010.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE SÃO PAULO – FIESP. CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa**. São Paulo: FIESP/CIESP, 90 p., 2001.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M. F.; FERRARA, M. A.; NEPOMUCENO, A. L.; MOLINARI, H. B. C.; BON, E. P. S. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste Biomass Valor**, v. 1, p. 65-76, 2010.

FRANCK, A.; OPSOMER, G.; KRUIF, A., DE BELIE, N. Frictional Interactions between bovine claw and concrete floor. **Biosystems Engineering**, v. 96, p. 565-580, 2007.

FREITAS, E. S. **Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar no município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacases, Rio de Janeiro.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCINÃ, E.; VALENCIA-MORALES, E. Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction:

Calcining temperature and kinetic parameters. **Waste Management**, v. 27, p. 533-538, 2007.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 515-524, 2007.

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

GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C.; GOMES, N. S.; SPERB, J. E. K. Chloride penetration and carbonation in concrete with rice husk ash chemical activators. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 176-180, 2007.

GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C.; SACIOTO, A. P.; MISSAU, F.; HOPPE, T. F. Influence of curing time on the chloride penetration resistance of concrete containing rice husk ash: A technical and economical feasibility study. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 783-793, 2010.

GHRICI, M.; KENAI, S.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 542-549, 2007.

GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction Building Materials**, v. 24, p. 2145-2150, 2010.

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

HABERT, G.; BILLARD, C.; ROSSI, P.; CHEN, C.; ROUSSEL, N. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 820-826, 2010.

HENDRIKS, C. A.; WORREL, E.; JAGER, D.; BLOK, K.; RIEMER, P. **Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry**. Greenhouse gas control Technologies conference paper, 11 p., 2004. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/web/projects/cement/tf1/prghgt42.pdf>>. Acesso: 17 dez. 2012.

HERNÁNDEZ, M. J. F. M.; MIDDEENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 1525-1536, 1998.

HOSEINI, M.; BINDIGANAVILE, V.; BANTHIA, N. The effect of mechanical stress on permeability of concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 213-220, 2009.

HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 759-766, 2007.

HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 668-675, 2009.

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

JANK, M. S. **O despertar da bioeletricidade**. União da Indústria de Cana-de-açúcar -ÚNICA, 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/opiniao/show.asp?msgCode={B399CC84-43F6-4C81-B2F0-29BF8335D764}>> Acesso em: 03 de jan. 2012.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR., T. R.; MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, p. 17-46, 1998.

KAID, N.; CYR, M.; JULIEN, S.; KHELAFI, H. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3457-3467, 2009.

KITAYAMA, O. **Bioeletricidade: perspectivas e desafios**. In: III Seminário Internacional do Setor de Energia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars - Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1939-1947, 2003.

LEI, Y.; ZHANG, Q.; NIELSEN, C.; HE, K. An inventory of primary air pollutants and CO₂ emissions from cement production in China, 1990-2020. **Atmospheric Environmet**, v. 45, p. 147-154, 2011.

LEME, R. M. **Estimativa das emissões de poluentes atmosféricos e uso da água na produção de eletricidade com biomassa de cana-de-açúcar**.

2005. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

LIMA, J. A. R. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para as mudanças climáticas**. 2010. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

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

MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. **Balanco das emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**, São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 2004.

MANSANEIRA, E. C. **Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço de cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland**. 2010. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

MASSAZZA, F. **Pozzolana and pozzolanic cements**. In: Hewlett, P. C. (ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th edition, Arnold Publishers, London, p. 486-500, 1998.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Structure, properties and materials**, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, USA, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Balanco energético nacional**, 2007. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/site/menu>>. Acesso: 27 set. 2012.

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

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. **Aguardente de cana**. Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 71p., 2005.

OLIVEIRA, J. G. **Perspectiva para cogeração com bagaço de cana-de-açúcar: potencial do mercado de carbono para o setor sucroalcooleiro paulista**. 2007. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

ORLANDO FILHO, J.; MACEDO, N.; TOKESHI, H. **Seja o doutor do seu canavial**. Encarte de Informações Agrônômicas, n° 67, 1994. Disponível em:

<[http://www.potafos.org/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/d5fbc829a2f54298832569f8004695c5/\\$FILE/Cana1-6.pdf](http://www.potafos.org/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/d5fbc829a2f54298832569f8004695c5/$FILE/Cana1-6.pdf)>. Acesso: 01 fev. 2012.

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

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

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

RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel Processing Technology**, v. 78, p. 905-910, 1999.

RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu**. 2004. Tese (Doutorado) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

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

SALES, C. P. **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. 2012. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

SÁNCHEZ, E.; MORAGUES, A.; MASSANA, J.; GUERRERO, A.; FERNANDEZ, J. Effect of pigs slurry on two cement mortars: Changes in strength, porosity and crystalline phases. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 798-804, 2009.

SÃO PAULO, Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, **Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas**, Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/legislacao/94008/lei-11241-02-sao-paulo-sp>>. Acesso: 01 fev. 2012.

SCARPINELLA, G. D. A.; MAUAD, F. F.; MATOS, A. J. S.; DANTAS, D. N. A.Cana-de-açúcar no estado de São Paulo: seus impactos ambientais e influência na demanda e disponibilidade de água. In: IX SEREA, Seminário

Iberoamericano sobre Planificación, Proyecto y Operación de Sistemas de Abastecimiento de Água, Valência, **Anais**, 2009.

SEABRA, J. E. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da cana no Brasil**. 2008. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

SENSALE, G. R. Effect of rice husk ash on durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 718-725, 2010.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO - SNIC. **Relatório anual**. Rio de Janeiro, RJ, 2009. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso: 17 dez. 2012.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. **Indústria do cimento no cenário das mudanças climáticas**. Rio de Janeiro, RJ, 2009. Disponível em:<<http://www.cimento.org/index.php?option=comrokdownloads&view=folder&Itemid=161>>. Acesso: 17 dez. 2012.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. **Relatório anual**. Rio de Janeiro, RJ, 2011. Disponível em:<<http://www.snic.org.br/>>. Acesso: 21dez. 2012.

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

SOUZA, Z. J. **Geração de energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: entraves estruturais e custos de transação - uma avaliação das formas de comercialização da energia cogenerada pelo setor sucroalcooleiro**. 2003. Tese (Doutorado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

SOUZA, Z. J.; AZEVEDO, P. F. Energia elétrica excedente no setor sucroalcooleiro: um estudo a partir das usinas paulistas. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, Distrito Federal, v. 44, n. 2, p. 20-35, 2006.

SOUZA, Z. J. Bioeletricidade: o que falta para esta alternativa energética deslançar. **Revista Mercado Empresarial**, v. 4, p. 52-54, 2012.

SOUZA, Z. J. Os leilões e a desconstrução de uma política setorial para a bioeletricidade. **Jornal da Energia**. Disponível em: <<http://www.jornaldaenergia.com.br/artigo>>. Acesso em: 15 dez. 2012.

SWAMY, R. N. **Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete**. In: Malhotra, V. M. (ed.), *Advances in Concrete*

Technology-Proceedings Third CANMET/ACI International Conference, Auckland, New Zealand, p. 1-72, 1997.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista, São Paulo, SP.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**, Academic Press-Harcourt Brace Jovanovich pub., pp. 495, 1992.

UCHÔA, S. C. P.; ALVES JÚNIOR, H. O.; ALVES, J. M. A.; MELO, V. F.; FERREIRA, G. B. Resposta de seis variedades de cana-de-açúcar a doses de potássio em ecossistema de cerrado de Roraima. **Revista Ciências Agrônômicas**, v. 40, n. 4, p. 505-513, 2009.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. **Matéria Natural**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/unica-na-midia/18631428920336510230/materia-natural/>>. Acesso: 21 jan. 2013.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. Usina Virtual. 2010. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/usina-virtual.php>> Acesso em: 05 jan. 2013.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. **Produção – safra 2011/2012**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela>> Acesso em: 22 dez. 2012.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. **Etanol no Brasil já evitou mais de 177 milhões de toneladas de CO₂ desde 2003**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/18631428920316336797/etanol-no-brasil-ja-evitou-mais-de-177-milhoes-de-toneladas-de-co2-desde-2003/>> Acesso em: 24 dez. 2012.

WORLD BUSSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT – WBCSD. **Cement technology roadmap**, 36 p., 2009, Disponível em: <<http://www.wbcd.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=MzY3NDI>>. Acesso: 17 dez. 2012.

VILLAR-COCINÃ, E.; VALENCIA-MORALES, E.; GONZÁLEZ-RODRÍGUES, R.; HERNÁNDEZ-RUIZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 517-524, 2003.

ZABANIOTOU, A.; THEOFILOU, C. Green energy at cement kiln in Cyprus - Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 531-541, 2008.

ZERBINO, R.; GIACCIO, G.; ISAIA, G. C. Concrete incorporating rice-husk ash without processing. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 371-378, 2011.