UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ERIKA YUKARI NAKANISHI

Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (*Pennisetum purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland

Pirassununga
2013

ERIKA YUKARI NAKANISHI

Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (*Pennisetum purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte requisito para obtenção do Título de Mestre em Zootecnia.

Área de Concentração: Qualidade e Produtividade Animal

Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Júnior

Pirassununga
Julho 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo

N163c

Nakanishi, Erika Yukari
Cinza residual da queima de biomassa do capim Elefente (*Pennisetum purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland. / Erika Yukari Nakanishi. -- Pirassununga, 2013.
112 f.
Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Biossistemas.
Área de Concentração: Qualidade e Produtividade Animal.
Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Júnior.

1. Sustentabilidade 2. Pozolana 3. Biomassa 4. Capim elefente 5. Adição mineral 6. Cinza. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,
Paulo Shigueru e Maria Keiko, que sempre me apoiaram,
e às minhas irmãs Paula e Estela.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo Shigueru Nakanishi e Maria Keiko Nakanishi, que sempre me apoiaram, apoiam e apoiarão em todas as minhas decisões. Por sempre estarem ao meu lado, nos bons e maus momentos.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior, pela atenção e apoio durante todo o curso de mestrado, e as grandes oportunidades por ele fornecidas, que tornaram possível superar o déficit da área de engenharia civil na qual o projeto se enquadra.

Á Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa, processo nº 2011/16842-5.

À Pro-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo, pelo financiamento para realização de pesquisa no exterior.

Ao Pesquisador Dr. Sérgio Francisco Santos, pela atenção, apoio e, principalmente, paciência durante a realização do processo de mestrado.

Ao Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", pela oportunidade de pesquisa fora do país.

Ao Pesquisador Dr. Moisés Frias Rojas, pelo auxílio na análise e interpretação de ensaios importantes para este trabalho.

À pesquisadora Maite Vázquez, pelo apoio e atenção na estada em Madrid.

À pesquisadora Dra. Sagrario Martínez e Raquel Vigil de la Villa, pelas análises de Micro-raman e difração de raios X.

Aos amigos formados em Madrid, pelo companheirismo e apoio durante o período em Madrid.

Ao grupo Constrambi, que, neste tempo tornou-se mais que apenas um grupo de estudo e pesquisa, tornou-se parte de uma confiança, amizade e companheirismo, um muito obrigado, por estarem sempre unidos.

Ao Laboratório de Ciências Agrárias e ao Professor Valdo, pelo apoio e fornecimento de mudas de capim elefante.

Aos Professores João Adriano, Elíria e Juliano, que auxiliaram nesta pesquisa.

Aos amigos formados ao longo do tempo, José Arthur, José Antônio, Emerson, Rafael Stefano, Rafael Pires, Robson e Davi, pelo companheirismo nos bons e maus momentos, pelas risadas, pães e bolos. Ala B ficará para sempre no coração!

Aos amigos Diogo, Nubia, Michelle, Bruna, Viviane, Débora, Julio e Julian, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Ao pesquisador Dr. Ernesto Villar-Cociña, pelo apoio em pesquisas paralelas com o mesmo tema abordado neste projeto.

Aos alunos de iniciação científica, Mayara, Pedro e Atílio, por colaborarem na execução deste projeto.

Ao Professor Vanderley John e o doutorando Rui, pelo ensaio de calorimetria.

RESUMO

NAKANISHI, E. Y. **Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (*Pennisetum purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland.** 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

O objetivo do presente estudo foi contribuir para a viabilização do uso da cinza de capim elefante em escala laboratorial como uma pozolana ativa em substituição parcial do cimento Portland, através da obtenção e tratamento da cinza e seu estudo em pastas. O trabalho foi desenvolvido em três etapas. Na etapa 1, denominada "Obtenção da cinza", foi realizado o estudo das estruturas do capim elefante, que foi separado em folhas, (colmo + bainha) e planta inteira e para análise da cinza de cada parte. Observa-se na cinza que há um teor elevado principalmente, de sílica e potássio, sendo que o teor de sílica é maior na folha, enquanto o de potássio é maior no (colmo + bainha). Na etapa 2, denominada "Tratamento da cinza", foram realizados diferentes tratamentos químicos e térmicos no material, com o intuito de diminuir os teores dos íons alcalinos, e, com isso, aumentar a proporção de SiO_2 na cinza final. Foram realizados três tratamentos, sendo T1 tratamento no capim elefante antes da queima, com solução ácida, T2 tratamento na cinza de capim elefante com água quente e T3 tratamento também na cinza com solução ácida. Pode-se observar que houve um aumento no teor de sílica nas cinzas após os tratamentos. E por fim, na etapa 3, denominada "Estudo das pastas", procurou-se aplicar a cinza com tratamento T3, através da caracterização das pastas. Foram produzidas cinco pastas diferentes, C (somente cimento), CC (cimento - cinza), CS (cimento - sílica ativa), CHC (hidróxido de cálcio - cinza) e CHS (hidróxido de cálcio - sílica ativa). Foram feitos estudos de caracterização dos materiais, como também ensaios para a avaliação das pastas, dentre eles, resistência à compressão e ensaios para análise da hidratação do cimento. A cinza apresentou ser um material reativo. E, para sua aplicação em pasta, pode-se notar que a resistência à compressão da pasta com 20% de cinza não diferiu significativamente da pasta produzida somente com cimento. Pela avaliação de difração de raios X (DRX), observou-se a diminuição dos picos das fases ferrita, aluminato tricálcico, belita e alita, o que é indicativo do processo da reação. Adicionalmente, pela análise de termogravimetria, constatou-se o consumo de portlandita, com o passar do tempo e a formação dos géis de CSH. Com base nos resultados obtidos nas três etapas descritas neste

trabalho, pode-se concluir que a substituição parcial do cimento Portland pela cinza de capim elefante como material pozolânico é tecnicamente possível e viável.

Palavras-chave: Adição mineral, biomassa, capim elefante, cinza, pozolana, sustentabilidade

ABSTRACT

NAKANISHI, E. Y. **Residual ash from biomass of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) as pozzolanic material for partial substitution of Portland cement.** 2013. 112f. M.Sc. Dissertation - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

The aim of this study was to contribute to the use of elephant grass ashes, obtained from laboratory scale, as an active pozzolan in partial replacement of Portland cement, by the production and treatment of these ashes and their evaluation study into pastes. The work was developed in three steps. The step 1, entitled: "Getting Ash", was carried out to study the structures of elephant grass, which was separated into leaves, (stem + sheath) and the whole plant, and the ashes of each part were analyzed. It is observed that the ash has high content of silica and potassium, whereas the silica content is higher in the leaf part, while potassium is highest in the (stem + sheath) region. In step 2, entitled "Treatment of the ash" there were carried out different thermal and chemical treatments on the material, to reduce the concentration of alkali ions and thereby increase the proportion of SiO_2 in the ash. Three treatments were carried out: T1, treatment in the elephant grass before burning, with acid solution; T2, treatment in the elephant grass ash with hot water and; T3, treatment also in the ash with acid solution. It can be observed an increase in the silica content in the ashes after of the treatments. Finally, the step 3 activities, entitled "Study of pastes", attempted to apply the ash with T3 treatment, by the characterization of the pastes. Five different pastes were produced, C (cement only), CC (cement - ash), CS (cement - silica fume), CHC (calcium hydroxide - ash) and CHS (calcium hydroxide - silica fume). There were made studies for the characterization of the materials, as well as, the tests for the evaluation of the pastes, such as compressive strength tests and the analyses to measure the hydration of the cement. The ash under consideration showed to be a reactive material. For its application in the paste, it can be noted that the compressive strength of the paste with 20% of the ash did not differ significantly the paste produced with only cement. For the evaluation of X-ray diffraction (XRD), it was observed a decrease of the peaks of the ferrite phases, tricalcium aluminate, alite and belite, which is indicative of the reaction process. In the thermogravimetric analysis, it was observed the consumption of portlandite, in the course of time, and the formation of the CSH. Based on the results obtained in the three steps described in this work, it can be

concluded that the partial replacement of Portland cement by elephant grass ash as pozzolanic material is technically possible and viable.

Key-words: Ash, biomass, elephant grass, mineral addition, pozzolan, sustainability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Consumo aparente no Brasil 21
Figura 2. Campim elefante (*Pennisetum purpurem*) 28
Figura 3. Sykué Bioenergya, São Desidério - BA 30
Figura 4. (a) TG das biomassas em ar; (b) TG das biomassas em atmosfera inerte (SEYE, 2003) 33
Figura 5. Fluxograma de trabalho 35
Figura 6. Capim elefante *(Pennisetum purpureum*) 36
Figura 7. Sequência de plantio: mudas de capim elefante (A); abertura dos sulcos (B); plantio das mudas (C); área formada (D) 39
Figura 8. Colmo (A) e folha (B) picados 40
Figura 9. Amostras de colmo (A) e folha (B) após seco em estufa 60 ºC. 41
Figura 10. Esquema da programação da queima do capim elefante 41
Figura 11. Folha do capim elefante antes (A) a após (B) a queima na mufla 42
Figura 12. Análise mineralógica das cinzas do capim elefante queimado a 700ºC: Cinza do colmo (C150C) nas escalas (a) 4000 e (b) 1000; cinza da folha (C150F) nas escalas (c) 4000 e (d) 1000; e cinza da planta inteira (C150PI) nas escalas (e) 4000 e (f) 1000. 47
Figura 13. Lavagem de capim elefante com HCl (A) antes (B) após tratamento 49
Figura 14. Capim seco tratado e seco (a). Cinza queimada a 700ºC (b). 49
Figura 15. Tratamento da cinza com água quente 50
Figura 16. Lavagem com solução ácida (A); Filtragem a vácuo (B). 51
Figura 17. Teor de sílica (SiO_2) e potássio (K_2O) nos tratamentos 54
Figura 18. Análise mineralógica dos tratamentos das cinzas de capim elefante queimadas a 700ºC: Controle (sem tratamento) nas escalas (a) 4000 e (b) 1000. T1 - tratamento no capim (método do HCl) nas escalas (c) 4000 e (d) 1000. T2 - tratamento na cinza (método da água quente) nas escalas (e) 4000 e (f) 1000. T3 - tratamento na cinza (método do HCl) nas escalas (g) 4000 e (h) 1000. 55
Figura 19. Condutividade elétrica 60
Figura 20. Método químico acelerado: a) solução com as amostras; b) titulação 61
Figura 21. Preparação das pastas (A); moldagem dos corpos de prova (B) 63
Figura 22.Ensaio de resistência a compressão 64
Figura 23. Ensaio de Calorimetria 66
Figura 24. Preparação das pastas. 67

Figura 25. Preparação das amostras em pó: pequena amostra retirada (A), moagem e mistura com acetona (B), filtragem a vácuo (C) e passagem pela peneira (D). 68
Figura 26. Equipamento termogravímetro *TA Instruments* SDT Q600..... 69
Figura 27. Microscópio Raman Confocal 71
Figura 28. a) Microscópio Hitachi S-4800; b) Amostra preparada para análise 72
Figura 29. Curvas de distribuição granulométrica 74
Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura do cimento CP V-ARI: aumento x500 (A); x 1,5k (B). 75
Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura da cinza tratada com HCl: aumento x500 (A); x 1,8k (B). 75
Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa: aumento x500 (A); x 3,0k (B). 75
Figura 33. Análise mineralógica da A) cinza e B) sílica ativa na escala 1000..... 77
Figura 34. Curva de condutividade elétrica (mS/cm) no sistema água:adição mineral versus tempo 78
Figura 35. Curva de perda relativa de condutividade elétrica versus tempo, em sistema CH:adição mineral 79
Figura 36. Consumo de CH da cinza cameroon e da sílica em diferentes idades 80
Figura 37. Curva acumulada de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas C (controle), CC (cimento e cinza) e CS (cimento e sílica ativa) 83
Figura 38. Distribuição do tamanho dos poros das pastas C (controle), CC (cimento e cinza) e CS (cimento e sílica ativa) 83
Figura 39. Curvas de a) Fluxo de calor (mW/g) e b) calor acumulado (J/g) da pasta CONTROLE C/P (cimento com superplastificante) e CONTROLE S/P (cimento sem superplastificante)..... 85
Figura 40. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland: (a) 72 h; (b) 168 h 86
Figura 41. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período inicial e de indução.. 87
Figura 42. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período de aceleração 88
Figura 43. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período de desaceleração 88
Figura 44. Gráfico de calor acumulado das pastas de cimento Portland com superplastificante (CONTROLE C/P) e com cinza de capim elefante (CC) e sílica (CS). 89
Figura 45. Curvas DTG a diferentes idades de cura: 0, 7, 28, 60 e 90 dias das pastas, a) CHC e b) CHS. 90

Figura 46. Curvas TG a diferentes idades de cura: 0, 7, 28, 60 e 90 dias das pastas, a) CHC e b) CHS 90
Figura 47. Difração de Raios X das pastas CONTROLE curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias. 93
Figura 48. Difração de Raios X das pastas CC curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias. 93
Figura 49. Difração de Raios X das pastas CS curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias. 94
Figura 50. Micro-Raman da amostra de cinza de capim elefante inicial em diferentes pontos (H = hematita [α-Fe_2O_4]; M = magentita [Fe_2O_4]; An = anatasa [TiO_2]; Fel = feldspato). 96
Figura 51. Micro-Raman das amostras de cinza de capim elefante inicial (preta) e das pastas CHC (hidratadas em dissolução de $Ca(OH)_2$) a 7 (linha vermelha) e 60 (linha verde) dias. (C = carbono, fel = feldspato, HT = hidrotalcita, P = portlandita) 97
Figura 52. Espectro de Micro-Raman da sílica ativa (preta) e a pasta CHS aos 7 (vermelha) e 60 (verde) dias. 98
Figura 53. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas CHC e CHS 99
Figura 54. Microanálises (EDAX) das amostras CHC e CHS 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Maiores produtores de cimento (em milhões em toneladas) 19
Tabela 2 - Exigência química para materiais pozolânicos, norma NBR 12653 24
Tabela 3 - Consumo de biomassa (MtEP) 27
Tabela 4 - Tabela de produção de diferente cultivares 29
Tabela 5 - Comparações dos teores de lignina (%FW) no internó basal entre diferentes cultivares e meses 30
Tabela 6 - Composição química da cinza obtida a partir da queima de diferentes biomassas. 31
Tabela 7 - Análise de solo da área antes do plantio do capim elefante 38
Tabela 8 - Relação de bolas de alumina, com os diâmetros, massas e volume utilizadas na moagem. 42
Tabela 9 - Análise de matéria seca parcialmente a 60ºC das partes da planta: colmo + bainha (C150C), folha (C150F) e a planta inteira (C150PI) 44
Tabela 10 - Composição química da cinza do colmo + bainha (C150C), da folha (C150F) e da planta inteira (C150PI) na idade de 150 dias. 45
Tabela 11 - Estimativa em porcentagem de SiO_2 e K_2O na matéria seca (MS) e na matéria verde (MV) 46
Tabela 12 - Fases cristalinas identificadas nas cinzas 47
Tabela 13 - Composição química e perda ao fogo das cinzas T0, T1, T2 e T3, com destaque para os teores de sílica e de óxidos de sódio e de potássio. 53
Tabela 14 - Quantidade de HCl gasto por grama de cinza obtida no final dos tratamentos T1 e T3 54
Tabela 15 - Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios X das cinzas. 56
Tabela 16 - Relação de ensaios e idades de avaliação das pastas 61
Tabela 17 - Formulações das pastas com porcentagem em massa das pastas Controle, CC (cimento:cinza) e CS (cimento:sílica ativa) 62
Tabela 18 - Formulações das pastas com porcentagem em massa e indicação do uso ou não de superplastificante. 65
Tabela 19 - Poderes reflexivos 70
Tabela 20 - Caracterização física do cimento CP V-ARI, da cinza cameroon e sílica ativa.... 73
Tabela 21 - Diâmetro equivalente das partículas 73
Tabela 22 - Composição química e perda ao fogo das cinzas de capim elefante, do cimento e da sílica ativa. 76

Tabela 23 - Valores de condutividade elétrica no sistema CH/adição pozolânica aos 100, 1000, 10000 e 100000 s. 79
Tabela 24 - Quantidade de CH consumida em mmol/L e % das amostras de cinza cameroon e sílica ativa. 80
Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) 81
Tabela 26 - Resultado do teste de comparação múltipla de Tukey dos valores médios da resistência à compressão (MPa). 82
Tabela 27 - Consumo de cal pelas pastas 91
Tabela 28 - Composição mineralógica mediante Difração de Raios X, da pasta Controle aos 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura 94
Tabela 29 - Composição mineralógica mediante Difração deRraios X, da pasta CC com 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura. 95
Tabela 30 - Composição mineralógica mediante Difração de Raios X, da pasta CS aos 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura 95

SUMÁRIO

1. Introdução 17
2. Objetivo 18
2.1. Objetivos específicos 18
3. Revisão Bibliográfica 19
3.1. Indústria do cimento 19
3.1.1. Mercado do cimento mundial 19
3.1.2. Cimento no Brasil 20
3.1.3. Produção de CO_2 pelas indústrias do cimento 21
3.1.4. Cimento Portland 22
3.2. Pozolanas 23
3.3. Biomassa 26
3.3.1. Capim elefante 28
3.4. Cinzas produzidas da cogeração de energia a partir de biomassas 31
3.4.1. Estudo da queima de biomassas 32
3.5. Presença de íons alcalinos nas cinzas 33
4. Plano de Estudo 34
5. Materiais 35
5.1. Capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) 36
5.2. Cimento Portland 36
5.3. Hidróxido de cálcio 37
5.4. Sílica ativa 37
5.5. Ácido clorídrico 37
6. Etapa 1: Obtenção da cinza 37
6.1. Metodologia da obtenção da cinza 38
6.1.1. Plantio do capim elefante 38
6.1.2. Preparação do material 39
6.1.3. Metodologia adotada para queima do capim elefante 41
6.1.4. Moagem da cinza 42
6.1.5. Caracterização da cinza 43
6.1.5.1. Fluorescência de Raios X (FRX) e perda ao fogo 43
6.1.5.2. Difração de Raios X (DRX) 43
6.2. Resultados e discussão da obtenção da cinza 43

6.3. Conclusão da etapa de obtenção da cinza 47
7. Etapa 2: Definição do tratamento para a extração dos álcalis da cinza 48
7.1. Metodologia do tratamento para a extração dos álcalis da cinza 48
7.1.1. Tratamento no capim (T1) 48
7.1.2. Tratamento na Cinza 50
7.1.2.1. Método da água quente 50
7.1.2.2. Método do ácido clorídrico (T3): 51
7.1.3. Caracterização das cinzas 52
7.2. Resultados e discussão dos tratamentos para a extração dos álcalis da cinza 52
7.3. Conclusão da etapa dos tratamentos para a extração dos álcalis da cinza 56
8. Etapa 3: Estudo das pastas 56
8.1. Metodologia do estudo das pastas 57
8.1.1. Caracterizações da cinza, cimento e sílica ativa 57
8.1.1.1. Caracterização física 57
8.1.1.2. Caracterização microestrutura 58
8.1.1.3. Caracterização química e mineralógica 58
8.1.1.4. Atividade pozolânica 58
8.1.1.4.1. Condutividade elétrica 59
8.1.1.4.2. Método químico acelerado (Dissolução Saturada de Cal - DSC) 60
8.1.2. Estudos das pastas 61
8.1.2.1. Preparação dos minicilindros das pastas para os ensaios mecânicos e físicos 62
8.1.2.1.1. Resistência à compressão simples 63
8.1.2.1.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio 64
8.1.2.2. Preparação das pastas em estado fresco para o ensaio de calorimetria 65
8.1.2.3. Preparação das amostras em pó: análise de termogravimetria, difração de raios X e Micro-Raman 66
8.1.2.3.1. Ensaio de Termogravimetria 68
8.1.2.3.2. Ensaio de Difração de Raios X (DRX) 69
8.1.2.3.3. Ensaio de Micro-Raman 70
8.1.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 71
8.2. Resultados e discussão do estudo das pastas 72
8.2.1. Caracterizações da cinza cameroon, do cimento Portland e da sílica ativa 72
8.2.1.1. Caracterização física 72

8.2.1.2. Caracterização microestrutural 74
8.2.1.3. Caracterização química e mineralógica 76
8.2.1.4. Condutividade elétrica 77
8.2.1.5. Método químico acelerado (Dissolução Saturada de Cal - DSC) 79
8.2.2. Estudo das pastas 81
8.2.2.1. Resistência à compressão axial 81
8.2.2.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio 82
8.2.2.3. Ensaio de calorimetria 84
8.2.2.4. Ensaio de termogravimetria 89
8.2.2.5. Ensaio de difração de raios X 91
8.2.2.6. Ensaio de Micro Raman 96
8.2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 98
8.3. Conclusão da etapa do estudo das pastas 100
9. Conclusão geral 101
10. Sugestões para trabalhos futuros 102
11. Referências Bibliográficas 103

1. Introdução

O Brasil é reconhecido internacionalmente pela sua eficiência energética na produção de cimento, isto se deve ao fato de que estas indústrias apresentam baixa emissão de gases, além de utilizar adições, como também usar biomassa para produção de energia.

As adições hoje comumente utilizadas são escória de alto-forno, pozolanas naturais e cinzas volantes, contudo, por várias razões (técnica e política ambientais) a sua geração tem caído drasticamente, colocando em risco a produção de cimentos normalizados havendo, portanto, um interesse forte em encontrar novas fontes de pozolanas.

Tendo em vista este interesse em obter novas fontes, existem na literatura diversos estudos com cinzas oriundas da queima de biomassa. A cinza apresenta em sua composição boa parte de materiais inorgânicos, com características pozolânicas, ou seja, são materiais silicosos ou silico-aluminosos, que, adequadamente preparados, apresentam propriedades aglomerantes. Portanto, o uso da cinza incorporada à matriz cimentícia é uma das possíveis soluções para diminuir o excedente produzido (ZARDO *et al*., 2004).

A biomassa não só é usada pela indústria do cimento para produção de energia, mas também por outros setores para reaproveitamento deste resíduo. A biomassa pode ser de origem animal ou vegetal, e é considerado por muitos uma energia limpa. Diferentemente dos combustíveis fósseis, a biomassa ao ser queimada libera gás carbônico (CO_2) que a planta absorveu durante o processo fotossintético, também chamado de “carbono neutro” (ABBASI & ABBASI, 2010).

Atualmente há estudos com cinzas provenientes da casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, folha de bambu, entre outros. Esses estudos buscam utilizás-la como adições ativas para a elaboração de materiais à base de cimento (pastas, argamassas, concretos e fibrocimentos) (CORDEIRO *et al.*, 2009; FRIAS *et al.*, 2011; PAULA, 2009; VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011; DWIVERDI *et al.*, 2006).

Outra fonte de biomassa estudada para geração de energia é a chamada “biomassa lignocelulósica”, a qual denomina as espécies que além de servirem para produção de energia, não competem com as culturas alimentares (ABBASI & ABBASI, 2010). Nesse grupo pode-se enquadrar as espécies lenhosas e as espécies herbáceas, como por exemplo, switchgrass (*Panicumvirgatum*), além de outras. O Brasil possui como fonte deste tipo de biomassa o capim elefante (*Pennisetum purpurem*) (STREZOV *et al*., 2008; SAIDUR *et al.*, 2011). O

capim elefante como o switchgrass possui alto rendimento quanto à produção de biomassa e alta eficiência no sequestro de carbono.

Atualmente o Brasil já possui uma planta piloto (usina) que utiliza como fonte de energia o capim elefante. Tendo em vista o uso deste produto em maior escala, há a preocupação em encontrar um destino para o resíduo gerado. Este trabalho tem como intuito destinar um uso mais sustentável para este resíduo, a cinza.

2. Objetivo

O objetivo do presente estudo foi contribuir para a viabilização do uso da cinza de capim elefante, proveniente da produção de energia como uma pozolana ativa em substituição parcial do cimento Portland, por meio da obtenção e do tratamento da cinza e do seu estudo em pastas.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliação das diferentes estruturas (folha, colmo + bainha e planta inteira) do capim elefante.
- Análise de diferentes tratamentos para a extração de potássio antes e após a queima do material.
- Caracterização morfológica, física e mecânica das cinzas produzidas a partir da queima controlada.
- Estudo da pozolanicidade da cinza por meio de ensaios químicos e avaliação do desempenho das pastas cimentícias com adição de cinza de capim elefante.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Indústria do cimento

3.1.1. Mercado do cimento mundial

O Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) registrou que em 2010 a produção mundial de cimento foi de 3444 milhões de toneladas. Sendo que em 2005 a China representava 47% do total da demanda (MADLOOL, *et al.*, 2011) . A Tabela 1 apresenta a evolução do ano de 2004 a 2010, dos maiores países produtores de cimento e do total mundial. A China encontra-se em primeiro lugar em produção de cimento, enquanto o Brasil está em sexto lugar (SNIC, 2012).

Tabela 1 - Maiores produtores de cimento (em milhões em toneladas)

Países	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
China	967,8	1079,6	1253,5	1379,0	1401,2	1657,1	1881,9
Índia	136,9	146,8	162,0	172,9	186,1	190,0	213,9
Estados Unidos	97,4	99,4	98,2	95,5	86,5	64,0	65,5
Turquia	41,3	45,6	49,0	50,8	53,4	57,6	62,7
Irã	32,3	32,7	35,3	40,0	44,4	48,8	61,3
Brasil	36,5	39,2	42,4	47,2	52,3	51,7	59,2
Vietnã	26,2	30,8	32,7	35,8	36,3	47,7	55,0
Japão	72,4	72,7	73,2	71,4	67,6	59,6	51,7
Rússia	46,2	49,5	55,2	60,1	53,5	45,7	50,4
Total Mundial	2181,9	2344,8	2608,0	2797,7	2841,5	3033,0	3344,0

Fonte: SNIC, 2012

3.1.2. Cimento no Brasil

O ramo cimenteiro foi considerado efetivamente instalado no Brasil no ano de 1926, um símbolo dessa fase foi a inauguração, da Companhia Brasileira de Cimento Portland, em Perus, São Paulo. Até esta data o Brasil importava cerca de 97% do cimento que consumia de países como Estados Unidos, Inglaterra, França, Alemanha, Dinamarca, Bélgica e Argentina. A partir desta data o setor conseguiu enfrentar a concorrência do produto importado, com produtos de qualidade e dignos de confiança. A produção brasileira saltou de 13000 toneladas em 1926 para 96000 toneladas em 1929 (CONSULTEC, 1967).

A produção de cimento no Brasil teve um grande crescimento na década de 70. Esta data ficou conhecida como milagre econômico, isto ocorreu devido aos investimentos governamentais em obras de infraestrutura, característica que marcou o ciclo militar no Brasil (FAUSTO, 2012). Contudo, na década seguinte o setor cimenteiro enfrentou uma forte crise, consequência direta da forte recessão da economia (plano cruzado), da instabilidade dos mercados internacionais e da complexa situação política do País.

Já na década de 90 com o Plano Real, o consumo voltou a crescer e com isso a produção reascendeu novamente, alcançando o patamar dos 40 milhões de toneladas no ano de 2000. Porém nos anos seguintes, com as crises na construção civil a produção de cimento caiu para 35,1 milhões de toneladas em 2003. Com o passar dos anos e dos altos e baixos da produção de cimento, a partir de 2004 houve a retomada do crescimento do setor cimenteiro, isto ocorreu devido o crescimento do setor imobiliário chegando em 2011 com uma produção de 64,1 milhões de toneladas (SNIC, 2012).

No mesmo ano o Brasil apresentou o consumo aparente de cimento de aproximadamente 65 milhões de toneladas. Comparado ao ano anterior, representou um aumento de 8,3%. (Figura 1). O Brasil ainda teve que importar 1 milhão de toneladas, contudo, podia-se dizer que o Brasil já era alto suficiente em cimento. Atualmente, um levantamento mostrou que pelo menos 72,7% deste consumo foi destinado a construções de edificações, tanto comerciais, residenciais ou industriais (SNIC, 2012)

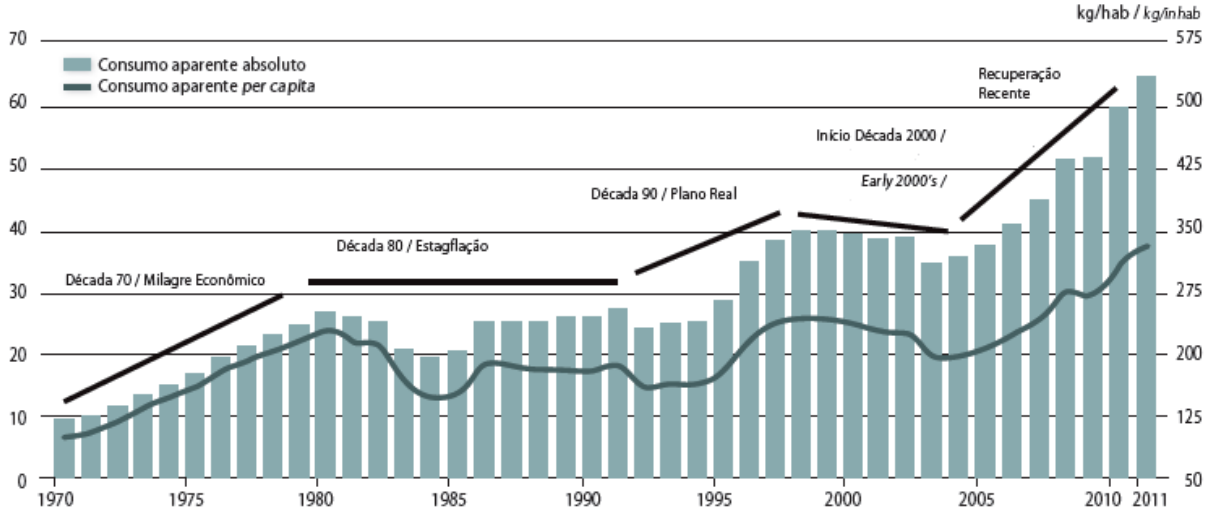


Figura 1. Consumo aparente no Brasil

Fonte: SNIC, 2012

3.1.3. Produção de CO_2 pelas indústrias do cimento

As questões climáticas são consideradas hoje como um dos grandes desafios ambientais enfrentados pela sociedade. O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais gases responsável pelas mudanças climáticas e cerca de um terço do CO_2 global liberado para atmosfera está associado com a utilização da energia em vários setores industriais. Deste montante, 7% correspondem à parcela da indústria do cimento (ALI *et al.*, 2011). O cimento é um dos materiais de construção mais importantes a nível mundial. Seu consumo e produção estão intimamente relacionados com o setor da construção, por sua vez, à atividade econômica. A produção de cimento demanda muita energia e estima-se que cerca de 2% do consumo global seja de energia primária (WORRELL *et al.*, 2001).

Na indústria de cimento, a emissão de CO_2 se deve principalmente à queima de combustível fóssil e à calcinação do calcário em óxido de cálcio. O cálculo da emissão total de CO_2 pode ser realizado pela equação 1 (ALI *et al.*, 2011):

$$Emissão\ total\ de\ CO_2 = emissão\ CO_{2\ clinker} + emissão\ CO_{2\ energia\ elétrica} + emissão\ CO_{2\ energia\ térmica} \quad (1)$$

O Brasil é reconhecido internacionalmente pela sua eficiência energética na produção de cimento, isto se deve ao fato de que estas indústrias apresentam baixa emissão de gases, pois, além de utilizar adições, usam também biomassa para produção de energia.

Uma alternativa para redução da emissão de CO_2 para a atmosfera é o uso de combustíveis alternativos, como por exemplo, biogás, carvão vegetal e biomassa (ALI *et al.*, 2011; WORRELL *et al.*, 2001; MADLOOL *et al.* 2011). Outra alternativa é o uso de adições minerais, que, além de diminuir o teor de clínquer do cimento, proporciona melhoria nas propriedades mecânicas do material (PAYÁ *et al.*, 2001a). As adições hoje comumente utilizadas são escória de alto-forno, pozolanas naturais e cinzas volantes, contudo, por várias razões (técnicas e políticas ambientais) a sua geração tem caído drasticamente, colocando em risco a produção de cimentos normalizados. Há, portanto, um interesse forte em encontrar novas fontes de pozolanas.

3.1.4. Cimento Portland

Os principais componentes do cimento Portland são: silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$) também denominado como alita (C_3S), silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$) também denominado belita (C_2S), aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) conhecido por aluminato (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) chamado ferrita (C_4AF) (TAYLOR, 1997; RODRIGUES, 2012).

A alita representa 50-70% no cimento, e em contato com água reage relativamente rápido, sendo responsável pelo aumento da resistência em idade até 28 dias. A belita representa 15-30% no cimento, e apresenta uma reação mais lenta que a alita, contribuindo pouco na resistência nos primeiros 28 dias. Sua contribuição maior é em idades mais avançadas. E o aluminato e a ferrita representam 5-10% no cimento.

O silicato de cálcio hidratado (CSH) é um dos principais produtos formado da hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S). Outros produtos formados são os cristais de hidróxido de cálcio ou portlandita (CH), etringita (AFt), aluminatos de cálcio hidratados (CAH) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (RODRIGUES, 2012).

3.2. Pozolanas

O termo pozolana pode significar duas coisas, a primeira denota as rochas piroclásticas, que são encontradas em torno da cidade de Roma, na Itália. O segundo significado, adotado neste trabalho, denota todos os materiais inorgânicos, naturais ou artificiais, que ao serem misturados com hidróxido de cálcio (cal) ou materiais que liberem hidróxido de cálcio (cimento), endurecem na presença de água (MASSAZZA, 1993). O mesmo autor completa a definição de pozolana explicando que esta apresenta duas fases, a ativa, capaz de reagir com cal, sendo ricos em sílica; e a inerte, insensível ou pouco sensível ao cal.

De forma geral, a norma brasileira NBR12653 define material pozolânico como sendo,

> *"... materiais silicosos ou silicoluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente moídos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos, com propriedades aglomerantes."* (NBR12653, 1992)

As pozolanas podem ser classificadas em três classes, conforme a origem desses materiais. A classe N enquadra as pozolanas naturais e artificiais como materiais vulcânicos, "cherts" silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. A classe C, as cinzas volantes que são oriundas da queima de carvão mineral. E por último a classe E, nesta classe enquadram qualquer outra pozolana cujo requisito difere das classes anteriores, como cinzas de resíduos vegetais (NBR 12653, 1992).

Outra norma que especifica os padrões da cinza como pozolana para o uso em concreto é a ASTMC-618 (2012), que enquadra as cinzas de resíduos vegetais na classe C. Um material pode ser considerado como pozolana, se estiver em conformidade com as exigências químicas mínimas preestabelecidas nas normas, como apresentado na norma ABNT NBR12653 (Tabela 2).

Tabela 2 - Exigência química para materiais pozolânicos, norma NBR 12653

Propriedades		Classes de material pozolânico		
		N	C	E
Dióxido de silício (SiO_2) + óxido de alumínio (Al_2O_3) + óxido de ferro (Fe_2O_3)	mín, %	70	70	50
Trióxido de enxofre (SO_3)	máx, %	4	5	5
Teor de umidade	máx, %	3	3	3
Perda ao fogo	máx, %	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na_2O	máx, %	1,5	1,5	1,5

O uso de uma pozolana na matriz cimentícia contribui para o desenvolvimento da resistência do material, advindo de uma combinação de fatores químicos e físicos. Os primeiros correspondem com a hidratação do próprio cimento Portland e a atividade pozolânica do material, do hidróxido de cálcio e água; e o segundo está associado ao empacotamento e tamanho de partículas (SATA *et al.*, 2012).

O termo atividade pozolânica abrange todas as reações que ocorrem entre os componentes ativos da pozolana, cal e água. O processo dessa reação é comumente avaliado pela diminuição de cal livre no sistema. Para que isto ocorra, são considerados dois fatores: a quantidade de cal que uma pozolana pode combinar-se; e a velocidade com que essa reação ocorre (MASSAZZA, 1993).

As análises comumente utilizadas para verificar a reatividade de um material são fluorescência de raios X (FRX), condutividade elétrica (PAYÁ *et al.*, 2001b), método químico acelerado também denominado como dissolução saturada de cal (DSC) (FRIAS *et al.*, 2012; MORALES *et al.*, 2009) e difração de raios X (DRX).

A análise de espectrometria de fluorescência de raios X é uma análise quantitativa, não destrutiva, que identifica a proporção de elementos químicos presentes nas amostras. O uso desta técnica se faz necessária para conhecer a composição química da adição mineral utilizada (RODRIGUES, 2012).

A análise de difração de raios X é utilizada para avaliação da mineralogia dos materiais, através da determinação da estrutura cristalina. No caso das pozolanas, esta análise é importante, pois a forma como se apresenta a sílica, na fase amorfa ou cristalina, terá influência na atividade pozolânica. Quanto maior a quantidade de sílica amorfa, mais reativo será o material (PAYÁ *et al.*, 2001, MASSAZZA, 1993).

O ensaio de condutividade elétrica é um método muito utilizado na medição da atividade pozolânica de um material, e apresenta como vantagem a obtenção do resultado em um tempo menor, quando comparado com outros ensaios. Payá *et al*. (2001) propuseram um método rápido de avaliação do comportamento da cinza volante em uma solução insaturada de hidróxido de cálcio, utilizando uma concentração de 800 mg de $Ca(OH)_2$/L de água deionizada à temperatura de 80°C. Esta temperatura utilizada foi para aumentar a taxa de dissolução do $Ca(OH)_2$. A medição do sistema CH/cinza volante foi realizada às temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C. Além disso foi considerada a condutividade da pozolana no sistema água/cinza volante, pois a quantidade de íons dispersos na solução podem influenciar os valores de condutividade. Estabeleceram também uma perda relativa de condutividade nos intervalos de tempo de 100 s, 1000 s e 10000 s, para a comparação dos dados.

Villar-Cociña *et al.* (2003) realizaram por meio da medição da condutividade elétrica a avaliação da atividade pozolânica da cinza de palha de cana-de-açúcar em um sistema saturado de $Ca(OH)_2$. Os autores propuseram um modelo matemático cinético-difusivo que permite descrever a cinética de reação das pozolanas avaliadas e calcularam os coeficientes cinéticos (coeficiente de difusão e a constante da taxa de reação) Esse método avalia os aspectos qualitativo e quantitativo da reação pozolânica.

Frias *et al.*(2012) utilizaram o método químico acelerado, também conhecido por dissolução saturada de cal (DSC), para avaliar a atividade pozolânica da folha de bambu. Consiste em avaliar o consumo de $Ca(OH)_2$, por meio da determinação das concentrações de Ca^{2+} e OH^-.

A avaliação do progresso da reação entre a pozolana e o cimento depende de vários fatores, como as propriedades da pozolana, o tempo de hidratação e a temperatura de cura (RODRIGUES, 2012). Há diversos estudos em pasta para verificar o comportamento da pozolana junto ao cimento e junto à cal (MEHTA, 1981; CORDEIRO, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2012; FRIAS *et al.*,2012)

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

Payá *et al*. (2002) avaliaram o comportamento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar em pastas de cimento e de cal através da análise de termogravimetria, na idade de cura de 56 dias. Os autores puderam identificar 3 picos principais na curva termográfica (TG) e sua derivada (DTG), o primeiro pico entre 100 - 180°C corresponde a desidratação do CSH e da etringita, o segundo pico entre 180 - 250°C é atribuído a decomposição do silicato aluminato de cálcio hidratado (CASH) e o aluminato de cálcio hidratado (CAH) e o terceiro pico entre 520 - 580°C corresponde a desidratação do hidróxido de cálcio (CH).

O método de calorimetria fornece medidas contínuas e se mostra um bom método para estudar a fase inicial da hidratação onde a taxa de calor é relativamente elevada. Rodrigues (2012) ao estudar pastas de cimento/cinza de bagaço de cana-de-açúcar, calcinada a 600°C e 700°C obervou que houve interferência da cinza no processo de hidratação do cimento Portland, ou seja, foi observado um retardamento da formação de produtos de hidratação.

A avaliação da resistência mecânica de corpos de prova é um método indireto para avaliar a atividade pozolânica de uma pozolana com o cimento Portland ou com a cal (JOHN *et al.,* 2003), a formação dos produtos de hidratação torna o material mais denso e menos susceptível à fratura (MARTIRENA *et al.*,1998). Mehta (1981) sugere que o refinamento dos poros representa uma avaliação direta da reação pozolânica e melhoria nas características de desempenho do cimento. O autor observou no estudo de pastas de cimento Portland com pozolanas naturais, que a substituição de 20% e 30% de pozolana não apresentou poros maiores que 0,1 µm nas pastas curadas durante 1 ano, e que se mostraram mais resistentes e impermeáveis do que a pasta de cimento.

3.3. Biomassa

A biomassa é definida, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), como "*todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal), que pode ser utilizada na produção de energia*" (BRASIL, 2005).

A biomassa é considerada uma das principais alternativas como fonte de energia, uma vez que apresenta grande potencial de crescimento com capacidade de reduzir a utilização de fontes de energia de origem fóssil. Com a utilização da biomassa, deixa-se de emitir mais CO_2 para a atmosfera, resultando em créditos de carbono (BRASIL, 2008).

Diferente dos combustíveis fósseis, a biomassa ao ser queimada libera gás carbônico (CO_2) que a planta absorveu durante o processo fotossintético, também chamado de "carbono neutro" (ABBASI & ABBASI, 2010).

Contudo, por muito tempo foi considerado fonte de energia de países, principalmente, em desenvolvimento (Tabela 3). Esta ideia vem sendo modificada, visto o potencial para a modernização do uso de combustíveis de biomassa. A modernização do uso industrial da biomassa aumenta sua eficiência e rendimento (HALL, *et al.*, 2005)

Tabela 3 - Consumo de biomassa (MtEP)

	Biomassa
Mundial	930
China	206
Leste Asiático	106
Sul da Ásia	235
América Latina	73
África	205
Países em desenvolvimento	825
Países da OCDE*	81

* Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Fonte: BRASIL, 2005

O uso da biomassa pode trazer vantagens e desvantagens. Como vantagem podemos citar, o melhor manejo da terra, a criação de novos empregos, o fornecimento de vetores energéticos modernos às comunidades rurais, redução dos níveis de emissão de gás carbônico (CO_2), controle de resíduos, reciclagem de nutrientes, dentre outros. E, como desvantagens, podemos citar impactos causados à biodiversidade e concorrência com terras para cultivo alimentar, entre outros (ABBASI & ABBASI, 2010; HALL, *et al.*, 2005). Contudo, muitos desses problemas são minimizados em vista dos benefícios que ela proporciona.

No Brasil, a cana-de-açúcar é, dentre as fontes agrícola e agroindustrial, a mais utilizada como biomassa para a produção de energia limpa. Além dessa biomassa existem outras fontes com uma participação mais tímida na geração de energia limpa como, por exemplo, o licor negro, resíduos de madeiras, biogás, casca de arroz (CORDEIRO *et al.*, 2009) e entre outras. Contudo, novos estudos têm sido realizados na busca de novas fontes, como por exemplo, o uso de capim elefante (STREZOV *et al.*, 2008; SAIDUR *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2011). Este tipo de biomassa também são denominados de "biomassa

lignocelulósica”, ou seja, denominação dada às espécies que além de servirem para produção de energia, não competem com as culturas alimentares (ABBASI & ABBASI, 2010).

3.3.1. Capim elefante

O *Pennisetum purpureum* Schum., também conhecido por capim elefante, pertence à família Graminae e subfamília Panicoideae, e é originário do continente africano. Foi introduzido no Brasil no ano de 1920. O capim elefante é uma gramínea perene, com hábito de crescimento ereto e cespitoso, podendo alcançar de 3 a 5 m de altura. Essa gramínea apresenta colmos cilíndricos e folhas longas, sendo muito rizomático. Apresenta também relativa resistência a seca ou solo úmido, porém não é tolerante ao encharcamento por período prolongado (SOUZA *et al.*, 1995).

Por ser uma espécie de rápido crescimento e de alta produção de biomassa vegetal, muito semelhante à cana-de-açúcar, o capim elefante apresenta alto potencial para uso como fonte alternativa de energia. Dall’Agnol *et al.* (2004) registraram a produção de capim elefante cv. cameroon, cultivado sob clima frio em diferentes idades, aos 42, 84, 126, 147 e 210 dias, obtiveram produção de matéria seca de 1,03; 9,95; 18,83; 27,04 e 31,13 ton/ha. A Tabela 4 apresenta a produção de diferentes cultivares.

Figura 2. Campim elefante (*Pennisetum purpurem*)
Fonte: Imagem do experimento

Tabela 4 - Tabela de produção de diferente cultivares

Autor	Cultivares	Período	Região	Idade de Corte (dias)	Produção (t MS/ha)
Oliveira (2001)	Gramafante	1993 - 1994	Petrolina - PE	60	16,3
				120	11,9
	Cameroon			60	10,9
				120	9,1
Morais *et al.* (2009)	Gramafante	Out. 2005 a Jun.2006 / Jan.2007 a Jul 2007	Seropédica - RJ	270	23,6
	Bag02			270	24,3
	Cameroon			270	29,5
Queiroz Filho *et al.* (2000)	Roxo	Julho de 1994 a Dezembro de 1995	Paraíba	40	19,5
				60	25,7
				80	25,7
				100	30,9

O capim elefante, por apresentar um sistema radicular bem desenvolvido, pode contribuir de forma eficiente para aumentar o conteúdo de matéria orgânica do solo (SOUZA *et al.*, 1995) ou o sequestro de C (carbono) no solo (ABBASI & ABBASI, 2010).

Uma das características do uso desta uma forrageira como biomassa é a possibilidade de dois cortes ao ano, aos 150 dias. Visando a produção de energia, este número de cortes aumenta o potencial de sua utilização (SAMSON *et al*., 2005). Ou seja, a idade de corte da biomassa ocorre aos 150 dias e conforme a planta se desenvolve ocorre a diminuição dos nutrientes da planta, e o aumento de fibra, ou seja, o aumento do teor de lignina e celulose. O aumento da lignina na composição da planta significa uma diminuição na digestibilidade do alimento pelo animal (DESCHAMP, 1999). Portanto, plantas com idade mais avançada não são usadas para alimentação animal. Xie *et al*. (2011) constataram isso ao avaliar o desenvolvimento de 5 diferentes genótipos de capim elefante. Os autores observaram um aumento no teor de lignina com o desenvolvimento da planta. Observaram também que nos internós basais o teor de lignina é maior se comparado com o da região superior. Isso se explica pelo fato da região basal ser mais velha e, portanto, possui mais lignina (Tabela 5).

Tabela 5 - Comparações dos teores de lignina (%FW) no internó basal entre diferentes cultivares e meses

Mês	MT-1	Mott	Huanan	N51	Guimu-1
Março	$2{,}11\pm0{,}19_{f}$	$1{,}75\pm0{,}01_{d}$	$1{,}60\pm0{,}28_{e}$	$2{,}16\pm0{,}99_{f}$	$1{,}83\pm0{,}05_{e}$
Maio	$4{,}28\pm0{,}12_{e}$	$3{,}79\pm0{,}13_{c}$	$3{,}65\pm0{,}40_{d}$	$3{,}90\pm0{,}06_{e}$	$2{,}00\pm0{,}08_{e}$
Julho	$5{,}37\pm0{,}24_{d}$	$4{,}40\pm0{,}25_{c}$	$4{,}36\pm0{,}15_{d}$	$6{,}48\pm0{,}21_{d}$	$5{,}55\pm0{,}17_{d}$
Agosto	$10{,}82\pm0{,}30_{c}$	$10{,}00\pm0{,}40_{b}$	$12{,}30\pm0{,}38_{c}$	$14{,}12\pm0{,}22_{c}$	$9{,}46\pm0{,}19_{c}$
Outubro	$13{,}01\pm0{,}40_{b}$	$13{,}10\pm0{,}52_{b}$	$19{,}17\pm0{,}62_{b}$	$18{,}16\pm0{,}53_{b}$	$12{,}07\pm0{,}05_{b}$
Dezembro	$15{,}66\pm0{,}57_{a}$	$15{,}57\pm0{,}43_{a}$	$24{,}79\pm0{,}14_{a}$	$22{,}23\pm0{,}33_{a}$	$18{,}16\pm0{,}21_{a}$

Letras diferentes mostram que houve diferença significativa ($p>0{,}05$). Fonte: Xie *et al.* (2011).

Altos teores de lignina e celulose na biomassa são interessantes do ponto de vista do uso de biocombustíveis sólidos, visto o aumento do teor de carbono. A biomassa de forrageiras perenes possuem teores de celulose e lignina maiores do que as culturas anuais, portanto, possuem maior utilidade como fonte de geração de calor e energia (XIE *et al.*, 2011).

O interesse no uso do capim elefante como fonte de energia é tão grande que, em 2010, entrou em funcionamento a primeira usina termoelétrica alimentada por capim elefante do mundo. A Sykué Bioenergia está localizada em São Desidério, no interior da Bahia (Figura 3), e possui uma área plantada de 4 mil ha de capim elefante. A meta da usina é a geração de 30 MW de energia (SALES, 2012).

Figura 3. Sykué Bioenergya, São Desidério - BA
Fonte: Sales (2012)

Alguns obstáculos ainda necessitam ser contornados, como, por exemplo, o alto teor de água, que dificulta a secagem, a baixa densidade, que dificulta o transporte e a estocagem, e a alta geração de cinza, entre outros. Mesmo assim, este panorama é favorável, pois, além do uso de uma alternativa limpa de geração de energia, possibilita também a comercialização dos certificados de redução de emissão de gases intensificadores do efeito estufa (SALES, 2012).

3.4. Cinzas produzidas da cogeração de energia a partir de biomassas

A composição da cinza produzida a partir da queima da biomassa varia conforme o tipo de material que foi queimado, e no caso das culturas perenes, vale ressaltar também, as condições do solo em que foi cultivado. A Tabela 6 apresenta diferentes composições de cinzas de diferentes biomassas.

Tabela 6 - Composição química da cinza obtida a partir da queima de diferentes biomassas.

	Pennisetum purpurem Schum. [1]	Casca de arroz[2]	Bagaço de cana-de-açúcar[2]	Folha de bambu[3]
SiO_2	43	71,74	72,74	80,4
Al_2O_3	<0,01	5,61	5,26	1,22
Fe_2O_3	1,4	3,47	3,92	0,71
CaO	1,9	10,42	7.99	5,06
MgO	9,9	1,98	2,78	0,99
Na_2O	<0,01	0,40	0,84	0,08
K_2O	30,5	3,62	3,47	1,33
TiO_2	0,03	0,38	0,32	-
P_2O_5	7,2	0,89	1,59	0,56
SO_3	5,7	0,50	0,13	1,07
PF	-	0,78	0,77	8,04
Total	99,65	99,79	99,81	99,46

Fontes: [1]Strezov *et al.* (2008), [2]Martirena Hernández *et al.* (1998), [3] Villar-Cociña *et al.*(2011)

Na cinza a sílica (SiO_2) representa a maior parte em sua composição (Tabela 6). Segundo Samson *et al.* (2005), esta sílica é provida através de duas vias. A primeira via é através da absorção de sílica solúvel disponível no solo, presente na forma de ácido monossílico ($Si(OH)_4$). Solos argilosos apresentam nível de ácido monossílico maior que em solos arenosos. Já a segunda via é através da deposição na superfície por contaminação do solo. Resíduos de colheitas são mais expostos à contaminação do solo. A sílica está presente, principalmente, nas folhas, bainhas de folhas e inflorescências de plantas.

Na planta, a sílica é depositada como sílica amorfa no retículo endoplasmático, paredes celulares e espaços intercelulares. A sílica contribui para as propriedades mecânicas das paredes celulares, incluindo rigidez e elasticidade (TAIZ & ZEIGER, 2013).

Atualmente há estudos com cinzas provenientes da casca de arroz (MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998; CORDEIRO *et al.*, 2009), bagaço de cana-de-açúcar (FRIAS *et al.*, 2011; PAULA, 2009), folha de bambu (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011; DWIVERDI *et al.*, 2006), entre outros. Buscando utilizá-las como adições ativas para a elaboração de materiais à base de cimento (pastas, argamassas, concretos e fibrocimentos).

A cinza apresenta em sua composição boa parte de materiais inorgânicos, com características pozolânicas, ou seja, são materiais silicosos ou silico-aluminosos, que, adequadamente preparados, apresentam propriedades aglomerantes. Portanto, o uso da cinza incorporada à matriz cimentícia é uma das possíveis soluções para diminuir o excedente produzido (ZARDO *et al*., 2004).

A sílica presente nas cinzas atua aumentando a viscosidade da pasta, evitando a segregação dos agregados, e seu emprego melhora a resistência à segregação do cimento (WATANABE, 2008).

O uso da cinza, direta ou indiretamente, com fins comerciais, reduz o volume de resíduo descartado em aterros sanitários, contaminação do meio ambiente, reduz o volume de matéria-prima necessária para produção de aglomerantes, além de reduzir a liberação de CO_2, que é gerado durante a produção do cimento Portland e da cal (JOHN *et al*., 2003).

3.4.1. Estudo da queima de biomassas

O estudo desenvolvido por Seye (2003) de termogravimetria de capim elefante e mais outros três materiais (bagaço e palha de cana-de-açúcar e resíduos de madeira), em atmosfera de ar e em atmosfera inerte, indica que a maior perda ocorre nas primeiras temperaturas até 400°C (Figura 4). Essa perda corresponde à evaporação da água e ao processo de conversão (destruição das pontes de hidrogênio da celulose e da hemicelulose e saída dos voláteis).

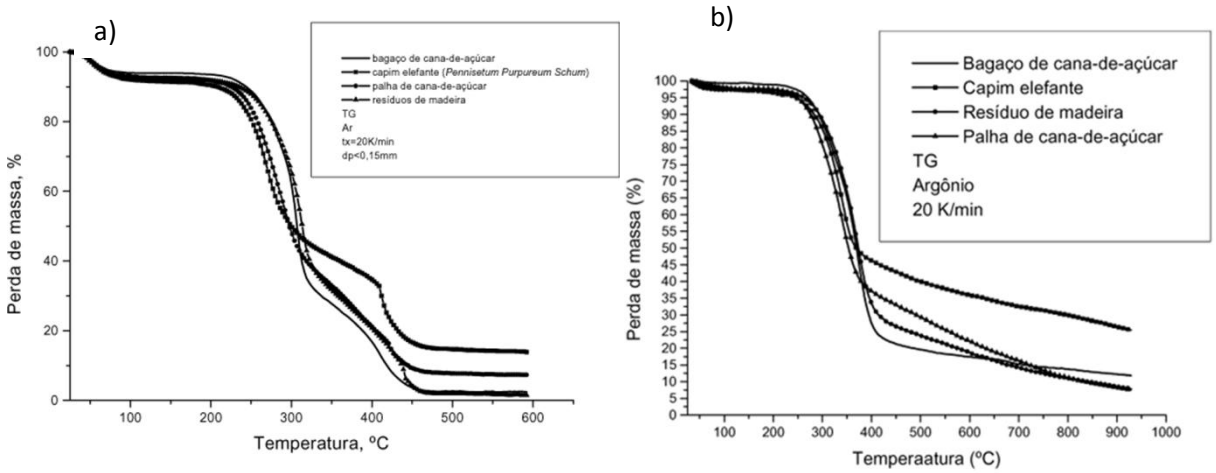


Figura 4. (a) TG das biomassas em ar; (b) TG das biomassas em atmosfera inerte (SEYE, 2003)

O mesmo autor relata ainda que na termogravimetria em atmosfera inerte o capim elefante apresentou a menor perda de massa (55%), comparado com os outros materiais. Dessa forma, concluiu-se que o capim elefante apresenta maior capacidade em produzir resíduo sólido (carbono fixo e cinzas).

Della *et al.* (2006), constataram no trabalho com cinza de casca de arroz que a 700°C apresentou o melhor resultado de calcificação. Pois em temperaturas altas de calcificação (800 a 1000°C) para palha de cana-de-açúcar Villar-Cociña *et al.* (2003) puderam observar que houve diminuição na reatividade da cinza e um aumento na cristalinidade da sílica.

3.5. Presença de íons alcalinos nas cinzas

A Tabela 6, apresenta, principalmente para o capim elefante, alto teor de potássio. Com isso, utilizá-lo em materiais à base de cimento não é muito recomendado, pois a presença de íons alcalinos como o K^+ e o Na^+ em materiais pozolânicos devem ser evitados, uma vez que eles podem causar reação álcali-agregado na matriz cimentícia (JONH *et al.*, 2003). Ou seja, certos tipos de agregados, como por exemplo, opala, calcedônia, cristobalita, tridimita, quartzo microcristalino/criptocristalino deformado, entre outros, podem reagir com esses íons álcalis e formar um gel, que em presença de umidade se expande e causa fissuras generalizadas (JACKSON, 2004).

Segundo a norma ABNT NBR15577-3 (2008), o teor máximo permitido de $Na_2O_{equivalente}$ é de 3,0 kg/m^3 para concreto, sendo:

$$Na_2O_{eq} = 0{,}658K_2O + Na_2O \quad (2)$$

Contudo não há como evitar a presença desses íons, pois fazem parte da estrutura da planta. No caso do potássio, ela é requerida como cofator de mais de 40 enzimas e desempenha um papel na regulação do potencial osmótico das células vegetais. Uma característica do potássio é sua mobilidade na planta, ou seja, o potássio é remobilizado para as regiões mais jovens, quando há deficiência deste nutriente (TAIZ & ZEIGER, 2013).

Com o objetivo de usar essas cinzas com alto teor de íons de K^+ e Na^+, alguns autores realizaram tratamentos químicos e térmicos nas cinzas para remove-los do material. Salas *et al*. (2009) utilizaram um tratamento químico na cinza de casca de arroz e como resultado, obtiveram aumento no teor de sílica de 90 para 99 wt.% e diminuição do teor de potássio 2,80 para 0,06 wt.%. Santorino *et al.* (2000) realizaram tratamento utilizando água aquecida e obtiveram máxima extração dos íons K^+ e Na^+ em altas concentrações e alta temperatura.

4. Plano de Estudo

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Construções e Ambiência da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos FZEA/USP, localizado em Pirassununga, SP. O fornecimento das mudas de capim elefante e auxílio técnico contaram com o apoio dos Laboratórios de Ciências Agrárias e Bromatologia da FZEA/USP. As análises químicas e mineralógicas foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP, e o *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* (IETcc), em Madrid/Espanha. Este estudo foi organizado em três etapas, conforme fluxograma apresentado na Figura 5. A divisão em etapas foi realizada com o intuito de melhor organizar as principais ideias do projeto, e separar os assuntos para a organização de futuros artigos. De forma sucinta, na etapa 1 foi realizada o estudo da cinza das estruturas do capim elefante, ou seja, folhas, colmo + bainha e a planta inteira, e relacionar com a parte morfológica da planta. Na etapa 2, estudaram-se diferentes tratamentos químicos e térmicos no material, com o intuito de diminuir os teores dos íons alcalinos, e com isso aumentar a proporção de SiO_2 da cinza final. E por fim, na etapa 3, procurou-se aplicar este material tratado, em uma matriz cimentícia, por intermédio do estudo de pastas.

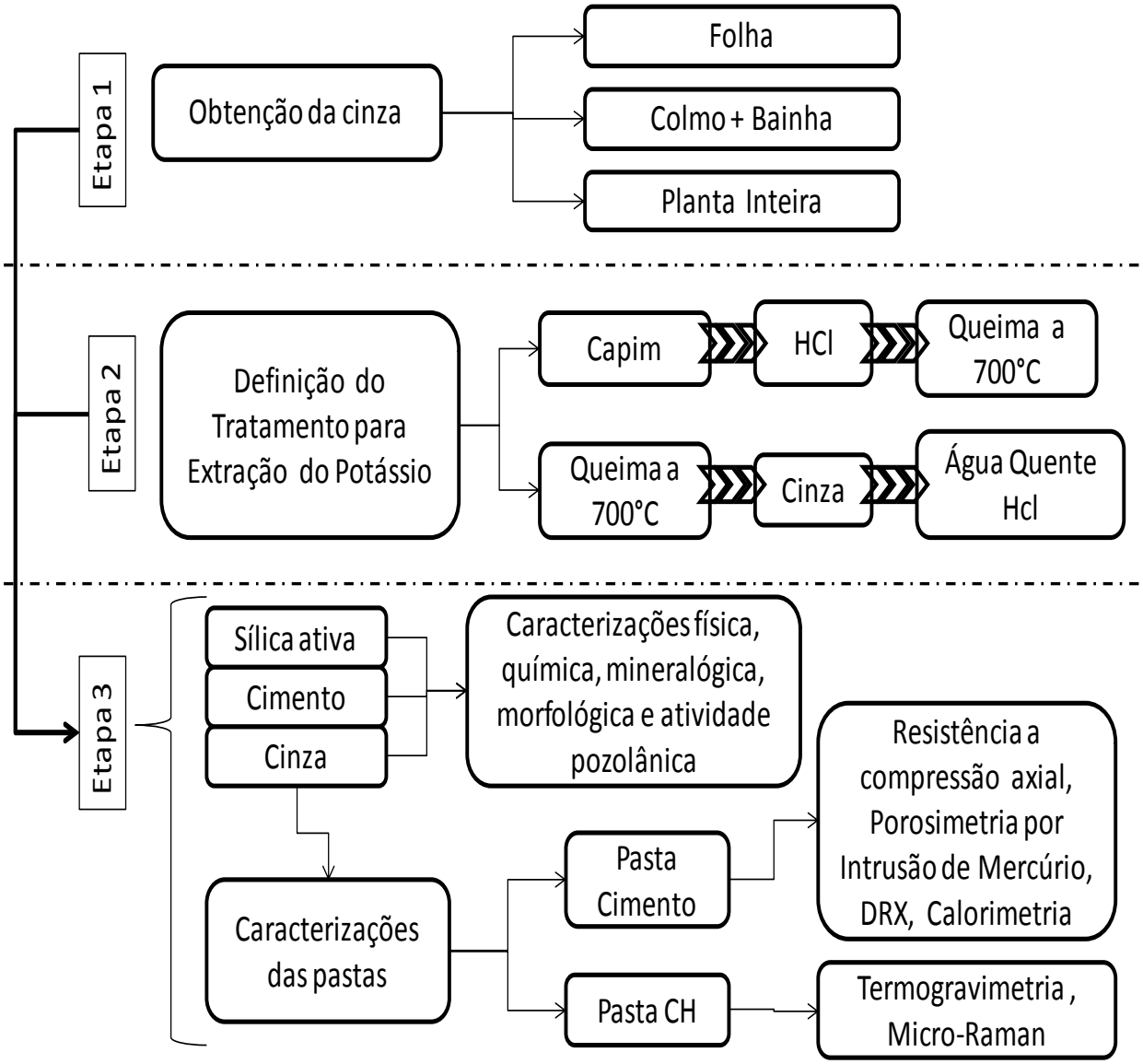


Figura 5. Fluxograma de trabalho

5. Materiais

Este item apresenta uma breve descrição dos materiais utilizados neste trabalho, sendo que a sua caracterização será apresentada no item 8.1.1.

5.1. Capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.)

O capim elefante utilizado no trabalho foi obtido na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) - USP, em Pirassununga. Utilizram-se o *Pennisetum purpureum* cv. Cameroon e o Napie, na idade de corte de 150 dias (Figura 6).

Figura 6. Capim elefante *(Pennisetum purpureum*)

5.2. Cimento Portland

O cimento escolhido para ser utilizado no trabalho foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI 40), da marca Cauê. Aglomerante hidráulico composto em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulico, constituído de uma ou mais forma de sulfato de cálcio. Quanto às exigências químicas são especificadas segundo a norma ABNT NBR5733 (1991), com perda ao fogo limite de 4,5% da massa, óxido de magnésio (MgO) limite de 6,5%, anidrido carbônico (CO_2) limite de 3,0%, trióxido de enxofre (SO_3) limites de 3,5%, para teor inferior a 8% de C_3A do clínquer e de 4,5%, para teor superior a 8% de C_3A do clínquer.

5.3. Hidróxido de cálcio

Foi utilizado o hidróxido de cálcio (CH) da marca *Synth*, com pureza de 95%. O CH foi utilizado nos ensaios de condutividade elétrica e na preparação de pastas. A grande vantagem de utilizar esse material na produção das pastas é que o teor de CH disponível é mais elevado se comparado com pastas de cimento Portland, o que favorece a sua reação com a pozolana.

5.4. Sílica ativa

Foi usada no trabalho a sílica ativa comercial M920D da marca Elke, como forma de comparação com a cinza de capim elefante, uma vez que este material é uma pozolana vendida em escala comercial.

5.5. Ácido clorídrico

Foi utilizado o ácido clorídrico (HCl) da marca *Synth* nos tratamentos empregados neste trabalho. As características apresentadas são: massa molecular de 36,46 g/mol, densidade de 1,18 e ponto de ebulição 109ºC.

6. Etapa 1: Obtenção da cinza

Na primeira etapa, buscou-se estudar as características das partes do capim elefante aos 150 dias de idade e caracterizar sua cinza por meio de análises química e mineralógica.

6.1. Metodologia da obtenção da cinza

6.1.1. Plantio do capim elefante

Foi utilizado o capim elefante da espécie Cameroon com idade de corte aos 150 dias. Esta idade está associada ao número de cortes realizados ao ano, visando o aumento do potencial de utilização. (SAMSON *et al*., 2005). Neste trabalho, optou-se em separar as partes da planta em: colmo + bainha, folha e planta inteira.

No projeto foi necessário o plantio de uma área de capim elefante, para a obtenção da matéria-prima a ser queimada. A área plantada foi concedida pela Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP. O plantio ocorreu em novembro de 2011, período das águas. Antes do plantio foi feita uma amostragem de solo. Utilizou-se um trado para coletar as amostras, o trado permite a retirada da amostra na profundidade correta. A área foi percorrida em zigue-zague e coletou-se 10 amostras, retirando uma porção de solo na profundidade de 0 - 20 cm. Misturaram-se todas as amostras e, em seguida, foi separada uma subamostra para a análise macro e micro mineral do solo no Laboratório de Solos, da FZEA/USP (Tabela 7).

Tabela 7 - Análise de solo da área antes do plantio do capim elefante

pH	MO	P	S	K	Ca	Mg	H+Al	Al	CTC	SB	V	B	Cu	Fe	Mn	Zn
$CaCl_2$	g/dm^3	mg/dm^3		mmoic/dm^3							%	Mg/dm³				
6,0	21	185	9	5,3	42	13	21	TR	81	60	74	0,65	0,81	131	30,6	11,6

TR – baixo nível de detecção, MO - matéria orgânica, CTC - capacidade de troca de cátions, SB - Soma de base, V - saturação por base.

Conforme o Wener *et al.* (1997), os teores de potássio (K) e fósforo (P) presentes no solo estão acima da necessidade para a adubação de formação do capim elefante, e quando os teores de P e K são maiores que 40 mg/dm³ e 3,0 mmolc/dm³ não há necessidade de adubação. A adubação nitrogenada não se faz na formação, apenas após 30 a 40 dias, neste caso recomenda-se adubar 40 kg de nitrogênio(N)/ha. Como a área plantada é de 100 m² utilizou-se 4 kg de N. Portanto, a única adubação realizada no projeto foi a adubação nitrogenada após 30 dias do plantio. No plantio foram utilizadas mudas obtidas no campo agrostológico do Laboratório de Ciências Agrárias FZEA/USP. As mudas foram plantadas em

linha e utilizou-se espaçamento entre linhas de 0,8 m. As mudas foram postas nos sulcos sempre com a parte apical de uma muda com a parte basal de outra (Figura 7).

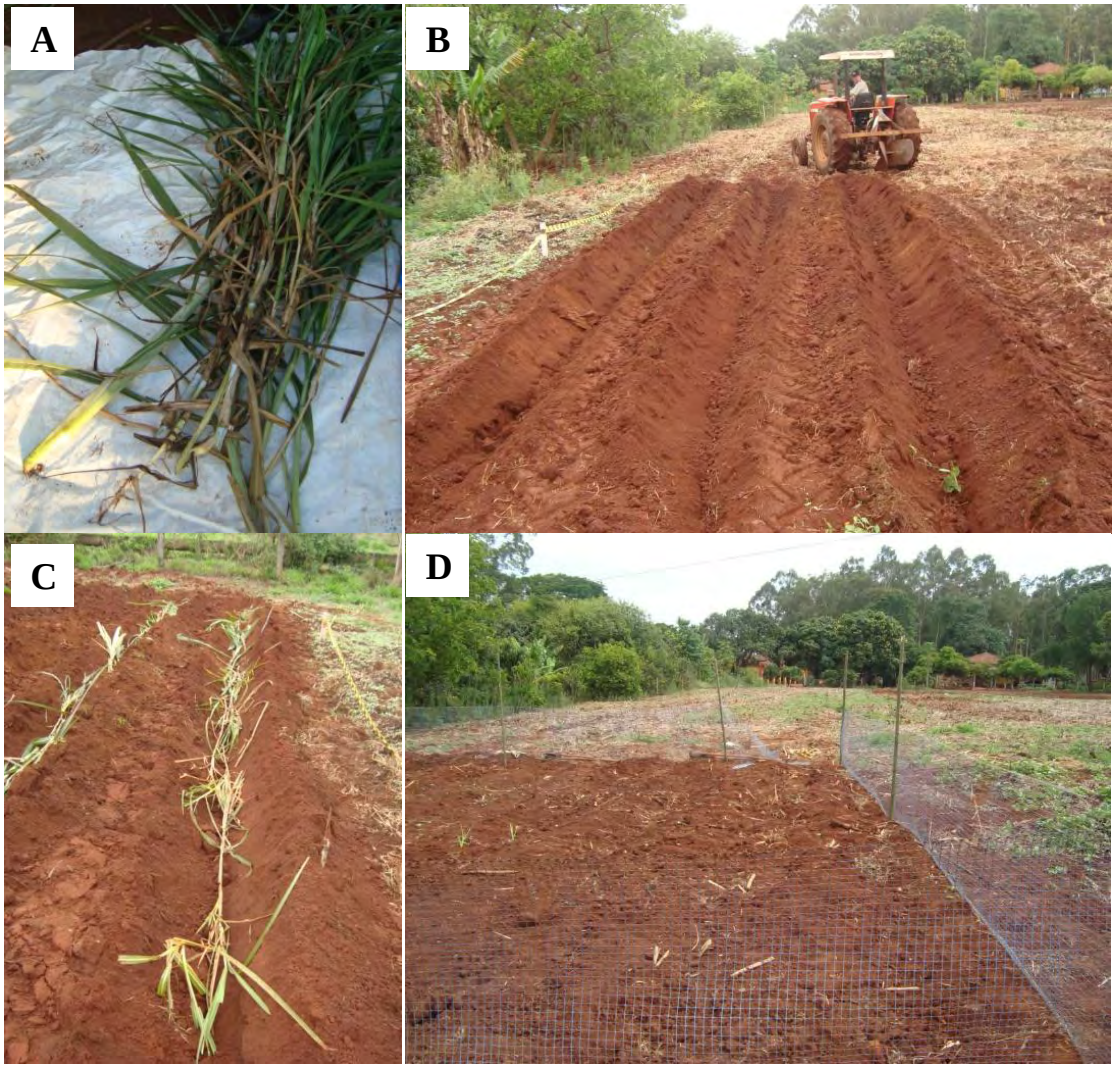


Figura 7. Sequência de plantio: mudas de capim elefante (A); abertura dos sulcos (B); plantio das mudas (C); área formada (D)

6.1.2. Preparação do material

Na idade pré-determinada, o material foi colhido no campo manualmente, utilizando um facão, a planta foi cortada a 20 cm do solo. O material foi transportado até o laboratório, para se evitar possível contaminação do solo, no laboratório ocorreu a separação das partes: a) colmo + bainha (C150C); b) folha (C150F) e c) planta inteira (C150PI). Em seguida, o material foi pesado (matéria verde ou matéria úmida - MV), e calculou-se a relação colmo e

folha que representa a porcentagem de cada parte na planta. As dimensões do material foram reduzidas com o objetivo de se obter uma secagem mais homogênea, portanto, as folhas foram picadas com uma tesoura e o colmo foi cortado com o facão em pedaços menores (Figura 8).

Figura 8. Colmo (A) e folha (B) picados

O material foi submetido à secagem em estufa a 60°C por 72 h. Uma amostra de cada parte foi retirada e pesada para se realizar o cálculo de matéria seca (MS), conforme a equação 3. Para cada amostra, fizeram-se duas determinações.

$$MS\ (\%) = \frac{(C - A)x100}{(B - A)} \tag{3}$$

Sendo que A é o peso da bandeja, C é o peso da amostra verde (úmida) e B é o peso da amostra seca. O material seco passou por mais um processo de redução de seu tamanho (Figura 9), utilizando-se o moinho de facas, modelo MA 683/3, marca Marconi.

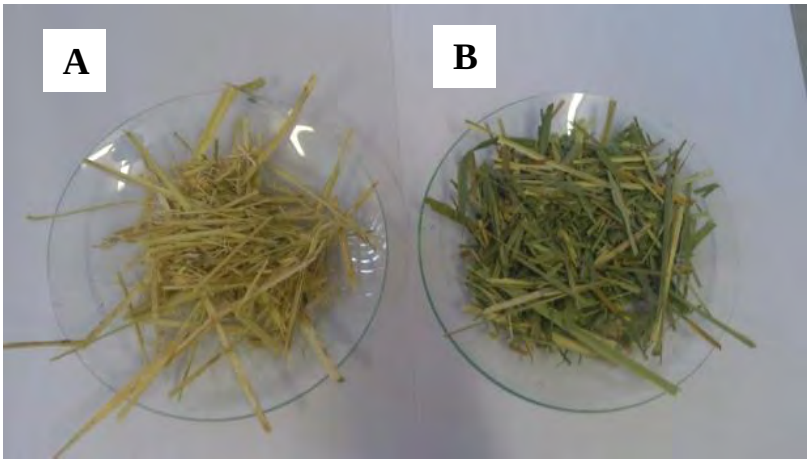


Figura 9. Amostras de colmo (A) e folha (B) após seco em estufa 60 ºC.

6.1.3. Metodologia adotada para queima do capim elefante

A metodologia utilizada para produção de cinza do capim elefante foi baseada na produção de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e outros resíduos agroindustriais, apresentada no item 3.4.1 e baseado no mesmo procedimento desenvolvido por Rodrigues (2012). Na metodologia citada utilizou-se 420 g de capim por queima, ou seja, em torno de 70 g de capim por recipiente (bandeja refratária). Utilizou-se para a queima o forno mufla modelo 10019, da marca Jung. A queima foi realizada em dois patamares, com taxa de aquecimento de 10°C/min, como apresentado na Figura 10.

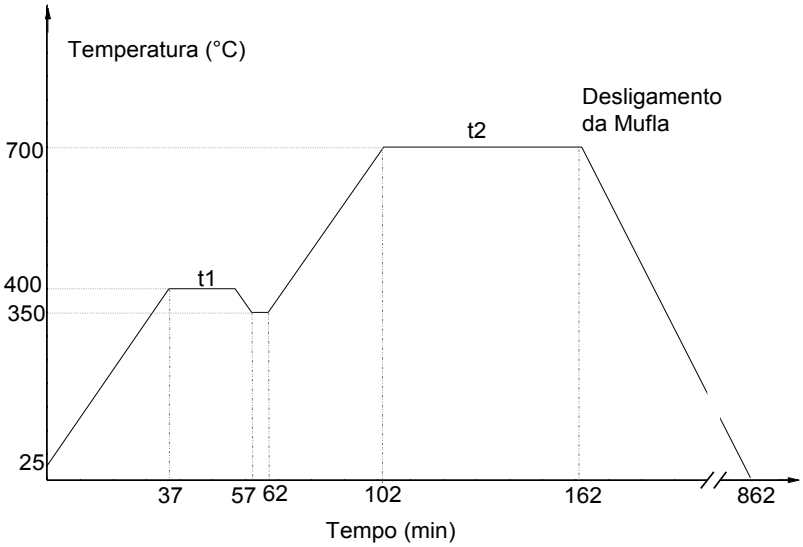


Figura 10. Esquema da programação da queima do capim elefante

O primeiro patamar de queima foi a 400°C (SEYE, 2003), permanecendo durante 20 min. (t1). Neste patamar quase toda a água livre é eliminada, conseguindo assim, uma queima mais homogênea. A seguir, ocorre a segunda parte da queima a 700°C, permanecendo por 1 h (t2). O esfriamento foi naturalmente com a porta da mufla fechada, com uma rampa de esfriamento de aproximadamente 1,0°C/min. A Figura 11 ilustra a folha antes e depois da queima.

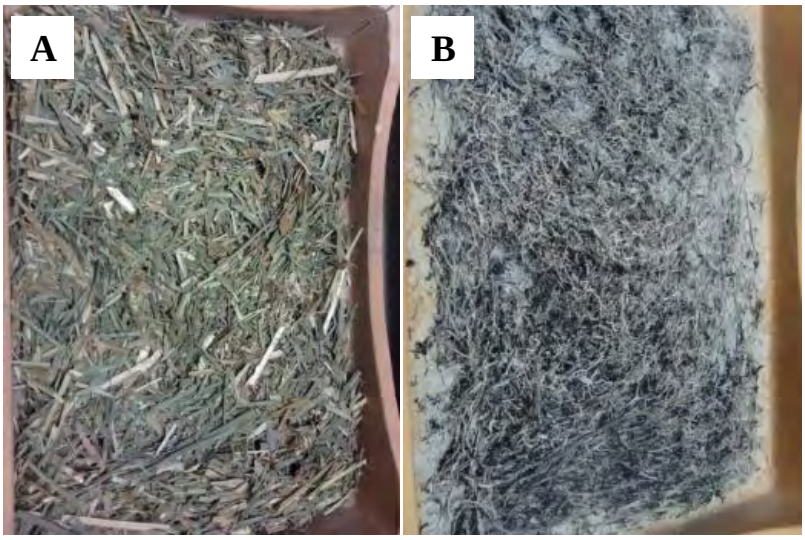


Figura 11. Folha do capim elefante antes (A) a após (B) a queima na mufla

6.1.4. Moagem da cinza

Para a moagem da cinza utilizou-se o moinho de bolas modelo TE-500/2 marca Tecnal. Foram utilizadas 10 bolas para uma massa de 300g de cinza (Tabela 8). A cinza permaneceu durante 30 min sob moagem e a velocidade de rotação foi de 200 rpm (Lima *et al.*, 2011). A relação material:bolas foi de 1:2 (em massa).

Tabela 8 - Relação de bolas de alumina, com os diâmetros, massas e volume utilizadas na moagem.

Número de bolas	Diâmetro das bolas (mm)	Massa (g)	Volme (mL)
1	52	273	75
2	38	136	60
7	25	219	60
	Total:	628	195

6.1.5. Caracterização da cinza

6.1.5.1. Fluorescência de Raios X (FRX) e perda ao fogo

A análise de Fluorescência de Raios X foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP. O resultado dos teores foram determinados por análise semiquantitativa sem padrões (*standarless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em spectrômetro de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. E perda ao fogo (PF) efetuada a 1050ºC por 1 h, de acordo com a norma ASTM C114 (2003).

6.1.5.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP. O estudo foi realizado por meio do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X Pert PRO com detector X Celerator.

6.2. Resultados e discussão da obtenção da cinza

As análises iniciais mostraram que aos 150 dias a relação colmo:folha, foi 65,70:34,30, ou seja, há mais colmo em relação à folha, diferentemente do que acontece em idade mais novas. Deschamp (1999), ao estudar cultivares de capim elefante obteve relação de colmo: folha de 34,9:65,1 na idade de 28 dias e de 66,5:33,5 aos 126 dias, para o cultivar roxo. Isto ocorre pois conforme o capim se desenvolve seu teor de lignina aumenta e a parede do colmo fica mais espessa por estar mais lignificado. A lignina é composta principalmente de carbono (XIE *et al.*, 2011), e no momento da queima a maior parte da matéria orgânica

volatiliza a 400ºC (SEYE, 2003). Por isso, o teor de cinza no colmo + bainha foi menor (2,63%) que na folha (7,58%) (Tabela 9).

Tabela 9 - Análise de matéria seca parcialmente a 60ºC das partes da planta: colmo + bainha (C150C), folha (C150F) e a planta inteira (C150PI)

	Parte planta	Relação colmo:folha (%)	MS(%)	Cinza (%)
C150C	Colmo + bainha	65,7	26,96	2,63
C150F	Folha	34,3	32,23	7,58
C150PI	Planta inteira	100,0	29,59	4,52

As análises químicas realizadas nas cinzas das partes da planta apresentaram teores de sílica de 31,90; 47,50 e 43,30 para o colmo + bainha (C150C), folha (C150F) e planta inteira (C150PI) respectivamente (Tabela 10). Sales (2012) registrou uma variação do teor de sílica de 15,2% a 56,3% em cinza de capim elefante colhido em diferentes regiões. No entanto, os teores de C150F e C150PI estão próximos ao valor de 43% encontrado por Strezov *et al.* (2008). O mesmo não acontece com o teor de potássio encontrado por Strezov *et al.* (2008) (30,5%), pois na análise química das partes da planta foram obtidos teores menores. Contudo, ainda é um teor muito elevado, quando comparado a outras cinzas pozolanas como a cinza de casca de arroz (3,62%), bagaço de cana-de-açúcar (3,47%) (MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 1998) ou folha de bambu (1,33%) (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2011).

Tabela 10 - Composição química da cinza do colmo + bainha (C150C), da folha (C150F) e da planta inteira (C150PI) na idade de 150 dias.

		Tratamentos		
		C150C	C150F	C150PI
Óxidos (%)	SiO_2	31,90	47,50	43,30
	Al_2O_3	0,68	1,16	1,05
	Fe_2O_3	1,00	1,13	1,13
	SO_3	1,31	2,39	2,01
	Na_2O	0,29	0,25	0,25
	MgO	7,76	4,93	6,25
	P_2O_5	2,00	2,40	2,41
	Cl	10,80	5,64	7,40
	K_2O	24,00	19,90	21,10
	CaO	2,84	6,79	5,47
	MnO	0,29	0,26	0,31
	TiO_2	0,11	0,15	0,13
	Cr_2O_3	0,03	0,02	0,03
	NiO	0,01	nd	0,01
	CuO	0,08	0,08	0,08
	ZnO	0,02	0,01	0,02
	Rb_2O	0,03	0,03	0,02
	SrO	0,01	0,02	0,02
	Y_2O_3	<<	<<	<<
	ZrO_2	Nd	nd	nd
	Nb_2O_5	0,01	0,01	0,01
	BaO	Nd	nd	nd
	PbO	Nd	nd	nd
PF (%)		16,90	7,35	9,01

<< = traço menor que 0,01%, nd = elemento não detectado

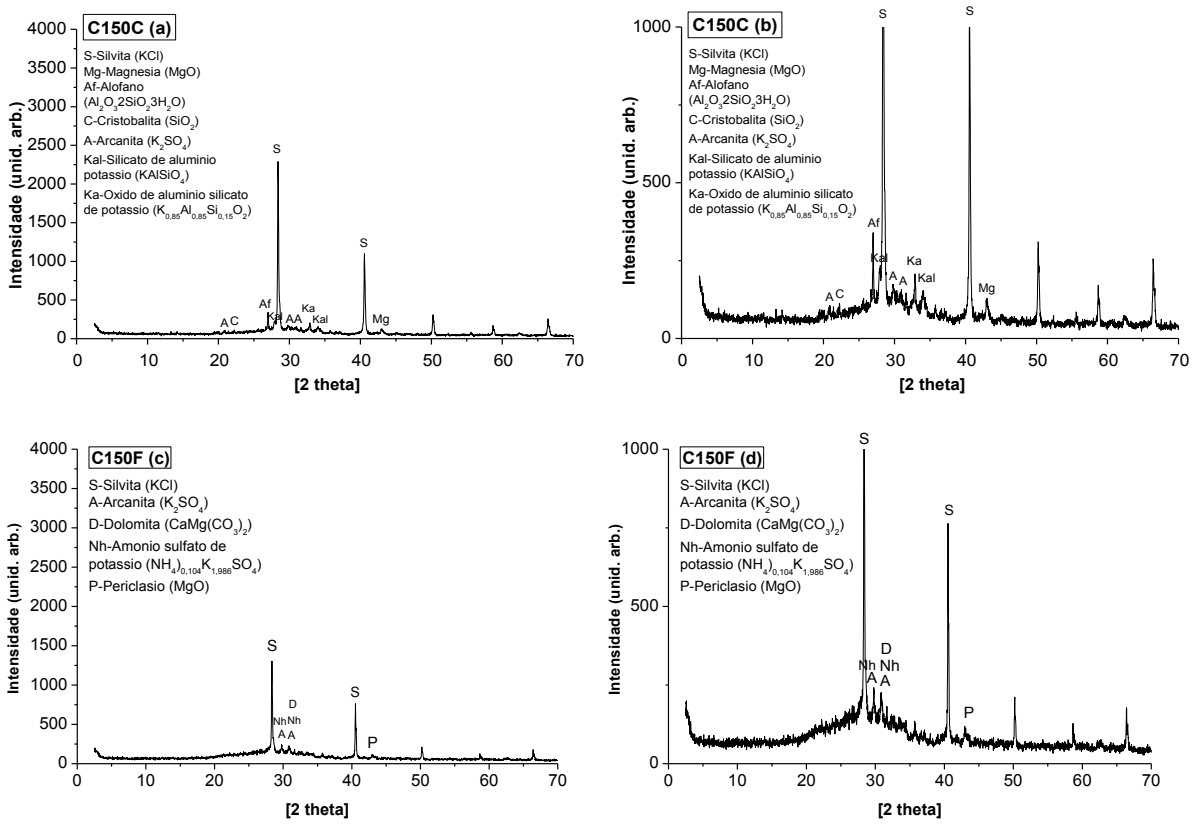
A estimativa realizada demonstrou o quanto os teores de SiO_2 e o K_2O encontrado na cinza representam na matéria seca (MS) e na matéria verde (MV), sua representação é muito pequena ao se comparar com o todo, já que a maior parte do material verde é composto por matéria orgânica (Tabela 11).

Tabela 11 - Estimativa em porcentagem de SiO_2 e K_2O na matéria seca (MS) e na matéria verde (MV)

Amostra	Na MS (%)		Na MV (%)	
	SiO_2	K_2O	SiO_2	K_2O
C150C	0,84	0,63	0,23	0,17
C150F	3,60	1,51	1,16	0,49
C150PI	1,34	0,95	0,40	0,28

A Figura 12 apresenta as análises de difração de raios X das amostras de cinzas C150C, C150F e C150PI. A banda amorfa é observada entre 25º e 35º (2θ) para todas as cinzas.

Na Tabela 12 observa-se as fases cristalinas identificadas nas cinzas. Nota-se a presença de uma grande quantidade de cristais compostos por potássio, o que corrobora com a presença elevada do teor de K na análise química. Na análise química o componente predominante é SiO_2, contudo foi menos expressivo sua aparição nas fases cristalinas, isso pode ser um indício de que o material pode estar em sua fase amorfa.



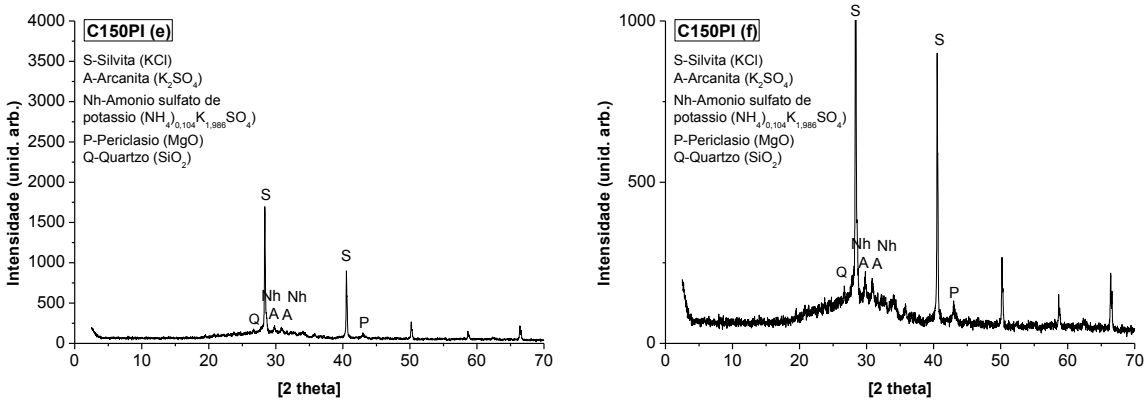


Figura 12. Análise mineralógica das cinzas do capim elefante queimado a 700ºC: Cinza do colmo (C150C) nas escalas (a) 4000 e (b) 1000; cinza da folha (C150F) nas escalas (c) 4000 e (d) 1000; e cinza da planta inteira (C150PI) nas escalas (e) 4000 e (f) 1000.

Tabela 12 - Fases cristalinas identificadas nas cinzas

Amostras	Fases Cristalinas
C150C	Silvita (KCl), Magnesia (MgO), Alofano ($Al_2O_32SiO_23H_2O$), Cristobalita (SiO_2), Arcanita (K_2SO_4), Silicato de alumínio potássio ($KAlSiO_4$), Óxido de alumínio silicato de potássio ($K_{0,85}Al_{0,85}Si_{0,15}O_2$)
C150F	Silvita (KCl), Arcanita (K_2SO_4), Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), Amônio sulfato de potássio $(NH_4)_{0,104}K_{1,986}SO_4$), Periclasio (MgO)
C150PI	Silvita (KCl), Arcanita (K_2SO_4), Amônio sulfato de potássio $(NH_4)_{0,104}K_{1,986}SO_4$), Periclasio (MgO), Quartzo (SiO_2)

6.3. Conclusão da etapa de obtenção da cinza

Para as condições da cinza de capim elefante cortada aos 150 dias, pode-se concluir que o teor de sílica é maior na cinza da folha (C150F) se comparada à cinza do colmo (C150C), enquanto o teor de potássio é maior no colmo. A relação colmo:folha demonstrou que na planta aos 150 dias há mais colmo do que folha. No entanto, para as sequências das etapas posteriores, optou-se em utilizar a planta inteira, haja vista a forma de sua utilização em larga escala na cogeração de energia na indústria.

7. Etapa 2: Definição do tratamento para a extração dos álcalis da cinza

Por causa do teor elevado dos íons alcalinos (potássio) encontrados nas cinzas de capim elefante, buscou-se nesta etapa encontrar um tratamento que conseguisse retirar estes íons. Apenas nesta etapa, para a escolha do tratamento, foi utilizado o capim elefante cv Napier, o que se explica pela sua maior disponibilidade no campus da USP em Pirassununga. O cultivar de interesse (Cameroon) estava sendo plantada e, portanto, indisponível para colheita naquele período experimental.

7.1. Metodologia do tratamento para a extração dos álcalis da cinza

Nesta etapa foram realizados três diferentes tratamentos, sendo um deles no capim e dois na cinza. Desse modo, foram obtidos quatro tipos de cinzas: T0 (sem nenhum tratamento), T1 (com tratamento realizado no capim), T2 e T3 (com tratamento na cinza). O material foi preparado, queimado e a cinza foi moída, conforme descrito anteriormente nos itens 6.1.2; 6.1.3 e 6.1.4, respectivamente.

7.1.1. Tratamento no capim (T1)

Foi realizada a lavagem no capim elefante antes deste passar pelo processo de queima na mufla. A lavagem foi realizada com solução ácida, conforme descrito por Della *et al*. (2006) em seu estudo com casca de arroz. Os procedimentos adotados seguem descritos abaixo:

- Utilizou-se 60 g de capim para cada litro de solução.
- Para o preparo da solução utilizou-se 10% de ácido clorídrico (HCl) em volume.
- O capim e a solução foram depositados em um béquer, este foi colocado em um agitador magnético com aquecimento, modelo C-MAG HS10, marca IKA (Figura 13).

- O material permaneceu 2 h em ebulição, sendo que deu-se início à marcação do tempo após entrar em ebulição.
- Após as 2 h, a mistura resfriou em temperatura ambiente.
- Em seguida, foi feita uma filtragem a vácuo e lavagem com água deionizada.
- O material filtrado foi seco em estufa a 60ºC com circulação de ar, modelo MA035, marca Marconi, permanecendo durante 72 h.
- Por fim, o material seco foi queimado na mufla a 700°C (Figura 14).

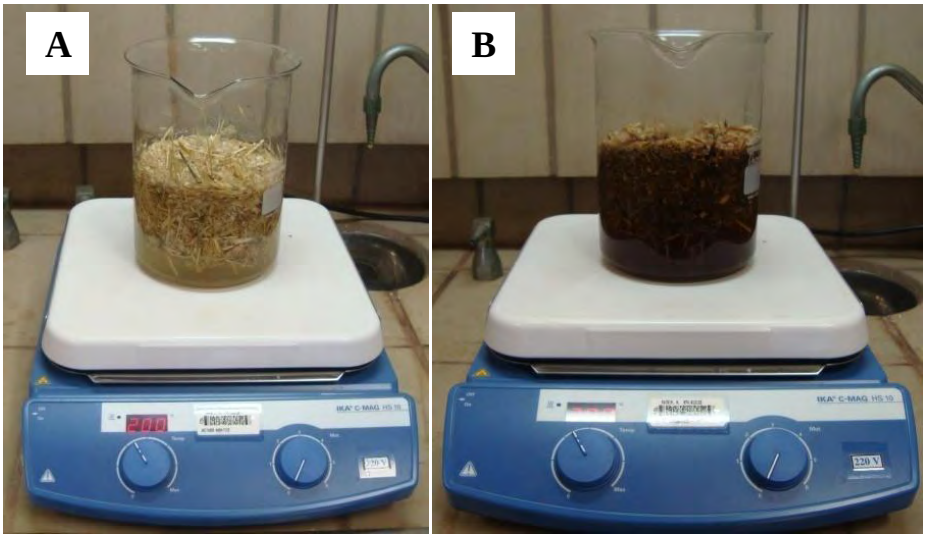


Figura 13. Lavagem de capim elefante com HCl (A) antes (B) após tratamento

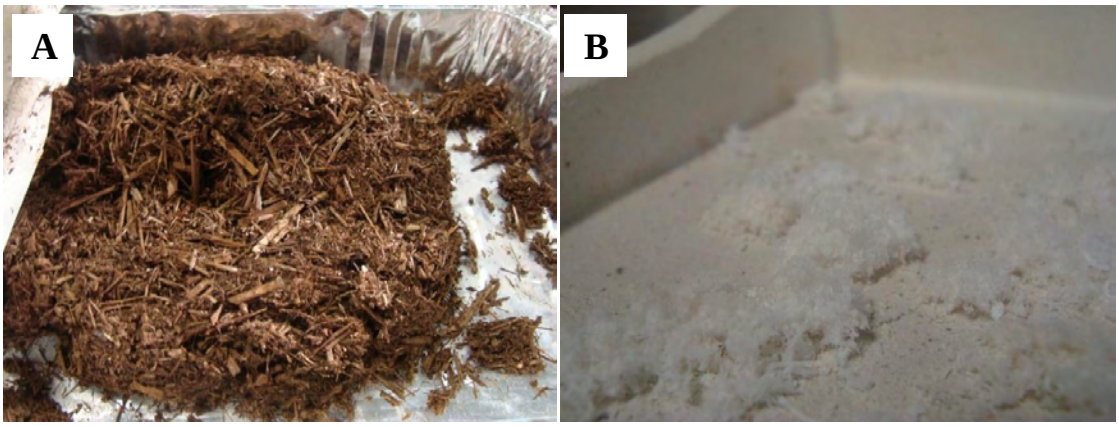


Figura 14. Capim seco tratado e seco (a). Cinza queimada a 700ºC (b).

7.1.2. Tratamento na Cinza

7.1.2.1. Método da água quente (T2)

O processo de extração do potássio foi baseado no mesmo processo realizado por Saturnino *et al*. (2000), que buscava reduzir os teores de potássio e cloreto da cinza, através da lavagem com água quente. O mesmo autor buscou maximizar a lixiviação dos íons de cloreto e potássio, e ter o mínimo de perda de outros componentes, verificando que isso ocorre em faixas de altas temperaturas e de altas concentrações de sólido. Portanto, para a lavagem adotou-se uma concentração de 0,6 kg/L, no caso deste experimento utilizou-se 15 g de cinza para 25 mL de água deionizada.

- Primeiramente, aqueceu-se a água a 70°C, atentando em colocar a cinza somente após a água atingir a temperatura desejada. Foram utilizados agitadores magnéticos com aquecimento, modelo C-MAG HS10, marca IKA.
- Após a colocação da cinza, a solução permaneceu sob agitação e aquecimento por 30 min. (Figura 15).
- Em seguida a solução foi filtrada a vácuo e o material sólido (cinza), foi seco em estufa a 105°C por 24 h.

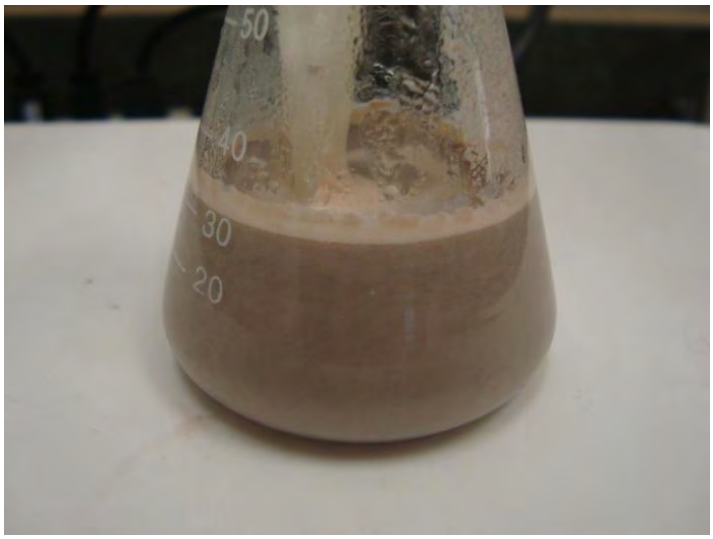


Figura 15. Tratamento da cinza com água quente

7.1.2.2. Método do ácido clorídrico (T3):

O tratamento foi realizado conforme o processo de limpeza da cinza de casca de arroz descrito por Lima (2009). A limpeza da cinza foi feita com ácido clorídrico. Segundo Liou *et al* (1997), que também estudou diferentes tratamentos ácidos na remoção de impurezas, obteve que o tratamento com ácido clorídrico (HCl) foi melhor quando comparado ao de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ao de ácido fosfórico (H_3PO_4), removendo 84% de impurezas. Os procedimentos para realização do tratamento seguem abaixo:

- Utilizou-se para o tratamento 50,5 g de cinza moída.
- Para o preparo da solução foi utilizado 3% v/v de HCl, ou seja, 15 mL de ácido em um volume de 500 mL de água deionizada.
- Colocou-se a cinza em um erlenmeyer, com uma barra magnética e a solução ácida (Figura 16a).
- Esta solução permaneceu em agitação e aquecimento a 90°C por 1 h
- Em seguida, foi feita uma filtragem a vácuo e lavagem com água deionizada (Figura 16b).
- O material filtrado foi seco em estufa a 60ºC com circulação de ar, modelo MA035, marca Marconi, permanecendo aí durante 72 h.

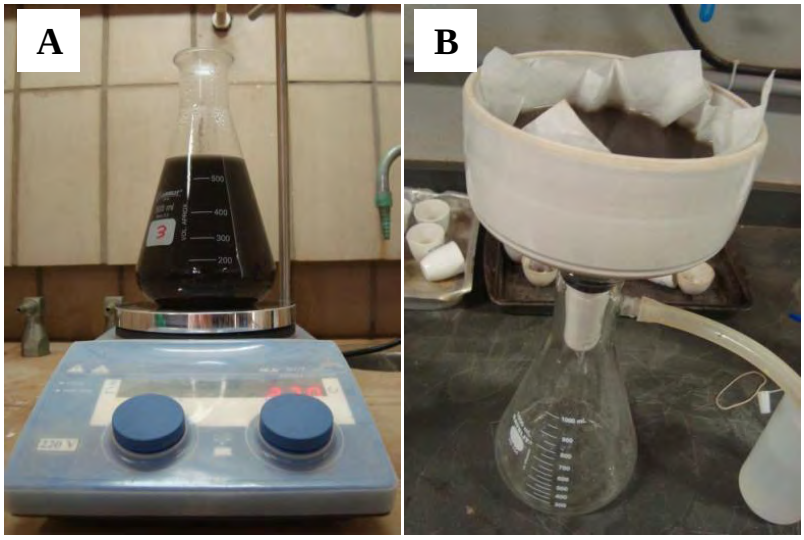


Figura 16. Lavagem com solução ácida (A); Filtragem a vácuo (B).

7.1.3. Caracterização das cinzas

Após os tratamentos da planta e das cinzas, realizaram-se a análise química (FRX), descrita anteriormente no item 6.1.5.1, e a análise mineralógica (DRX), descrita no item 6.1.5.2.

7.2. Resultados e discussão dos tratamentos para a extração dos álcalis da cinza

As análises química das cinzas (Tabela 13) apresentaram a soma de dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) de 52,41%, 96,11%, 60,84% e 81,21%, para as cinza T0, T1, T2 e T3, respectivamente. Conforme a norma NBR 12653(1992) e a ASTM C-618 (2012), para que o material seja considerado uma pozolana, os valores da soma de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, devem ser de no mínimo de 50%. Além da soma destes elementos, as cinzas obtiveram valores de trióxido de enxofre (SO_3) abaixo do máximo permitido (5%). Segundo especificações físicas das normas, as cinzas de capim elefante podem ser consideradas materiais com propriedades pozolânicas.

Houve um aumento no teor de sílica de 43,40%, 7,50% e 28,20% nos tratamentos T1, T2 e T3, respectivamente, quando comparados a cinza T0. Nos estudos desenvolvidos por Salas *et al.* (2009) observou-se um aumento de 9% de sílica.

Quanto maior o teor de sílica amorfa, mais reativo será o material. Portanto, as cinzas após o tratamento mostraram um maior potencial pozolânico, se comparadas à cinza sem tratamento (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 1998).

Tabela 13 - Composição química e perda ao fogo das cinzas T0, T1, T2 e T3, com destaque para os teores de sílica e de óxidos de sódio e de potássio.

		Cinzas			
		T0	T1	T2	T3
Óxidos (%)	SiO_2	51,80	95,20	59,30	80,00
	Al_2O_3	0,60	0,81	0,72	0,44
	Fe_2O_3	0,73	0,10	0,82	0,77
	SO_3	2,82	0,40	0,64	0,65
	Na_2O	0,18	0,02	0,16	0,11
	MgO	3,98	0,52	4,71	1,11
	P_2O_5	4,91	0,12	5,37	0,56
	Cl	2,77	0,02	0,76	0,95
	K_2O	22,00	0,69	17,70	7,05
	CaO	5,68	0,96	6,720	1,85
	MnO	0,08	0,01	0,10	0,04
	TiO_2	0,09	0,1	0,1	0,11
	Cr_2O_3	nd	nd	nd	0,03
	NiO	0,01	<<	<<	0,01
	CuO	0,02	<<	0,02	0,04
	ZnO	0,03	0,02	0,03	0,02
	Rb_2O	0,04	<<	0,03	0,02
	SrO	0,02	<<	0,02	0,01
	Y_2O_3	nd	nd	<<	<<
	ZrO_2	nd	<<	nd	Nd
	Nb_2O_5	nd	<<	nd	<<
	MoO_3	<<	<<	nd	Nd
	PbO	nd	nd	nd	Nd
PF (%)		4,22	0,99	2,76	6,31

<< = traço menor que 0,01%, nd = elemento não detectado

A Figura 17 apresenta os teores de óxidos de potássio e sílicio em cada tratamento. Constatou-se que houve um aumento no teor de sílica e a diminuição dos teores de potássio (K_2O), após os tratamentos. Após o tratamento T1 a cinza apresentou uma redução para menos de 1% de potássio, demonstrando a eficácia do tratamento para remoção de álcalis.

Porém, este tratamento requer uma grande quantidade de HCl, enquanto que o T3 necessita de uma quantidade menor de HCl, como pode ser observado na Tabela 14, que fornece a quantidade de HCl gasto por grama de cinza obtido no final dos tratamentos.

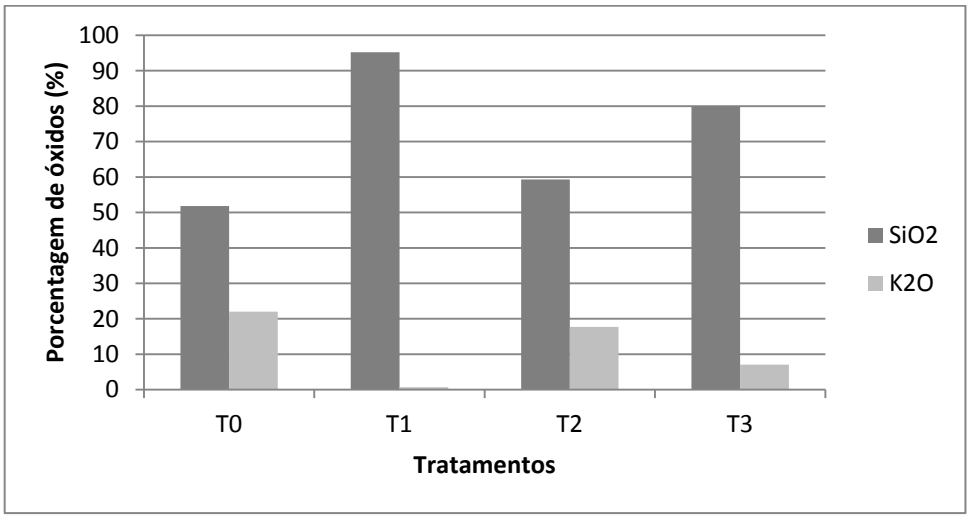


Figura 17. Teor de sílica (SiO_2) e potássio (K_2O) nos tratamentos

Tabela 14 - Quantidade de HCl gasto por grama de cinza obtida no final dos tratamentos T1 e T3

Tratamento	HCl/g de cinza final (mL)
T1	161,87
T3	0,45

Na análise de difração de raios X (DRX) das cinzas (Figura 18), observou-se que as cinzas T0 e T2 apresentaram uma banda amorfa entre os ângulos 20° a 35°. Enquanto as cinzas T1 e T3 apresentaram uma banda amorfa entre os ângulos 15º a 40º e 15º a 35º, respectivamente. O T1 comparado ao T0 apresentou uma banda amorfa em uma faixa maior de ângulos 2θ, assim como uma área sob a curva maior.

Pode-se observar na Figura 18 outro aspecto interessante nos difratogramas entre a cinza T0 e as cinzas T1 e T3, em que se nota a diminuição dos picos das fases cristalinas das cinzas tratadas. Isto pode ser notado na Tabela 15, que apresenta as fases cristalinas dos materiais. Na cinza T1, pode-se observar que todas as fases cristalinas diminuíram significativamente em relação ao difratograma da cinza T0 e restou apenas o quartzo (SiO_2), corroborando com os dados de análise química apresentados na Tabela 12, em que se nota a maior quantidade de sílica. Ocorre o mesmo fenômeno com as cinzas T3, em que o difratograma sugere a diminuição das fases cristalinas: silvita (KCl), cristobalita (SiO_2) e quartzo (SiO_2). Contudo o T2 não se mostrou muito eficaz para a remoção dos íons alcalinos.

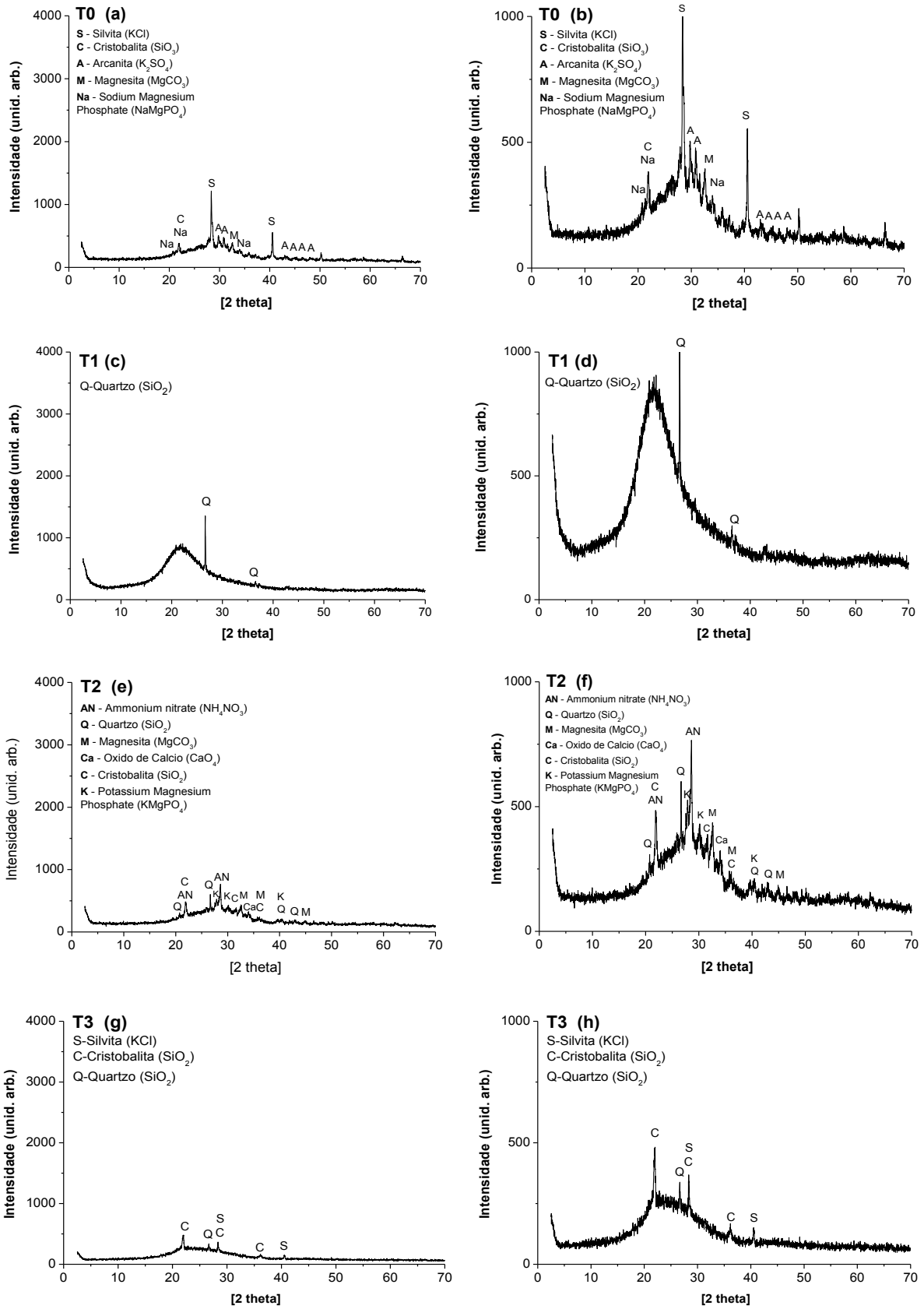


Figura 18. Análise mineralógica dos tratamentos das cinzas de capim elefante queimadas a 700ºC: Controle (sem tratamento) nas escalas (a) 4000 e (b) 1000. T1 - tratamento no capim (método do HCl) nas escalas (c) 4000 e (d) 1000. T2 - tratamento na cinza (método da água quente) nas escalas (e) 4000 e (f) 1000. T3 - tratamento na cinza (método do HCl) nas escalas (g) 4000 e (h) 1000.

Tabela 15 - Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios X das cinzas.

Amostras	Fases Cristalinas
T0	Silvita (KCl), Cristobalita (SiO_2), Arcanita (K_2SO_4), Magnesita ($MgCO_3$), Magnésio Fosfato de Sódio ($NaMgPO_4$)
T1	Quartzo (SiO_2)
T2	Nitrato de amônio (NH_4NO_3), Quartzo (SiO_2), Magnesita ($MgCO_3$), Óxido de cálcio (CaO_4), Cristobalita (SiO_2), Potássio Fosfato de Magnésio ($KMgPO_4$)
T3	Silvita (KCl), Cristobalita (SiO_2), Quartzo (SiO_2)

7.3. Conclusão da etapa dos tratamentos para a extração dos álcalis da cinza

O T1 (lavagem do capim com HCl) apresentou melhores resultados para a extração de potássio, e aumento do teor de sílica. Contudo, há um gasto grande de reagente, para realizar o tratamento, sendo assim, torna-se inviável sua utilização.

Entretanto, o T3 (lavagem da cinza com HCl) obteve redução do potássio e aumento da sílica, e para sua realização o gasto com HCl é bem menor. Optou-se, portanto, pela sua utilização para o restante do projeto.

O T2 (lavagem da cinza com água quente) não mostrou ser muito eficaz na retirada dos álcalis.

8. Etapa 3: Estudo das pastas

Na etapa 3 foram confeccionadas as pastas com o objetivo de estudar a substituição parcial do cimento Portland pela cinza, e, para medida comparativa, utilizou-se a sílica ativa. Nesta etapa também foram realizadas as caracterizações dos materiais.

8.1. **Metodologia do estudo das pastas**

Para esta etapa utilizou-se para a produção de cinza a planta inteira (item 6.3) de capim elefante cv. Cameroon na idade de 150 dias. Pois nesta última fase, encontrava-se disponível em quantidade necessária de capim elefante do cultivar proposto para ser estudado. O material foi preparado, queimado e a cinza foi moída conforme metodologias descritas nos itens 6.1.2; 6.1.3 e 6.1.4, respectivamente. O tratamento adotado para esta etapa foi o tratamento químico na cinza (T3) (item 7.3), cuja metodologia detalhada foi descrita no item 7.1.2.2.

8.1.1. Caracterizações da cinza, cimento e sílica ativa

Foram realizadas caracterizações física, química, mineralógica, morfológica e avaliação da atividade pozolânica da cinza do capim elefante (*Pennisetum purpureum* cv. Cameroon), da sílica ativa e do cimento utilizados nesta etapa na produção de pastas.

8.1.1.1. Caracterização física

A caracterização física foi realizada na cinza, no cimento e na sílica ativa. Os ensaios que fizeram parte desta caracterização foram: a avaliação da área superficial, a distribuição granulométrica e a massa específica real. A determinação da área superficial foi realizada na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), no departamento de Engenharia de Materiais, foi utilizado o método BET (*Brunauer, Emmett e Teller*), através da adsorção de nitrogênio, com o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Foi utilizado o espectrômetro de difração de raios laser tipo Mastersizer 2000 para determinar a distribuição granulométrica a laser. O ensaio se realizou com o sistema de alimentação e dispersão em fase líquida (sistema de suspensão) que permite determinar o tamanho da partícula de uma amostra em um meio não reativo, neste caso foi utilizado o álcool isopropílico. Este é um método alternativo à fase seca, e apresenta como vantagem

eliminar as forças eletrostáticas e de Van der Walls, que comumente são produzidas quando se utiliza o sistema de alimentação e dispersão em fase seca (FRIAS *et al*.,1988).

A massa específica real foi feita em multipicnômetro a gás hélio *Quantachrome instruments*, modelo 1000. Através da determinação do volume por meio da variação do gás em um volume calibrado, e a pesagem da massa real, obtendo a massa específica real.

8.1.1.2. Caracterização microestrutura

A morfologia foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tablepop, da Hitach Oxford Instruments Analytical, modelo TM3000, no Laboratório de Tecnologia de Alimentos, da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, FZEA/USP. As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono, e, em seguida, analisadas no MEV.

8.1.1.3. Caracterização química e mineralógica

As análises químicas e mineralógicas foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP, em São Paulo, SP. A análise química determinada por fluorescência de raios X (FRX) foi realizada nas três amostras conforme descrito no item 6.1.5.1, enquanto a análise mineralógica foi realizada somente nas amostras de cinza e sílica ativa, através da difração de raios X (DRX), descrito no item 6.1.5.2.

8.1.1.4. Atividade pozolânica

A avaliação da atividade pozolânica foi realizada por dois diferentes métodos. Foi utilizado o método da condutividade elétrica e o método químico acelerado.

8.1.1.4.1. Condutividade elétrica

A atividade pozolânica foi avaliada através da medição da condutividade elétrica em uma solução insaturada de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$.) O modelo utilizado para avaliação da pozolanicidade foi baseada no modelo desenvolvido por Payá *et al.* (2001b).

A medição foi realizada em dois sistemas diferentes, o sistema CH/adição mineral, em uma solução insaturada de $Ca(OH)_2$ e o sistema água/ adição mineral. Esta última foi realizada para verificar a influência que os íons Na^+, K^+, Mg^+, entre outros poderiam contribuir na condutividade.

No primeiro sistema CH/adição mineral, primeiramente, aqueceu-se 250 mL de água deionizada a 80°C em um agitador magnético com aquecimento, modelo RCT Baasic, da Ika e com controlador digital de temperatura, modelo ETS-D5, Ika. Foi utilizado um balão de fundo chato de três bocas, em um sistema fechado. Após atingir a temperatura esperada, acrescentou-se 200 mg de $Ca(OH)_2$ e o solução foi mantida sob agitação a 80°C por uma hora, para garantir melhor dissolução do $Ca(OH)_2$. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 60°C, devido a esta temperatura ser similar à temperatura exotérmica inicial do cimento, e por último adicionaram-se 5,25 g da amostra para a avaliação da atividade pozolânica (Figura 19).

A coleta dos dados foi realizada por meio do condutivímetro elétrico, modelo DM-32, da Digmed com um programa de coleta de dados, desenvolvido pela Digimed e a célula de condutividade de aço inox modelo DMC-001 XTX, da Digimed, com leitura de 0,001 µS/cm a 20000 µS/cm durante 72 h, com intervalo de coleta de 20 s.

No segundo sistema água/adição mineral, apenas aqueceram-se 250 mL de água a 60°C, e após atingir a temperatura foi adicionado 5,25 g da amostra e coletaram-se os dados.

Conforme Payá *et al.* (2001b), foi calculado a perda em condutividade, que consistiu em primeiramente obter as curvas de condutividade dos dois sistemas, solução CH/amostra *versus* tempo (C_{pch}) e solução água/amostra *versus* tempo (C_p). Em seguida, calculou-se a perda relativa (PR) de condutividade segundo a equação 4:

$$(\%PR)_t = \frac{C_o - (C_{pa})_t}{C_o} 100 \qquad (4)$$

Sendo, C_o o valor da condutividade elétrica da solução insaturada de CH antes da adição da pozolana, e C_{pa} a perda absoluta em condutividade para um dado tempo t (em s),

obtida através da diferença entre C_{pch} e C_p, que representa o consumo de CH. Em seguida, foi plotado o gráfico de perda relativa de condutividade *versus* tempo.

Figura 19. Condutividade elétrica

8.1.1.4.2. Método químico acelerado (Dissolução Saturada de Cal - DSC)

A avaliação da atividade pelo método químico acelerado, também denominado como dissolução saturada de cal (DSC), é um método realizado em um sistema puro de cal/pozolana, que neste caso, foram utilizadas como pozolana a cinza de capim elefante cultivar Cameroon e a sílica ativa. Esse ensaio foi realizado no *Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"*, em Madri, Espanha.

Antes de realizar o ensaio as amostras passaram por uma peneira de 90 mm de abertura para padronizar o tamanho das partículas. Este método, segundo Morales *et al.* (2009), consiste em colocar 1 g da amostra em uma dissolução saturada de cal (volume 75 mL) a uma temperatura de 40°C. Em seguida foram mantidos por 1, 7 e 28 dias e nos períodos pré determinados foram verificadas suas concentrações de cal, por titulação, que cada amostra havia consumido (Figura 20).

Foram utilizados HCl (0,1N) para determinar a concentração de OH^- e AEDT (0,01785 M) para determinar a concetração de CaO, e foi usado como indicadores laranja de metila e calceína, para a determinação com HCl e AEDT, respectivamente. O cálculo da quantidade de cal foi consumida, foi realizada pela diferença de concentração da idade avaliada com a concentração da dissolução inicial (E.B) (17,68 mmol/L).

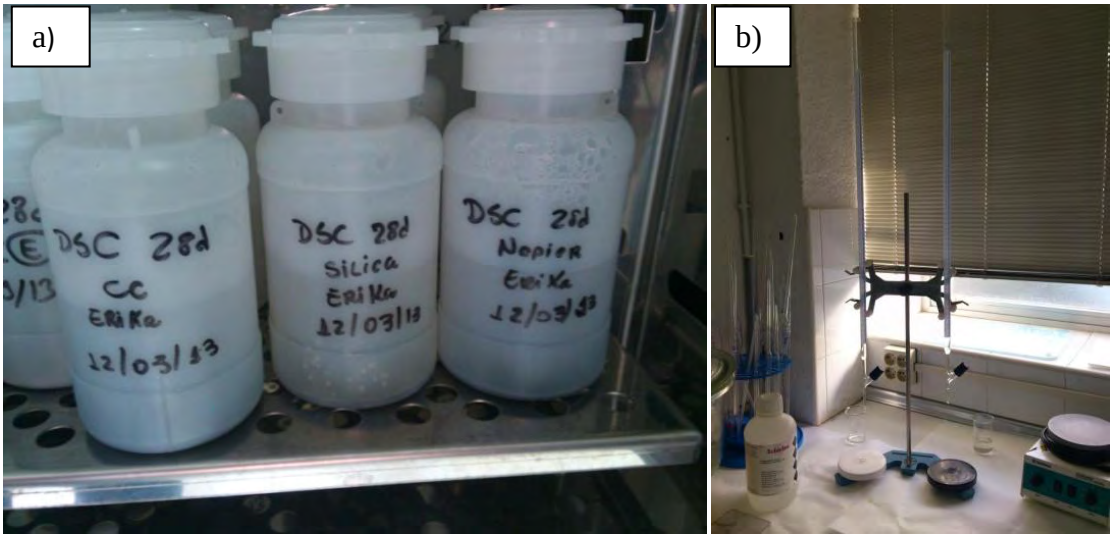


Figura 20. Método químico acelerado: a) solução com as amostras; b) titulação

8.1.2. Estudos das pastas

Para o estudo das pastas foram preparados três diferentes amostras: na forma de minicilindros, no estado fresco e em pó. A Tabela 16 lista as caracterizações realizadas nas diferentes amostras.

Tabela 16 - Relação de ensaios e idades de avaliação das pastas

Tipo de Amostra	Ensaios realizados	Idades de Ensaios
Minicilindros	Resistência à compressão simples	28, 60, 90
	Porosimetria por intrusão de mercúrio	90
Estado Fresco	Calorimetria	1
Amostras em pó (partículas < 45µm)	Difração de raios-X	0, 7, 28, 60, 90
	Termogravimetria	0, 7, 28, 60, 90
	Micro-Raman	0, 3, 90

Foram produzidas três pastas de cimento Portland: uma pasta com somente cimento Portland CP V-ARI (CONTROLE), uma pasta com cimento Portland CP V-ARI e cinza de capim elefante cv Cameroon tratada (CC) e outra pasta com cimento Portland CP V-ARI e sílica ativa comercial usada como referência (CS) (Tabela 17). Sendo a relação de aglomerante e água de 0,5 para as pastas produzidas com cimento (PAYÁ *et al.*, 2001a). Foi adicionado

0,1% da massa do cimento Portland de superplastificante (Melflux 2651 F) do total do aglomerante para melhorar a reologia das pastas e facilitar a moldagem.

Tabela 17 - Formulações das pastas com porcentagem em massa das pastas Controle, CC (cimento:cinza) e CS (cimento:sílica ativa)

Pasta	Cimento	Cinza cameroon	Sílica ativa
CONTROLE	100	-	-
CC	80	20	-
CS	80	-	20

Segundo Cordeiro *et al.* 2009, que trabalhou com cinza ultrafina da casca de arroz, justificam o uso do superplastificante devido à elevada superfície específica da cinza, pois quanto mais elevada a finura maior será a demanda de água na mistura. Sendo assim para que não se façam uma alteração na relação água/cimento faz-se o uso do superplastificante.

Foi adotada nas formulações das pastas CC e CS 80% de cimento Portland e 20% de adição mineral, em massa (PAYÁ *et al.*, 2001a; CORDEIRO *et al.*, 2009, MEHTA, 1981).

Esse teor de substituição parcial do cimento por adição mineral, foi adotado com base em trabalhos anteriores com cinzas agroindustriais e na bibliografia consultada (McCARTER e TRAN, 1996, SINGH *et al*., 2000, GANESAN *et al*., 2007, SATA *et al*., 2012). Foi estudado esse único teor devido ao fato de que para a produção das cinzas em mufla foi necessário um longo período de queima, inviabilizando dessa forma, o estudo de pastas com outros teores.

8.1.2.1. Preparação dos minicilindros das pastas para os ensaios mecânicos e físicos

Os procedimentos da preparação das pastas para produção dos minicilindros seguem descritos abaixo:

- Misturaram-se os materiais secos (cimento Portland, cinza ou sílica ativa e o superplastificante) dentro de um saco plástico durante 3 min., garantindo a homogeneização da mistura.

- No misturador planetário, modelo AG-5, marca EMIC, foram acrescentados os materiais secos e a água deionizada (Figura 21a). Em seguida misturaram-se os materiais na velocidade baixa (140 ± 5 RPM) durante 2 min., conforme a ABNT NBR 7215 (1996), parando o misturador durante 30 s.
- Após essa parada, misturou-se por mais 1,5 min., na velocidade alta (285 ± 10 RPM).
- Ao final da preparação da massa, iniciou-se o processo de moldagem dos minicilindros (Figura 21b).
- O adensamento foi realizado em um vibrador de peneira (agitador mecânico), modelo 3632. Usou-se frequência de 60 Hz, durante 3 min.
- Os corpos de prova foram mantidos em ambiente saturado em ar, até as idades de ensaio (28, 60 e 90 dias).

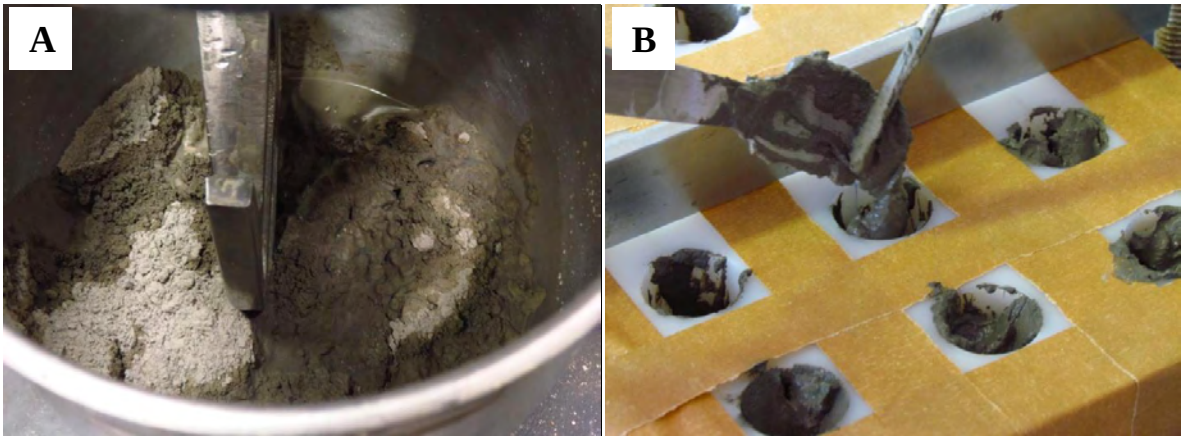


Figura 21. Preparação das pastas (A); moldagem dos corpos de prova (B)

8.1.2.1.1. Resistência à compressão simples

Foram produzidos 10 corpos de prova cilíndricos para cada pasta. As pastas foram compostas por cimento Portland, cinza ou sílica ativa e água deionizada. As dimensões utilizadas foram de 25 mm de diâmetro por 50 mm de altura. Tais dimensões foram escolhidas, pois necessitam de uma menor quantidade de cinza para produzir os corpos de prova (AMBROISE *et al*., 1985; CORDEIRO, 2006).

Os corpos de prova tiveram sua base regularizada com o uso da cortadeira de precisão. O ensaio de compressão foi realizado na máquina universal de ensaio EMIC, modelo DL-30000, equipada com uma célula de carga de 50 kN. A velocidade de deslocamento do ensaio

foi de 0,3 mm/min (CORDEIRO, 2006) (Figura 22). Para o cálculo da Tensão (σ) em MPa, divide-se a carga de ruptura (P) pela área da seção do corpo de prova (A), através da equação 5:

$$\sigma = \frac{P}{A} \tag{5}$$

O experimento foi executado em um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), em que os tratamentos foram organizados em um esquema fatorial 3x3. Para análise estatística do ensaio de resistência a compressão axial foi realizada inicialmente uma análise preliminar dos dados através do teste Shapiro-Wilk (teste de normalidade) e do teste Bartlett (teste de homogeneidade dos tratamentos). Foi realizada uma análise de variância (ANOVA), para avaliar se houve interação entre os fatores, tipo de pasta (Controle, CC e CS) e idade de avaliação (28, 60 e 90 dias). Em seguida foi realizada uma comparação entre as médias com o teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Figura 22. Ensaio de resistência a compressão

8.1.2.1.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado no Instituto de Física da USP de São Carlos. As pastas foram avaliadas aos 90 dias de idade. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Micromeritics, modelo Poresizer 9320.

As amostras cúbicas com 10 mm de aresta foram extraídas da região central dos corpos de prova minicilíndricos (de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura), por meio de uma cortadeira de precisão, marca Struers, modelo Miniton, com disco de corte M1D15.

8.1.2.2. Preparação das pastas em estado fresco para o ensaio de calorimetria

Para o ensaio de calorimetria foram preparadas quatro amostras para o estudo das pastas em estado fresco, conforme apresentado na Tabela 18. A pasta CONTROLE foi a única preparada com e sem superplastificante (0,1% da massa de cimento Portland), para analisar a influência deste na hidratação do cimento. E foram utilizadas as mesmas relações de aglomerante:água em massa, como aquelas dos minicilindros.

Tabela 18 - Formulações das pastas com porcentagem em massa e indicação do uso ou não de superplastificante.

Amostra	Cimento	CH	Cinza	Sílica ativa	Superplastificante
CONTROLE S/P	100	-	-	-	---
CONTROLE C/P	100	-	-	-	X
CC	80	-	20	-	X
CS	80	-	-	20	X

O ensaio de calorimetria foi realizado no Laboratório de Microestrutura e Eco-eficiência da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP) (Figura 23). Em todas as amostras o peso total do material seco foi de 20 g.

No preparo das pastas para o ensaio de calorimetria isotérmica foi seguido o seguinte procedimento:

- Inseriu-se os dados no programa do calorímetro isotérmico TA Instruments, TAM air. Esperou-se até a estabilização da temperatura interna do sistema.
- Para preparação da amostra, misturou-se os materiais secos em um almofariz de porcelana.
- Em seguida, acrescentou-se a água deionizada, espalhando por cima do material seco, e misturando-o durante 3 min.

- Tarou-se a balança com a ampola de vidro e em seguida acrescentou-se a pasta com auxílio de um funil na ampola.
- Pesou-se a pasta dentro da ampola.
- Colocaram-se as ampolas com as amostras em um canal e sua referência (ampola vazia) em outra e iniciou-se o ensaio.

O monitoramento das pastas foi realizado durante 7 dias (168 h). Ao final do período coletaram-se os dados. Os dados foram tratados, ou seja, foi calculado o calor em função da massa de cimento utilizada, para gerar as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado.

Figura 23. Ensaio de Calorimetria

8.1.2.3. Preparação das amostras em pó: análise de termogravimetria, difração de raios X e Micro-Raman

Na avaliação da reatividade da cinza utilizou-se as amostras em pó, retiradas a partir das pastas de cimento, com mesma formulação apresentada no item 8.1.2.3 na Tabela 18, com exceção para a pasta controle sem plastificante (CONTROLE S/P). Além disso, foram produzidas pastas com hidróxido de cálcio (CH). As amostras de CH foram preparadas com traço de 50% em massa de CH e 50% em massa de cinza ou sílica ativa, sendo a relação água:CH de 1,0. Nas amostras com CH não foi preciso produzir uma pasta controle.

Foram, portanto, produzidas seis pastas diferentes: CONTROLE (cimento com superplastificante), CC (cimento e cinza), CS (cimento e sílica ativa), CHC (CH e cinza) e CHS (CH e sílica ativa), sendo que nas pastas com cimento Portland foi usado superplastificante. No preparo das amostras, os materiais secos foram misturados em um

recipiente plástico, em seguida acrescentou-se água deionizada e misturou-se até obter uma massa homogênea (Figura 24). Após a preparação das pastas, os recipientes plásticos foram colocados em um ambiente saturado ao ar à temperatura de 22 ± 2ºC.

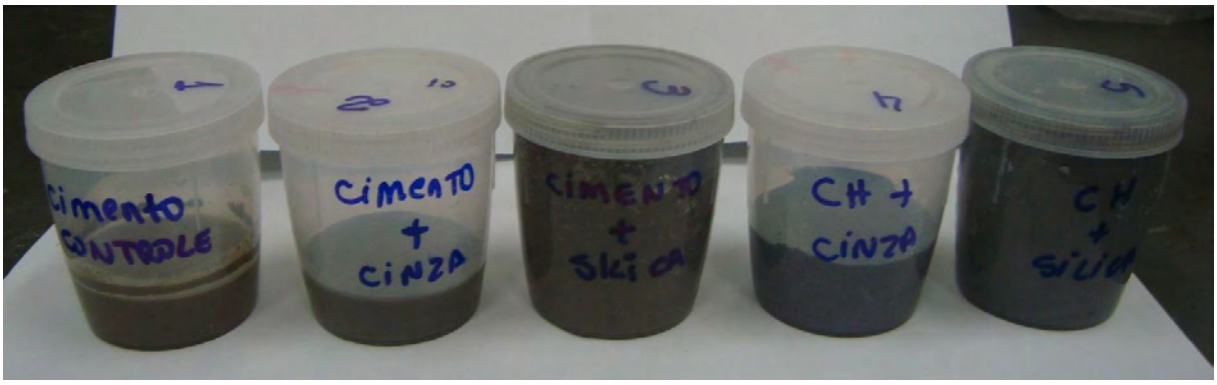


Figura 24. Preparação das pastas.

Nas idades de avaliação (Tabela 16), foi retirada uma pequena porção da pasta, foi moída em um almofariz de ágata e misturado com acetona, por 3 min. A acetona foi usada para interromper o processo de hidratação do material. As amostras foram então filtradas e secas em estufa a 60ºC por 1 h. Em seguida foram passadas por uma peneira com abertura de 0,150 mm (Tyler # 100) e armazenadas em um dessecador até o momento dos ensaios (Figura 25). As amostras foram utilizadas para determinação e semiquantificação das fases cristalinas por meio de difração de raios X, e para determinação dos produtos de hidratação por meio de termogravimetria e micro-Raman.

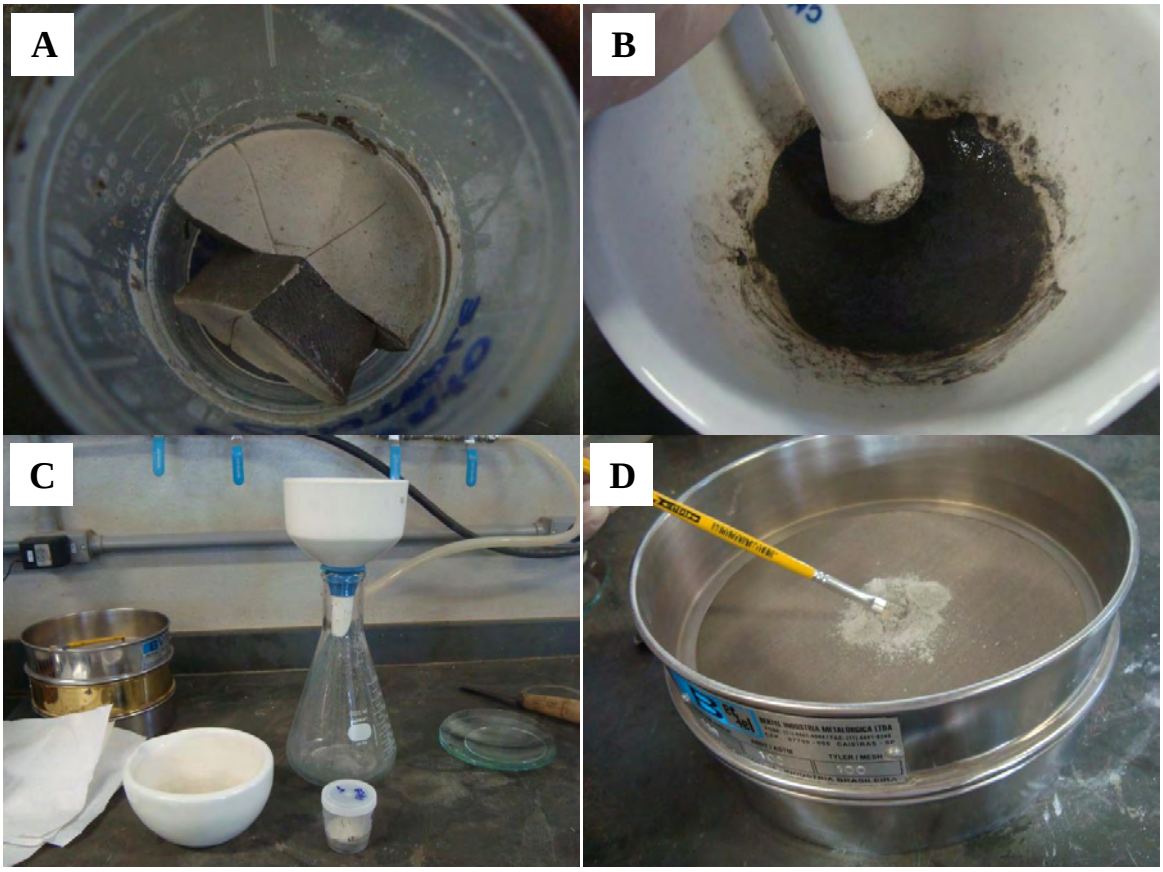


Figura 25. Preparação das amostras em pó: pequena amostra retirada (A), moagem e mistura com acetona (B), filtragem a vácuo (C) e passagem pela peneira (D).

8.1.2.3.1. Ensaio de Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada no *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja*, em Madrid/Espanha. O objetivo deste ensaio foi de avaliar o processo de hidratação e o percentual de cal consumida das pastas com hidróxido de cálcio: CHC e CHS, nas idades de 0, 7, 28, 60, 90 dias. A análise de termogravimetria permite registrar continuamente a variação de massa em função da temperatura e do tempo, enquanto esta é submetida a um ambiente e uma programação controlada. Essa técnica vem sendo usada também no estudo da reatividade de um material, por fornecer o consumo de CH nas pastas (PAYÁ, *et al.*, 2002).

Foi utilizado o termogravímetro *TA Instruments* SDT Q600, usou-se o cadinho de alumina, e o intervalo de temperatura escolhida foi de 25 a 1000°C, velocidade de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio (Figura 26). Foram obtidos os gráficos de termogravimetria (TG) e sua correspondente derivada (DTG). O consumo de CH em cada pasta foi calculado de acordo com a equação 6 (TROCHEZ *et al.*, 2010):

$$Consumo\ de\ cal\ (\%) = \frac{(CH)_0 - (CH)_p}{(CH)_0} \times 100 \quad (6)$$

Sendo, $(CH)_0$ a quantidade $Ca(OH)_2$ presente na pasta e $(CH)_p$ a quantidade de $Ca(OH)_2$ na idade avaliada.

Figura 26. Equipamento termogravímetro *TA Instruments* SDT Q600

8.1.2.3.2. Ensaio de Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi feita no Departamento de *Geología y Geoquímica da Faculdad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid*, Espanha. O ensaio foi realizado para determinar as fases cristalinas das pastas: Controle, CC e CS. O ensaio foi realizado com a amostra inicial, ou seja, a mistura em pó, sem a adição de água, denominado dia 0 (zero), e as pastas hidratadas a 7, 28, 60 e 90 dias. Foi utilizado o poder reflexivo dos minerais presentes nas amostras para determinar a composição da fração cristalina, tanto nas pastas iniciais (0 dias) como nas pastas com diferentes idades de cura. Os poderes reflexivos utilizados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Poderes reflexivos

Elemento	Reflexão (Å)	Poder Reflexivo
Etringita	9,76	1
Aluminato tetracálcico	7,90	1
Monocarboaluminato (C_4ACH_{12})	7,60	1
Monosulfoalluminato tetracálcico 12 hidratado (C3A.SO_4Ca.12H20)	8,92	1
Aluminato monocálcico	2,98	1
Fase férrica	7,20	1
Basanita	5,94	1
Portlandita	4,93	2
Aluminato tetracálcico	2,70	1
Calcita	3,03	1
Alita + Belita	2,78	1
Alita	1,77	1

8.1.2.3.3. Ensaio de Micro-Raman

Os ensaios de Micro-Raman foram realizados no *Instituto de Estructura de la Materia* do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), com o Microscópio Raman Confocal (Renishaw RM 2000) equipado com um laser de 633 nm, um microscópio Leica e uma câmera CCD (Figura 27).

Os espectros foram obtidos com um objetiva de x50, a potência de saída do laser foi de 100 mW e o tempo de exposição de 10 segundos. Os programas de informática utilizados para registrar e analisar os dados foram Galactic industries GRAMS/32TM e Origin 8.0. Com o fim de melhorar a relação sinal/ruído, registraram-se 10 espectros. A região de vibração registrada ocorreu no intervalo 4000-100 cm^{-1}. A calibração foi realizada com uma lâmina de silício, utilizando-se a linha de 520,5 cm^{-1}.

Foram analisadas as pastas CHC e CHS nas idades de 7 e 60 dias e a amostra inicial (0 dias) como referência. Neste caso a amostra inicial utilizada foi a cinza e a sílica ativa sem a

adição de CH, totalizando seis amostras. Este ensaio é muito utilizado para o estudo do cimento, do clínquer e dos processos de hidratação (MARTINEZ-RAMIREZ *et al.*, 2006).

Figura 27. Microscópio Raman Confocal

8.1.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* em Madri, Espanha. Foi utilizado para a análise o microscópio Hitachi S-4800 e para as microanálises o *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDAX) (Figura 28a).

As amostras utilizadas foram as pastas CHC e CHS, aos 60 dias de cura. Na preparação da amostra buscou-se retirar um pedaço da pasta e estas foram metalizadas com carbono antes de analisá-las (Figura 28b).

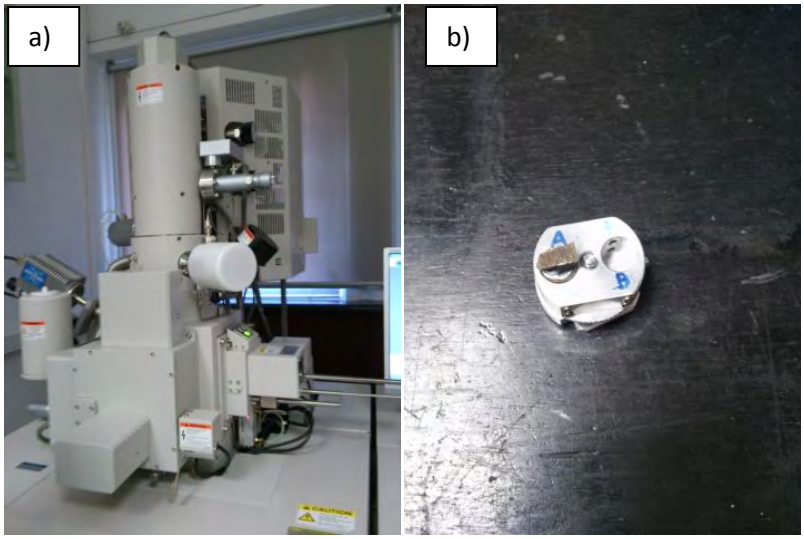


Figura 28. a) Microscópio Hitachi S-4800; b) Amostra preparada para análise

8.2. Resultados e discussão do estudo das pastas

8.2.1. Caracterizações da cinza cameroon, do cimento Portland e da sílica ativa

8.2.1.1. Caracterização física

A Tabela 20 apresenta as massas específicas da cinza cameroon tratada com HCl, do cimento CP V-ARI, e da sílica ativa, de 2,27; 3,07 e 2,24 g/cm³ respectivamente. Nota-se que a massa específica da cinza cameroon e da sílica ativa são semelhantes.

Na mesma tabela também estão os dados de área de superfície específica da cinza cameroon, do cimento CP V-ARI e da sílica ativa, de 54,21; 1,38 e 16,10 m^2/g, respectivamente. Isto demonstra que a cinza de capim elefante é um material muito poroso, como pode ser observado nas imagens de microscopia (Figura 31), a presença de estruturas microporosas. Quanto maior for o contato da pozolana com o hidróxido de cálcio maior será a taxa de reação pozolânica (CORDEIRO, 2006). Portanto, a área de superfície específica elevada da cinza utilizada neste trabalho indica que esta cinza apresenta potencial como material pozolânico.

Tabela 20 - Caracterização física do cimento CP V-ARI, da cinza cameroon e sílica ativa

Amostra	Massa específica real (g/cm³)	Área de superficial específica (m^2/g)
Cinza cameroon	2,27	54,21
Cimento CPV-ARI	3,07	1,38
Sílica ativa	2,24	16,10

Na Tabela 21 estão apresentados os diâmetros equivalentes das partículas. A cinza cameroon apresentou partículas com maior diâmetro quando comparadas à sílica ativa e ao cimento, com 90% das partículas abaixo de 133,90 µm, a sílica e o cimento apresentaram valores abaixo de 76,06 e 29,12 µm.

Tabela 21 - Diâmetro equivalente das partículas

Amostra	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
Cinza cameroon	8,70	40,50	133,90
Cimento	2,71	11,08	29,12
Sílica ativa	1,25	12,36	76,06

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

Na Figura 29 estão apresentadas as curvas discretas e as curvas acumuladas das amostras. Observa-se uma assimetria nas curvas discretas da cinza cameroon e da sílica ativa ao compará-las com a curva do cimento Portland. Ou seja, tanto da cinza cameroon como da sílica ativa apresentaram faixas de distribuição que não se sobrepuseram a curva de distribuição do cimento Portland. A sobreposição pode interferir no empacotamento das partículas ao produzir as pastas, pois pode influenciar em seu comportamento reológico. Além disso, sua geometria também pode influenciar nesse rearranjo (RODRIGUES, 2012).

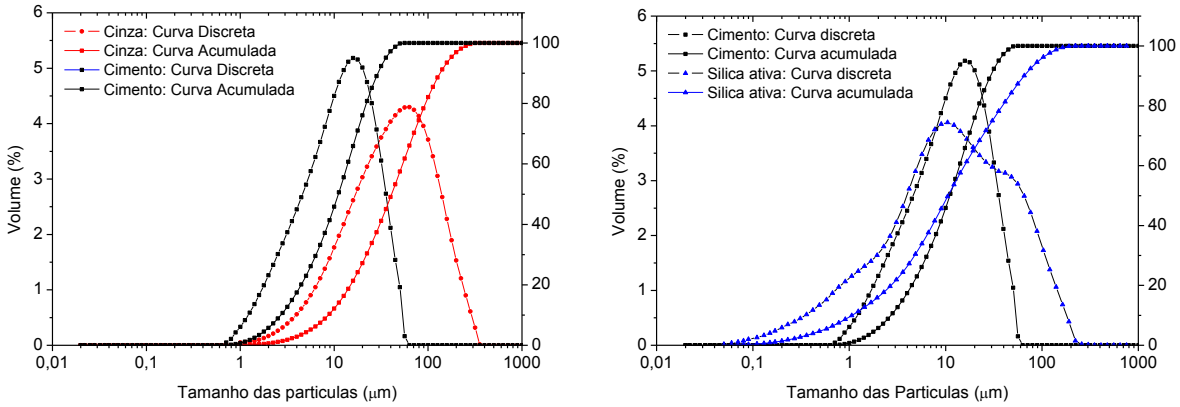


Figura 29. Curvas de distribuição granulométrica

8.2.1.2. Caracterização microestrutural

As Figura 30, Figura 31 e Figura 32 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura do cimento CP V-ARI, cinza de capim elefante e sílica ativa, respectivamente, em duas escalas diferentes. Notaram-se estruturas distintas entre as três amostras analisadas. A micrografia do cimento apresenta estruturas angulosas e arredondadas, que são as estruturas dos componentes do cimento: alita, belita, aluminato e ferrita (TAYLOR, 1997).

Enquanto que na estrutura da cinza notam-se estruturas maiores, irregulares, com grande rugosidade e presença de microporos, o que corrobora com os dados obtidos de área específica superficial (Tabela 20) e distribuição granulométrica (Tabela 21). Estruturas semelhantes encontrados em resíduos agroindustriais reportado por Rodrigues (2012) e Della *et al.*(2006), para cinza de palha de cana-de-açúcar e cinza de casca de arroz, respectivamente.

A sílica ativa apresenta estrutura totalmente diferente das outras duas, com partículas de estruturas esféricas.

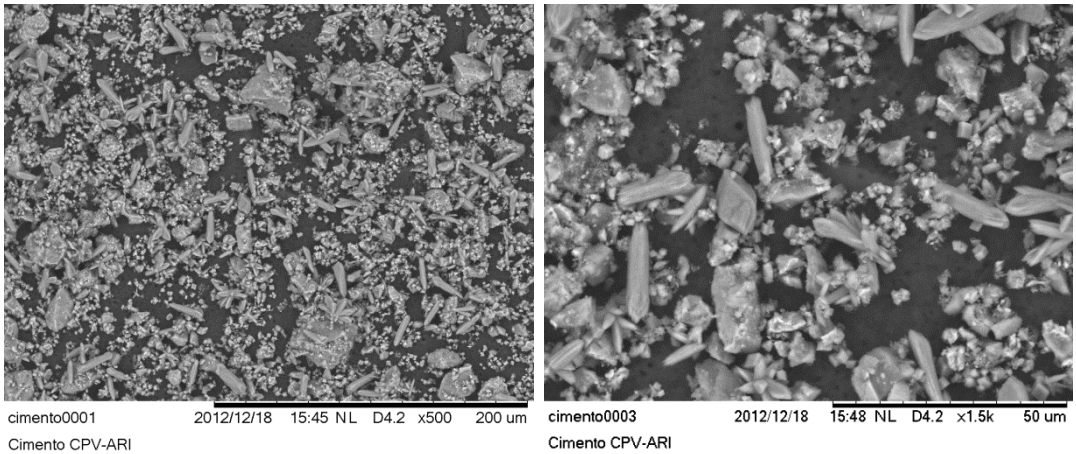


Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura do cimento CP V-ARI: aumento x500 (A); x 1,5k (B).

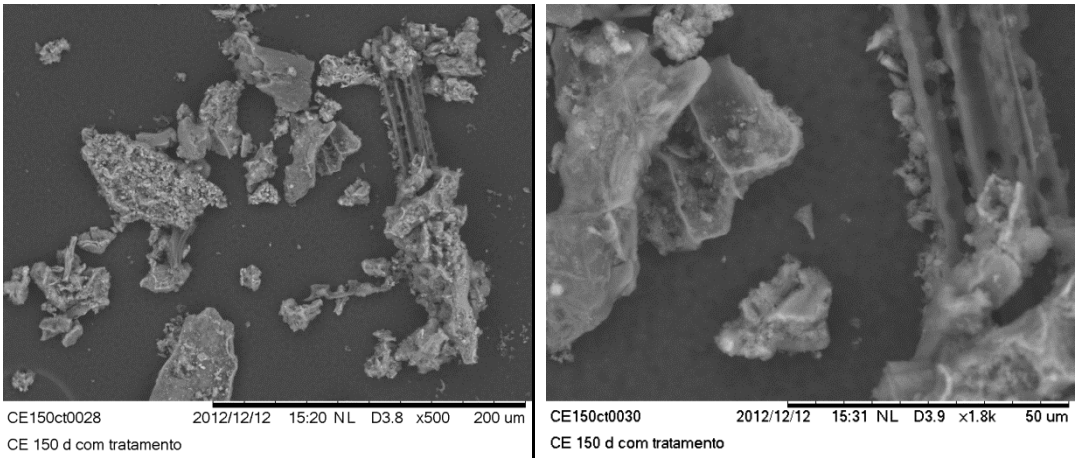


Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura da cinza tratada com HCl: aumento x500 (A); x 1,8k (B).

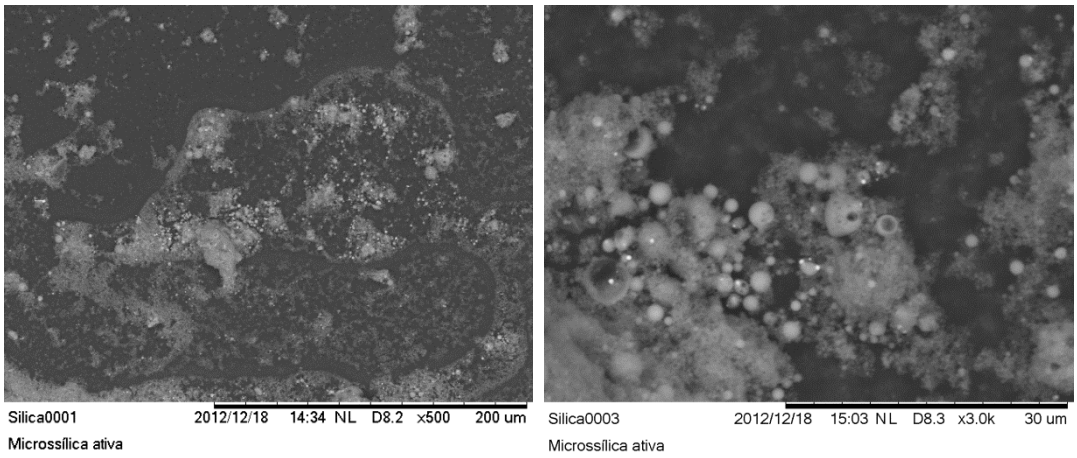


Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa: aumento x500 (A); x 3,0k (B).

8.2.1.3. Caracterização química e mineralógica

Na Tabela 22 apresenta-se a composição química da cinza cameroon, do cimento e da sílica ativa utilizados para a produção das pastas. O teor de SiO_2 foi de 49,40%, 17,00% e 84,5% respectivamente. A análise de difração de raios X, na Figura 33, mostra que a cinza cameroon e a sílica ativa apresentaram uma banda amorfa entre os ângulos 15º e 35º, o que demonstra que fases amorfas foram identificadas nessas amostras. Contudo, observa-se na amostra de cinza apenas uma fase cristalina, o quartzo, enquanto que, a sílica ativa além de apresentar o quartzo apresenta, o silicio (Si), monsanita (SiC), tridimita (SiO_2) e gupeita (Fe_3Si).

Tabela 22 - Composição química e perda ao fogo das cinzas de capim elefante, do cimento e da sílica ativa**.**

		Cinza cameroon	CPV-ARI	Sílica ativa
Óxidos (%)	SiO_2	49,40	17,00	84,5
	Al_2O_3	0,47	3,69	0,97
	Fe_2O_3	0,83	3,02	2,62
	SO_3	0,47	8,44	-
	Na_2O	Nd	0,44	0,15
	MgO	4,22	1,99	0,60
	P_2O_5	9,91	0,13	0,14
	Cl	0,46	0,01	-
	K_2O	8,60	1,26	1,04
	CaO	10,40	61,20	2,93
	MnO	0,44	0,07	0,27
	TiO_2	0,12	0,27	<0,10
	NiO	0,01	0,01	-
	CuO	0,04	0,08	-
	ZnO	0,06	0,03	-
	Rb_2O	0,02	0,01	-
	SrO	0,05	0,10	-
PF (%)		14,6	2,25	7,53

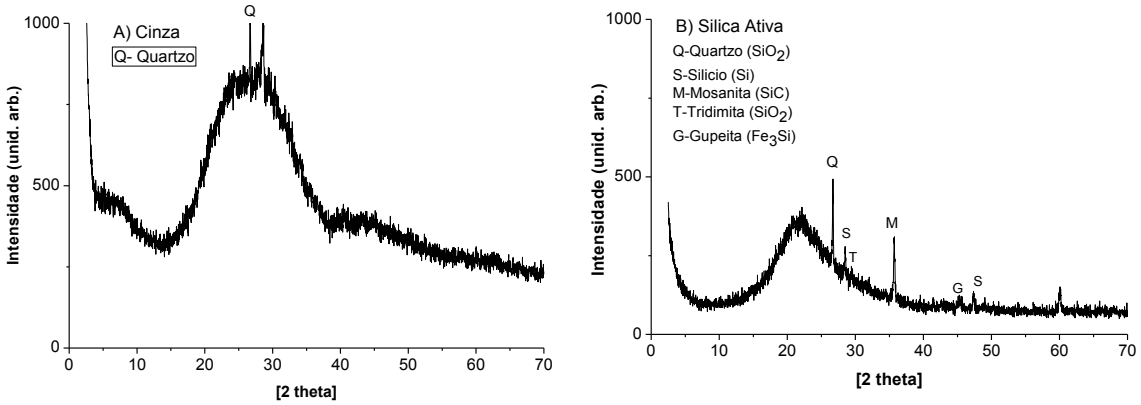


Figura 33. Análise mineralógica da A) cinza e B) sílica ativa na escala 1000

8.2.1.4. Condutividade elétrica

No sistema água/adição mineral *versus* o tempo (s), tanto com a cinza quanto com a sílica ativa foi liberada uma determinada quantidade de íons dissolvidos na solução, como pode ser verificado na Figura 34. A solução com a cinza cameroon ao completar 10000 s apresenta condutividade elétrica de aproximadamente 8,9 mS/cm, enquanto a solução com a sílica ativa apresenta o valor de 0,8 mS/cm. A grande liberação de íons no sistema com cinza corrobora com a composição química da mesma (Tabela 22). Vale a pena ressaltar que a cinza é composta de grande quantidade de potássio entre outros elementos, se comparada com a composição química da sílica ativa. Payá *et al.* (2001b) atentaram de que os sais liberados no sistema água/adições minerais interferem fortemente no consumo de hidróxido de cálcio, assim como na medida de condutividade elétrica.

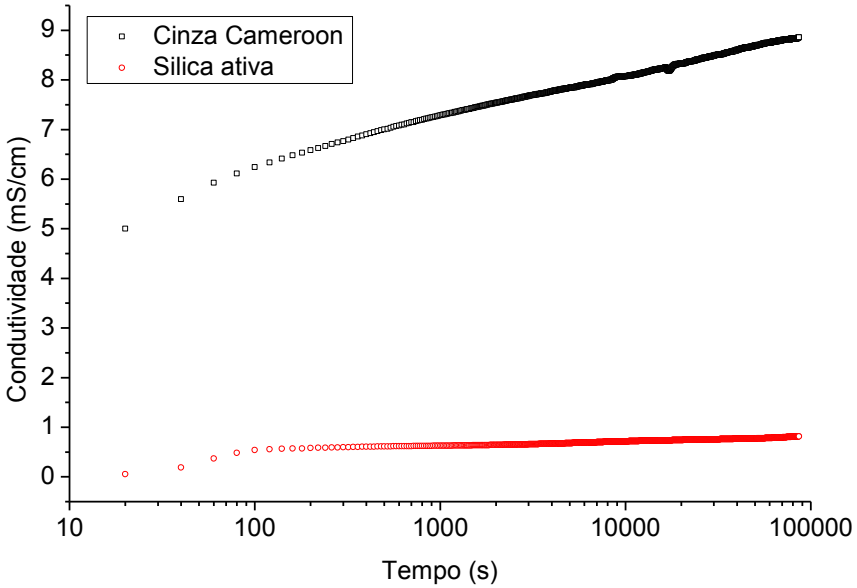


Figura 34. Curva de condutividade elétrica (mS/cm) no sistema água:adição mineral versus tempo

Foram calculadas as curvas de perda relativa de condutividade elétrica *versus* tempo (s), conforme apresentada na Figura 35. Na Tabela 23 os valores de perda de condutividade dos sistemas CH/cinza e CH/sílica ativa aos 100, 1000, 10000 e 100000 s são apresentados. Observa-se que no tempo de100 s no sistema CH/sílica ativa apresentou em torno de 10% de perda, devido a reação entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio. O sistema CH/cinza apresentou um comportamento químico muito diferente em relação ao sistema CH/sílica ativa, que apresentou nesse mesmo período uma perda de aproximadamente 72%, atingindo mais de 100% aos 10000 s. O sistema CH/sílica ativa atinge patamares de perda de condutividade, próximo a 90% aos 10000 s, o que era esperado, pois trata-se de um material pozolânico comercial com alto teor de sílica (Tabela 22) com alta amorficidade (Figura 33). A cinza também apresenta um grau de amorficidade (Figura 33), porém a perda relativa de condutividade pode estar associada a reação do hidróxido de cálcio com íons liberados no sistema pela cinza, como visto na Figura 34.

Trabalhos na literatura relatam perda de condutividade elétrica em sistema CH/adição de pozolana realizado a 60°C, com a mesma proporção de cinza:CH de 38,7% para cinza volante de uma usina termoelétrica, (PAYÁ *et al.*, 2001) e de valores próximos a 30% para cinzas de palha de cana-de-açúcar calcinados a 700°C (RODRIGUES, 2012). Entretanto, essas cinzas não apresentam alto teor de íons como a cinza que é apresentada neste trabalho.

Logo, a cinza cameroon apresentou ser um material reativo no sistema CH/cinza, embora parte dessa resultado seja devido aos íons liberados pela própria cinza.

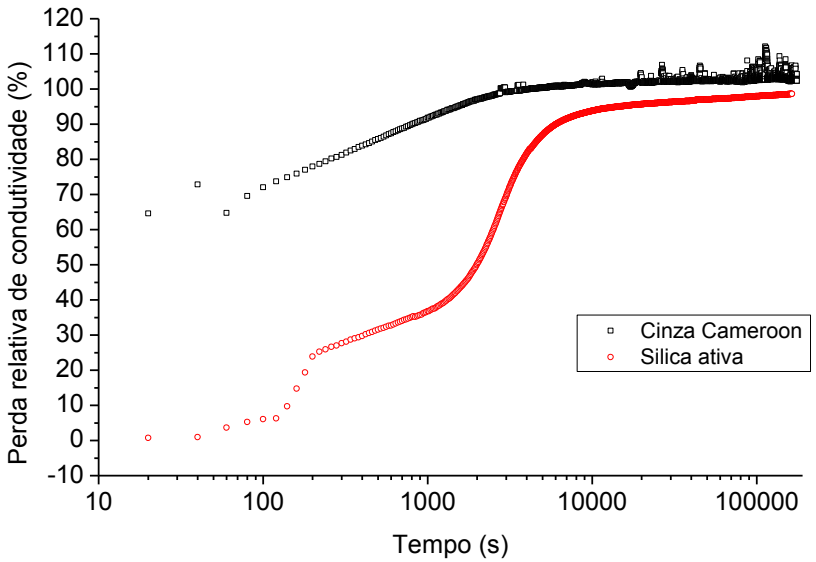


Figura 35. Curva de perda relativa de condutividade elétrica versus tempo, em sistema CH:adição mineral

Tabela 23 - Valores de condutividade elétrica no sistema CH/adição pozolânica aos 100, 1000, 10000 e 100000 s.

Amostras /Tempo	100 s	1000 s	10000 s	100000 s
		Perda de condutividade elétrica (%)		
Cinza cameroon	72,02	91,79	101,90	102,59
Sílica ativa	6,04	36,77	93,77	97,93

8.2.1.5. Método químico acelerado (Dissolução Saturada de Cal - DSC)

Na Tabela 24 apresenta-se a quantidade de CH consumida pela cinza cameroon e pela sílica ativa, nas idades de 1, 7 e 28 dias. A cinza cameroon apresentou maior quantidade de CH consumida na idade de um dia (15,90 mmol/L ou 90,05%) do que a sílica ativa (13, 23 mmol/L ou 74,83%). Ou seja, a cinza foi mais reativa que a sílica nas primeiras 24 h de análise, isto possivelmente ocorreu devido ao agrupamento das partículas de sílica, que estavam juntas, diminuindo assim sua área superficial, contudo, essa diferença desaparece a partir de 7 dias de avaliação (Figura 36).

Frias *et al*. (2012) obteve em cinza de folha de bambu valores de 82% do consumo de CH na idade de um dia, alcançando 90% aos 3 dias de idade, registrando a partir desta idade, que as reações praticamente cessam, tendo pequenas alterações até os 90 dias (91,4%).

No caso da cinza cameroon há um aumento da porcentagem do consumo de cal, alcançando na idade de 28 dias o consumo de 98,02% de CH, o mesmo acontece com a sílica ativa obtendo 96,49%. Em ambas as amostras pode-se dizer que houve praticamente 100% do consumo, não havendo necessidade da avaliação em idades mais avançadas.

Morales *et al.* (2009), em estudo com cinza da bagaço de cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar, obteve uma reação mais lenta para o bagaço de cana, atingindo somente aos 90 dias o consumo de ± 17 mmol/L, enquanto a palha de cana registrou um consumo mais acelerado atingindo aos 7 dias o consumo de ± 16 mmol/L e até os 90 dias manteve-se quase constante.

Tabela 24 - Quantidade de CH consumida em mmol/L e % das amostras de cinza cameroon e sílica ativa.

Amostra	Consumo de CH (mmol/L)			Consumo CH (%)		
	1	7	28	1	7	28
Cinza cameroon	15,92	16,97	17,33	90,05	95,98	98,02
Sílica ativa	13,23	16,53	17,06	74,83	94,30	96,49

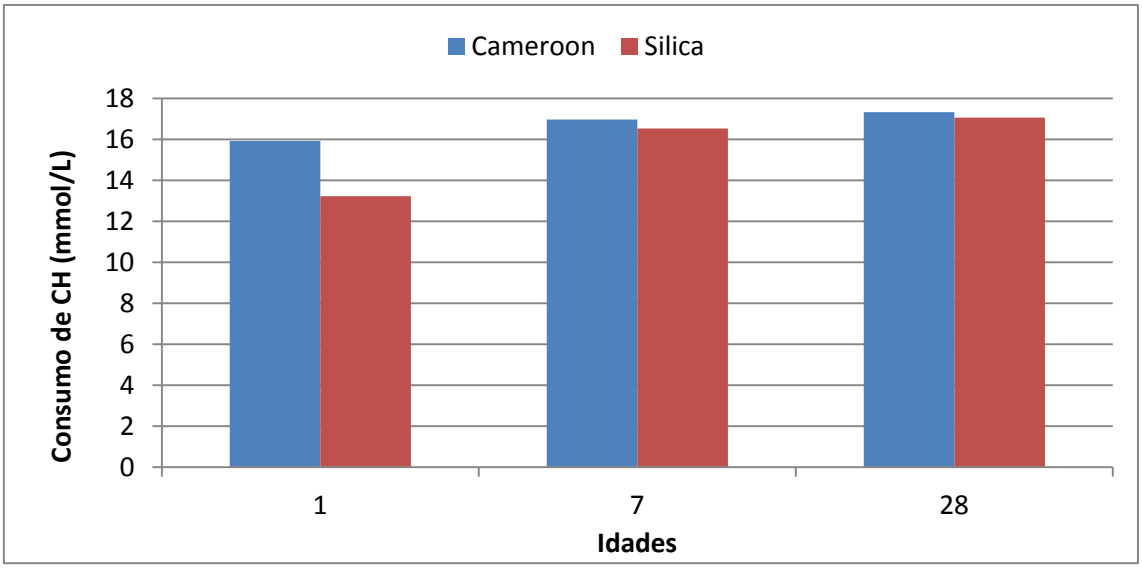


Figura 36. Consumo de CH da cinza cameroon e da sílica em diferentes idades

8.2.2. Estudo das pastas

8.2.2.1. Resistência à compressão axial

O teste de normalidade Shapiro -Wilk apresentou W = 0,99 e p = 0,7288, sendo p > 0,05 os valores encontram-se em normalidade, ou seja, os erros seguem uma distribuição normal. O teste Bartlett, que avalia a homogeneidade dos tratamentos apresentaram valores de K-squared = 9,4737, df = 8 e p = 0,3039. Como p > 0,05 significa que as variâncias dos tratamentos são iguais.

A Tabela 25 apresenta a análise de variância (ANOVA), pode-se observar que não houve significância para a interação (Pasta x Idade) e para o fator Idade, ou seja, somente o fator Pasta teve efeito significativo (p > 0,05).

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA)

	Gl	SQ	QM	F	P-valor
Pasta	2	573,1	286,554	4,2962	0,01685*
Idade	2	305,0	152,487	2,2862	0,10818^{NS}
Pasta*Idade	2	27,8	6,959	0,1043	0,98069^{NS}
Resíduo	81	5402,7	66,7		

*Significativo a p < 0,05

O resultado do teste de comparação múltipla de Tukey mostrou que houve apenas diferença significativa entre as pastas CC e CS (p < 0,05), enquanto que nenhuma delas se diferenciou significativamente do controle, conforme apresentado na Tabela 26. Ou seja, a substituição de 20% de cinza não implicou perda de resistênica mecânica ao se comparar com o material sem nenhuma adição.

Tabela 26 - Resultado do teste de comparação múltipla de Tukey dos valores médios da resistência à compressão (MPa).

	28	60	90	Média Geral
Controle	37,7	36,1	34,1	36,0 AB
CC	33,6	31,0	29,8	31,5 A
CS	40,9	36,4	34,9	37,4 B
Média Geral	37,4	34,5	33,0	

Médias com mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo Teste de Tukey a $p < 0,05$

8.2.2.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A redução do volume de poros numa matriz cimentícia está relacionada com a evolução da atividade pozolânica e a formação do CSH, a qual influencia fortemente o aumento da resistência da matriz, assim como da impermeabilidade e da durabilidade química (MEHTA, 1981; MEHTA & GJORV, 1982). Segundo Mehta e Gjorv (1982), os CSH formados pela reação pozolânica são menos densos do que o mesmo produto formado pela hidratação de um sistema com somente cimento Portland, e por consequência apresenta uma matriz com menor quantidade e de tamanho dos poros.

A Figura 37 apresenta as curvas do volume incremental para os diâmetros equivalentes das pastas produzidas (C, CC e CS) e na Figura 38 as curvas de distribuição discreta de tamanho de poros.

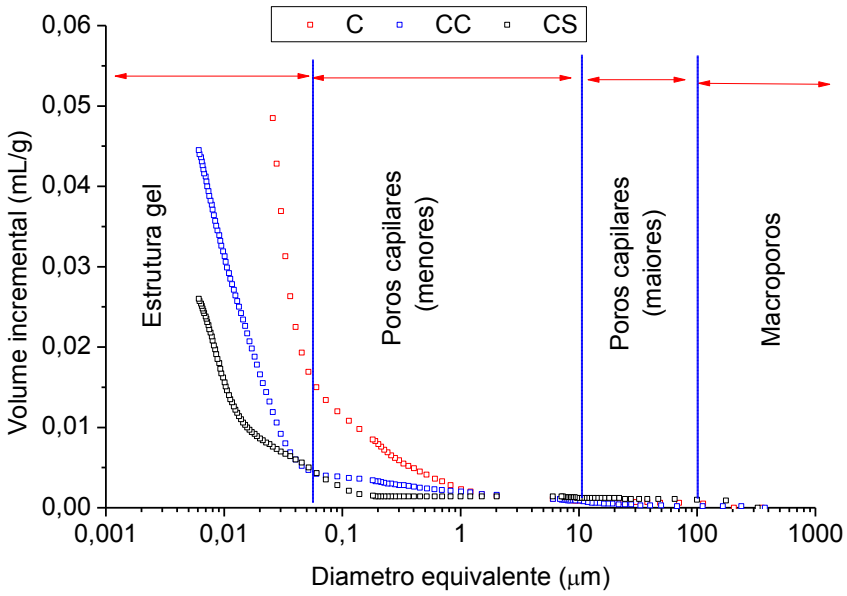


Figura 37. Curva acumulada de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas C (controle), CC (cimento e cinza) e CS (cimento e sílica ativa)

A Figura 37 indica que as microestruturas das matrizes cimentícias C, CC e CS são compostas por estrutura gel (< 0,05 µm) e poros capilares menores (entre 0,05 µm e 10 µm).

Nota-se que as pastas CS e CC apresentaram menor volume de estrutura gel e capilar, comparado à pasta C. A Figura 38 mostra a distribuição discreta de poros das pastas CS, CC e C. A partir de 0,2 µm observa-se nitidamente uma maior quantidade de poros capilares presentes na microestrutura da amostra C.

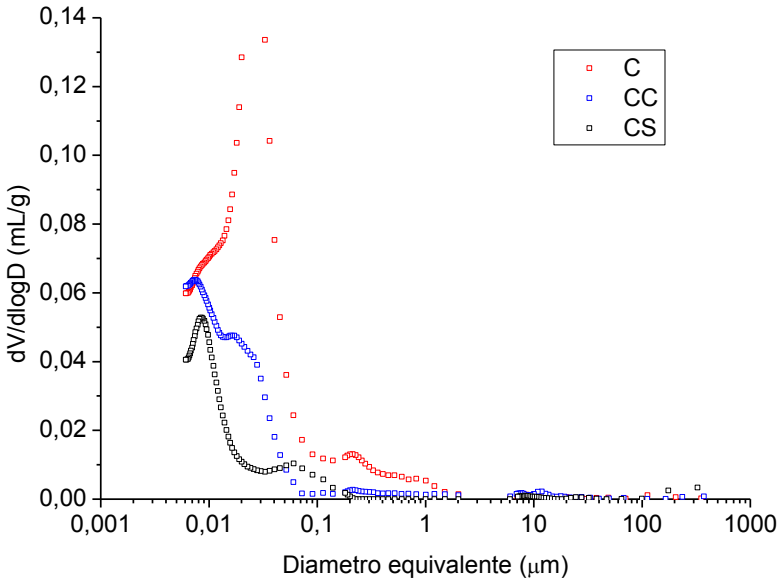


Figura 38. Distribuição do tamanho dos poros das pastas C (controle), CC (cimento e cinza) e CS (cimento e sílica ativa)

Constatou-se a diferença significativa no comportamento mecânico entre as pastas com adição mineral (CC e CS), como mostrado na Tabela 26, embora a pasta controle tenha comportamento mecânico similar às pastas com adições minerais. Essa diferença está correlacionada ao menor volume de poros apresentado pela pasta CS se comparado com a pasta CC. Além disso, algumas variáveis podem ter interferido no comportamento mecânico dos compósitos. A utilização de pozolanas em matrizes cimentícias contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica como resultado da combinação de efeitos físicos e químicos. Os efeitos químicos estão relacionados com a hidratação normal dos compostos do cimento Portland e água e a reação pozolânica do material, do hidróxido de cálcio e água. Por outro lado, os efeitos mecânicos, estão associados aos efeitos de empacotamento decorrente das misturas e depende do tamanho das partículas da pozolana. De acordo com Mehta e Gjorv (1982) com o empacotamento das partículas e a formação do CSH ocorre a redução dos poros, o que faz aumentar a resistência mecânica do material. O empacotamento das partículas na matriz está diretamente relacionado com a distribuição granulométrica do sistema cimento Portland e adição mineral. A distribuição granulométrica tanto da cinza cameroon como da sílica ativa apresentaram faixas de distribuição que não se sobrepuseram a curva de distribuição do cimento Portland (Figura 29). Esse resultado favorece o empacotamento do sistema, mas deve-se considerar também as morfologias irregulares, rugosidade e presença de microporos nas partículas de cinza, como pode ser visto nas imagens de micrografias (Figura 31 e Figura 32).

Portanto, a composição química da cinza cameroon, a morfologia e a distribuição granulométrica podem ter interferido na quantidade de poros da pasta CC e, por consequência, na menor resistência à compressão ao se comparar com a pasta CS.

8.2.2.3. Ensaio de calorimetria

Analisaram-se as curvas de fluxo de calor e calor acumulado das pastas CONTROLE C/P (cimento com superplastificante) e CONTROLE S/P (cimento sem plastificante), mostradas na Figura 39. Observou-se que, tanto no período de indução, caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor, quanto no período de aceleração, ocorreu um aumento nas taxas de reação e na hidratação do C_3S e do C_2S, com a formação do CH e CSH. A pasta

CONTROLE C/P apresentou um deslocamento para a direita comparada à pasta CONTROLE S/P, denotando um atraso na cinética de reação do cimento.

Jansen *et al.* (2012), ao estudarem a adição de superplastificante, observaram uma estreita concordância entre a liberação de calor e o endurecimento da pasta de cimento, além de notarem que o endurecimento da pasta de cimento é iniciado imediatamente após o início do período de aceleração. Todavia os pesquisadores observaram também que a adição do superplastificante proporcionou retardo na hidratação do cimento.

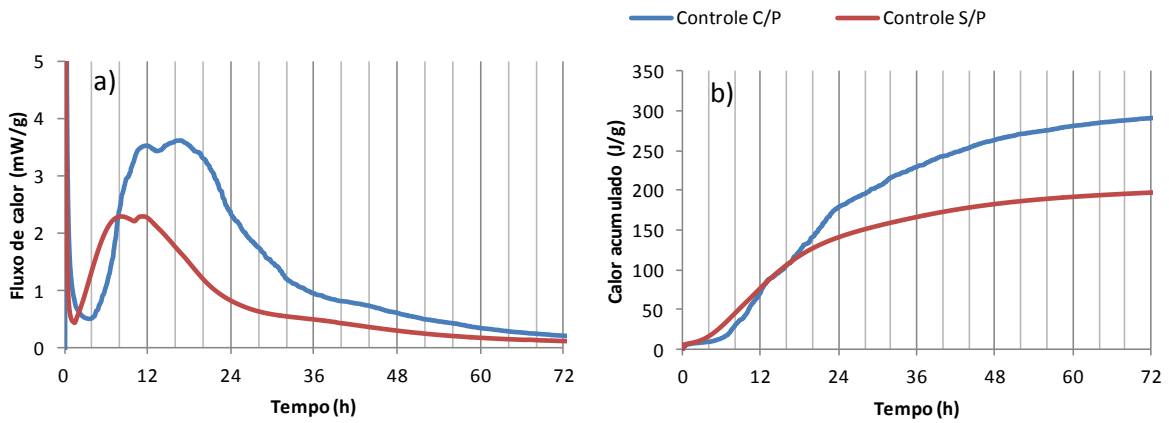


Figura 39. Curvas de a) Fluxo de calor (mW/g) e b) calor acumulado (J/g) da pasta CONTROLE C/P (cimento com superplastificante) e CONTROLE S/P (cimento sem superplastificante).

As curvas de calorimetria isotérmica das pastas CONTROLE C/P (cimento Potland), CC (cimento Portland com cinza camerron) e CS (cicmento Portland com sílica ativa) estão apresentadas na Figura 40 com o fluxo de calor *versus* tempo. Na Figura 40b está apresentado o fluxo de calor em 168 h. No entanto, como as principais mudanças de fluxo de calor ocorreram nas primeiras 72 h, as análises foram realizadas nesse período.

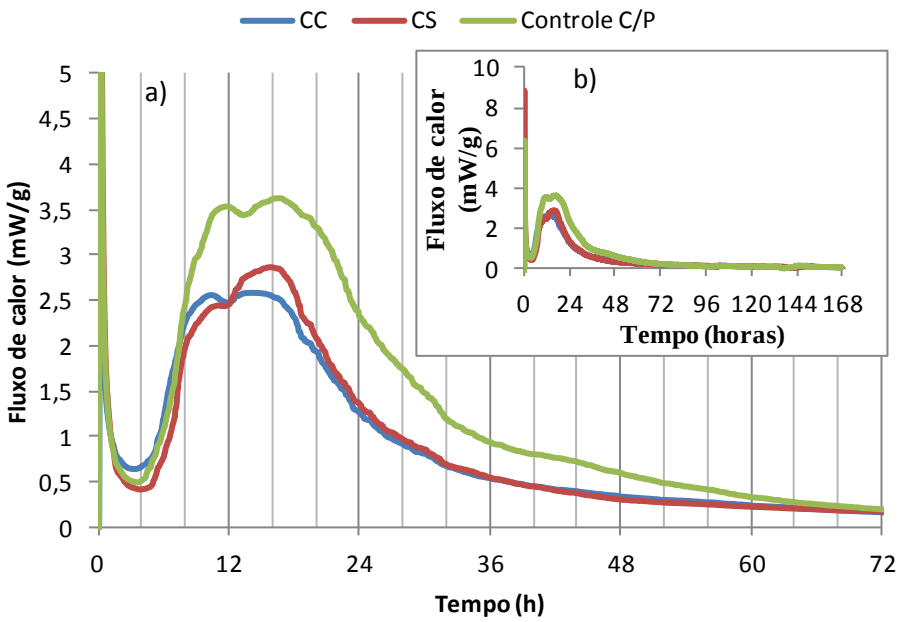


Figura 40. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland: (a) 72 h; (b) 168 h

Ao comprar as pastas Controle C/P, CC e CS, observa-se que no período de 30 min (Figura 41) a pasta CS apresentou maior fluxo de calor, e a pasta CC apresentou o menor fluxo. Nesse estágio inicial ocorre a dissolução dos sulfatos alcalinos e de cálcio, além de iniciar a dissolução das fases anidras (C_3S, C_3A, C_4AF) originando uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e ocorre também a formação de uma pequena quantidade de etringita (fase AFt) (QUARCIONI, 2008). No período de indução, no intervalo aproximado entre 1 h e 6 h (Figura 41), observa-se que as curvas são similares, mas a pasta Controle C/P apresenta uma leve diferença na curva de fluxo de calor. Esse período, também denominado de período de dormência, caracteriza-se pela baixa produção de calor. Ocorre o aumento na concentração de Ca^{2+} e OH^-, que finaliza quando a camada de gel é destruída ou torna-se mais permeável à difusão iônica (QUARCIONI, 2008).

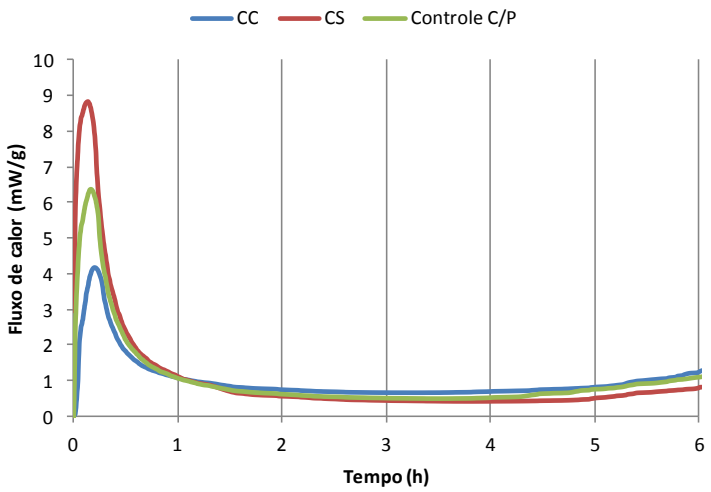


Figura 41. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período inicial e de indução

A Figura 42 apresenta o período de aceleração aproximadamente entre 6 h e 16 h, em que predomina o processo de dissolução e de precipitação, caracterizado pela rápida formação do CSH, assim como do produto de hidratação CH ($Ca(OH)_2$). Ao se comparar a pasta Controle C/P com a pasta CS, nota-se claramente diferença de reatividade entre essas pastas, em que a sílica ativa nesse período de aceleração, retarda levemente o processo de hidratação. Tal comportamento é diferente do que é observado na pasta CC, em que a cinza acelera o processo de hidratação, em comparação à pasta Controle C/P. Porém, a pasta controle apresenta maior fluxo de calor dentre eles.

Pane e Hansen (2005) realizaram estudos de hidratação em pastas cimentícias com cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa. Ao analisar as pastas com sílica ativa, os autores verificaram que essa pasta apresentou comportamento similar à pasta controle com relação ao fluxo de calor.

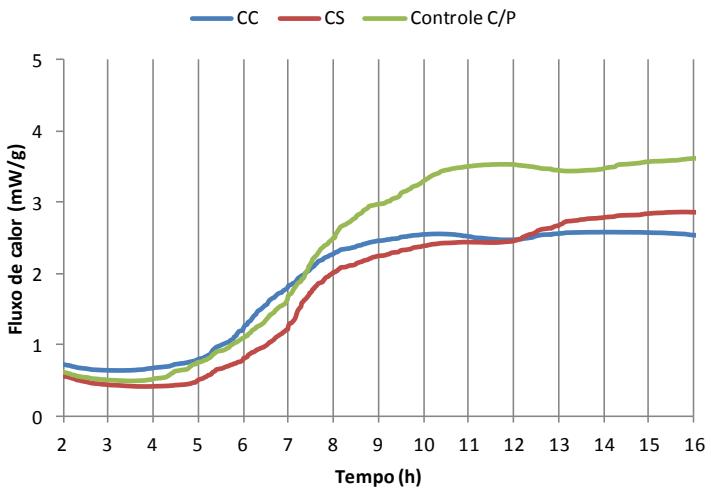


Figura 42. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período de aceleração

O período de desaceleração, em torno de 16 h às 42 h, é caracterizado pela diminuição gradual da taxa da evolução de calor, visto que há uma redução de íons na solução (Figura 43). A desaceleração nesse período pode estar associada à formação de etringita (fase AFt) (QUARCIONI, 2008). Verifica-se uma similaridade de fluxo de calor entre as pastas CS e CC. Essa similaridade pode ser observada no gráfico da Figura 44, em que mostra o calor acumulado. As curvas correspondentes às pastas CC e CS encontram-se sobrepostas, enquanto a pasta controle C/P apresentou acúmulo de calor maior que as demais. Ou seja, ao adicionar a cinza cameroon ou sílica ativa, houve uma menor liberação de calor.

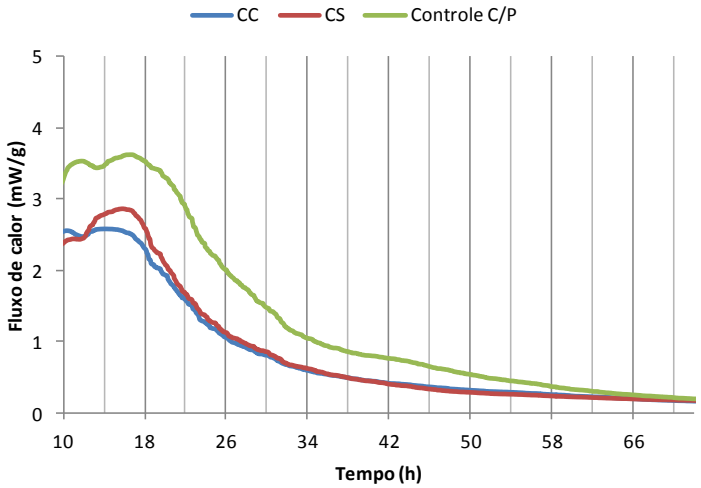


Figura 43. Fluxo de calor das pastas com cimento Portland no período de desaceleração

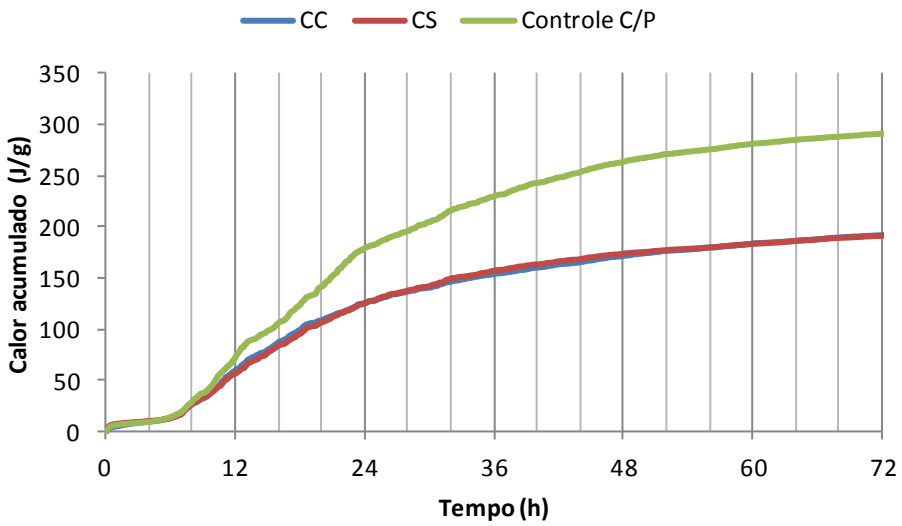


Figura 44. Gráfico de calor acumulado das pastas de cimento Portland com superplastificante (CONTROLE C/P) e com cinza de capim elefante (CC) e sílica (CS).

8.2.2.4. Ensaio de termogravimetria

Na Figura 45 estão apresentados os gráficos de derivada da perda de massa (DTG) *versus* temperatura, das pastas de CHC e CHS nas idades de 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura. O gráfico de DTG da pasta CHC apresenta quatro picos principais, sendo que o primeiro pico corresponde à desidratação do silicato de cálcio hidratado (CSH) a uma temperatura entre 50 - 250°C.

Segundo Taylor (1997), a desidratação do CSH em pasta de cimento Portland ocorre entre 115-125°C, e entre 135-140°C a decomposição da etringita. Vale ressaltar que as pastas de CH não apresentam a formação da etringita. O segundo pico se encontra a 320-370°C, e pode-se atribuir à decomposição do CSH tipo tobermorita (FARMER *et al.*, 1966). O terceiro pico (370-485°C) representa a decomposição da Portlandita e o último pico (485-685°C) corresponde aos carbonatos.

A portlandita (hidróxido de cálcio) é o produto da hidratação do cimento que reage com os materiais pozolânicos. A atividade pozolânica do material pode ser avaliada pela diminuição de portlandita. Pode-se observar na Figura 46 que as duas pastas apresentam o consumo de Portlandita em função das idades.

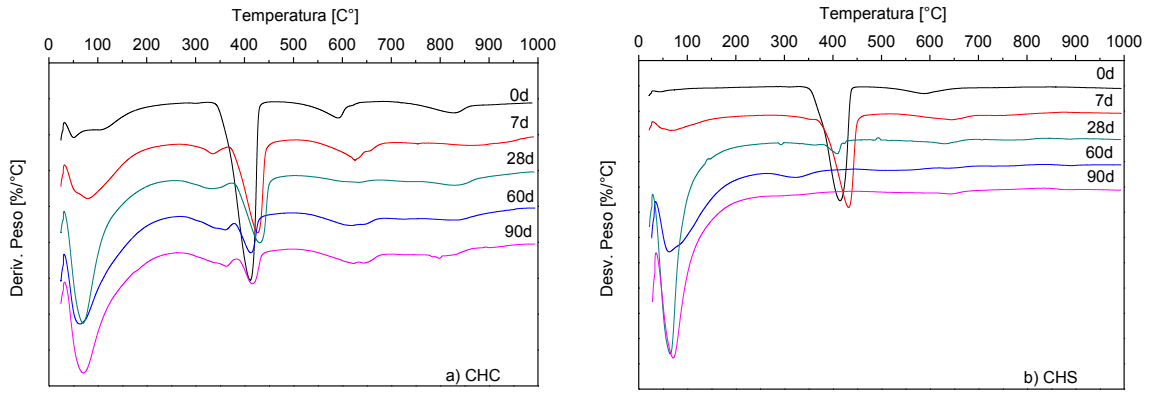


Figura 45. Curvas DTG a diferentes idades de cura: 0, 7, 28, 60 e 90 dias das pastas, a) CHC e b) CHS.

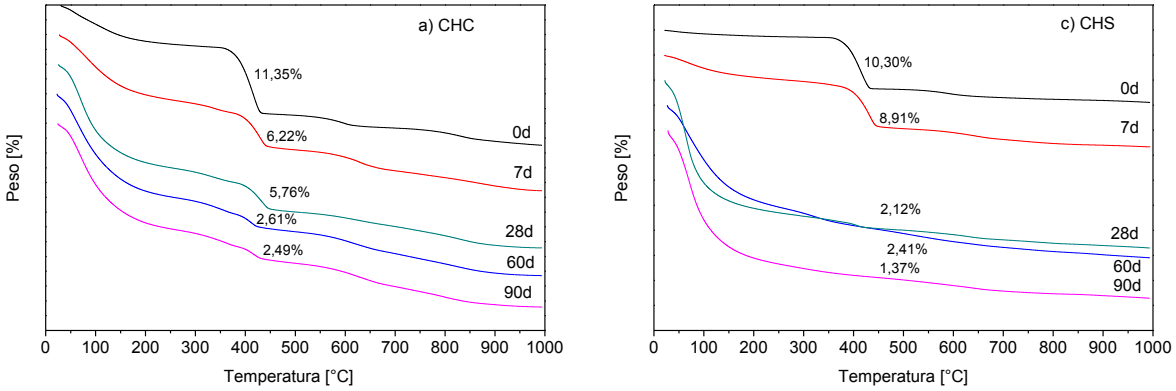


Figura 46. Curvas TG a diferentes idades de cura: 0, 7, 28, 60 e 90 dias das pastas, a) CHC e b) CHS

A porcentagem de CH consumida das pastas está apresentada na Tabela 27, devido à reação pozolânica. O cálculo foi realizado com a perda de portlandita apresentada na Figura 46. Observa-se um maior consumo de portlandita aos 7 dias na pasta CHC em relação a pasta CHS, sendo respectivamente, o percentual de 45,24% e 13,53%. Ao longo do tempo nota-se um consumo crescente de portlandita nas duas pastas. Porém ao final de 90 dias a pasta CHS ultrapassa em consumo de portlandita a pasta de CHC.

Rodrigues (2012), ao estudar cinza de palha de cana-de-açúcar como pozolana calcinada a 700°C, e analisar as pastas de CH/pozolana por meio de TG, com a mesma proporção de cal:pozolana (1:1), observou que o consumo aos 28 dias foi de 79,7%, indicando assim uma alta reatividade. Similar à pasta CHS aos 28 dias, estudada neste trabalho, que apresentou consumo de 79,47%, indicando também uma alta reatividade. Enquanto a pasta CHC, alcançou essa mesma ordem de consumo, ou seja, em torno de 77% apenas aos 60 dias.

Tabela 27 - Consumo de cal pelas pastas

Amostra	Idades de cura (dias)			
	7	28	60	90
	CH consumido (%)			
CHC	45,2	49,3	77,0	78,1
CHS	13,5	79,5	76,7	86,7

8.2.2.5. Ensaio de difração de raios X

Nas Figura 47, Figura 48 e Figura 49, apresentam-se os difratogramas das pastas Controle (somente cimento), CC (cimento e cinza de capim elefante) e CS (cimento e sílica ativa), respectivamente. E nas Tabela 28, Tabela 29 e Tabela 30, apresentam a composição mineralógica das pastas Controle, CC e CS, respectivamente. Pode-se observar que as pastas $Controle_0$, CC_0 e CS_0, apresentaram nos difratogramas reflexões correspondentes a alita, belita, basanita, fase ferrita (C4AF), aluminato tricálcico e aluminato monocálcico, que correspondem às fases do cimento. Nota-se também fases hitratadas como o carbo-aluminato tetracálcico 12 hidratado (C4ACH12) e hidróxido de cálcio (portlandita).

As flexões relativas à calcita podem ser percebidas em todos os espectros de difração. Sua presença nas pastas $Controle_0$, CC_0 e CS_0 ocorre devido ao próprio cimento utilizado (CPV-ARI), que apresenta uma pequena porcentagem de material carbonático em sua composição, como pode ser comprovado pela sua composição química (Tabela 22). Segundo a norma da ABNT NBR 5733 (1991) é permitida a inclusão de no máximo 5% em massa de filler carbonático no cimento CPV. Embora esse mineral reaja para formar fases hidratadas, seus picos se mantêm e sua proporção aumenta ligeiramente com o aumento do tempo de cura das pastas. Isto é devido ao processo de carbonatação da portlandita que origina a calcita durante o manuseamento e armazenagem das amostras.

Ao hidratar as pastas pode-se perceber que nas primeiras idades (7 dias) as flexões de hemihidrato (basanite) desaparecem em todas as pastas. O C_3A também desaparece nessa idade nas pastas CC e CS, enquanto que na pasta C observa isto somente aos 90 dias apenas. As fases de alita também apresentaram menor porcentagem nas pastas com adição comparada com a pasta C, como era esperado, visto que essa fase corresponde à formação de CSH (CHEN *et al.*,2004).

Portanto, com o aumentar do tempo de cura, todas as flexões correspondentes a fase ferrítica, aluminato tricálcico (C_3A), belita e alita diminuem. As porcentagens de todas as fases reativas do cimento padrão anidro diminuem à medida que aumenta o tempo de cura, o que é indicativo do processo da reação.

Uma vez iniciada a hidratação do cimento pode-se observa a presença em maior quantidade do hidróxido de cálcio (portlandita), com reflexões intensas, picos simétricos e bem definidos a 4,90 Å; 3,11 Å; 1,92 Å; 1,79 Å e 1,68 Å. A portlandita está presente em todas as pastas, em todas as idades de cura. Contudo, observa-se menor porcentagem nas pastas CC e CS quando comparado com a pasta C, demonstrando maior consumo de CH por aquelas pastas. Observa-se na pasta CC que até aos 60 dias houve uma diminuição da portlandita, e aos 90 dias contatou-se o aumento deste elemento. Este aumento se deve a reação do próprio cimento e a redução da reação da cinza.

É possível observar, em todas as idades de cura, géis C-S-H pouco cristalinos, com reflexões fracas e mal definidas a 3,07 Å; 2,80 Å e 1,83 Å. Visto que os géis C-S-H apresentam cristalinidade baixa ou nula, não foi possível semiquantificá-los. Segundo Chen *et al.*(2004), todas as formas de CHS que são suficientemente cristalinos possuem picos a 3,04 Å, 2,79 Å e a 1,82 Å, o que comprova a formação de CSH

A formação da etringita, produto de hidratação do cimento, pode ser observada pelas reflexões a 9,73 Å; 5,61 Å; 3,88 Å; 2,56 Å e 2,20 Å em todas as idades de cura, sendo que sua máxima formação ocorre na primeira semana de cura (7 dias).

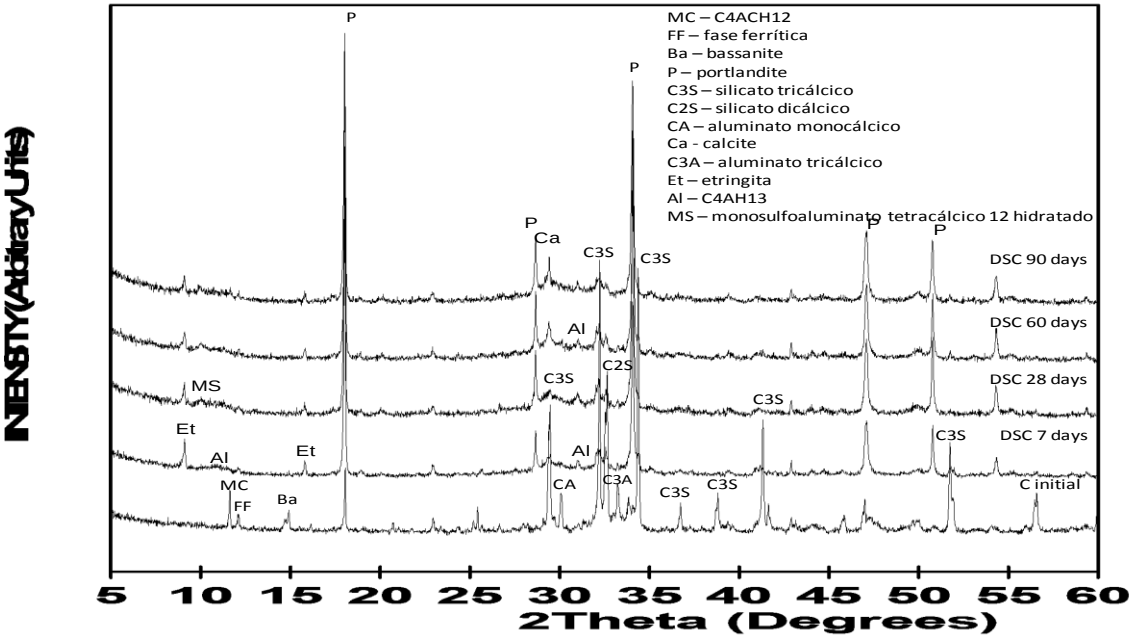


Figura 47. Difração de Raios X das pastas CONTROLE curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias.

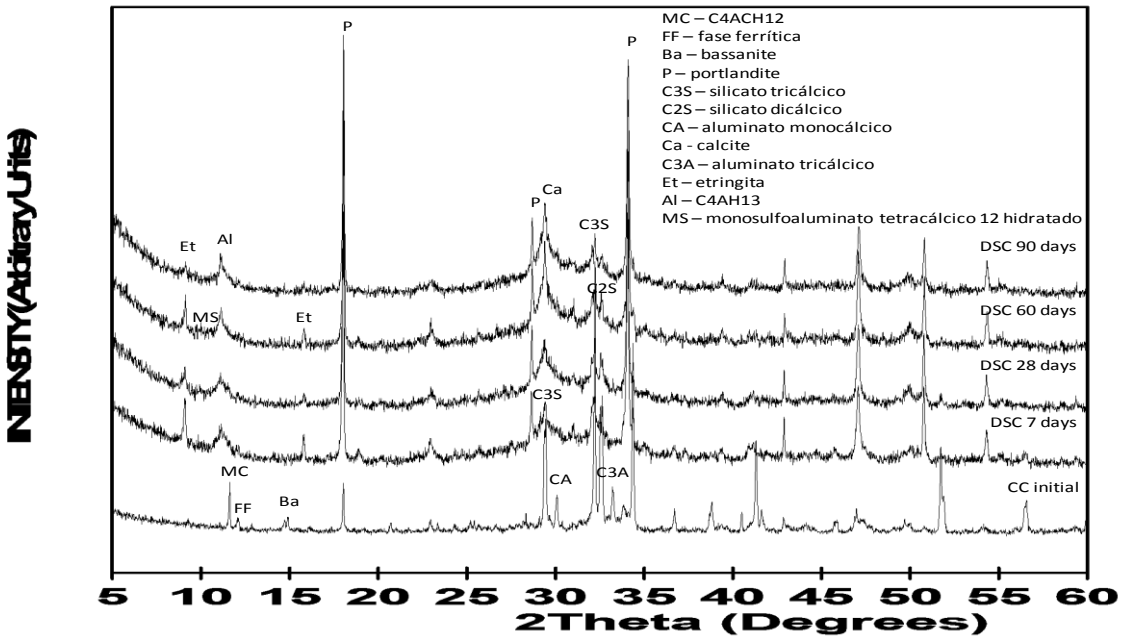


Figura 48. Difração de Raios X das pastas CC curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias.

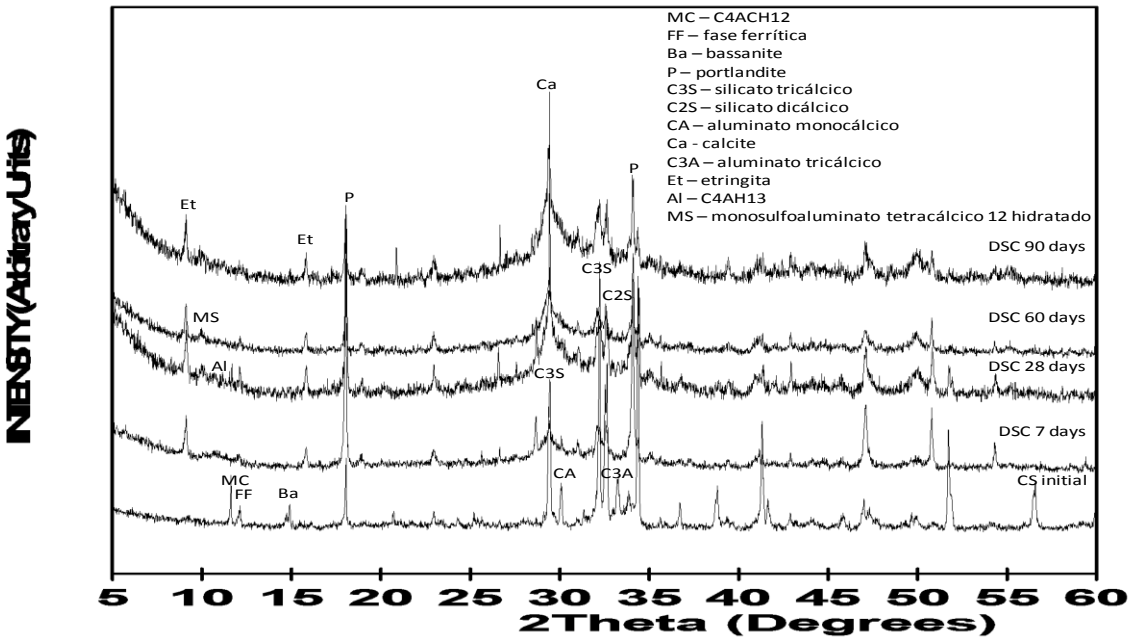


Figura 49. Difração de Raios X das pastas CS curadas a 0, 7, 28, 60 e 90 dias.

Tabela 28 - Composição mineralógica mediante Difração de Raios X, da pasta Controle aos 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura

% Mineral	0 dias	7 dias	28 dias	60 dias	90 dias
Etringita	-	16	13	12	10
C_4AF	4	4	4	3	2
Bassanita	9	-	-		-
C_3S	35	9	3	3	2
C_2S	17	4	4	4	3
$CaCO_3$	-	-	9	14	26
$(C_4A\overline{C}H_{12})$	8	-	-	-	-
$Ca(OH)_2$	7	59	52	55	53
$CaAl_2O_4$	9	-	-	-	-
C_3A	11	4	4	3	-
C_4AH_{13}	-	4	4	2	-
$C_3A.SO_4Ca.12H_2O$			7	4	4
Total		100	100	100	100

Tabela 29 - Composição mineralógica mediante Difração deRraios X, da pasta CC com 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura.

% Mineral	0 días	7 día	28 días	60 días	90 días
Etringita	-	12	9	9	6
C_4AF	4	4	4	1	1
Bassanita	2	-	-	-	-
C_3S	42	7	5	2	-
C_2S	26	15	14	10	8
$CaCO_3$	-	7	5	20	12
$BaCO_3$	3	-	-	-	-
$(C_4A\bar{C}H_{12})$	6	-	-	-	-
$Ca(OH)_2$	4	29	32	27	42
$CaAl_2O_4$	7	-	-	-	-
C_3A	6	-	-	-	-
C_4AH_{13}	-	26	27	27	31
$C_3A.SO_4Ca.12H_2O$	-	-	4	4	-
Total	100	100	100	100	100

Tabela 30 - Composição mineralógica mediante Difração de Raios X, da pasta CS aos 0, 7, 28, 60 e 90 dias de cura

% Mineral	0 días	7 día	28 días	60 días	90 días
Etringita	-	16	13	11	9
C_4AF	4	3	3	2	2
Bassanita	5	-	-	-	-
C_3S	41	2	2	-	-
C_2S	25	19	17	12	9
$CaCO_3$	-	-	-	47	48
$(C_4A\bar{C}H_{12})$	5	-	3	-	-
$Ca(OH)_2$	4	48	41	10	9
$CaAl_2O_4$	8	3	-		-
C_3A	8	-	-	-	-
C_4AH_{13}	-	9	8	4	6
$C_3A.SO_4Ca.12H_2O$	-	-	13	15	17
Total	100	100	100	100	100

8.2.2.6. Ensaio de Micro Raman

Na Figura 50 é apresentado o espectro Raman da amostra inicial da cinza de capim elefante, podem-se notar diferentes espectros que correspondem a distintos pontos da amostra.

Observa-se, na maioria dos espectros, a presença de carbono com os deslocamentos Raman a 1353 e 1603 cm^{-1}, nos quais associam-se, respectivamente, com a banda do gráfico (banda G) e com os modos desordenados (banda D). Esse sinal aparece a 1585 cm^{-1} em gráficos policristalinos e se desloca para 1600 cm^{-1} no caso de estruturas desordenadas de grafite (TUINSTRA & KOENIG, 1970). Na cinza, esse valor apareceu a 160 cm^{-1} indicando a presença de grafites desordenados. A banda D é causada por defeitos nas camadas de grafite e se apresenta mais intensa com a presença de C amorfo. Portanto, a presença dessa banda nas amostras indica que a cinza apresenta C amorfo.

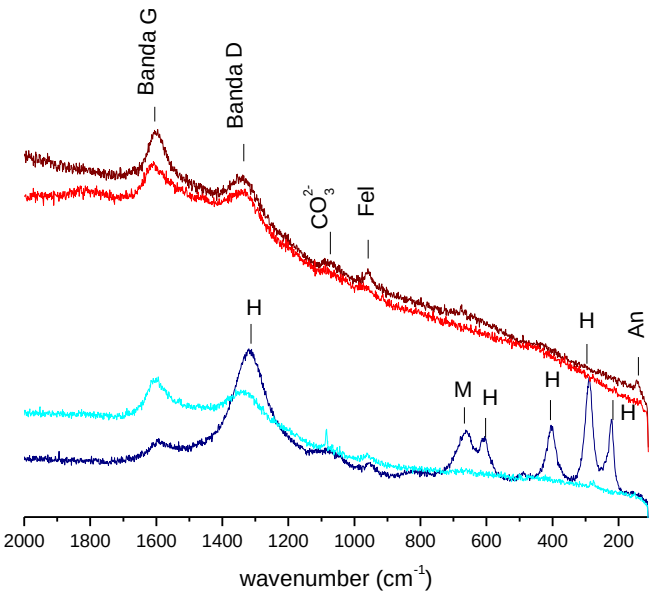


Figura 50. Micro-Raman da amostra de cinza de capim elefante inicial em diferentes pontos (H = hematita [α-Fe_2O_4]; M = magentita [Fe_2O_4]; An = anatasa [TiO_2]; Fel = feldspato).

Pode-se detectar também uma banda larga com o pico em 1084 cm^{-1}, que poderia indicar a presença de algum carbonato dentro da mesma. A presença de uma pequena banda a 144 cm^{-1} pode indicar que na cinza de capim elefante cv Camerron existe uma pequena quantidade de TiO_2 na forma de anatase, sua presença tem sido detectada em outros estudos de calcinação de caolitas (SHOVAL *et al.*, 2011). A presença de TiO_2 na amostra

pode ser comprovada pela análise química da amostra, que apresenta uma pequena porcentagem (Tabela 22).

A Figura 51 apresenta o espectro Micro-Raman da pasta CHC a 7 e 60 dias. É apresentado somente o espectro no intervalo entre 2000 a 100 cm^{-1}, pois acima desse valor pode-se observar somente um sinal agudo a 3618 cm^{-1} que corresponde à vibração dos grupos O-H presentes na portlandita. Sua presença pode ser confirmada pelo intenso sinal a 355 cm^{-1} que atribui às vibrações do Ca-O da portlandita. Pode-se constatar que houve uma diminuição do pico de portlandita na idade de 60 dias, o que demonstra seu consumo. Na presença de portlandita aparecem sinais característicos de vibrações dos grupos carbonatos em torno de compostos tipo hidrotalcita.

Observou-se formação de CSH, a qual corresponde ao sinal de média intensidade que aparece a 665 cm^{-1}, que está relacionada às vibrações de tensão simétrica Si-O-Si de unidades Q^2 presentes em estruturas tipo tobermorita ou gel CSH. Tal comportamento confirma o aparecimento do pico no gráfico de DTG na pasta de CHC e seu aumento ao passar do tempo (Figura 45a).

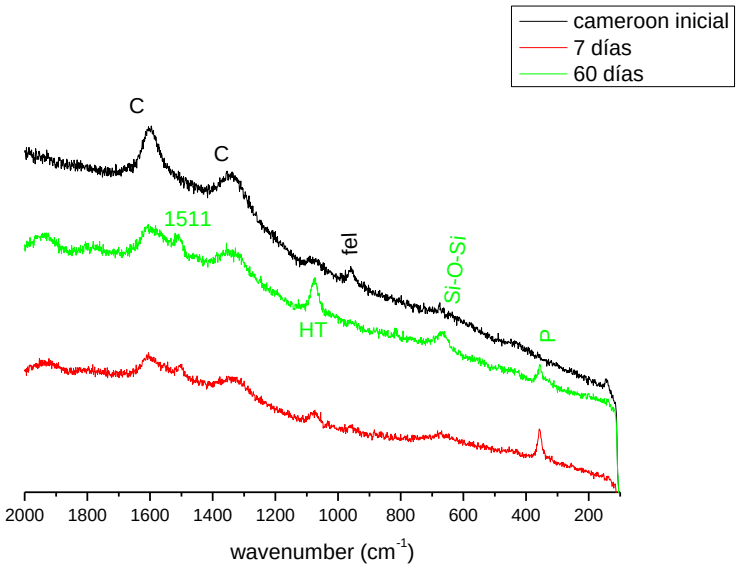


Figura 51. Micro-Raman das amostras de cinza de capim elefante inicial (preta) e das pastas CHC (hidratadas em dissolução de $Ca(OH)_2$) a 7 (linha vermelha) e 60 (linha verde) dias. (C = carbono, fel = feldspato, HT = hidrotalcita, P = portlandita)

A Figura 52 apresenta o espectro inicial da sílica e das pastas CHS de 7 e 60 dias. Inicialmente a amostra apresenta as bandas D e G do C, assim como um sinal agudo a 503 cm^{-1}, que indica a presença de feldspato tipo anortita. Quando a amostra se põe em contato com a dissolução de $Ca(OH)_2$, desaparecem os sinais anteriores e não se observa

nenhuma banda indicativa das possíveis reações de hidratação dos silicatos como da reação pozolânica.

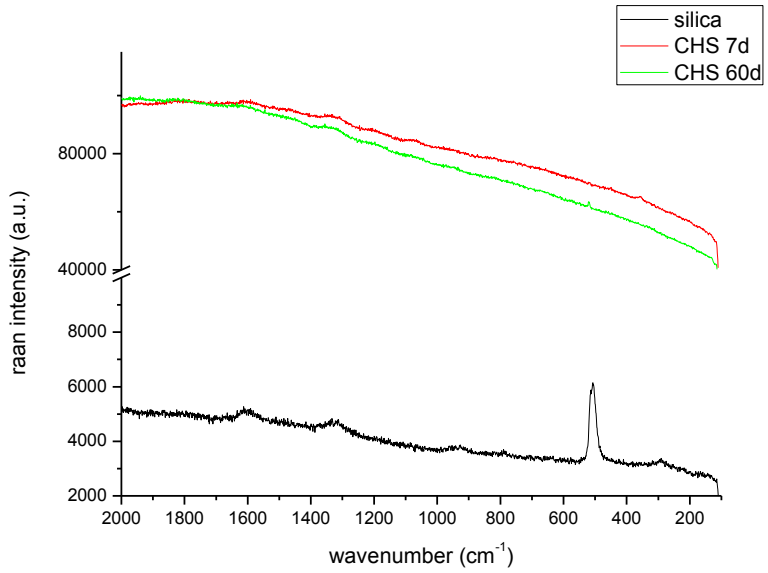


Figura 52. Espectro de Micro-Raman da sílica ativa (preta) e a pasta CHS aos 7 (vermelha) e 60 (verde) dias.

8.2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 53 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas CHC e CHS aos 60 dias. Pode-se observar nas duas pastas CHC e CHS, estruturas parecidas com uma rede reticular ou também com um formato de colmeia de abelha (TAYLOR, 1997). Segundo o mesmo autor, este formato se enquadra na formação de esetrura gel de CSH tipo II.

Estas imagens se correlacionam com os dados de termogravimetria (Tabela 24), que mostraram o consumo de portlandita e a formação de CSH. Os dados de Micro Raman (Figura 51) também permitem identificar a presença de um pico de CSH.

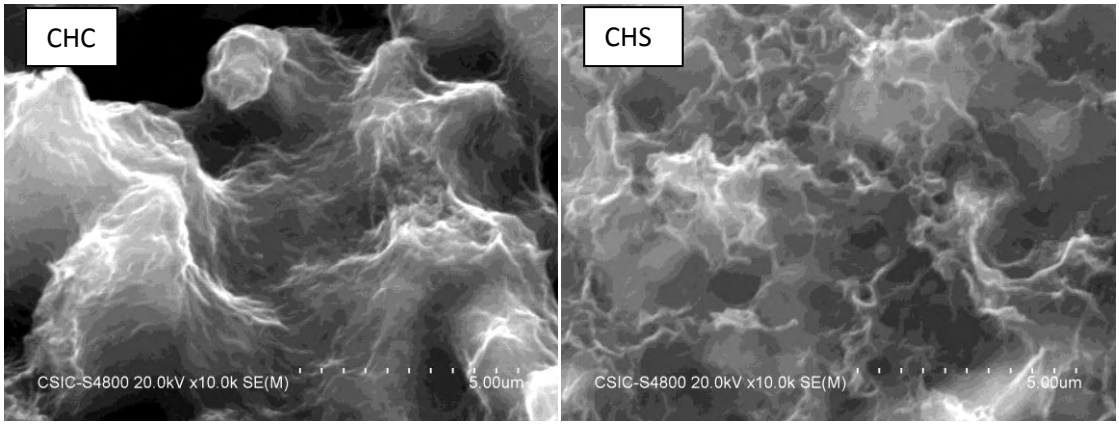


Figura 53. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas CHC e CHS

A Figura 54 apresenta as análises pontuais com raios X por energia dispersiva (EDAX) e revelaram que na pasta CHC o CSH formado, possui em sua composição o potássio. Isto ocorre quando na composição química há a presença deste e outros elementos, os quais são incorporados na formação do silicato de cálcio hidratado durante a reação pozolânica (MONTANHEIRO; YAMAMOTO; KIHARA, 2003). Portanto, também chamados de silicatos hidratados de cálcio e potássio.

Segundo Chen *et al.* (2004), há mais de 30 fases cristalinas conhecidas do CSH, e sua relação Ca/Si pode variar. Neste trabalho, obteve através do EDAX, uma relação Ca/Si de 2,04 para a amostra de CHC e de 1,4 para a amostra de CHS.

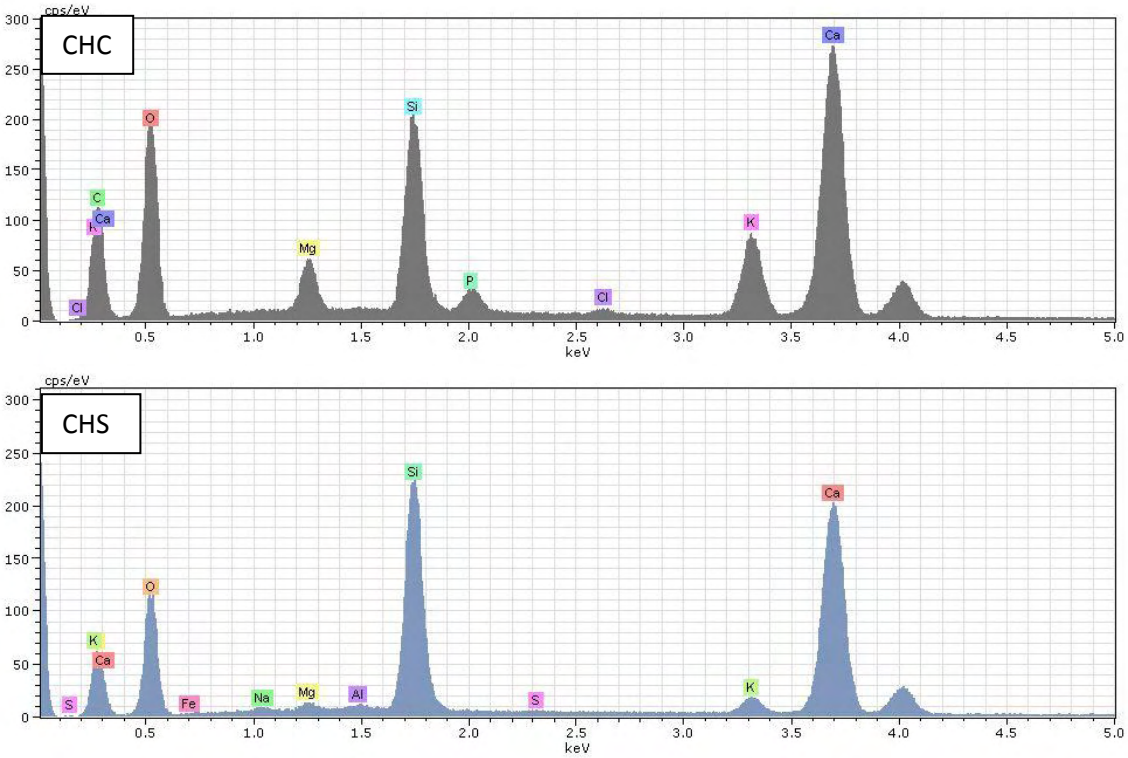


Figura 54. Microanálises (EDAX) das amostras CHC e CHS

8.3. Conclusão da etapa do estudo das pastas

As caracterizações da cinza cameroon, por meio da distribuição granulométrica, área de superfície específica e microscopia eletrônica de varredura, mostraram que a cinza possui tamanho de distribuição de partículas maiores que as do cimento, e possuem uma estrutura irregular, com grande rugosidade e presença de microporos, que favorece a reatividade.

As caracterizações da cinza cameroon, por meio difração de raios X e análise química, mostraram que parte do material é amorfo e possui grande quantidade de íons de sílica e potássio.

A avaliação pozolânica, efetuada por meio da condutividade elétrica em solução CH/adição, mostrou que a cinza cameroon e a sílica ativa apresentaram alta atividade inicial com perda relativa de condutividade de 101,9 e 93,7%, respectivamente. Além disso, a reação da cinza pode ser atribuída aos íons liberados presentes em sua composição.

O estudo da pasta com cimento, realizado pelo ensaio de resistência à compressão axial, mostrou que a substituição de 20% de cinza e sílica, não implicou a perda de resistência mecânica ao ser comparada à pasta sem nenhuma adição mineral. Com o ensaio de DRX,

pode-se ver o consumo de Portlandita e das fases anidras pelas pastas CC e CS, além de se constatar, por meio desta técnica, a presença de CSH.

No estudo da pasta com hidróxido de cálcio, por meio de análise de termogravimetria e micro-raman, pode-se observar nas pastas CHC e CHS que houve um consumo de Portlandita e a formação de CSH com o avanço da idade.

9. Conclusão geral

O estudo da cinza de capim elefante aos 150 dias, apresentou composição de alto teor de sílica (SiO_2) e potássio (K_2O). Essa composição varia com a parte da planta, que, neste trabalho, foi classificada em folha, colmo + bainha e planta inteira. A cinza da folha apresentou maior teor de sílica que a cinza do colmo. Em contrapartida, o teor de potássio foi maior na cinza do colmo. A relação colmo:folha demonstrou que há mais colmo que folha. A análise bromatológica indicou que o teor de cinza na folha foi maior do que no colmo .

Os tratamentos T1 (lavagem no capim com HCl) e T3 (lavagem da cinza com HCl), conforme demonstrado por meio de análise química e difração de raios X, acarretaram redução do potássio e aumento no teor da sílica, bem como diminuição das fases cristalinas. A análise do consumo de HCl/g de cinza final para cada tratamento, demonstrou que T1 apresentou alto consumo de HCl o tornando menos eficiente.

Na caracterização da cinza cameroon, por meio da análise química (FRX), condutividade elétrica, difração de raios X (DRX) e dissolução saturada de cal (DSC), comprovou-se que o material possui alta amorficidade e, ao ser posto em um sistema CH/cinza, apresentou alta atividade pozolânica. Sendo que, os íons presentes em sua composição podem ter influenciado na reação da cinza. A aplicação da cinza em pastas com cimento, por ensaios de resistência axial, mostrou que o uso de 20% de cinza não implicou a perda de qualidade mecânica se comparada ao material sem nenhuma substituição de adição mineral. Por meio dos ensaios de difração de raios X, termogravimetria, micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria, pode-se observar que houve o consumo de portlandita e das fases anidras do cimento e a formação de produtos de hidratação CSH.

Conclui-se, com base nos parâmetros adotados de produção de cinza, nos tratamentos desenvolvidos e no estudo das pastas, que existe um potencial de aplicação da cinza do capim elefante em análise, para os parâmetros experimentais adotados.

10. Sugestões para trabalhos futuros

Nos tópicos abaixo estão apresentados sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar outras concentrações ácidas para remoção completa dos íons de potássio no tratamento na cinza;
- Estudar a utilização do potássio extraído como fonte de adubo;
- Verificar a influência dos íons liberados pela cinza na condutividade elétrica;
- Estudar diferentes teores de substituição do cimento pela cinza;
- Analisar outras temperaturas de queima e outras idades de corte;
- Verificar diferentes tempos de moagem da cinza;
- Estudar a combinação dos tratamentos T2 (lavagem da cinza com água quente) e T3 (lavagem da cinza com ácido clorídrico).

11. Referências Bibliográficas

ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 14, p. 919-937, 2010.

ALI, M. B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S. A review on emission analysis in cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 15, p. 2252-2261, 2011.

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

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

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

_____. **NBR 15577-3** - Agregados - Reatividade álcali-agregado - Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. Rio de Janeiro. 2008.

_____. **NBR 5733** - Cimento Portland de alta resistência inicial, 1991.

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

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

BRASIL. **Atlas de energia elétrica do Brasil** / Agência Nacional de Energia Elétrica. 2°ed. – Brasília : ANEEL, 243p. 2005.

BRASIL. **Atlas de energia elétrica do Brasil** / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3°ed. – Brasília : ANEEL, 236p. 2008.

CONSULTEC. A indústria de cimento no Brasil: aspectos de seus custos e desenvolvimento. SNIC/ABCP, Rio de Janeiro, 1967.

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

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto. **Ambiente Construído**, v. 9, n.4, p. 99-107, 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Experimantal characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice rusk and sugar cane bagasse ashes. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 641-646, 2012.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J.; TAYLOR, H. F. W.; JENNINGS, H. M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1499-1519, 2004.

DALL'AGNOL, M.; SCHEFFER-BASSO, S. M.; NASCIMENTO, J. A. L.; SILVEIRA, C. A. M.; FICHER, R. G. Produção de forrageira de capim-elefante sob clima frio. Curva de crescimento e valor nutritivo. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n.5, p. 1110-1117, 2004.

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

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A. ; OLIVEIRA, A. P. N. de. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, vol.29, n.6, 2006

DESCHAMPS, F. C. Implicações do período de crescimento no composição química e digestão dos tecidos cultivares de capim-elefante (*Pennisetum purpurem* Schumach.), **Rev. Bras. Zootec**., v.28, n.6, p.1358-1369, 1999

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

FAUSTO, B. História do Brasil: História do Brasil cobre um período de mais de quinhentos anos, desde as raízes da colonização portuguesa até nossos dias. 14. ed. São Paulo: Edusp, 2012. 688 p.

FRIAS, M.; LUXON, M. P.; SANCHES DE ROJAS, M. I. Espectrometría de difracción por rayos láser. **Materiales de Construccion**, v.38, n.212, 1988.

FRIAS, M.; SAVASTANO JR, H.; VILLAR-COCIÑA, E. SANCHES DE ROJAS, M. I. SANTOS. S. F. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. **Cement & Concrete Composites**, v.34, p. 1019-1023, 2012.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; SAVASTANO JR., H. Brasilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 15, n. 4, p. 490-496, 2011.

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

HALL, O. H.; HOUSE, J. I. SCRAVE, I. Visão geral de energia e biomassa. In: ROSSILLO-CALLE, F.; BAJAV, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Unicamp, 2005. p. 25-44.

JACKSON, P. J. Portland Cement: Classification and Manufacture. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Peter C. Hewlett. London, UK: Editora Butterworth-Heinemann, 2004. p. 26-94.

JANSEN, D.; NEUBAUER, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; HAERZSCHEL, R.; HERGETH, W. D. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer — Calculation of heat flow curves from XRD data. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 327-332, 2012.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A., SILVA, M, G. Cinzas e Aglomerantes Alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. (Coord.). **Tecnologia e Materiais Alternativos de Construção**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. p. 145-190.

LIMA, S. P. B. de. **Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel provenientes da cinza da casca do arroz.** 219 p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.

LIMA, S. P. B. de.; VASCONCELOS, R. P.; PAIVA, O. A.; CORDEIRO, G. C.; CHAVES, M. R. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Production of silica gel from residual rice husk ash. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 71-75, 2011.

LIOU, T. H.; CHANG, F. W.; LO, J. J. Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk. **Ind. Eng. Chem. Res.** n. 36, p. 568-573, 1997.

MADLOOL, N. A.; SAIDUR R.; HOSSAIN, M. S.; RAHIM, N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011, n.15, p. 2042-2060.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F.; MIDDENDORF, 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, n. 11, p. 1525-1536, 1998.

MARTINEZ-RAMIREZ, S.; FRÍAS, M.; DOMINGO, C. Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2006, n.37, p. 555-561.

MASSAZZA, F. Pozzolalnic Cements. **Cement & Concrete Composites**, v.15, p.185-214, 1993.

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

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

MEHTA, P.K.; GJORV, O.E. Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silida-fume. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 587-595, 1982.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: difratometria de raios X como método alternativo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 24, p. 1-9, 2003.

MORAIS, R. F.; SOUZA, B. J.; LEITE, J.M.; SOARES, L. H. B.; ALVES, B. J. R. R.; BODDEY, M.; URQUIAGA, S. Elephant grass genotypes for bioenergy production by direct biomass combustion. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, 44 (2): 133-140, 2009.

MORALES, E. V.; VILLAR-COCIÑA, E.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in pozzolanic activation. **Cement & Concrete Composites**, v. 3, p. 22-28, 2009.

OLIVEIRA, M. C. Gramafante : uma nova cultivar de capim elefante para o Vale do São Francisco. Petrolina , PE : Embrapa Semi-Árido. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento** ; n. 57. 14 p. 2001.

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

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

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V. Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 57-61, 2001a.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M.V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 41-49, 2001b.

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

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

QUEIROZ FILHO, J. L.; SILVA, D. S.; NASCIMENTO, I. S. Produção de Matéria Seca e Qualidade do Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) Cultivar Roxo em Diferentes Idades de Corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29(1), p. 69-74, 2000.

RODRIGUES, M. S. **Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias.** 174 p. (Doutorado em Engenharia

Agrícola). Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SAIDUR, R., ABDELAZIZ, E.A., DEMIRBAS, A., HOSSAIN, M.S., MEKHILEF, S. A reviewonbiomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.15, p. 2262–2289, 2011.

SALAS, A.; DELVASTO, S.; GUTIERREZ, R. M.; LANGE, D. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete. **Cement and Concrete Research.** 39 (9): 773-778. 2009.

SALES, C. P. **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana.** 136 p. (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SAMSON, R.; MANI, S.; BODDEY, R.; SOKHANSANJ, S.; QUESADA, D.; URQUIAGA, S; REIS, V.; HO LEM, C. The potential of C4 perennial grasses for developing a global BIOHEAT industry. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v.24, p.461-495, 2005.

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

SATURINO, D. M.; CARVALHO, G. G.; BRANDÃO, H. S.. M.;; LUTKENHAUS, M. G.; NOGUEIRA, M. M. N.; SUZUKI, R. Y.; CARDOSO, M.; ROCHA, S. D. R. Redução dos teores de recuperação do licor negro de eucalipto. In: **Congreso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel.** CIADICYP 2000. Puerto Iguazú, Argentina, Out. 2000.

SEYE, O. **Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schaum)** 148 p. Tese (Doutorado) – Curso de Planejamento de Sistemas Energéticos, Faculadade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2003.

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

SHOVAL, S.; BOUDEULLE. M.; PANCZER. G. Idenntification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using miro-Raman spectroscopy and curve-fitting. **Optical Material**, v.34, p. 404-409, 2011.

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Relatório Anual de 2011.** Disponível em: < http://www.snic.org.br >. Acesso em dezembro de 2012.

SOUZA, J. I.; PEIXOTO, A. M.; TOLEDO, F. F. Enciclopédia Agrícola Brasileira: C-D Vol. 2. 2 v. São Paulo: Edusp, 1995. 608 p.

STREZOV, V.; EVANS, T.J.; HAYMAN, C. Thermal convsersion of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) to bio-gas, bio-oil and charcoal. **Bioresource Technology**, Essex, v.99, n.17, p.8394-8399, 2008.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia Vegetal. 5 ed. Porto Alegre: Artmed, 2013, 722p.

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

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics,** v. 53 (3), p. 1126-1130, 1970.

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

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

WATANABE, P. S. **Concretos especiais – propriedades, materiais e aplicações. 2007. 201 f. Relatório final de pesquisa**– Universidade Estadual Paulista/UNESP, Bauru, 2008.

WERNER, J. C.; PAULINO, V. T.; CANTARELLA, H.; ANDRADE, N. O.; QUAGGIO, J. A. Forrageiras. In: RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. FURLANI, A. M. C. **Boletim Técnico 100 - Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agronômico - FUNDAG, 1997. p. 263-273.

WORRELL, E.; PRICE, L.; MARTIN, N.; HENDRIKS, C.; MEIDA, L. O. Carbon dioxide emissions from the global cement industry, **Annual Review Energy and the Environment**, v. 26, p. 303–29, 2001.

XIE, X. M.; ZHANG, X. Q.; DONG, Z. X.; GUO, H. R. Dynamic changes of lignin contents of MT-1 elephant grass and its closely related cultivars. **Biomass & Bioenergy**, v.35, p. 1732-1738, 2011.

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JÚNIOR, H. Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento. **I Conferência Latino-americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, São Paulo, jul. 2004.