

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

GABRIELA PITOLLI LYRA

**Aplicação das cinzas da indústria sucroalcooleira como biopozolanas e K-
fertilizante: cana-de-açúcar e cana-energia**

Pirassununga

2022

GABRIELA PITOLLI LYRA

Aplicação das cinzas da indústria sucroalcooleira como biopozolanas e K-fertilizante: cana-de-açúcar e cana-energia

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo e à *Universitat Politècnica de València*, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais e em *Ingeniería de la Construcción*.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais Voltados à Agroindústria (USP) e Nuevos Materiales (UPV).

Orientadores: Prof. Dr. João Adriano Rossignolo (USP)

Prof. Dr. Jorge Juan Payá Bernabeu (UPV)

Co-orientadora: María Nieves Sanjuán Pellicer (USP)

Pirassununga

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L992a Lyra, Gabriela Pitolli
Aplicação das cinzas da indústria sucroalcooleira
como biopozolanas e K-fertilizante: cana-de-açúcar e
cana-energia / Gabriela Pitolli Lyra ; orientador
João Adriano Rossignolo ; coorientador María Nieves
Sanjuán. -- Pirassununga, 2022.
178 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade
de São Paulo.

1. Pozolanas. 2. Ciclo de vida. 3. Cana-de-
açúcar. 4. Cimento. 5. Potássio. I. Rossignolo, João
Adriano, orient. II. Sanjuán, María Nieves ,
coorient. III. Título.

DEDICATÓRIA

A todas as pessoas muito especiais que sempre estiveram do meu lado, acreditando nos meus sonhos, me incentivando e me dando coragem para alcançá-los, em especial a minha mãe Elaine, e as minha irmãs Juliana e Karina, pois sem elas nada seria possível. E ao meu namorado José Vitor que esteve ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor João Adriano Rossignolo, a oportunidade de tê-lo como orientador de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado. Agradeço por todo o apoio desde a graduação, por compartilhar comigo todo o seu conhecimento, meu proporcionar diversas oportunidades de crescimento como pessoa e profissional.

Ao orientador Professor Jordi Payá, por me receber tão bem na Universitat Politècnica de València, pela dedicação ao compartilhar seu conhecimento, e por estar sempre à disposição quando eu precisei.

A co-orientadora Neus Pellicer, que me recebeu em seu laboratório, e ao me ensinar me mostrou um outro mundo.

A Professora María Victoria Borrachero, por ser tão querida, me ajudar no desenvolvimento da pesquisa, e estar sempre à disposição.

Agradeço imensamente a Professora Lourdes Soriano, que durante a minha dupla titulação foi tão solícita, me ensinou, esteve comigo durante toda a pesquisa, e pela enorme paciência ao ensinar.

A Josefa Roselló, por me apresentar outra área de pesquisa e pela total dedicação em me ensinar.

Ao Professor Dr. Jorge Luís Akasaki da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho Campus de Ilha Solteira, pelas colaborações explanadas no exame de qualificação.

A Professora Dra. Cristiane Bueno da Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos, pelas colaborações explanadas no exame de qualificação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA e do Programa de Doctorado en Ingeniería de la Construcción da Universitat Politècnica de València, por todo o conhecimento transmitido durante as aulas.

Aos funcionários do departamento de Engenharia de Biosistemas e do Campus da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, os quais foram fundamentais para o suporte de pesquisa durante o mestrado.

Aos técnicos do Laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI), em especial ao Zaqueu pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários do Instituto Universitario de Ciencia y Tecnología del Hormigón, por toda ajuda e orientação durante o ano que permaneci no Instituto.

A Técnica Ana María Macián do Instituto Universitario de Ciencia y Tecnología del Hormigón, que sempre esteve a disposição para ajudar, além de fazer os meus dias mais alegres.

A CAPES pelo auxílio financeiro concedido através da bolsa de doutorado e pela bolsa do Programa Institucional de Internacionalização, que me permitiu desenvolver uma parte desta pesquisa em Valência na Espanha.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

LYRA, G.P. **Aplicação das cinzas da indústria sucroalcooleira como biopozolanas e K-fertilizante: cana-de-açúcar e cana-energia.** 2022, 178 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

Uma alternativa para diminuir o consumo de matérias-primas e os impactos ambientais oriundos da produção do cimento Portland é a substituição parcial do clínquer por adições minerais utilizando subprodutos agroindustriais. A presente pesquisa teve como objetivo investigar os efeitos da extração de potássio na reatividade das biopozolanas de cinzas puras de cana-de-açúcar e de cana-energia, e avaliar os potenciais ganhos ambientais do seu uso em compósitos de cimento Portland, buscando produzir cinzas reativas e sustentáveis que possam ser utilizadas como pozolanas e o potássio para aplicação como fertilizante. A cana-energia e a cana-de-açúcar foram caracterizadas morfológicamente utilizando um microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, e o solo coletado durante a extração de ambas as variedades analisados. Ambas as canas foram calcinadas a uma temperatura de 600 °C com taxa de aquecimento de 4 °C/min e tempo de exposição máximo de 120 min. Após a queima, as cinzas foram lavadas para a extração do potássio, cloro e enxofre e moídas de modo a obter a mesma faixa granulométrica, em seguida foi realizada a análise da solução extraída da lavagem, e nas cinzas as análises de massa específica real, granulometria a laser, fluorescência de raios-X, perda ao fogo, difração de raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva e determinação de sílica amorfa e cristalina. Em pastas de hidróxido de cálcio e cinzas, foram realizadas análise de fixação de cal por termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva, avaliação de reatividade pozolânica por condutividade e pH e método de Frattini. Em pastas de cimento e cinzas foi realizado o ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio. Foi avaliada a influência das cinzas da cana-energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland, com os ensaios de massa específica, absorção de água, porosidade aparente, resistência à compressão e carbonatação acelerada. Utilizou-se a técnica de avaliação de ciclo de vida para avaliação dos impactos ambientais potenciais das argamassas com substituição parcial de cinza da cana-energia, cinza da cana-de-açúcar e a sílica ativa em comparação com a argamassa referência

(sem substituições). A queima da cana-energia gera 78% a mais de cinzas por hectare em relação a cana convencional, as cinzas da folha da cana-energia apresentaram maior quantidade de sílica do que as de cana-de-açúcar, já os talos apresentaram um alto teor de potássio. A análise da solução da lavagem das cinzas indicou a possibilidade da utilização dessa solução na fertirrigação devido aos altos valores de potássio e enxofre que foram solubilizados na água. A sílica ativa, a folha da cana-de-açúcar, a folha da cana-energia, e a mescla da cana-energia (colmo e folha) foram as cinzas que apresentaram alta pozolanicidade. Sendo as argamassas referência, com substituição de 10 % de cinza-de-açúcar, e 10 % de cana-energia as que apresentaram os melhores resultados de resistência mecânica. No geral a substituição de teores acima de 10 % de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia melhoram o desempenho ambiental das argamassas consideravelmente, devido ao menor consumo de cimento, aos coprodutos gerados na extração da sacarose, como por exemplo torta de filtro e vinhaça, e ao potássio extraído da lavagem da cinza, que evitam a produção de agroquímicos para a agricultura. Levando em conta o desempenho ambiental e a resistência a compressão as argamassas com os melhores resultados são as com 10 % de cana-energia, pois atingem a maior resistência a compressão e bons valores de desempenhos ambiental. Assim as cinzas provenientes da cana-de-açúcar e da cana-energia, podem ser utilizadas para a incorporação em compósitos cimentícios, principalmente a cinza da cana-energia. Porém o potássio e o cloro devem ser extraídos até que esteja dentro de níveis aceitáveis para a utilização em compósitos cimentícios.

Palavras-chave: cimento Portland, adições minerais pozolânicas, valorização de subprodutos agroindustriais, potássio, avaliação de ciclo de vida.

RESUMEN

LYRA, G.P. **Aplicación de cenizas de la industria sucroalcoholera como biopuzolana y fertilizante K: caña de azúcar y caña energética.** 2022, 178 p. Tesis (Doctorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

Una alternativa para reducir el consumo de materias primas y los impactos ambientales derivados de la producción de cemento Portland es la sustitución parcial del clínker por adiciones minerales a partir de subproductos agroindustriales. La presente investigación tuvo como objetivo investigar los efectos de la extracción de potasio sobre la reactividad de las biopuzolanas a partir de cenizas puras de caña de azúcar y caña energética, y evaluar las ganancias ambientales potenciales de su uso en compuestos de cemento Portland, buscando producir cenizas reactivas y sostenibles que puedan ser utilizadas como puzolanas, y potasio para su aplicación como fertilizante. La caña energética y la caña de azúcar se caracterizaron morfológicamente mediante microscopio electrónico de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, y se analizó el suelo recolectado durante la extracción de ambas variedades. Ambas cañas fueron calcinadas a una temperatura de 600 °C con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min y un tiempo máximo de exposición de 120 min. Luego de la quema, las cenizas fueron lavadas para la extracción de potasio, cloro y azufre y molidas para obtener el mismo rango granulométrico, luego se realizó el análisis de la solución extraída del lavado, y en las cenizas los análisis de masa específica real, granulometría láser, fluorescencia de rayos X, pérdida al fuego, difracción de rayos x, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, y determinación de sílices amorfa y cristalina. En pastas de hidróxido de calcio y puzolanas se realizó análisis de fijación de cal por termogravimetría, microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, evaluación de reactividad puzolánica por conductividad y pH, y método de Frattini. En las pastas de puzolanas y cemento se realizó la prueba de porosidad por intrusión de mercurio. Se evaluó la influencia de la ceniza de caña energética, caña de azúcar y humo de sílice en el comportamiento de los morteros de cemento Portland, con ensayos de masa específica, absorción de agua, porosidad aparente, resistencia a la compresión y carbonatación acelerada. Se utilizó la técnica de Evaluación del Ciclo de Vida para evaluar los impactos ambientales potenciales de los morteros con reemplazo parcial de ceniza de caña energética,

ceniza de caña de azúcar y humo de sílice en comparación con el mortero de referencia (sin reemplazos). La quema de caña energética genera un 78% más de ceniza por hectárea en comparación con la caña convencional, las cenizas de hoja de la caña energética presentaron mayor cantidad de sílice que la caña de azúcar, por otro lado, los tallos presentaron un alto contenido de potasio. El análisis de la solución de lavado de ceniza indicó la posibilidad de utilizar esta solución en fertirrigación debido a los altos valores de potasio y azufre que se solubilizaban en el agua. El humo de sílice, la paja de caña de azúcar, la paja de caña energética y la mezcla de caña energética (tallo y paja) fueron las cenizas que presentaron alta puzolanicidad. Los morteros con sustitución del 10% de ceniza de caña de azúcar y el 10% de caña energética, fueron los que presentaron mejores resultados en cuanto a resistencia mecánica. En general, la sustitución de contenidos superiores al 10% de caña de azúcar y cenizas de caña energética mejora considerablemente el comportamiento ambiental de los morteros, debido al menor consumo de cemento, los coproductos generados en la extracción de sacarosa, como filtro y vinaza, y el potasio extraído del lavado de las cenizas, que evitan la producción de agroquímicos para la agricultura. Teniendo en cuenta el comportamiento ambiental y la resistencia a la compresión, los morteros con mejores resultados son aquellos con un 10% de caña energética, ya que alcanzan los valores más altos de resistencia a la compresión y buenos valores de desempeño ambiental. Por lo tanto, la ceniza de la caña de azúcar y la caña energética se puede utilizar para su incorporación en materiales cementantes, especialmente la ceniza de caña energética. Sin embargo, el potasio y el cloro deben extraerse hasta que estén dentro de los niveles aceptables para su uso en compuestos de cemento.

Palabras clave: cemento portland, adiciones de minerales puzolánicas, valorización de subproductos agroindustriales, potasio, análisis de ciclo de vida.

ABSTRACT

LYRA, G.P. **Application of ashes from the sugar and alcohol industry as biopozzolanas and K-fertilizer: sugarcane and energy cane.** 2022, 178 p. Doctoral Thesis – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

An alternative to reduce the consumption of raw materials and the environmental impacts arising from the production of Portland cement is the partial replacement of clinker by mineral additions using agro-industrial by-products. The present research aimed to investigate the effects of potassium extraction on the reactivity of biopozzolans from from sugarcane and energy cane, and to evaluate the potential environmental gains of its use in Portland cement composites, seeking to produce reactive and sustainable ash that can be used as pozzolan and potassium for application as a fertilizer. Energy cane and sugar cane were morphologically characterized using a scanning electron microscope and X-ray energy dispersive spectroscopy, and the soil ,in which both varieties grew, analyzed. Both canes were calcined at a temperature of 600 °C with a heating rate of 4 °C/min and a maximum exposure time of 120 min. After burning, the ashes were washed for the extraction of potassium, chlorine and sulfur and, then ground to obtain the same granulometric range; the analysis of the solution extracted from the washing was carried out, and, for the obtained ashes, real specific mass, laser granulometry, X-ray fluorescence, loss on fire, X-ray diffraction, thermogravimetry, scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectroscopy and determination of amorphous and crystalline silica were carried out. In calcium hydroxide/ash pastes, the lime fixation analysis by thermogravimetry, scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectroscopy, pozzolanic reactivity evaluation by conductivity and pH, and Frattini method were performed. In cement/ash pastes, the porosity test by mercury intrusion was carried out. The influence of energy cane ash, sugar cane and silica fume on the performance of Portland cement mortars was evaluated, by means specific mass, water absorption, apparent porosity, compressive strength and accelerated carbonation tests. The Life Cycle Analysis technique was used to assess the potential environmental impacts of mortars with partial replacement of energy cane ash, sugar cane ash and silica fume compared to the reference mortar (without replacements). The burning of energy cane generates 78% more ash per hectare compared to conventional sugarcane, the leaf ashes of the energy cane had a higher amount of silica than the

sugar cane one; on the other hand, the stalks showed high potassium content. The analysis of the ash washing solution indicated the possibility of using this solution in fertigation due to the high values of potassium and sulfur that were solubilized in the water. Silica fume, sugar cane straw, energy cane straw, and the mixture of energy cane (stem and straw) were the ashes that showed high pozzolanicity. The mortars with replacement of 10% of sugarcane ash, and 10% of energy cane, were the ones that presented the best results in terms of mechanical strength. In general, the substitution of contents above 10% of sugarcane and energy cane ashes improves the environmental performance of mortars considerably, due to the lower consumption of cement, the co-products generated in the extraction of sucrose, such as filter and vinasse, and the potassium extracted from washing the ash, which avoid the production of agrochemicals for agriculture. Taking into account environmental performance and compressive strength, the mortars with the best results are those with 10% energy cane ash, as they achieve the highest compressive strength and good environmental performance values. Thus, ashes from sugarcane and energy cane can be used for incorporation into cementitious composites, especially energy cane ash. However, potassium and chlorine must be extracted until they are within acceptable levels for the use of ashes in cementitious composites.

Keywords: Portland cement, pozzolanic mineral additions, valorization of agro-industrial by-products, potassium, life cycle assessment.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Produção do cimento Portland. _____ | 32 |
| Figura 2 - Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland. ____ | 33 |
| Figura 3 - Calorimetria isotérmica do cimento Portland. _____ | 34 |
| Figura 4 – Rizoma típico da cana-de-açúcar. _____ | 39 |
| Figura 5 - Constituintes da parte aérea da cana-de-açúcar. _____ | 39 |
| Figura 6 - Subprodutos da agroindústria canavieira e seus respectivos usos alternativos. __ | 40 |
| Figura 7- Etapas principais de uma ACV. _____ | 50 |
| Figura 8 - Exemplo de um conjunto de processos elementares dentro de um sistema de produto. _____ | 52 |
| Figura 9 -Visão geral das categorias de impacto contempladas na metodologia ReCiPe 2016 e sua relação com as áreas de proteção. _____ | 58 |
| Figura 10 - Diagrama dos passos experimentais do trabalho, destacando quais etapas que foram realizadas na Universidade de São Paulo, e quais foram realizadas durante 1 ano na Universidade Politécnica da Valência. _____ | 65 |
| Figura 11 - Determinação da sílica total. _____ | 73 |
| Figura 12 - Determinação da sílica cristalina. _____ | 74 |
| Figura 13 - Fronteira do sistema referente a argamassa referência. _____ | 83 |
| Figura 14 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 10 % de sílica ativa. _____ | 83 |
| Figura 15 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 5, 10 e 20 % de cinza da cana-de-açúcar. _____ | 84 |
| Figura 16 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 5, 10, 20 % de cinza da cana-energia. _____ | 84 |
| Figura 17 - Tela inicial do Software utilizado Gabi 6. _____ | 87 |
| Figura 18 – Sistema de produto das argamassas inserido no software Gabi 6. _____ | 87 |
| Figura 19 – Sistema de produto da cinza da cana-de-açúcar inserido no Gabi 6. _____ | 88 |
| Figura 20 - Sistema de produto do cimento inserido no Gabi 6. _____ | 89 |
| Figura 21 - Dermotipos encontrados em folhas de plantas da família Poaceae. (p) fitólito; (s) estoma; (tr) tricoma. _____ | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 22 - Micrografias FESEM dos colmos secos a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana-energia (d, e, f). | 94 |
| Figura 23 - Micrografias FESEM da face abaxial das folhas secas a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana-energia (d, e, f). (pd) Fitólito dumbbell, (pl) Tricoma grandes espinhosos, (ps) Tricoma espinhoso de espessura curta, (s) estômato. | 95 |
| Figura 24 - Micrografias FESEM da face adaxial das folhas secas a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana- energia (d, e, f). (f) pelos filiformes, (p) fitólito, (s) estômato. | 95 |
| Figura 25 - Micrografias FESEM do nervo central da parte adaxial das folhas, secas á de 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c) Cana-energia (d, e, f). (f) pelos filiformes, (ps) tricomas espinhosos de espessura curta, (pl) tricomas grandes espinhosos, (pd) fitólito dumbbell, (pc) fitólito cross, (s) estômato. | 96 |
| Figura 26 – Difratogramas | 103 |
| Figura 27 - Difratogramas de raios-x das cinzas não lavadas, a) CCAÇ-C-L, b) CCAÇ-F-L, c) V5-C-L e d) V5-F-L e da e) Sílica Ativa. | 105 |
| Figura 28 - Análise térmica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) de a) CCAÇ-C-L; b) CCAÇ-F-L; c) V5-C-L; d) V5-F-L e e) Sílica Ativa. As temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas. | 107 |
| Figura 29 – Micrografias FESEM dos colmos calcinados a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral da superfície, (b - c) aproximações da superfície; cana-energia d) visão geral da superfície (α) partículas ricas em potássio, (e - f) aproximações da superfície (α) partículas ricas em potássio. | 109 |
| Figura 30 -Micrografias FESEM das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral do interior das células epidérmicas, algumas ampliadas com paredes recortadas e outras recortadas e quadradas com paredes lisas, b) fitólitos cross (pc) e pelos filiformes (f) , c) fitólitos cross (pc); cana-energia d) visão geral dos fitólitos em formação cross e dumbbell dispostos em várias fileiras, e) fitólito dumbbell (pd) e cross (pc), f) fitólito dumbbell (pd). | 110 |
| Figura 31 - Micrografias FESEM do nervo central abaxial das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral e estômatos(s), b) células epidérmicas c) pêlos filiformes (f); cana-energia d) visão geral dos fitólitos cross e dumbbel dispostos em várias fileiras, e) estômatos (s), fitólito dumbbell (pd) e fitólito cross (pc), f) fitólito dumbbell (pd). | 111 |
| Figura 32 - Micrografias FESEM do nervo central adaxial das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral, estômato(s) e fitólito dumbbell (pd) b) estômato (s), c) nervo | |

| | |
|---|-----|
| desintegrado (f); cana-energia d) visão geral e fitólitos dumbbell (pd), e) fitólito dumbbell (pd), f) fitólito dumbbell (pd). | 112 |
| Figura 33 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de CCAÇ – L a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas. | 114 |
| Figura 34 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de V5 – L a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas. | 115 |
| Figura 35 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de Sílica Ativa a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas. | 116 |
| Figura 36 - Hidróxido de cálcio fixado nas pastas CH:pozolana curadas por 7 e 28 dias a) relação 1:1 e b) relação 1:2. | 117 |
| Figura 37- Micrografias da pasta de Cimento (referência) aos 90 dias de cura. | 117 |
| Figura 38 - Micrografias da pasta de Cimento: CCAÇ-L aos 90 dias de cura. | 118 |
| Figura 39 - Micrografias da pasta de Cimento:V5-L aos 90 dias de cura. | 118 |
| Figura 40 - Micrografias da pasta de Cimento:Sílica ativa aos 90 dias de cura. | 118 |
| Figura 41 - Micrografias da pasta de CH:CCAÇ-L aos 90 dias de cura. | 118 |
| Figura 42 - Micrografias da pasta de CH:V5-L aos 90 dias de cura. | 119 |
| Figura 43 - Micrografias da pasta de CH:Sílica ativa aos 90 dias de cura. | 119 |
| Figura 44 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-C-L a 40°C; b) CH:V5-C-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-C-L a 50°C; d) CH:V5-C-L e) CH:CCAÇ-C-L a 60°C e f) CH:V5-C-L a 60°C. | 121 |
| Figura 45 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-F-L a 40°C; b) CH:V5-F-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-F-L a 50°C; d) CH:V5-F-L e) CH:CCAÇ-F-L a 60°C e f) CH:V5-F-L a 60°C. | 122 |
| Figura 46 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-L a 40°C; b) CH:V5-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-L a 50°C; d) CH:V5-L e) CH:CCAÇ-L a 60°C e f) CH:V5-L a 60°C. | 124 |

| | |
|--|-----|
| Figura 47 - Perda de condutividade elétrica para suspensões de CH: Sílica Ativa a) 40°C; b) 50°C; c) 60°C. _____ | 125 |
| Figura 48 – Suspensões 2,5:7,5 (CH:Pozolana) a 60 °C. _____ | 126 |
| Figura 49 – Concentração de íons de hidroxila da suspensão CH:CCAÇ-F-L a 60 °C ____ | 126 |
| Figura 50 -Modelo para classificação de reatividade pozolana. _____ | 129 |
| Figura 51 - Modelo proposto por Tashima et al. (2014) preenchido para materiais pozolânicos testados. _____ | 129 |
| Figura 52 - a) Teste de Frattini com substituição de 15 % após 8 dias; b) Teste de Frattini com substituição de 15 % após 15 dias; c) com substituição de 25 % após 8 dias e d) Teste de Frattini com substituição de 25 % após 15 dias. _____ | 131 |
| Figura 53 – Absorção de água (%) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura. _____ | 132 |
| Figura 54 – Porosidade Aparente (%) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura. _____ | 133 |
| Figura 55 – Massa específica (g/cm ³) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura. _____ | 134 |
| Figura 56 – Resistência à compressão (MPa) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após a) 7 dias de cura e b) 28 dias de cura. _____ | 135 |
| Figura 57 -Profundidade de penetração de CO ₂ _____ | 136 |
| Figura 58 – a) Volume acumulado e b) Volume incremental de mercúrio intrudido avaliado por porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) das pastas de cimento (referência) e cimento com pozolanas (sílica ativa, CCAÇ-L e V5-L) _____ | 137 |
| Figura 59 – Contribuição de impacto ambiental para a categoria de mudanças climáticas, incluído o carbono biogênico. _____ | 140 |
| Figura 60 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de partículas finas. _____ | 141 |
| Figura 61 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção fóssil. _____ | 142 |
| Figura 62 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de consumo de água doce. _____ | 143 |
| Figura 63 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade de água doce. _____ | 144 |
| Figura 64 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de eutrofização de água doce. _____ | 145 |

| | |
|--|-----|
| Figura 65 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de toxicidade humana [câncer]. | 146 |
| Figura 66 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de toxicidade humana [não câncer]. | 147 |
| Figura 67 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de radiação ionizante. | 148 |
| Figura 68 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de uso da terra. | 149 |
| Figura 69 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade marinha. | 150 |
| Figura 70 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de eutrofização marinha. | 151 |
| Figura 71 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção metálica. | 152 |
| Figura 72 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas]. | 153 |
| Figura 73 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de ozônio fotoquímico [saúde humana]. | 153 |
| Figura 74 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção de ozônio estratosférico. | 154 |
| Figura 75 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de acidificação terrestre. | 155 |
| Figura 76 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade terrestre. | 156 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Principais componentes do cimento Portland _____ | 32 |
| Tabela 2 – Estudos da adição de compósitos cimentícios com substituição de CBC. (Continua) _____ | 43 |
| Tabela 3 - Características da cana-de-açúcar e da cana-energia. _____ | 45 |
| Tabela 4 - Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento experimental desta pesquisa. ____ | 66 |
| Tabela 5 – Cinzas produzidas e siglas utilizadas. _____ | 68 |
| Tabela 6 – Argamassas e os nomes utilizados para apresentação dos resultados. _____ | 77 |
| Tabela 7 - Fluxos de referência. _____ | 82 |
| Tabela 8 - Oferta interna de energia elétrica por fonte. _____ | 85 |
| Tabela 9 - Indicadores químicos analisados nas camadas de 0 – 20 e 20 – 40 cm de solo, do local onde foi coletada a cana energia. _____ | 92 |
| Tabela 10 - Componentes da água de lavagem das cinzas da cana-de-açúcar e cana-energia. | 97 |
| Tabela 11 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas da folha de cana-de-açúcar e cana energia. _____ | 97 |
| Tabela 12 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas do colmo de cana-de-açúcar e cana energia. _____ | 98 |
| Tabela 13 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas gerais de cana-de-açúcar e cana energia. _____ | 98 |
| Tabela 14 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo do cimento CPV-ARI e da sílica ativa. _____ | 99 |
| Tabela 15 - Composição mineralógica das cinzas não lavadas CCAÇ-C, CCAÇ-F, V5-C e V5-F. _____ | 103 |
| Tabela 16 - Composição mineralógica das cinzas lavadas, CCAÇ-C-L, CCAÇ-F-L, V5-C-L e V5-F-L e da Sílica Ativa. _____ | 106 |
| Tabela 17 - Diâmetro equivalente das partículas das matérias-primas. _____ | 108 |
| Tabela 18 – Fração granulométrica da areia. _____ | 108 |
| Tabela 19 - Massa específica (g/cm ³) real das matérias-primas. _____ | 109 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 20 - Quantidades de sílica total, cristalina e amorfa encontradas em 1 g de pozolana, determinadas pelo método de KOH. _____ | 112 |
| Tabela 21 - Perda de massa total (%) das pastas de CH:cinzas. _____ | 116 |
| Tabela 23 - Tempos de insaturação (tuns) para todas as suspensões testadas. _____ | 127 |
| Tabela 24 - Classificação da pozolanas de acordo com o método proposto _____ | 129 |
| Tabela 24 - Densidade aparente, diâmetro equivalente dos poros e porosidade aberta das pastas de cimento e cimento com pozolanas. _____ | 137 |
| Tabela 25 – Resultados da AICV de alocação por massa em nível midpoint pela metodologia ReCiPe 2016. _____ | 138 |
| Tabela 27- Resultados da AICV de alocação economica em nível midpoint pela metodologia ReCiPe 2016. _____ | 157 |
| Tabela 28 – Verificação de sensibilidade _____ | 159 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|--------|--|
| ABCP | Associação brasileira de cimento Portland |
| ABNT | Associação brasileira de normas técnicas |
| ACI | American concrete institute |
| ACV | Avaliação de ciclo de vida |
| ADL | Granulometria a laser |
| AICV | Avaliação de impacto de ciclo de vida |
| APHA | American public health association |
| ASTM | American society for testing and materials |
| ATR | Açúcar total recuperável |
| CETESB | Companhia ambiental do estado de São Paulo |
| CCAÇ | Cinza de cana-de-açúcar |
| CBC | Cinza do bagaço de cana-de-açúcar |
| CH | Hidróxido de cálcio |
| C-S-H | Silicato de cálcio hidratado |
| DRX | Difração de raios-X |
| DTG | Derivada da massa em função do tempo |
| EDS | Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia |
| FAO | Food and agriculture organization of the united nations |
| FRX | Fluorescência de raios-X |
| IBICT | Instituto brasileiro de informação em ciência e tecnologia |
| ICDA | Indicadores chave de desempenho ambiental |
| ICV | Análise de inventário de ciclo de vida |
| ISO | International standardization organization |
| ILDC | International reference life cycle data system |
| REPA | Resource and environmental profile analyses |
| RI | Resíduo insolúvel |
| MAPA | Ministério da Agricultura |

| | |
|-------|--|
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NBR | Norma brasileira |
| PF | Perda ao fogo |
| PIM | Porosidade por intrusão de mercúrio |
| PPP | Pastilha de pó prensado |
| SNIC | Sindicato nacional da indústria do cimento |
| TG | Termogravimetria |
| UNE | Una Norma Española |
| ÚNICA | União da indústria da cana-de-açúcar |

Lista de Símbolos

| | |
|---------------------------------|---|
| Afm | Monossulfoaluminato de cálcio hidratado |
| Aft | Etringita |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de alumínio |
| B | Boro |
| BaO | Óxido de bário |
| C ₂ S | Silicato dicálcico |
| C ₃ A | Aluminato tricálcico |
| C ₄ AF | Ferroaluminato tetracálcico |
| C ₃ S | Silicato tricálcico |
| Ca | Cálcio |
| Ca(OH) ₂ | Hidróxido de cálcio |
| CAH | Aluminato de cálcio hidratado |
| CaO | Óxido de cálcio |
| Cl | Cloro |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| COT | Carbono orgânico total |
| CTC | Capacidade de troca catiônica |
| Cu | Cobre |
| EDTA | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| Fe | Ferro |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido de ferro |
| g | Grama |
| há | Hectare |
| HCl | Ácido clorídrico |
| HF | Ácido fluorídrico |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| H ₄ SiO ₄ | Ácido Monossílico |

| | |
|--------------------------------|-----------------------|
| Hz | Hertz |
| In ₂ O ₃ | Óxido de índio |
| K | Potássio |
| K ₂ O | Óxido de potássio |
| kg | Quilograma |
| km | Quilometro |
| kN | Kilonewton |
| KOH | Hidróxido de potássio |
| L | Litro |
| Mg | Magnésio |
| MgO | Óxido de magnésio |
| Mm | Milímetro |
| Mn | Manganês |
| MnO | Óxido de manganês |
| MO | Matéria orgânica |
| MPa | Megapascal |
| MWh | Megawatt-hora |
| N | Nitrogênio |
| Na | Sódio |
| Na ₂ O | Óxido de sódio |
| NO _x | Óxidos de nitrogênio |
| °C | Graus celsius |
| OH | Hidroxila |
| P | Fósforo |
| P ₂ O ₅ | Pentóxido de fósforo |
| RH | Umidade relativa |
| RPM | Rotações por minuto |
| S | Enxofre |
| SB | Soma de bases |
| Si | Sílicio |
| SiO ₂ | Dióxido de silício |
| SO ₃ | Óxido sulfúrico |
| SO ₄ ⁻² | Sulfato |

| | |
|------------------|------------------------------|
| SrO | Óxido de estrôncio |
| t | Tonelada |
| TiO ₂ | Dióxido de titânio |
| V | Soma de bases em porcentagem |
| Zn | Zinco |

Sumário

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA _____ | 25 |
| 1.1 Justificativa da pesquisa _____ | 28 |
| 1.2 Hipótese _____ | 29 |
| 2 OBJETIVOS DO PROJETO _____ | 30 |
| 2.1 Objetivos específicos _____ | 30 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____ | 31 |
| 3.1 Cimento Portland _____ | 31 |
| 3.2 Materiais pozolânicos _____ | 36 |
| 3.3 Cinzas de cana-de-açúcar _____ | 38 |
| 3.4 Cinzas de cana-energia _____ | 44 |
| 3.5 Potássio extraído da cana-de-açúcar e da cana-energia _____ | 46 |
| 3.6 Avaliação do ciclo de vida _____ | 47 |
| 3.6.1 Definição de Objetivo e Escopo _____ | 50 |
| 3.6.1.1 Objetivo _____ | 50 |
| 3.6.1.2 Escopo _____ | 51 |
| 3.6.2 Análise de inventário de ciclo de vida (ICV) _____ | 54 |
| 3.6.3 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) _____ | 55 |
| 3.6.4 Interpretação do ciclo de vida _____ | 58 |
| 3.6.5 Comunicação e análise crítica _____ | 60 |
| 3.6.6 Aplicações da avaliação de ciclo de vida em compósitos cimentícios _____ | 61 |
| 4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL _____ | 64 |
| 4.1 Matérias-Primas _____ | 65 |
| 4.2 Análise química para avaliação da fertilidade do solo _____ | 66 |
| 4.3 Coleta e preparação da cana-de-açúcar e da cana-energia _____ | 67 |
| 4.4 Caracterização morfológica da cana-energia e da cana-de-açúcar _____ | 67 |
| 4.5 Obtenção das cinzas da cana-energia e da cana-de-açúcar _____ | 68 |
| 4.6 Extração de produtos solúveis das cinzas _____ | 68 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 4.7 | Análise da Solução de lavagem da cinza | 69 |
| 4.8 | Caracterização das cinzas e da sílica ativa | 69 |
| 4.8.1 | Fluorescência de Raios-X (FRX) e perda ao fogo (PF) | 69 |
| 4.8.2 | Difração de raios X (DRX) | 69 |
| 4.8.3 | Termogravimetria (TG/DTG) | 69 |
| 4.8.4 | Granulometria a laser (ADL) | 70 |
| 4.8.5 | Massa específica real | 70 |
| 4.8.6 | Microscopia eletrônica de varredura por emissão associado ao espectrômetro de energia dispersiva (FSEM-EDS) | 70 |
| 4.8.7 | Determinação dos teores da sílica amorfa e da sílica cristalina | 71 |
| 4.9 | Estudos de Reatividade das cinzas de cana-energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa | 74 |
| 4.9.1 | Análise da fixação de cal por termogravimetria (TG/DTG) | 74 |
| 4.9.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com hidróxido de cálcio e cimento | 75 |
| 4.9.3 | Avaliação de reatividade pozolânica | 75 |
| 4.9.4 | Ensaio de Frattini | 76 |
| 4.10 | Avaliação da influência das cinzas da cana-energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland | 76 |
| 4.10.1 | Preparação das argamassas | 77 |
| 4.10.1.1 | Massa específica e absorção de água | 77 |
| 4.10.1.2 | Resistência à compressão | 78 |
| 4.10.1.3 | Carbonatação acelerada | 79 |
| 4.10.1.4 | Porosidade por intrusão de mercúrio (PIM) | 79 |
| 4.11 | Avaliação de ciclo de vida | 80 |
| 4.11.1 | Objetivo | 80 |
| 4.11.2 | Escopo | 81 |
| 4.11.3 | Interpretação, discussão e conclusão | 89 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 91 |

| | |
|--|------------|
| 5.1 Análise química para avaliação da fertilidade do solo | 91 |
| 5.2 Caracterização morfológica da cana energia e da cana-de-açúcar | 92 |
| 5.3 Análise da Solução de Potássio | 96 |
| 5.4 Caracterização das cinzas e da sílica ativa | 97 |
| 5.4.1 Fluorescência de Raios-X (FRX) e perda ao fogo (PF) | 97 |
| 5.4.2 Difração de raios X (DRX) | 101 |
| 5.4.3 Termogravimetria (TG/DTG) | 106 |
| 5.4.4 Granulometria | 107 |
| 5.4.5 Massa específica real | 108 |
| 5.4.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão associado ao espectrômetro de energia dispersiva (FSEM-EDS) | 109 |
| 5.4.7 Determinação dos teores da sílica amorfa e da sílica cristalina | 112 |
| 5.5 Estudos de reatividade das cinzas de cana energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa | 113 |
| 5.5.1 Análise da fixação de cal por termogravimetria (TG/DTG) | 113 |
| 5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com cimento e hidróxido de cálcio | 117 |
| 5.5.3 Avaliação de reatividade pozolânica | 119 |
| 5.5.4 Ensaio de Frattini | 130 |
| 5.6 Avaliação da influência das cinzas da cana energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland | 131 |
| 5.6.1 Absorção de água, porosidade aparente e massa específica | 131 |
| 5.6.2 Resistência a compressão | 134 |
| 5.6.1 Carbonatação acelerada | 135 |
| 5.5.4 Porosidade por intrusão de mercúrio (PIM) | 136 |
| 5.7 Avaliação de ciclo de vida comparativa | 137 |
| 5.7.1 Mudanças Climáticas | 139 |
| 5.7.2 Formação de partículas finas | 140 |
| 5.7.3 Depleção fóssil | 141 |

| | |
|--|------------|
| 5.7.4 Consumo de água doce | 143 |
| 5.7.5 Ecotoxicidade de água doce | 144 |
| 5.7.6 Eutrofização de água doce | 145 |
| 5.7.7 Toxicidade humana [câncer] | 146 |
| 5.7.8 Toxicidade humana [não câncer] | 146 |
| 5.7.9 Radiação ionizante | 147 |
| 5.7.10 Uso da terra | 148 |
| 5.7.11 Ecotoxicidade marinha | 149 |
| 5.7.12 Eutrofização marinha | 150 |
| 5.7.13 Depleção metálica | 151 |
| 5.7.14 Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas e saúde humana] | 152 |
| 5.7.15 Depleção de ozônio estratosférico | 153 |
| 5.7.16 Acidificação terrestre | 154 |
| 5.7.17 Ecotoxicidade terrestre | 155 |
| 5.7.18 Interpretação do ciclo de vida | 157 |
| 6 CONCLUSÕES | 160 |
| REFERÊNCIAS | 162 |

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente a indústria da construção civil é uma das principais colaboradoras para as mudanças climáticas e consumo de recursos naturais, sendo a indústria cimenteira responsável por cerca de 3 % das emissões globais de gases de efeito estufa (KAMALI; HEWAGE; SADIQ, 2019; PRADO et al., 2022).

A produção mundial de cimento Portland tem sido algo em torno 4 bilhões de toneladas por ano, o que o coloca como o principal material de construção usado pelo homem. O processo de fabricação do clínquer, principal componente do cimento Portland, apresenta elevada demanda energética com consequente emissão de gases de efeito estufa como o CO₂. Estima-se que para cada tonelada de clínquer sejam gerados 800 kg de CO₂. Essas emissões correspondem de 5 a 8 % do gás carbônico gerado em todo o mundo (VAN OSS, 2014; PART; RAMLI; CHEAH, 2015; FLATT; ROUSSEL; CHEESEMAN, 2012; CAI et al., 2015; CELIK et al., 2015; MORAES et al., 2015; LEE; WANG, 2016; SUPINO et al., 2016).

Uma alternativa para diminuir o consumo de matérias-primas e a geração de gases de efeito estufa é a substituição parcial do clínquer por adições minerais oriundas de subprodutos agroindustriais (MEHTA, 2001; FAIRBAIRN et al., 2010; SILVA; BORTOLETO; ALMEIDA, 2017). A incorporação de resíduos agroindustriais em compósito cimentícios é uma possível solução para a reciclagem ou reaproveitamento de resíduos, favorecendo assim a economia circular.

As adições minerais são materiais que quando incorporados ao cimento Portland interferem no desempenho da matriz cimentícia, podendo melhorar algumas de suas propriedades (GUERRA, 2012). Essas adições podem ser divididas em três grupos, sendo eles: materiais cimentantes hidráulicos, materiais pozolânicos e materiais inertes (RODRIGUES, 2012).

As pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos, que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que quando finamente moída e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT, 2014). Elas podem ser de origem natural ou artificial. São utilizados materiais que contêm sílica ativa, ou seja, em estado amorfo, pois quando a estrutura é cristalina sua reatividade é muito baixa (NEVILLE, 1997; ACI, 2001). Os materiais pozolânicos devem possuir em sua composição química no mínimo 50 % de (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃), e no máximo de 6 % de perda ao fogo (ABNT, 2014).

Algumas cinzas residuais da agroindústria têm demonstrado grande potencial para o uso como material pozolânico, sendo elas: cinza da casca do arroz, cinzas da folha de trigo e cinzas da cana-de-açúcar (HUANG et al., 2017; KAZMI et al., 2017; QUDOOS et al., 2018; UMASABOR; OKOVIDO, 2018; ANDREÃO et al., 2019; AMIN et al., 2019).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo responsável por 25 % da produção e 50% das exportações mundiais. A produção nacional na safra 2020/2021 foi de 657 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, sendo o estado de São Paulo responsável por 54 % dessa produção (MAPA, 2019; ÚNICA, 2022).

Cada tonelada de cana-de-açúcar utilizada na fabricação de açúcar e etanol gera em média 450 kg de resíduos (bagaço e folha). Esses resíduos são queimados em caldeiras para a cogeração de energia elétrica, reduzindo os custos da indústria com energia e gerando 25 kg de cinzas para cada tonelada de bagaço queimado (FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011; KAWA, 2015; JOSHAGHANI; MOEINI, 2017; CONAB, 2017). Outra utilização do bagaço e da folha é para a produção de etanol lignocelulósico (etanol de 2^a geração), a partir do açúcar obtido da celulose e da hemicelulose (BECHARA et al., 2016).

Atualmente, no Brasil, as indústrias sucroalcooleiras geram anualmente cerca de quatro milhões de toneladas de cinza a partir da queima dos resíduos da cana-de-açúcar (CCAÇ), composta, aproximadamente por 30 % de materiais orgânicos (como bagaço e folha não queimados) e 70 % de materiais inorgânicos, principalmente sílica. Na sua composição há a maior parte dos nutrientes que a cultura da cana absorve durante o seu crescimento, apresentando então quantidades significativas de Potássio e Sílica (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; CORDEIRO; KURTIS, 2017). O Potássio (K) é um dos principais nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas, que desempenha um papel fundamental em diversos processos fisiológicos, estando presente em todos os ciclos das culturas (AMTMANN; RUBIO, 2012).

Os elevados teores de SiO₂ na CCAÇ, se devem ao silício absorvido do solo pelas raízes na forma de ácido monossílico (H₄SiO₄), após a saída da água das plantas por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. Além da contaminação da cana-de-açúcar, por areia no processo de colheita, o que resulta na presença de sílica cristalina (CORDEIRO et al., 2009; GUNTZER; KELLER; MEUNIER, 2012; KAZMI et al, 2017).

Diversos estudos demonstram que as cinzas da cana-de-açúcar apresentam uma composição química adequada ao emprego como adição mineral pozolânica para compósitos de cimento Portland, principalmente no que se refere aos elevados teores de dióxido de silício (SiO₂) (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; CASTALDELLI et al, 2016; CORDEIRO; KURTIS, 2017; KAZMI et al, 2017; ROSSIGNOLO et al., 2018). Além disso, segundo Fairbairn et al (2010), Fairbairn et al (2012) e Assunção (2020), o uso da cinza da cana-de-açúcar mostra-se ambientalmente interessante por ser um subproduto que possui balanço de emissão de CO₂ nulo, indicando, assim, ser uma alternativa para a produção de aglomerantes ambientalmente corretos.

Porém, de acordo com John, Cincotto e Silva. (2003) o alto teor de potássio nas cinzas pode promover um processo de degradação das matrizes de cimento pela reação de agregados alcalinos. Uma alternativa é a extração do potássio das cinzas, podendo ser reutilizado como fertilizante nos solos, substituindo assim parte do fertilizante aplicada nas culturas (ZHANG et al., 2018).

A cana-energia é uma nova variedade de cana que vem sendo muito estudada para a sua produção na entressafra da cana-de-açúcar, em solos com baixa fertilidade, para a geração de energia e etanol de 2ª geração. Ela é decorrente do retrocruzamento das espécies *Saccharum spontaneum* (alto teor de fibra) e *Saccharum officinarum* L. (alto teor de açúcar) (MATSUOKA et al., 2014; RODRIGUES, 2015; SILVA, 2017). Ela é uma planta rizomática assim como o bambu Porém no bambu, os rizomas são mais desenvolvidos que os da cana-de-açúcar, pois possuem um maior número de brotos que lhes permitem uma maior absorção de nutrientes do solo, de modo que quando as plantas rebrotam originam um perfilhamento mais denso, o que se traduz em um maior número de hastes por rizoma. Essa planta, ao invés de priorizar o armazenamento de sacarose, como a cana-de-açúcar, é uma planta em que a fotossíntese é voltada para a produção de fibras. As diferenças fisiológicas resultam em uma cana mais alta, mais fina, mais adensada e conseqüentemente com maior quantidade de biomassa (maior produtividade), quando comparada a cana-de-açúcar (KIM; DAY, 2011; RODRIGUES, 2015; MATSUOKA et al., 2016).

A cana-energia é uma promessa para agricultura devido ao seu grande potencial produtivo, alcançando em média cerca de 200 t/há, o seja aproximadamente o dobro da cana-de-açúcar. O seu desenvolvimento ocorreu devido a demanda por biomassa na produção de etanol lignocelulósico (etanol de 2ª geração) e para a geração de energia elétrica (queima nas caldeiras), na busca de meios energéticos mais baratos e sustentáveis. Embora ela possua duas destinações, atualmente no Brasil sua principal utilização é para a geração de energia elétrica (queima nas caldeiras) (SOMERVILLE et al., 2010; KIM; DAY, 2011; SHIELDS; BOOPATHY, 2011; SALASSI, 2014; RODRIGUES, 2015; SOUZA et al., 2015; OLIVER; KHANNA, 2017; GOMEZ-CASANOVAS et al., 2018; GUTIÉRREZ et al., 2018; GRASSI; PEREIRA, 2019).

Assim com a alta produtividade da cana-energia, maior quantidade de cinza será gerada por hectare. Devido as diferenças fisiológicas e a alta quantidade de biomassa gerada, acredita-se que a cinza da cana-energia proveniente da cogeração apresente maior quantidade de sílica reativa, quando comparada com a cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Uma preocupação crescente nos últimos anos é mensurar os potenciais ganhos ambientais que o reuso de subprodutos provocam no meio ambiente. Uma técnica que vem sendo utilizada para avaliação dos impactos ambientais potenciais de produtos e serviços é a avaliação de ciclo de vida (ACV). A ACV permite a quantificação dos potenciais impactos ambientais de produtos ou

serviços, considerando os fluxos de entrada (energia, água, materiais) e de saída (emissões de CO₂, resíduos sólidos e líquidos) (CELIK et al., 2015; CHAU; LEUNG; NG, 2015).

Alguns estudos foram realizados utilizando a ACV para avaliar diferentes tipos de resíduos inseridos em materiais cimentícios, como a escória de alto forno, solo vulcânico contaminado com metais pesados, cinza da casca do arroz, cinza de pinus e eucalipto, cinza volante e sílica ativa (LEE; PARK, 2005; NAVIA et al., 2006; MORAES et al., 2010; GURSEL; MARYMAN; OSTERTAG, 2016; KURAD et al., 2017; ROBAYO-SALAZAR et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2019). Embora a cinza da cana-de-açúcar seja um resíduo muito estudado para a incorporação em matrizes cimentícias, não se encontram muitos trabalhos sobre os impactos ambientais que ela causa assim como não se tem trabalhos sobre a substituição parcial de cinza de cana-energia em materiais cimentícios e seus potenciais impactos ambientais (ASSUNÇÃO, 2020).

Com isso, o intuito desta pesquisa foi investigar os efeitos da extração de potássio na reatividade das biopozolanas de cinzas puras de cana-de-açúcar e cana-energia, e avaliar os potenciais ganhos ambientais do seu uso em compósitos de cimento Portland, buscando produzir cinzas reativas e sustentáveis que possam ser utilizadas como pozolana e o potássio como fertilizante.

1.1 Justificativa da pesquisa

O desenvolvimento deste estudo se justifica por estar completamente alinhando com a agenda ambiental atual, promovendo a economia circular, uma vez visa a implementação da substituição de matérias-primas por resíduos agroindustriais, seja a substituição de cimento por biopozolanas (cinzas residuais agroindustriais) assim como a substituição de fertilizante pelo potássio retirado das cinzas.

Sendo assim, este estudo busca obter pozolanas agroindustriais mais reativas, a partir do estudo da fisiologia da cana-de-açúcar e da cana-energia e da caracterização e reatividades das cinzas. As cinzas obtidas da queima das cana-de-açúcar e cana-energia possuem alto teor de potássio, que deve ser extraído pelo processo de lavagem para que não prejudiquem a matriz cimentícia.

A utilização de resíduos da cogeração de energia em substituição parcial ao clínquer na produção de cimento Portland, promove a valorização desse subproduto agroindustrial assim como disponibiliza um novo material para o mercado da construção civil com a obtenção de créditos de carbono pela redução do CO₂ emitido pelas indústrias de cimento, já que reduz o consumo de clínquer o principal constituinte do cimento Portland.

Embora a utilização das cinzas das diferentes canas pareça uma solução para o descarte e diminuição do clínquer, se faz necessário avaliar os impactos ambientais potenciais dos resíduos

da cogeração de energia da indústria sucroalcooleira que são incorporados em materiais cimentícios. Além disso avaliar a água de lavagem das cinzas, para identificar a quantidade de potássio e outros componentes, e propor uma utilização.

1.2 Hipótese

Esta pesquisa apresenta três hipóteses:

- A cinza da cana-energia em estudo apresenta maior reatividade pozolânica e menor impacto ambiental do que a cinza gerada pela queima cana-de-açúcar, considerando as diferenças de produtividade e de fisiologia dessas plantas;

- As argamassas com a adição de cinzas apresentam um melhor desempenho ambiental quando comparada as argamassas somente de cimento Portland ou com sílica ativa;

- A água de lavagem das cinzas contem altos teores de potássio e outros componentes, podendo ser proposta sua utilização como fertilizante na agricultura a partir da fertirrigação.

2 OBJETIVOS DO PROJETO

Assim, o objetivo desta pesquisa é desenvolver biopozolanas de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, reativas e sustentáveis para utilização em compósitos cimentícios, propondo uma utilização para a água de lavagem com alto teor de potássio, e avaliar os potenciais ganhos ambientais do uso dessas biopozolanas em compósitos de cimento Portland.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- identificar a influência das diferenças fisiológicas entre a cana-de-açúcar e a cana-energia na reatividade e no teor de sílica e potássio das cinzas;
- comparar a reatividade da cinza da cana-energia com a cinza da cana-de-açúcar e a sílica ativa;
- propor um potencial uso do potássio extraído na lavagem das cinzas da cana-de-açúcar e cana-energia como fertilizante;
- comparar os impactos ambientais potenciais da cinza da cana-energia, da cinza da cana-de-açúcar e da sílica ativa, utilizando a técnica de avaliação de ciclo de vida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cimento Portland

O cimento Portland é o material de construção mais utilizado em todo o mundo (GAGG, 2014). A origem da palavra procede do latim *caementum*, referente a um tipo de pedra natural muito utilizada na Roma antiga. A sua combinação com outros materiais, dão origem ao concreto e argamassa, os quais são utilizados na construção civil, como por exemplo na fabricação de casas, edifícios, pontes, plataformas marítimas entre outros (ABCP, 2002; SNIC, 2020).

O mesmo é constituído pela mistura de clínquer, gesso, e adições finas como escórias de alto forno, materiais pozolânicos e carbonáticos. Essas adições são responsáveis por diferenciar os tipos de cimentos disponíveis. O cimento pode ser definido como um aglomerante hidráulico, a denominação de “aglomerante” deve-se a particularidade de aglomerar outros materiais, enquanto, o conceito “hidráulico” baseia-se na capacidade do cimento de reagir com a água e endurecer em meio aquoso. Sendo caracterizado por possuir propriedades aglomerantes, aglutinantes e ligantes, o cimento quando em contato com a água reage endurecendo, e não se decompõe mesmo sendo submetido a ação da água novamente (ABCP, 2002, MARTINS et al., 2008; CINCOTTO, 2011; SILVA; BORTOLETO; ALMEIDA, 2017).

Os diferentes tipos de cimentos possuem particularidades, que fazem que sejam adequados para determinadas finalidades, o que possibilita a obtenção de produtos de melhor desempenho e de forma mais econômica para consumo da sociedade. Embora a indústria cimentícia seja de grande importância, durante a produção do cimento são gerados impactos ambientais e sociais negativos, assim cada vez mais busca-se alternativas que minimizem ou evitem esses impactos (ABCP, 2002).

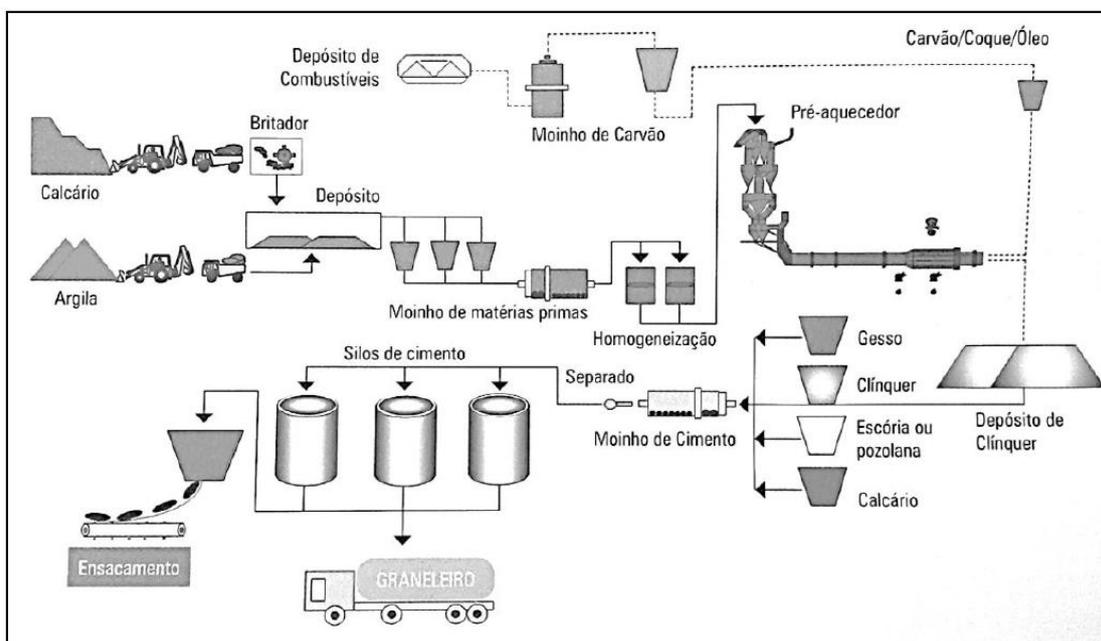
Durante o processo de aquecimento a altas temperaturas na fabricação do clínquer, principal componente do cimento, ocorre a emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂. Estima-se que para cada tonelada de cimento sejam gerados 800 kg de CO₂, tendo um consumo de matéria-prima de 2,8 toneladas, no caso específico da produção do clínquer esses valores são superiores. Essas emissões correspondem entre 5 a 8 % do gás carbônico gerado em todo o mundo (WORRELL et al., 2001; CAI et al., 2015; MORAES et al., 2015; SUPINO et al., 2016).

A produção mundial de cimento Portland em 2017 foi de 4.100 milhões de toneladas. A China é o maior produtor mundial representando 58,5 % do total produzido, já o Brasil é o maior produtor da América Latina tendo produzido cerca de 55 milhões de toneladas, o que corresponde a 1,3 % da produção global. O parque industrial brasileiro contém aproximadamente 100 fábricas de cimento, que são representadas por 24 grupos, e estão presentes em 88 municípios. A região sudeste detém a maior concentração dessas fábricas, sendo responsável por 47,1 % da produção

brasileira em 2017, em seguida vêm as regiões Nordeste (21,2 %), Sul (16,1 %), Centro-Oeste (10,7 %) e Norte (4,8 %) (BRASIL, 2018; SNIC, 2020).

O clínquer é o principal constituinte do cimento Portland, sendo composto pelos óxidos de CaO (67%), SiO₂ (22%), Al₂O₃ (5%), Fe₂O₃ (3%) e outros componentes (3 %) presentes em pequenas quantidades, que são aquecidos a altas temperaturas (1450 °C), formando os compostos que constituem o cimento Portland que são: silicato tricálcico ou alita (C₃S), silicato dicálcico ou belita (C₂S), aluminato tricálcico ou celita (C₃A) e o ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (C₄AF) (Tabela 1) (TAYLOR, 1997; ABCP, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE; BROOKS, 2010; 2013). A Figura 1 apresenta a produção do cimento Portland.

Figura 1 - Produção do cimento Portland.



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7. ed. São Paulo, 2002. p. 28. (BT-106).

Tabela 1 - Principais componentes do cimento Portland

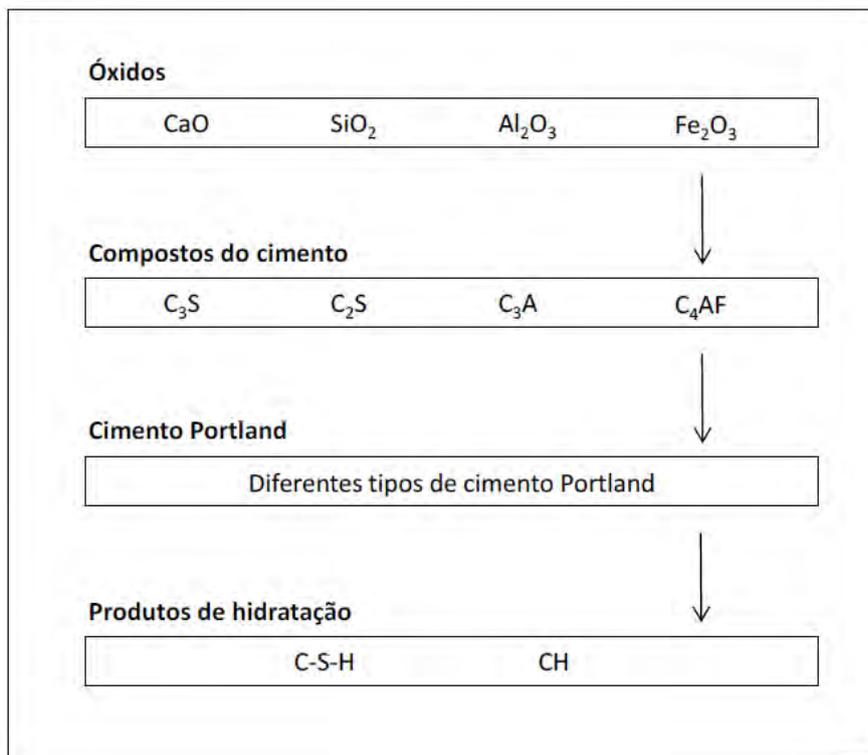
| Composto | Composição | Simbologia |
|-----------------------------|--|-------------------|
| Silicato tricálcico | 3CaO.SiO ₂ | C ₃ S |
| Silicato dicálcico | 2CaO.SiO ₂ | C ₂ S |
| Aluminato tricálcico | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A |
| Ferroaluminato tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF |

Fonte: Adaptado de TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997; NEVILLE, A. M. BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2th ed. São Paulo: Techbooks, 2010.

Os silicatos e aluminatos são os principais responsáveis pela formação dos produtos de hidratação do cimento, dando origem a pasta de cimento endurecida (NEVILLE; BROOKS, 2010). Quando o cimento entra em contato com a água ocorre a reação de hidratação dos silicatos (C₃S e

C₂S) e aluminatos (C₃A e C₄AF), o qual acontece a formação em maior predominância dos produtos de hidratação como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita, etringita (AFt), aluminatos de cálcio hidratado (CAH) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (ODLER; 1998; MEHTA; MONTEIRO, 2008). A Figura 2 apresenta a formação e hidratação do cimento Portland.

Figura 2 - Representação esquemática da formação e hidratação do cimento Portland.



Fonte: Adaptado de NEVILLE, A. M. BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2th ed. São Paulo: Techbooks, 2010.

Ao entrar em contato com a água o cimento Portland adquire a propriedade adesiva, devido às reações químicas chamadas de hidratação do cimento. Tendo início diversos processos químicos, físicos, além de outros processos tais como: aglomeração, liberação de energia térmica e adsorção, o que faz com que exista uma reação bastante complexa e ainda não muito bem compreendida (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2008; STARK, 2011).

A água associada à reação de hidratação tem por objetivo dissolver as espécies químicas que constituem o cimento até que ocorra a saturação, além de proporcionar de modo geral a formação da suspensão sólida (MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1997).

A pega do cimento ocorre quando o fluido se transforma em sólido, sendo o início da pega quando acontece a formação de uma pequena consistência da suspensão, e o fim da pega quando ocorre o enrijecimento. Em seguida, inicia-se a etapa de endurecimento, caracterizada como a fase de ganho de resistência do material formado (NEVILLE; BROOKS, 2010). O endurecimento

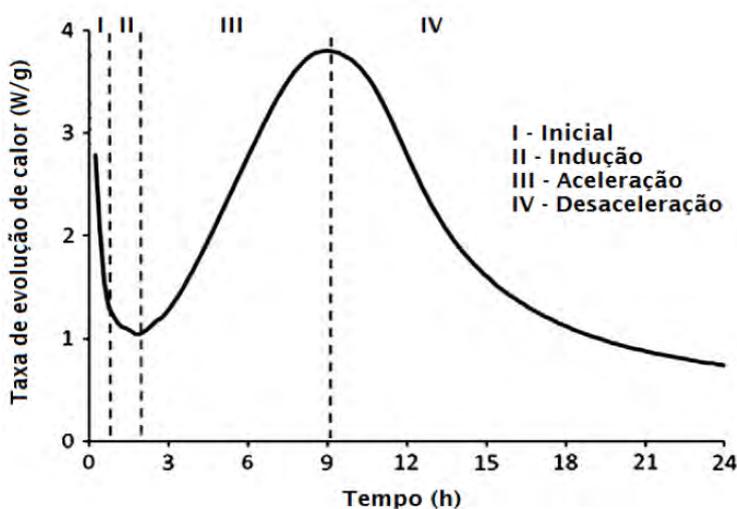
acontece devido às inúmeras reações químicas que acontecem no sistema de hidratação do cimento, as quais estão totalmente associadas à reatividade do produto e aos mecanismos e cinética da reação, que envolvem condições de temperatura e pressão (TAYLOR, 1997).

Uma condição importante na reação de hidratação do cimento é a velocidade com que ela ocorre, é necessário que ela seja lenta o suficiente para que o maior número de reações aconteça, e deve ser consideravelmente rápida para endurecer o material (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os mecanismos de hidratação do cimento acontecem por meio de dois processos distintos. Nas etapas iniciais da hidratação, ela ocorre dissolução-precipitação, que se resume na dissolução dos compostos anidros em seus componentes iônicos e na formação dos hidratos em solução, seguida pela precipitação dos hidratos provenientes da solução supersaturada. Nos estágios avançados, ocorre o processo topo químico acontece com a ocorrência das reações na superfície dos compostos do cimento anidro, sem que esses compostos entrem em solução (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

No momento que o cimento entra em contato com a água acontece uma troca entre os elementos iônicos dos sólidos e da fase líquida, fazendo com que haja um aumento da concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (cálcio, sódio e potássio) na fase líquida. Isso ocorre devido à solubilidade dos componentes do clínquer como o silicato de cálcio, aluminatos de cálcio, sulfato de cálcio e sulfatos alcalinos (MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1997). As fases do clínquer hidratam-se em diferentes momentos, isso acontece devido as diferentes solubilidades dos elementos, fazendo com que todo o processo se torne um sistema altamente complexo (STARK, 2011).

Figura 3 - Calorimetria isotérmica do cimento Portland.



Fonte: Adaptado de BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, Dec. 2011.

As reações que ocorrem na hidratação do cimento são exotérmicas, e podem ser divididas em cinco estágios (Figura 3). Sendo eles estágio de pré-indução (I), que ocorre entre 0 e 15 min,

estágio de indução (II) entre 15 min e 4 h, estágio de aceleração (III) entre 4 h e 8 h, estágio de desaceleração (IV) entre 8 h e 24 h e estágio final (V), período de reação lenta por difusão, entre 1 e 8 dias (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2008; CASTRO; PANDOLFELLI, 2009; BULLARD et al., 2011).

Estágio inicial ou de pré-indução (I): acontece quando as partículas entram em contato com a água fazendo com que o calor seja rapidamente liberado. Nesta etapa ocorrem as reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e a liberação dos íons K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , o sulfato de cálcio é dissolvido até a saturação, com a liberação dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Em seguida, inicia-se a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A , C_4AF , gerando uma camada em gel de C-S-H que reveste a superfície dos grãos anidros. Com a dissolução do C_3A e do C_4AF , os íons liberados reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} e formam um gel amorfo, sobre a superfície dos grãos ou aparecem pequenas agulhas de etringita (fase AFt). Tais reações são as responsáveis pela formação do primeiro pico de liberação de calor demonstrado pela Figura 3.

Estágio de indução ou dormência (II): nesta fase ocorre a baixa taxa de evolução de calor, a hidratação da cal livre (CaO) e a reação com a alita em pequena intensidade, este período dura em média de 30 min a 3 h. A desaceleração das reações se dá devido à presença de uma camada de gel hidratado da precipitação da etringita e C-S-H, que se deposita entre os grãos anidros e a fase aquosa formando um tipo de barreira, o que faz com que se inicie um período de dormência. Ocorre o aumento do teor dos íons de K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e OH^- em solução. Um alto grau de supersaturação é atingido pelo $Ca(OH)_2$ até que se inicia o processo de precipitação. Esta etapa é finalizada quando a camada de gel formada sobre os grãos de cimento for rompida ou se tornar permeável à difusão iônica.

Estágio de aceleração (III): nesta etapa ocorre um aumento nas taxas de reação, com predomínio do mecanismo dissolução-precipitação, devido a uma intensa liberação de calor e formação do C-S-H e hidróxido de cálcio, e também a uma diminuição íons de Ca^{2+} na solução. O desenvolvimento da resistência mecânica e a diminuição da porosidade se dá devido a formação destes compostos. O sulfato de cálcio é dissolvido, conseqüentemente diminuindo a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida, devido à formação da etringita (AFt) e a adsorção dos íons na superfície do C-S-H. Nesta fase, a geração de calor em todo o processo começa a diminuir e um segundo pico na curva (Figura 3) caracteriza o final da etapa de *aceleração*.

Estágio de desaceleração (IV): ocorre uma redução na taxa de calor, proveniente da diminuição gradativa da concentração de íons em solução, com a precipitação dos hidratos que recobrem as partículas de cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. Nesta fase o mecanismo passa a ser controlado por difusão iônica, assim ocorrem as reações lentas que originam o C-S-H e o CH, tanto pela hidratação do C_3S , como pelo β - C_2S , que passa a contribuir mais no processo enquanto a taxa de

formação do CH passa a diminuir. O sulfato de cálcio em solução diminui e a etringita, formada nas idades iniciais, reage com o C_3A e o C_4AF e forma o monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

Estágio final (V): esta fase ocorre, quando as partículas de cimento já estão completamente hidratadas ou quando não há água presente para que ocorram reações. Assim são formadas placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (AFm), devido à baixa concentração de sulfato de cálcio, acontece a hidratação da ferrita e a densificação da microestrutura formada.

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

Uma alternativa para diminuir o consumo de matérias-primas e a geração de gases de efeito estufa é a substituição parcial do clínquer por adições minerais utilizando subprodutos industriais. A substituição proporciona uma redução no custo de produção do cimento Portland, redução no consumo de matérias-primas naturais, melhora algumas propriedades do cimento, e diminui os impactos negativos ao meio ambiente (MALHOTRA; MEHTA, 1996; DWIVEDI et al., 2006; FAIRBAIRN et al., 2010; SILVA; BORTOLETO; ALMEIDA, 2017).

3.2 Materiais pozolânicos

As adições minerais são materiais que quando incorporados ao cimento Portland em diferentes quantidades interferem no desempenho da pasta, podendo melhorar algumas de suas propriedades (GUERRA, 2012). Elas promovem, na sua grande maioria, melhores características para o cimento Portland, como aumento da durabilidade e da resistência mecânica, redução na porosidade capilar, diminuição das fissuras de origem térmica, melhoria na resistência ao ataque por sulfatos e minimiza a reação álcali-sílica (KELES, 2011).

Os teores de silicatos e aluminatos que compõem o cimento Portland são insuficientes para que todo o hidróxido de cálcio liberado seja consumido. As adições minerais desempenham o papel de complementar a formação de C-S-H, reduzindo assim a quantidade de hidróxido de cálcio (DAL MOLIN, 2011).

Essas adições podem ser divididas em três grupos, sendo eles: materiais cimentícios hidráulicos (ex: escória de alto forno), materiais pozolânicos (ex: cinzas volantes e sílica ativa) e materiais inertes (filler calcário) (RODRIGUES, 2012).

Na indústria brasileira, a produção de cimento Portland com substituição parcial de escória de alto forno já ocorre desde 1952. Com ela são produzidos os cimentos CPII (composto com até 34 % de escória) e o CPIII (composto de 35% a 70% de adição de escória) (RODRIGUES, 2012).

Já os cimentos chamados pozolânicos começaram a ser produzidos 17 anos depois em 1969, com a utilização da cinza volante, assim tem-se, o CII-Z (composto de 6 % a 14 % de pozolana) e o CIV (com teor de 15 a 50 % de pozolana) (RODRIGUES, 2012).

O filler carbonático, material inerte é utilizado na produção do cimento CPV-ARI (cimento Portland de alta resistência inicial), com teores de até 5%. Os cimentos CII-E e CII-Z podem conter até 10% de filler, enquanto o CIII e o CIV podem conter até 5% desse material (ABNT, 1991a; 1991b; 1991; SILVA, 2007).

As pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos, que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que quando finamente fragmentada e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) em temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT, 2014). Elas podem ser de origem natural ou artificial. São utilizados materiais que contêm sílica ativa, ou seja, em estado amorfo, pois quando a estrutura é cristalina sua reatividade é muito baixa (NEVILLE, 1997; ACI, 2001). Os materiais pozolânicos devem possuir em sua composição química no mínimo 50 % de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, e no máximo de 6 % de perda ao fogo (P.F.) (ABNT, 2014).

A atividade pozolânica consiste nas ações que envolvem os componentes ativos das pozolanas quando em contato com hidróxido de cálcio e água. Os parâmetros principais são: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana e a taxa com que a reação ocorre, esses fatores dependem da natureza da pozolana e da qualidade das fases ativas presentes (MASSAZA, 1998; RIBEIRO; MORELLI, 2014). Essa reação ocorre lentamente (a taxa de liberação de calor é lenta e o tempo de trabalhabilidade da matriz aumenta); a reação consome hidróxido de cálcio, melhorando, assim, a durabilidade da pasta endurecida quando em contato com meios ácidos; os produtos de reação que são formados são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e a impermeabilidade da matriz (NEVILLE, 1997; MEHTA; AÏTCIN, 1990; MEHTA; MONTEIRO, 2008; RODRIGUES, 2012).

O clínquer e a pozolana reagem em estágios bem diferentes de hidratação. A reação pozolânica começa a ocorrer entre o 7 e 15º dia após a mistura, quando a hidratação do cimento já está em estado avançado. Com isso, o estudo das reações do clínquer e da pozolana, podem ser investigados separadamente (MASSAZZA, 1998).

Os materiais pozolânicos mais utilizados são as cinzas volantes, a sílica ativa e o metacaulim. A cinza volante é uma pozolana artificial proveniente da queima do carvão nas termoelétricas. As partículas dessas cinzas possuem formato esférico e são altamente finas (TANGPAGASIT et al., 2005; SILVA, 2007). A sílica ativa é um subproduto do processo de obtenção do ferro silício e do silício metálico. A maior parte de suas partículas possui diâmetro

inferior a 1µm, ou seja, são muito mais finas do que o cimento Portland e do que a cinza volante, é composta essencialmente por sílica amorfa, apresentando rápida reatividade (MASSAZZA, 1998; SILVA, 2007). O metacaulim, é uma pozolana sintética obtida após o aquecimento do caulim a 700 °C, considerado como uma adição mineral aluminosilicosa, possui alta pozolanicidade, apresentando comportamento similar ao da sílica ativa, porém sendo mais reativo do que a cinza volante (FRÍAS; SÁNCHEZ DE ROJAS; CABRERA, 2000).

Alguns resíduos agrícolas têm demonstrado grande potencial para o uso como material pozolânico, sendo eles: cinza da casca do arroz, cinzas da folha de trigo e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (FAIRBAIRN et al, 2010; RODRIGUES, 2012).

3.3 Cinzas de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma espécie perene, pertencente à família botânica de *Poaceae* e ao gênero *Saccharum*. Originária do sudeste da Ásia e Nova Guiné, cultivada em todo o mundo, seu desenvolvimento ocorre em climas tropicais, subtropicais e temperados. (VIATOR; RICHARD, 2012; RICHARD; ANDERSON, 2014; SILVA et al., 2014). A cana-de-açúcar é uma planta C4, assim chamada porque o primeiro composto formado na fotossíntese quando o C é fixado são 4 átomos desse elemento. Do ponto de vista fotossintético, essas plantas são mais eficientes, pois não há perdas por fotorrespiração, portanto, em condições de altas temperaturas, baixa umidade relativa e escassez de água, elas são favorecidas. A cana-de-açúcar é considerada uma das culturas mais eficientes na conversão de energia solar em energia química (TEW; COBILL, 2008).

Atualmente as variedades de cana-de-açúcar comerciais são híbridas, contituidas por aproximadamente 80 % da espécie *Saccharum officinarum*, que possui um maior um maior armazenamento de sacarose, e os outros 20 % da *Saccharum spontaneum* que possui maior teor de fibra, conferindo resiliência ao cultivo, e os requisitos mínimos de tolerância a estresses bióticos e abióticos (MATSUOKA et al, 2016).

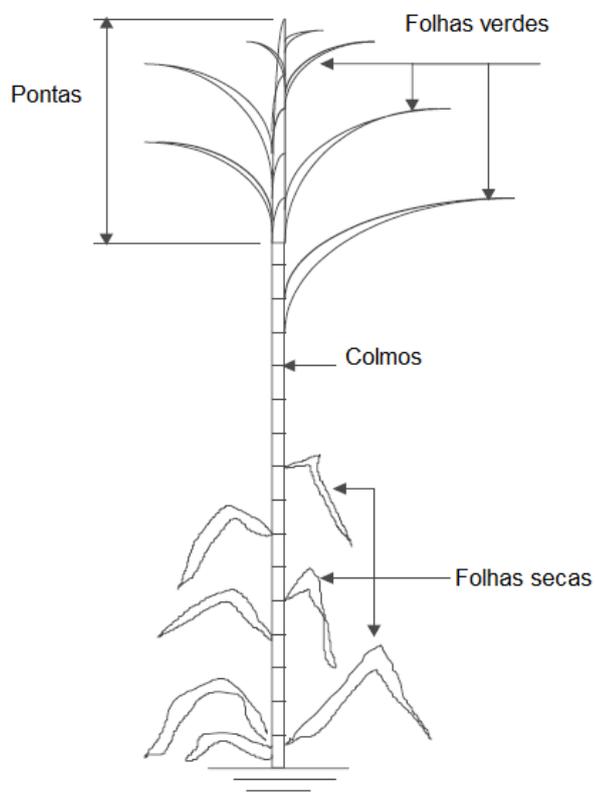
A cana-de-açúcar é basicamente contituida por raízes e rizomas que compõem a parte subterrânea, colmo, pontas, folhas e flores que compõem a parte aérea da planta. O colmo não é oco, como na maioria das gramíneas: a parte externa (epiderme + casca) é dura e fibrosa, pois as paredes celulares, além da celulose, hemicelulose e pectina, são lignificadas; e a parte interna (medula) é fluida, formada por células que armazenam aproximadamente 90% de sacarose como principal reserva de açúcar. A Figura 4 apresenta o rizoma da cana-de-açúcar, ou seja parte do caule que fica na parte subterrânea. A espécie *Saccharum officinarum* é conhecida por sua capacidade de desviar uma proporção excepcionalmente alta de fotoassimilados para sacarose e armazená-la nos colmos (AUDE, 1993). A figura 5 apresenta os constituintes da parte aérea da cana-de-açúcar.

Figura 4 – Rizoma típico da cana-de-açúcar.



Fonte: Própria autoria.

Figura 5 - Constituintes da parte aérea da cana-de-açúcar.



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

A produção mundial de cana-de-açúcar é de aproximadamente 1,91 bilhões de toneladas por ano (FAO, 2020). O Brasil é o maior produtor mundial, sendo esta cultura de grande importância econômica para o agronegócio brasileiro. Na safra 2020/2021 foram produzidas aproximadamente 657 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, 41 milhões de toneladas de açúcar e 32 milhões de metros cúbicos de etanol. O centro-sul é a região com maior número de usinas sucroalcooleiras no país (ÚNICA, 2021).

A cana-de-açúcar tem várias utilizações, como forragem para a alimentação animal, na fabricação de açúcar, etanol, rapadura, melão e aguardante. Porém, a maior parte das canas-de-açúcar no país são destinadas a produção de açúcar e etanol, devido a sua maior rentabilidade econômica (RENOUF; PAGAN; WEGENER, 2010; DOTANIYA et al., 2016).

Além dos produtos obtidos da cana, existem também os subprodutos, que na sua grande maioria são gerados após a produção dos produtos principais, são alguns deles: pontas de cana, bagaço, folha, torta de filtro, levedura, melão e vinhaça (Figura 6) (BILBA; ARSENE; QUESANGA, 2003; RENOUF; PAGAN; WEGENER, 2010; DOTANIYA et al., 2016; CORTEZ; MAGALHAES; HAPPI, 2017).

Figura 6 - Subprodutos da agroindústria canavieira e seus respectivos usos alternativos.



Fonte: Adaptada de CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, Itajubá, v. 2, n. 2, p.1-17, 15 nov. 2017.

Após a extração do açúcar e etanol de 1ª geração, tem-se como subprodutos a folha e o bagaço, estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar sejam gerados que cerca de 14 % de bagaço (em base seca) e 14 % de folha (SANTOS et al., 2012; GAR; SURESH;

BINDIGANAVILE, 2017). Parte desses subprodutos são queimados em caldeiras para a geração de energia elétrica, assim os custos da indústria com energia diminuem e a sustentabilidade do setor aumenta. No ano de 2020 6,24 % da geração de eletricidade no país foi proveniente do bagaço da cana-de-açúcar, a expectativa é que esse valor aumente nos próximos anos (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; CONAB, 2017; EPE, 2021). Ao contrário de outros tipos de energias limpas que simplesmente reduzem o aumento das emissões de CO₂, a biomassa não só reduz as emissões, como também tem o potencial de captar o que já foi emitido, devido a fixação de CO₂ pela fotossíntese durante o cultivo da cana-de-açúcar e da cana-energia (GRASSI; PEREIRA, 2019).

Outra utilização desse bagaço e da folha é a produção de etanol lignocelulósico (2ª geração), produzido devido a celulose e hemicelulose presentes no mesmo (RABELO et al., 2011; HOFSETZ; SILVA, 2012; BECHARA et al., 2016). Em 2014 duas usinas sucroalcooleiras deram início a produção de etanol de 2ª geração no país, com o domínio dessa tecnologia espera-se que mais usinas iniciem suas atividades, porém até o momento essa tecnologia está sendo modificada para se adaptar as características da indústria brasileira (SILVEIRA, 2014).

Para cada tonelada de bagaço queimado são gerados aproximadamente 25 kg de cinzas (FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011; KAWA, 2015; JOSHAGHANI; MOEINI, 2017). No Brasil acredita-se que sejam geradas 4 milhões de toneladas de cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) por ano, composta, de materiais orgânicos (como bagaço e folha não queimados) e materiais inorgânicos. Essa cinza é parcialmente utilizada como fertilizante nos campos de cultivo da cana-de-açúcar, porém alguns componentes da mesma podem ocasionar acidificação do solo, não sendo recomendada sua utilização, outra destinação é o descarte nas indústrias esperando alternativas de utilização em outros setores, como o da construção civil (LIMA et al., 2009; MORETTI; NUNES; SALES, 2018; ROSSIGNOLO et al., 2018; XU et al., 2018).

A composição química da cinza da cana-de-açúcar (CCAÇ) pode variar de acordo com alguns fatores como, a variedade plantada, a composição do solo, o manejo da cultura, as condições de queima nas caldeiras e a presença de contaminantes (FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011; PESONEN et al., 2016; CORDEIRO; KURTIS, 2017).

Na sua composição há a maior parte dos nutrientes e elementos benéficos que a cultura absorve durante o seu crescimento, apresentando então quantidades significativas de Potássio e Sílica (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; CORDEIRO; KURTIS, 2017). O Potássio (K) é um dos principais nutrientes necessários para o desenvolvimento das plantas. Ele desempenha um papel fundamental em diversos processos fisiológicos, estando presente em todos os ciclos das culturas (AMTMANN; RUBIO, 2012).

A CCAÇ pode ser inserida em matrizes cimentícias, devido a sua composição química apresentar altas quantidades de dióxido de silício (SiO_2). Os elevados teores de SiO_2 na CCAÇ, superiores a 60 % (em massa), se devem ao silício absorvido do solo pelas raízes na forma de ácido monossílico (H_4SiO_4), após a saída da água das plantas por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. A CCAÇ também pode apresentar contaminação por areia no processo de colheita, o que resulta na presença de sílica cristalina (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; KAZMI et al, 2017). A biomassa para a produção de energia possui um alto potencial de crescimento nos próximos anos, na busca de substituir os combustíveis fósseis por fontes de energias alternativas.

A possibilidade de produzir açúcar, etanol e energia elétrica, trouxe uma maior visibilidade e interesse econômico na cultura da cana-de-açúcar (MATSUOKA et al., 2016). Assim indústria de açúcar e etanol, já estuda outra espécie de cana com alta produção de biomassa, chamada cana-energia. Essa cana foi desenvolvida para ser utilizada na produção de etanol lignocelulósico (etanol de segunda geração), e para ser queimada nas caldeiras para a geração de energia elétrica, buscando abastecer a indústria e comercializar o excedente para as distribuidoras de energia. Já que atualmente a produção de energia é um dos processos mais rentáveis da indústria sucroalcooleira. Com isso a produção de cinzas da geração de energia tende a crescer (SHIELDS; BOOPATHY, 2011; SUHARDI et al., 2013; SALASSI et al., 2013).

A cinza da cana-de-açúcar (CCAÇ), e futuramente a cinza da cana-energia, proveniente da cogeração de energia, ainda não possui destinação adequada sendo então armazenada nas próprias indústrias ou levadas para aterros sanitários. Atualmente diversos estudos investigam a possibilidade de substituir uma parte do cimento Portland por essas cinzas (devido a sua composição química apresentar altas quantidades de dióxido de silício), diminuindo assim a fabricação do clínquer, principal componente do cimento e grande emissor de CO_2 , e surgindo então a possibilidade de reaproveitar esse subproduto. Flower e Sanjavan (2007) relataram que a substituição parcial de cimento Portland por resíduos como cinzas volante, pode reduzir de 13 a 22% as emissões de gases de efeito estufa ao longo do ciclo de vida de uma mistura típica de concreto de resistência normal.

A Tabela 2 apresenta pesquisas realizadas indicando o potencial de utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como agregados e adição mineral pozolânica em matrizes cimentícias.

Tabela 2 – Estudos da adição de compósitos cimentícios com substituição de CBC. (Continua)

| Referência | Tamanho de Partícula (um) | SiO₂ (%) | P.F. (%) | Atividade Pozolânica | Uso Recomendado |
|---|----------------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------------|
| Cordeiro et al., 2008 | D ₅₀ = 20 | 78,34 | 0,42 | Adequado - 77 % (NBR 12653) | Pozolana |
| | D ₅₀ = 12 | | | Adequado - 79 % (NBR 12653) | Pozolana |
| | D ₅₀ = 6 | | | Adequado - 89 % (NBR 12653) | Pozolana |
| | D ₅₀ = 3 | | | Adequado - 100 % (NBR 12653) | Pozolana |
| Chusilp; Jaturapitakkul; Kiattikomol, 2009 | D ₅₀ = 10 | 64,88 | 8,16 | – | Pozolana |
| Cordeiro; Toledo Filho; Fairbairn, 2009 | D ₅₀ = 11 | 61,00 | 5,70 | Adequado - 77 % (NBR 12653) | Pozolana |
| Sales; Lima, 2010 | D _{máx} = 600 | 88,20 | 0,35 | – | Agregado |
| | D _{máx} = 1200 | 93,50 | 0,34 | – | Agregado |
| Agredo et al., 2014 | D _{méd} = 80 | 72,80 | 3,70 | Adequado - 91 % (ASTM C618) | Pozolana |
| | D _{méd} = 41 | 61,80 | 11,00 | Adequado - 97 % (ASTM C618) | Pozolana |
| Almeida et al., 2015 | D ₅₀ = 230 | 80,80 | 0,70 | Baixa | Agregado |
| Moretti et al., 2016 | D ₅₀ = 230 | 80,20 | 0,70 | – | Agregado |
| Gar; Suresh; Bindiganavile, 2017 | D ₅₀ = 9 | 69,94 | 2,35 | – | Pozolana |
| Kazmi et al., 2017 | D _{máx} = 45 | 85,17 | 3,55 | – | Pozolana |
| Singh et al., 2018 | D _{máx} = 46 | 78,45 | 4,67 | – | Agregado |
| Rodier et al., 2019 | D ₅₀ = 6,41 | 36,20 | 5,37 | – | Pozolana |
| Almeida et al., 2019 | D _{máx} = 1180 | 80,80 | 0,70 | – | Agregado |
| Murugesan; Vidjeapriya; Bahurudeen, 2020 | D _{máx} = 300 | 75,9 | 4,00 | Adequado (ASTM C311-11b) | Pozolana |

Fonte: Própria autoria.

Diversos fatores influenciam na escolha da utilização da CCAÇ, sendo as principais a temperatura de queima, tamanho das partículas, quantidade de sílica amorfa e cristalina e quantidade de matéria orgânica (CORDEIRO et al., 2008; CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; ABNT, 2014).

3.4 Cinzas de cana-energia

A cana-energia é uma variedade cana que apresenta um maior teor de fibras quando comparada a cana-de-açúcar. Assim como a cana-de-açúcar sua origem se dá devido ao retrocruzamento das espécies *Saccharum spontaneum* (alto teor de fibra) e *Saccharum officinarum* (alto teor de açúcar), porém com uma maior participação da *Saccharum spontaneum* (KIM; DAY, 2011; MATSUOKA et al., 2014; RODRIGUES, 2015; SILVA, 2017). Diferente da cana-de-açúcar, a cana-energia apresenta uma lâmina mais estreita, uma haste mais fina e um perfil mais profuso (CARVALHO-NETTO et al., 2014; MATSUOKA et al., 2014).

A cana-de-açúcar cultivada atualmente é composta por aproximadamente 12 % de fibra, 13 % de açúcar e 75% de água. Já os cultivares de cana-energia podem apresentar cerca de 30 % de fibra, 5% de açúcar e 65 % de água (TEW; COBILL, 2008; KIM et al., 2010; CARVALHO-NETTO et al., 2014; MATSUOKA et al., 2016). A produtividade da cana-de-açúcar avançou muito a partir da década de 70, porém estagnou nos últimos 10 anos, a média de produtividade é de aproximadamente 85 a 100 toneladas por hectare em 4 ou 5 cortes. Já a cana-energia por possuir uma maior participação da *Saccharum spontaneum* nos cruzamentos, supera as 100 toneladas por hectare (RODRIGUES, 2015).

Por ser uma planta melhorada geneticamente para formar fibras, a cana-energia pode ter uma produtividade até 3 vezes superior a cana-de-açúcar sob as mesmas condições, possuindo basicamente o mesmo manejo, a mesma foi desenvolvida e ainda continua sendo melhorada com a finalidade de produzir etanol lignocelulósico (2^a geração) e serem queimadas nas caldeiras para a geração de energia elétrica (KNOLL et al., 2012; FEDENKO et al., 2013; MATSUOKA et al., 2016). A Tabela 3 apresenta algumas características de cultivares de cana-de-açúcar e cana-energia.

Tabela 3 - Características da cana-de-açúcar e da cana-energia.

| Características | Cana-de-açúcar | Cana-energia |
|--|-----------------------|---------------------|
| Produtividade | 85 t/há | 200 t/ha |
| Geração de cinzas | 1,25 t/há | 2,85 t/ha |
| Exigência de fertilizantes | Alta | Baixa |
| Resistência a pragas e doenças | Baixa | Alta |
| N ° de colheitas | 4 a 5 | 12 a 15 |
| Taxa de multiplicação | 1:10 | 1:30 |
| Tempo para desenvolvimento da espécie | 8 a 12 anos | 3 a 5 anos |

Fonte: Adaptado de SIERRA, R. et al. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Progress**, [s.l.], v. 104, p. 10, 2008.

A cana-energia apresenta algumas características importantes. Assim como a cana-de-açúcar, a cana-energia produz energia renovável, o que contribui para mitigar o efeito estufa, além de ser produzida em larga escala e seu cultivo, manejo, colheita e transporte são procedimentos já dominados, pois se assemelham ao da cana-de-açúcar. Porém quando comparado a cana-de-açúcar apresenta uma maior produção de biomassa e cinzas, devido a maior produção por hectare, possui elevada resistência a estresses bióticos e abióticos. Desta forma é possível produzir com menor uso de agroquímicos (um dos principais agressores do meio ambiente e da saúde humana) e energia, além de ser cultivada em terras de menor valor agrônomo, menos férteis, de menor disponibilidade de água, de temperaturas mais extremas (tanto baixas como altas) e mais salinas. Finalmente, como outra vantagem, o cultivo da cana-energia apresenta um maior número de cortes com alta rentabilidade (JOHNSON et al., 2007; MATSUOKA et al., 2010; SHIELDS; BOOPATHY, 2011; SALASSI et al., 2013; CARVALHO-NETTO et al., 2014):

Atualmente a cana-de-açúcar gera em média 100 t de biomassa por hectare, sendo 85 t de colmos industrializáveis destinados a usina. No campo ficam 15 t de folhada (25 % de umidade). Após a extração do caldo tem-se 12,8 t de sacarose (ATR - açúcar total recuperável), que resultam em aproximadamente 6 t de açúcar e 3500 l de etanol. Após a extração do caldo tem-se 24 t de bagaço (50 % de umidade), que atualmente nas usinas é queimado gerando 6,1 MWh, dos quais uma parte é consumido pela própria indústria e o excedente vendido para as empresas de energia elétrica (MATSUOKA et al., 2010).

No caso da utilização da cana-energia, acredita-se na ocorrência de uma maior produtividade, sendo 170 t colmos industrializáveis para as usinas e 30 t de folhada nos campos. Considerando a maior produtividade, porém com a menor quantidade de sacarose por colmo,

espera-se que sejam geradas as mesmas 6 t de açúcar e 3500 l de etanol por tonelada de cana-energia. Devido a maior quantidade de biomassa seriam gerados 9,8 MWh, com a utilização de 60 % da folhada poderiam ser gerados mais 4,9 MWh. Uma parte da biomassa pode ser destinada a geração de etanol lignocelulósico (2^a geração) (MATSUOKA et al., 2010).

No Brasil, existe uma grande demanda por bagaço como combustível para produzir vapor de processo nas indústrias de alimentos. A demanda prospectiva desse mercado é superior a 15 milhões de toneladas de bagaço por ano e está se tornando escassa nas fábricas, pois o bagaço excedente também está sendo usado no processo de cogeração. Além disso, o bagaço vem sendo utilizado em caldeiras de outras plantas industriais, bem como pela produção de biocombustíveis (pirólise). A cana-energia tem um enorme potencial, principalmente para países tropicais como Brasil, onde terras agrícolas apropriadas ainda estão disponíveis (FISCHER; SCHRATTENHOLZER, 2001; HABERL et al., 2011; MATSUOKA et al., 2014). Devido à sua semelhança com a cana-de-açúcar em termos manejo e industrialização da matéria-prima, e seu valor como planta de bioenergia, é provável que seu cultivo e exploração aumentem rapidamente no futuro (MATSUOKA et al., 2014).

Diversos estudos estão sendo realizados relacionados ao cultivo, a produtividade, geração de energia e produção de etanol lignocelulósico a partir da cana-energia, porém ainda não há pesquisas relacionadas a composição da cinza, resíduo da cogeração de energia e uma possível destinação (KIM; DAY, 2011; SALASSI et al., 2013; CARVALHO; TANNOUS, 2017; THAMMASITTIRONG et al., 2017; GUTIÉRREZ et al., 2018; GRASSI; PEREIRA, 2019).

3.5 Potássio extraído da cana-de-açúcar e da cana-energia

A cana-de-açúcar é uma cultura que possui uma alta necessidade de água e de potássio (K) e um alto acúmulo de silício (Si), em comparação com a maiorias das culturas agrônômicas (ASHRAF et al., 2010). O alto nível de potássio exigido pela cultura se deve pois o mesmo está envolvido em importantes processos fisiológicos da planta e, portanto, determina a taxa de crescimento e rendimento diretamente (EL-TILIB; ELNASIKH; ELAMIN, 2004). O conteúdo de potássio na cana-de-açúcar varia de acordo com o solo. Na cana-de-açúcar o potássio pode aumentar a produtividade e pode provocar um aumento do açúcar por tonelada de cana. A distribuição do potássio na cana-de-açúcar é semelhante à das plantas em geral, com maior concentração nos tecidos mais jovens, assim o topo do colmo possui maior teor de potássio do que a base, isso também ocorre nas folhas (IRVINE, 1981).

O potássio (K) é o cátion inorgânico mais abundante nos tecidos vegetais, ele ocorre exclusivamente na forma de íon livre. As concentrações mais altas de K são encontradas em tecidos jovens em desenvolvimento e órgãos reprodutivos, o que indica sua alta atividade no

metabolismo e crescimento celular. K ativa várias enzimas, incluindo aquelas que envolvem o metabolismo de energia, síntese de proteínas e transporte de soluto (AMTMANN; TROUFFLARD; ARMENGAUD, 2008; MENGEL; KIRKBY, 2001).

O suprimento adequado de K nas folhas é essencial no fornecimento de sacarose às raízes para cobrir a necessidade de energia para o crescimento e desenvolvimento da raiz, bem como a absorção de íons (CAKMAK; HENGELER; MARSCHNER, 1994). Durante os estágios reprodutivos das plantas de cultivo, o K nas folhas de origem desempenha um papel crítico não apenas para garantir um suprimento adequado de sacarose, mas também no fornecimento de K, Mg, N, S e P para o enchimento dos grãos, frutos e tubérculos (RÖMHELD; KIRKBY, 2010).

A cinza proveniente da cogeração da cana-de-açúcar, contém macro e micronutrientes para culturas anuais. O potássio é o principal elemento presente na cinza da cana-de-açúcar (BRUNELLI; PISANI JÚNIOR, 2006; YAMANE, 2013). Essas cinzas podem melhorar propriedades químicas do solo, como: pH e o teor K, porém outras propriedades podem ser afetadas negativamente, como a liberação de Boro, a fitotoxidade, redução da biodisponibilidade de alguns nutrientes e elevação de salinidade (BASU et al., 2009; PANDEY; SINGH, 2010; FERREIRA; FAGERIA; DIDONET, 2012; UKWATTAGE; RANJITH; BOUAZZA, 2013).

No caso da utilização dessas cinzas em matrizes cimentícias também pode ter efeitos negativos, segundo John, Cincotto e Silva (2003) o alto teor de potássio nas cinzas pode promover um processo de degradação das matrizes de cimento pela reação de agregados alcalinos. O óxido de potássio reage com alguns agregados e essa reação promove a desintegração do concreto (SOUZA; BORGES, 2011).

Considerando o conteúdo abundante de K e SiO₂ nas cinzas da indústria sucroalcooleira, a tentativa de extração de K das cinzas e outra reutilização de valor agregado como a substituição parcial do cimento em compósitos cimentícios, pode tornar a indústria da cana-de-açúcar ecológica e sustentável (WANG, et al., 2014; LYRA et al., 2021).

Uma alternativa é a lavagem dessas cinzas para a extração do potássio, para que as mesmas possam ser adicionadas a matrizes cimentícias, e o potássio extraído possa ser reutilizado como na fertirrigação a agricultura, substituindo assim parte do potássio aplicado nas culturas (ZHANG et al., 2018; LYRA et al., 2021).

3.6 Avaliação do ciclo de vida

A gestão de resíduos é uma questão que vem sendo muito discutida na sociedade atual. A quantidade de resíduos produzidos anualmente vem aumentando e, sem uma solução viável de reaproveitamento ou reciclagem, os resíduos são encaminhados diretamente para aterros sanitários. A incorporação de resíduos como subprodutos, substituindo matérias-primas, pode

reduzir os impactos ambientais dos novos materiais. Sendo uma alternativa aos recursos naturais e, ao mesmo tempo, evitando a deposição em aterros. Porém, deve haver um estudo para avaliar a viabilidade do reaproveitamento desses resíduos, pois o processo de reciclagem pode ser responsável por alguns impactos ambientais relacionados ao reprocessamento e transporte. Uma maneira de avaliar o impacto ambiental de um produto ou serviço é utilizar a avaliação de ciclo de vida (BLENGINI; GARBARINO, 2010; BRAGA; SILVESTRE; DE BRITO, 2017).

A avaliação de ciclo de vida está associada a avaliação das entradas de recursos, saídas (emissões) e os possíveis impactos potenciais. O conceito de ciclo de vida refere-se à vida de um sistema de produto: desde a extração das matérias-primas, produção, uso, manutenção e disposição final (ABNT, 2008; FARINHA et al., 2019). O ciclo de vida de um produto ou serviço está relacionado a emissões de diversas substâncias e o uso de recursos, que possuem diferentes relevâncias ambientais (HAUSCHILD; HUIJBREGTS, 2015).

O conceito de avaliação de ciclo de vida teve início no final da década de 1960, devido à preocupação com a escassez de recursos naturais e energia durante primeira crise do petróleo. Assim o foco das primeiras avaliações foi o consumo de energia dos processos produtivos (EEA, 1997; CHEHEBE, 1998; VIEIRA; CALMON; COELHO, 2016).

A primeira metodologia com o conceito ciclo de vida teve origem de estudos diferentes tipos de embalagem de refrigerantes para a Coca-Cola em 1969, essa metodologia ficou conhecida como “Resource and Environmental Profile Analysis (REPA)” (CHEHEBE, 1998). Em paralelo a isso, na Europa, tiveram início os inventários de dados entrada e saída dos processos produtivos, que foi denominado de “Ecobalance” (EEA, 1997).

Nos anos seguintes, houve um grande número de estudos abordando o ciclo de vida, com isso houve a necessidade de se desenvolver uma metodologia padronizada, que permitisse a reprodução e comparação dos estudos, e fosse confiável (CHEHEBE, 1998). Assim em 1990 surgiu o termo Avaliação do Ciclo de Vida e a ISO (*The International Organization of Standardization*) iniciou o desenvolvimento da primeira série de normas no assunto. A “ISO 14040 – *Environmental management – Life cycle assessment*” foi publicada em 1997, a mesma estabelece os princípios e a estrutura da normatização. Posteriormente, normas complementares foram publicadas, a ISO 14041:1998, a ISO 14042:2000, e a ISO 14043:2000 com objetivo de detalhar as etapas da ACV (BJØRN et al., 2017; SILVA, 2015). Em 2006, houve uma revisão da ISO 14040, e as outras três normas foram incorporadas em um único documento, na “ISO 14044:2006 *Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guideline*” (SILVA, 2015).

O interesse pela Avaliação do Ciclo de Vida no Brasil teve início em 1994 com a criação da série de normas ISO 14000 sobre a prática de gestão ambiental por empresas. Em 1998 foi

lançada a primeira metodologia didática no livro “Análise do Ciclo de Vida de Produtos: Ferramenta Gerencial da ISO 14000”, por José Ribamar Brasil Chehebe (IBICT, 2014). Já em 2001 o Comitê Brasileiro de Gestão Ambiental da Associação Brasileira de Normas Técnicas/CB38, fez a tradução da ABNT NBR ISO 14040 (ASSUNÇÃO, 2020).

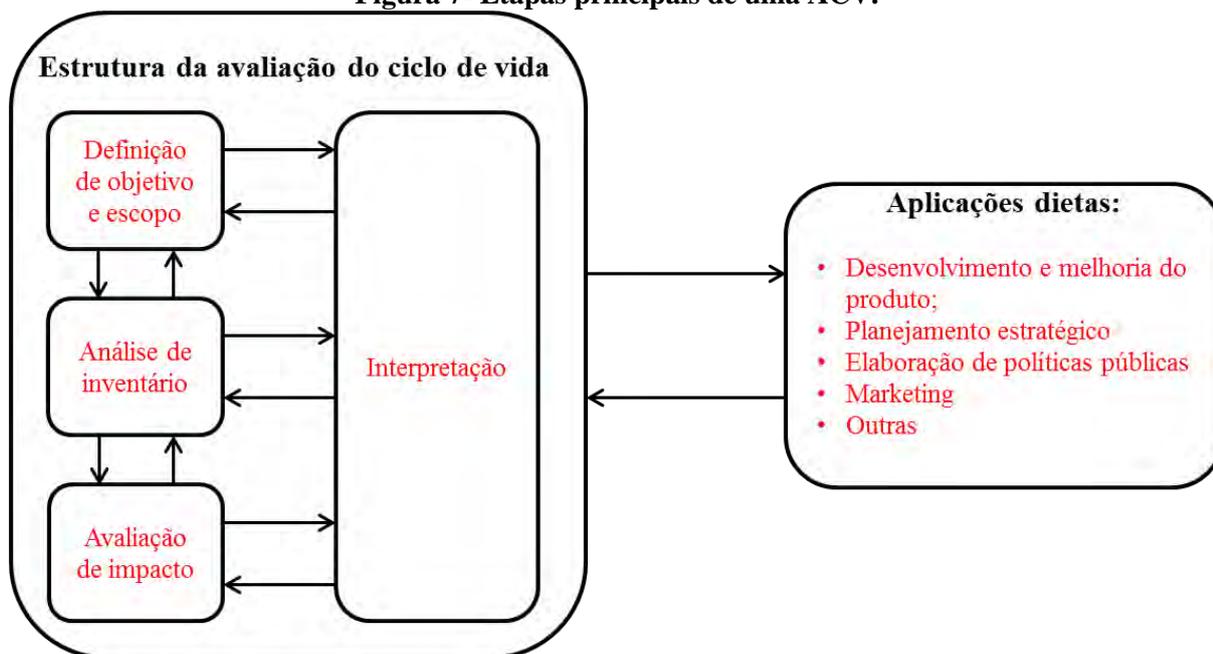
Assim, hoje no Brasil a avaliação de ciclo de vida é normatizada principalmente pelas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 que abordam os princípios gerais e a ABNT NBR ISO 14044:2009, que estabelece a definição de objetivos e escopo, análise de inventários de ciclo de vida (ICV), avaliação de impacto de ciclo de vida (AICV) e interpretação.

A ACV pode ter cinco diferentes abordagens, de acordo com o objetivo do estudo, abordando todas as etapas do ciclo de vida (desde a extração de matérias-primas até a disposição final) ou somente algumas etapas (TODD; CURAN., 1999; BRAUNGART; MCDONOUGH; BOLLINGER, 2007). As possíveis abordagens são:

- *Cradle to cradle* (do berço ao berço): aborda todas as etapas do sistema de produto, desde a aquisição da matéria-prima até seu retorno ao ciclo para a produção de novos produtos;
- *Cradle to grave* (do berço ao túmulo) – inclui todas as etapas de um sistema de produto, desde a aquisição das matérias-primas, produção, uso, tratamento pós-uso, reciclagem até a disposição final;
- *Cradle to gate* (do berço aos portões de fábrica) – avalia desde a aquisição das matérias-primas até os produtos finais.
- *Gate to gate* (dentro dos portões da fábrica) – inclui somente a produção do produto principal;
- *Gate to grave* (dos portões da fábrica até o túmulo) – esta abordagem, abrange somente o que ocorre após o produto final, a distribuição, uso, tratamento pós-uso, reciclagem e disposição final do produto principal.

A metodologia da ACV abordada neste trabalho será baseada nas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 e na ABNT NBR ISO 14044:2009. Segundo a NBR ISO 14044:2009 a avaliação do ciclo de vida deve ser composta por quatro fases principais, sendo elas: definição de objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impactos e interpretação de resultados, de acordo com a Figura 7.

Figura 7- Etapas principais de uma ACV.



Fonte: Adaptada de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Rio de Janeiro. **NBR ISO 14040** – Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida: princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009a.

3.6.1 Definição de Objetivo e Escopo

3.6.1.1 Objetivo

A definição de objetivo é a primeira etapa de uma avaliação de ciclo de vida, ela está relacionada com todas as etapas seguintes, e possibilita a interpretação correta dos resultados obtidos (ABNT, 2009; ILCD, 2010). O objetivo contempla seis aspectos que devem ser considerados durante a sua definição:

- Aplicação pretendida de maneira clara;
- As limitações devido ao método, suposições e cobertura de impacto;
- As razões para a condução do estudo;
- O público-alvo (a quem se destina esse estudo);
- Se é um estudo comparativo a ser divulgado ao público;
- Encarregados do estudo e outros atores influentes.

A aplicação pretendida deve ser definida de maneira clara, existem diversas aplicações que podem ser utilizadas. Alguns exemplos são: identificação de indicadores chave de desempenho ambiental (ICDA) de um grupo de produtos para ecodesign/ACV simplificada; análise de pontos fracos de um produto específico; ecodesign detalhado / projeto para reciclagem (*design-for-recycling*); realização de ACV simplificada com base em ICDA / estudo de *ecodesign*; comparação

de bens ou serviços específicos; avaliação comparativa de produtos específicos à luz da média do grupo desses produtos; entre outros (IBICT, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2010b) .

Algumas limitações podem afetar o estudo da ACV, como o método escolhido de avaliação de impacto de ciclo de vida, devido as categorias de impactos que podem não ser apropriadas para determinada região; as premissas assumidas (ABNT, 2009a; EUROPEAN COMMISSION, 2010b)

O objetivo deve englobar as razões para a realização do estudo, quais as motivações e os estímulos, e o contexto decisório que é fundamental para a escolha da metodologia mais adequada (atribucional ou consequencial) e as abordagens relacionadas com a alocação ou substituição (IBICT, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

A definição de público-alvo está relacionada a quem se destina o estudo em questão, para quem se pretende comunicar os resultados. Assim é possível avaliar as necessidades da revisão crítica, a forma e o nível técnico dos relatórios. Normalmente o público-alvo demanda diferentes requisitos de escopo da documentação, avaliação e confidencialidade (IBICT, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

O objetivo do estudo, deve deixar claro se há uma afirmação comparativa a ser divulgada ao público. Já que esse aspecto envolve diversos requisitos obrigatórios adicionais previstos nas normas ISO14040 e 14044:2009 sobre a execução, documentação, revisão e divulgação do estudo de ACV, devido às possíveis consequências que os resultados podem ter.

A definição de objetivo deve identificar quem solicitou o estudo de ACV, os pesquisadores, organizações e demais envolvidos, bem como financiamentos obtidos (BUENO, 2014; EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

3.6.1.2 Escopo

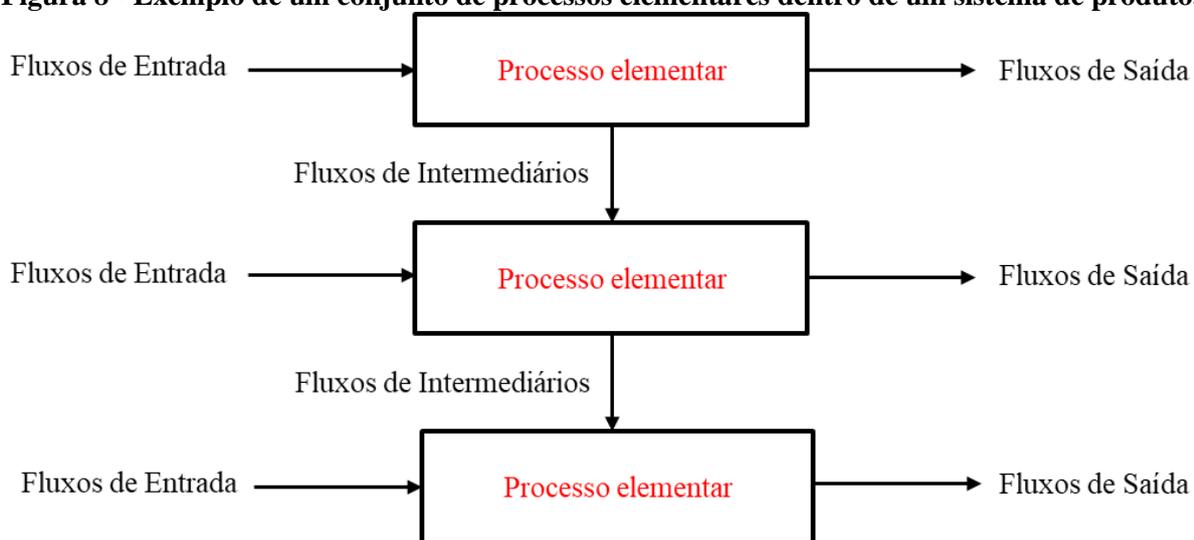
De acordo com a ABNT NBR ISSO 14044:2009 (ABNT, 2009b), o escopo de um ACV depende do objetivo e do uso pretendido para o estudo. Está associado a abrangência, detalhamento e a profundidade do estudo. O escopo engloba alguns itens importantes como:

- O sistema de produto a ser estudado;
- As funções do sistema de produto ou, no caso de estudos comparativos, dos sistemas;
- A unidade funcional;
- A fronteira do sistema;
- Os procedimentos de alocação;

- As categorias de impacto selecionadas e metodologia para avaliação de impactos, a interpretação subsequente a ser utilizada;
- Requisitos de dados
- Pressupostos;
- Limitações;
- Requisitos da qualidade dos dados;
- Tipo de análise crítica, se aplicável;
- Tipo e formato do relatório requerido para o estudo.

A partir do objetivo do estudo, se define qual o sistema de produto será avaliado. Esse sistema de produto é composto por um conjunto de processos elementares, com fluxos elementares e de produto que desempenham uma ou mais funções. O processo elementar é definido como o menor elemento considerado na análise de inventário do ciclo de vida para o qual dados de entrada e saída são quantificados. O fluxo elementar é o material ou energia que é retirado ou devolvido ao meio ambiente e que entra no sistema em estudo sem sofrer transformação prévia interferência humana. O fluxo de produto é a entrada ou saída de produtos provenientes de ou com destino a um outro sistema de produto (ABNT, 2009b). A Figura 8 apresenta um conjunto de processos elementares dentro de um sistema de produto.

Figura 8 - Exemplo de um conjunto de processos elementares dentro de um sistema de produto.



Fonte: Adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Rio de Janeiro. **NBR ISO 14040** – Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida: princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009a.

A avaliação do ciclo de vida é uma técnica iterativa, ou seja, conforme os dados e as informações são coletados, diversos aspectos do escopo podem ser modificados para atender ao objetivo do estudo (ABNT, 2009a).

A unidade funcional define os aspectos quantitativo e qualitativos das funções do serviço ou produto em estudo. A unidade funcional fornece uma referência para a qual as entradas e saídas são associadas e padronizadas. Essa padronização é importante principalmente para estudo de comparação dos resultados de uma ACV (ABNT, 2009a).

O fluxo de referência deve satisfazer a função determinada, ele está associado a unidade funcional (ABNT, 2009a; EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

A fronteira do sistema define quais as etapas do ciclo de vida (processos elementares) foram analisadas na ACV, com isso são necessárias para a determinação de sua função, conforme definido pela sua unidade funcional. A escolha do limite do sistema deve sempre atender ao objetivo e escopo do estudo, de sua aplicação pretendida e público-alvo, dos pressupostos adotados, das restrições de dados e de custos e de critérios de corte (massa, energia e relevância ambiental) (OMETTO, 2005; ABNT, 2009b; BUENO, 2014). A exclusão de etapas do ciclo de vida, processos, entradas ou saídas só é concedida se isso não provocar nenhuma significativa nas conclusões gerais do estudo (ABNT, 2009b).

Para a definição do limite na fronteira se utiliza o critério de corte. O critério de corte define quais entradas, saídas e pressupostos foram considerados nos estudos, e deve ser estabelecido de maneira clara. O efeito da escolha do critério de corte nos resultados do estudo deve ser avaliado e descrito no relatório final. Diversos critérios de corte são utilizados na prática da ACV para eleger quais entradas serão incluídas na avaliação, tais como massa, energia e significância ambiental (ABNT, 2009b; BUENO, 2014).

A alocação é o processo de divisão dos fluxos de entrada ou saída de um sistema de produto, quando se tem mais de um produto, sendo intermediário ou final. Assim essa divisão soluciona a multifuncionalidade que ocorre quando um processo fornece mais de uma função, ou seja, fornece vários bens e/ou serviços (ABNT, 2009a).

Na fase do escopo devem ser definidas as categorias de impactos a serem analisadas, os indicadores das categorias e modelos de caracterização (ABNT, 2009b).

Os dados a serem analisados podem ser primários ou secundários. Sendo coletados nas indústrias, nos locais de produção ou podem ser obtidos ou calculados a partir de outras fontes. Na prática, todos os dados podem incluir uma mistura de dados medidos, calculados ou estimados (ABNT, 2009b).

Os requisitos da qualidade dos dados devem atender a o objetivo e escopo. Esses requisitos devem abranger: a cobertura temporal; a cobertura geográfica; a precisão; a completeza; fluxos que é medida ou estimada; a representatividade; a consistência; a reprodutibilidade; a incerteza da informação (por exemplo, dados, modelos e pressupostos) (ABNT, 2009b).

Os resultados e conclusões do estudo devem ser publicados na sua integralidade, de maneira precisa e imparcial, assim como os dados, métodos, pressupostos e limitações para a compreensão do público-alvo e possível reprodução (ABNT, 2009b).

Ao final da ACV, é possível a realização de uma análise crítica dos resultados, para a verificação de possíveis erros ou efeitos negativos, e para assegurar a confiabilidade dos dados e que os métodos utilizados são adequados e que as interpretações refletem as limitações identificadas e atendem o objetivo do estudo (ABNT, 2009a).

3.6.2 Análise de inventário de ciclo de vida (ICV)

A análise de inventário de ciclo de vida é a etapa que realiza a coleta de dados e procedimentos de cálculo para quantificar as entradas e saídas referentes ao sistema de produto, como entradas de energia, materiais e produtos ou a emissões (OMETTO, 2005; ABNT, 2009b; BUENO, 2014).

A análise de inventário de ciclo de vida é um processo iterativo. Quando novos dados são coletados, novos requisitos ou limitações dos dados podem ser identificados, sendo necessárias mudanças na coleta de dados, de maneira que o objetivo do estudo ainda seja atingido (ABNT, 2009b; OMETTO, 2005).

São duas as principais modelagens utilizadas na análise de inventário de ciclo de vida: atribucional e consequencial.

O modelo atribucional é o mais utilizado por razões práticas e históricas, ele representa os impactos ambientais potenciais que podem ser atribuídos a um sistema ao longo de seu ciclo de vida. A modelagem atribucional utiliza dados históricos e mensuráveis, que se baseiam em fatos (OMETTO, 2005; ABNT, 2009b; BUENO, 2014).

O modelo consequencial é dinâmico, e tem como objetivo identificar as consequências que uma decisão no sistema de primeiro plano acarreta outros processos e sistemas da economia, tanto no sistema de segundo plano do sistema analisado como em outros sistemas (OMETTO, 2005; ABNT, 2009b; BUENO, 2014).

A ICV contempla três itens principais: a coleta de dados, os cálculos com os dados e a alocação de fluxo e liberações (ABNT, 2009b).

A coleta de dados de incluir os dados qualitativos quantitativos de cada processo elementar dentro da fronteira do sistema, sendo eles necessários para quantificar as entradas e saídas de um processo elementar. Todos os dados devem ser detalhados, quanto a fonte, a época de coleta e informações adicionais sobre os respectivos indicadores de qualidade (ABNT, 2009b).

Os dados coletados podem ser de origem primária ou secundária. Os dados de origem primária são dos produtores de bens e operadores de processos e serviços, bem como suas

associações, esses dados são coletados diretamente dos objetos em estudos. Já os dados secundários são aqueles que dão acesso a dados primários (possivelmente após a remodelagem/alteração dos dados) e dados genéricos são, entre outras, os bancos de dados nacionais, literatura, consultores e grupos de pesquisa (ILCD, 2010; JUCHEN, 2019).

A cobertura geográfica dos dados de ICV deve representar a menor unidade geográfica que seja adequada, dependendo do objetivo do estudo de ICV/ACV e das aplicações pretendidas. Em geral, o grau de diferenciação dos dados geográficos ou de fornecedor deve ser decidido levando em conta a relevância da decisão e o conhecimento do mercado ou do fornecedor específico pelos responsáveis pela decisão, esses dados podem ser locais, regionais, nacionais, globais ou continentais (ILCD, 2010).

Os cálculos com os dados coletados devem ser documentados e todos os pressupostos declarados e justificados. Ao determinar os fluxos elementares da produção, deverá ser utilizada sempre que possível, a estrutura real de produção, a fim de refletir os diversos tipos de recursos que são consumidos. O procedimento de cálculo inclui a validação de dados, em que ocorre a verificação dos dados para confirmar que os requisitos de qualidade dos dados para a aplicação pretendida foram atendidos; a correlação de dados a processos elementares e à unidade funcional, em que um fluxo deve ser determinado para cada processo elementar, assim os dados quantitativos de entrada e saída são calculados de acordo com esse fluxo. Todos os cálculos devem estar relacionados a unidade funcional; refinamento da fronteira do sistema, a fronteira do sistema deve ser revisada de acordo com os critérios de corte, caso seja necessária devem ser realizadas modificações, que atendam o objetivo do estudo. Qualquer alteração deve ser documentada (ABNT, 2009b).

Normalmente os sistemas de produto são formados por diversos processos elementares, assim podendo gerar mais de um produto (CHEHEBE, 1997). Assim é necessário o procedimento de alocação para múltiplos produtos e quando há sistemas de reciclagem. As entradas e saídas devem ser alocadas aos múltiplos produtos com critérios definidos de maneira clara, que devem ser documentados e explicados em conjunto com o procedimento de alocação (ABNT, 2009a; 2009b). Convém que a alocação para os processos elementares, quando necessária, seja realizada na seguinte ordem: Propriedades físicas (por exemplo, massa, energia); valor econômico (por exemplo, valor de mercado); ou o número de usos do material reciclado (ABNT, 2009b).

3.6.3 Avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV)

A Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV) agrega e caracteriza os dados obtidos nos inventários, ajudando na interpretação dos estudos de ACV, traduzindo essas emissões e extrações de recursos em um número limitado de pontuações de impacto ambiental

(HAUSCHILD; HUIJBREGTS, 2015). É nesta etapa que cada impacto ambiental adquire sua significância, utilizados os dados da ICV. De maneira geral, esse processo associa os dados obtidos na ICV com categorias de impacto específicas e indicadores de categoria associados aos resultados do ICV. A transparência é um fator essencial na avaliação de impacto para assegurar que os pressupostos estejam claramente descritos e relatados (OMETTO, 2005; ABNT, 2009a; BUENO, 2014).

De acordo ABNT NBR ISSO 14044:2009, a estrutura da AICV contém três elementos obrigatórios, a seleção das categorias de impacto; a relação entre os resultados do ICV e as categorias de impacto selecionadas (classificação quanto à importância); e o cálculo dos resultados dos indicadores de categoria (caracterização). E alguns elementos opcionais a normatização, o agrupamento e a ponderação dos resultados dos indicadores e técnicas de análise da qualidade dos dados.

Uma categoria de impacto é uma classe que descreve questões ambientais relevantes ao estudo, as quais se associam os resultados da avaliação de inventário do ciclo de vida. Cada categoria é representada por um indicador. A seleção das categorias de impacto deve ser condizente com o objetivo e escopo da ACV. Estando relacionadas a questões ambientais do sistema de produto em estudo, sendo completa e clara (BAUMANN; TILLMAN, 2004; ABNT, 2009b).

A Classificação consiste em classificar os dados do inventário do ciclo de vida nas categorias de impacto. Algumas entradas e saídas podem ser vinculadas a mais de uma categoria de impacto. Assim os parâmetros que foram calculados no inventário são correlacionados as categorias de impacto, assim tem-se a relação de causa e efeito. (BAUMANN; TILLMAN, 2004; ABNT, 2009b).

Caracterização: ocorre depois da etapa de classificação, a caracterização quantifica cada entrada e/ou saída de acordo com a categoria e os indicadores de categoria, assim calcula-se a extensão do impacto ambiental por categoria (ABNT, 2009b; SILVA, 2015).

Normalização: é o cálculo da magnitude dos resultados dos indicadores de categoria com relação a alguma da categoria em relação a alguma informação de referência. Tem como objetivo compreender a magnitude relativa para cada resultado de indicador do sistema de produto (ABNT, 2009b). Pode ser útil para verificar inconsistências, fornecer e comunicar informações sobre a significância relativa dos resultados dos indicadores, e preparar procedimentos adicionais, tais como agrupamento, ponderação ou interpretação do ciclo de vida. A normalização é realizada pela divisão do indicador por um valor de referência (CHEHEBE, 1997; ABNT, 2009b; EUROPEAN COMMISSION, 2010b).

Agrupamento: consiste na união das categorias de impacto em um ou mais grupos, de acordo com o objetivo e escopo, podendo envolver agregação e/ou hierarquização. Há dois procedimentos possíveis: agrupar as categorias de impacto em uma base nominal (por exemplo, por características tais como entradas e saídas ou escalas espaciais locais, regionais e globais), classificar as categorias de impacto de acordo com uma hierarquia (por exemplo, de acordo com a prioridade) (EUROPEAN COMMISSION, 2010b; ABNT, 2009b).

Ponderação: na ponderação ocorre a conversão de resultados dos indicadores de diferentes categorias de impacto, utilizando fatores numéricos baseados nas escolhas de valores, ou na agregação de resultados convertidos entre as diferentes categorias de impacto (EUROPEAN COMMISSION, 2010b; ABNT, 2009b). Assim a ponderação implica em multiplicar os resultados já normalizados de cada uma das categorias de impacto por um fator de ponderação que expressa a importância relativa da categoria de impacto, assim todos os resultados possuem a mesma unidade e podem ser somados para criar uma pontuação única para o impacto de um produto (ARCADIS; ICF, 2021).

As metodologias de AICV podem ser divididas em “*midpoint*” (pontos intermediários) e “*endpoint*” (pontos finais), ou em ambos, quando ocorre uma metodologia integrada de AICV. A metodologia midpoint contém um maior número de impacto, sendo os resultados mais exatos e precisos quando comparado com o método endpoint, que normalmente abrange três áreas saúde humana, qualidade do ecossistema e escassez de recursos (BUENO, 2014; MENDES; BUENO; OMETTO, 2015). Os métodos de “*midpoint*” medem o efeito antes que ocorra o dano a uma das áreas de proteção, já os “*endpoints*” mede as consequências de determinada emissão até que ela cause danos (ARCADIS; ICF, 2021).

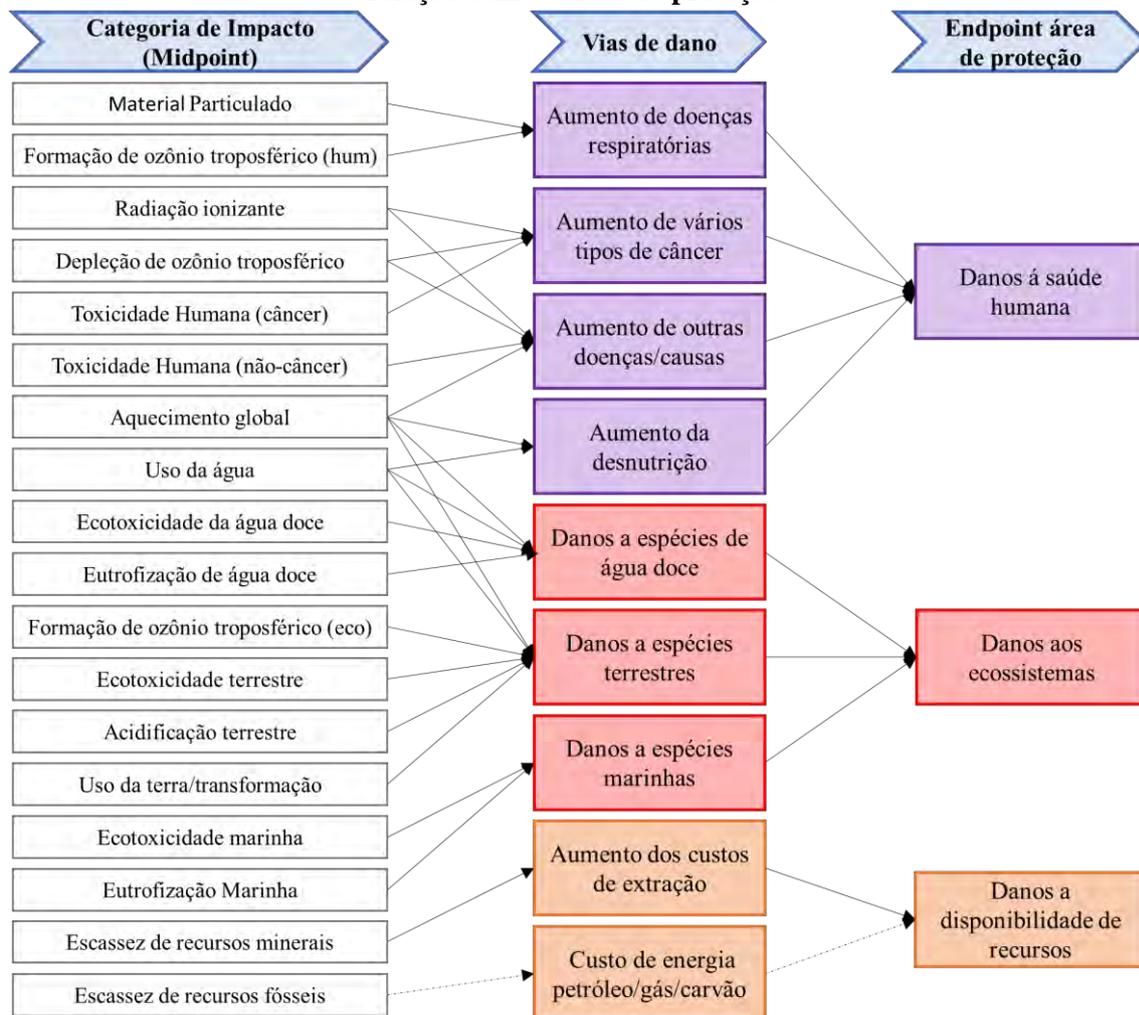
Atualmente existem diversos tipos de metodologias de AICV, principalmente na Europa (EPLCA, 2010). Essas metodologias são referentes aos impactos ambientais, e são específicas para determinadas regiões, com isso a um esforço para que elas sejam ampliadas e atendam diferenças espaciais regionais dos demais ambientes mundiais (BUENO, 2014).

O método utilizado nesta tese foi o Recipe 2016, que é um dos métodos mais recentes e atuais disponíveis, e possibilita uma maior representatividade e comparabilidade para os dados Brasileiros. Além do Recipe, foi utilizada a categoria de impacto de consumo total de água azul, que faz parte da metodologia que abrange a pegada hídrica, e é mais precisa para a utilização da água.

O Recipe 2016 é uma versão atualizada do Recipe 2008, ele foi desenvolvido em colaboração entre o Instituto Nacional Holandês de Saúde Pública e Meio Ambiente (RIVM), Radboud University Nijmegen, Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia e PRé. O Recipe 2016 possui fatores de caracterização nos níveis de “*midpoint*” e “*endpoint*”, sendo 18

indicadores de “midpoint” e 3 de “endpoint” (NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT MINISTRY OF HEALTH, WELFARE AND SPORT, 2018). A Figura 9 apresenta as categorias de impactos de “midpoint” e “endpoint” contempladas pelo ReCiPe2016.

Figura 9 -Visão geral das categorias de impacto contempladas na metodologia ReCiPe 2016 e sua relação com as áreas de proteção.



Adaptado de: HUIJBREGTS, M. et al. ReCiPe 2016 - A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. Report I: Characterization. **National Institute for Public Health and the Environment**, p. 194, 2016. Disponível em: <<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>>.

3.6.4 Interpretação do ciclo de vida

A interpretação do ciclo de vida é a última etapa da ACV, nela ocorre a compreensão da análise de inventário e da avaliação de impacto, buscando atender as necessidades do objetivo e o escopo do estudo. Para a ICV, somente as conclusões da análise de inventário foram consideradas. É necessário que os resultados da interpretação da ACV sejam consistentes com o objetivo e escopo definidos e que levem a conclusões, recomendações e expliquem as limitações (ABNT, 2009a; 2009b; BUENO, 2014).

Nesta etapa ocorre a interpretação do trabalho como um todo, aonde todos os resultados obtidos das fases anteriores são considerados e analisados. Os resultados obtidos devem ser apresentados de forma clara e compreensível, para que seja possível chegar a conclusões consistentes, e entender as limitações do estudo.

A fase de interpretação pode envolver o processo iterativo de analisar criticamente e revisar o escopo da ACV, assim como a natureza e qualidade dos dados coletados, de forma consistente com o objetivo definido.

De acordo com a ABNT NBR ISO 14040:2009 e 14044:2009 fase de interpretação é composta de três etapas:

- Identificação das questões significativas como processos elementares, parâmetros, suposições e fluxos elementares;
- Avaliação do estudo por meio de verificação de sensibilidade (avalia a confiabilidade dos resultados, conclusões e recomendações, se são afetados pelas incertezas geradas nas fases de ICV e AICV), verificação de completeza (assegura que as informações e dados necessários para a fase de interpretação estejam disponíveis e completos, e se os critérios de corte foram cumpridos, devendo sempre ser constatada e justificada a falta de alguma informação) e verificação de consistência (avalia a consistência das suposições, métodos e dados com o objetivo e escopo da ACV, consistência da aplicação relacionada às diferenças regionais e temporais, bem como a aplicação consistente do método de alocação e a fronteira do sistema) (ABNT, 2009^a, 2009b; BUENO, 2014).
- Os resultados da avaliação devem ser usados na formulação de conclusões, limitações e recomendações a partir do estudo de ACV, e divulgados para o público-alvo, de acordo com a definição de objetivo e aplicações previstas dos resultados (ABNT, 2009a, 2009b; BUENO, 2014).

O objetivo da primeira etapa interpretação é analisar e estruturar os resultados obtidos nas etapas anteriores fases anteriores do estudo para a identificação das questões significativas. Sendo considerados as principais etapas do ciclo de vida, processo, fluxos elementares, categorias de impacto, e a influência das escolhas (metodologias, suposições, dados, entre outros) realizadas nos resultados da Avaliação do Ciclo de Vida (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014).

A avaliação dos resultados integra todos resultados das fases anteriores, que são analisados em conjunto, e é verificado se estão em acordo com o objetivo e escopo do estudo. Essa avaliação envolve as verificações de completeza, verificações de sensibilidade e análise de consistência (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014).

As verificações de completeza, são realizadas com o intuito de determinar o grau de completude dos inventários, e se os critérios de cortes estabelecidos foram respeitados,

assegurando que as informações mais relevantes para o estudo estão completas e disponíveis. Podendo avaliar assim de os dados obtidos são suficientes para chegar em conclusões que atendam o objetivo e escopo. Caso alguma informação ou dado esteja ausente é necessário a obtenção visando satisfazer o objetivo e escopo, assim as fases que antecedem a interpretação devem ser revisadas ou o objetivo e escopo ajustados. (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014).

A verificação de sensibilidade avalia a confiabilidade dos resultados e das conclusões e recomendações obtidas a partir deles, definindo o quão sensível eles são com as incertezas de dados, métodos de alocação e cálculos (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014; BUENO, 2014).

A verificação de consistência permite investigar se as suposições adotadas, os métodos e dados foram aplicados de maneira consistente. Sendo possível a sua aplicação em avaliações de um único sistema, ou em sistemas que estejam sendo comparados. Devem ser levados em consideração às diferenças na qualidade dos dados, as diferenças regionais e temporais, a aplicação consistente do método de alocação e a fronteira do sistema, e os elementos da avaliação de impacto (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014).

A etapa final da interpretação é chegar a conclusões plausíveis, identificar as possíveis limitações do estudo e desenvolver recomendações para os objetivos pretendidos, com base nos resultados das etapas anteriores e dos outros elementos da interpretação (ABNT, 2009a, 2009b; IBICT, 2014; ASSUNÇÃO, 2020).

3.6.5 Comunicação e análise crítica

Após a realização da ACV, tem se a fase de comunicação para o público-alvo, em que um relatório com as diferentes etapas do estudo deve ser gerado (ABNT, 2009a).

A European Commission (2010a) são, sugere três tipos de relatório: O relatório detalhado, que contempla todos os detalhes do estudo, do início ao fim, normalmente direcionado a especialistas; relatório condensado na forma de um conjunto de dados que possam ser transmitidos eletronicamente; e relatório altamente condensado, que não possui uma linguagem técnica.

A análise crítica é realizada para a verificar se a ACV satisfaz os requisitos em relação à metodologia, dados, interpretação e comunicação, e se é consistente com os princípios. Uma análise crítica não pode verificar nem validar os objetivos selecionados para uma ACV pelo solicitante do estudo, nem as formas de utilização dos resultados da ACV. Essa análise pode ser realizada por especialista interno ou externo (ABNT, 2009a).

3.6.6 Aplicações da avaliação de ciclo de vida em compósitos cimentícios

Foram encontradas na literatura trabalhos com aplicações correlatas que subsidiam a aplicação da avaliação de ciclo de vida em Argamassas com adição de cinzas de cana-de-açúcar, cinzas de cana-energia e sílica ativa.

Huntzinger e Eatmon (2009) utilizaram a avaliação de ciclo de vida para avaliar o impacto ambiental de quatro diferentes composições de cimento: cimento Portland, cimento com substituição de até 25% de pozolanas naturais e cinzas volantes, cimento onde 100% da poeira residual do forno de cimento é reciclado no processo, e cimento Portland produzido quando o pó do forno de cimento é usado para sequestrar uma parte das emissões de CO₂ relacionadas ao processo. A análise usando o software SimaPro 6.0 mostrou que os cimentos combinados fornecem a maior economia ambiental seguida pela utilização de pó do forno de cimento para sequestro. A reciclagem de pó do forno de cimento mostrou ter uma baixa economia ambiental em relação ao processo tradicional.

Moraes et al. (2010) estudaram a viabilidade técnica e ambiental da incorporação da cinza de casca de arroz em revestimentos de argamassas, com a finalidade de reduzir o consumo de recursos naturais e melhorar as condições de aderência da matriz cimentícia. Os resultados mostraram um aumento de 100 % da resistência de aderência para as argamassas com adição de 5 % de cinzas, sendo identificado, entre os processos pesquisados, um menor número de impactos significativos em relação à argamassa sem adição. Percebe-se que, para as condições deste estudo, as argamassas com adição apresentam melhor desempenho técnico e ambiental em relação às argamassas usuais.

Jiang et al (2014) comparou as emissões de gases de efeito estufa, o uso da água e energia e a toxicidade ambiental de concreto e argamassa convencionais, com substituição parcial e total do cimento Portland por de pó de vidro e de escória ativada por álcali. Os resultados mostraram que essas substituições podem reduzir consideravelmente os impactos ambientais desses materiais. À medida que a resistência do concreto e da argamassa aumenta, os impactos do ciclo de vida do concreto e da argamassa aumentam, uma vez que uma proporção menor de água para materiais cimentícios e um maior teor de cimento são necessários para atingir uma resistência maior. Porém, entende-se que uma maior resistência pode resultar na redução do volume de concreto utilizado. Além disso, quando se comparam os concretos com substituições e o convencional, com a mesma resistência à compressão, fica clara a redução dos impactos do ciclo de vida.

Anastasiou, Liapis e Papayianni (2015) realizaram uma avaliação comparativa do ciclo de vida para seis diferentes pavimentos de estradas de concreto. Os parâmetros utilizados foram três tipos de ligantes: um cimento Portland pozolânico, um novo aglutinante hidráulico para estradas e um aglutinante de tipo misto que consiste em cimento Portland e cinzas volantes, bem como dois

agregados diferentes (calcário triturado e escória de aço). Os resultados mostram que os pavimentos de concreto com alto volume de materiais alternativos podem reduzir as emissões de CO₂-eq em comparação com os pavimentos de concreto convencional. A análise de sensibilidade à distância de transporte mostrou que substituir o cimento por cinzas volantes é ambientalmente benéfico, mesmo quando as cinzas volantes são transportadas por longas distâncias.

Silva (2015) utilizou a avaliação de ciclo de vida para comparar concretos convencionais e de alto desempenho com concretos com substituição parcial de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e cinza casca de arroz em duas classes de resistência, convencional (25 MPa) e de alto desempenho (60 MPa). Os concretos de alto desempenho apresentaram melhores indicadores de impacto do que os convencionais, devido à maior resistência e durabilidade. Porém, a mistura convencional com 20% de cinzas da casca de arroz se destacou por apresentar desempenho ambiental similar aos dos de alto desempenho. Analisando os aditivos minerais, apenas o uso da cinza residual do bagaço, sem moagem, resultou em piores indicadores de impacto do que a referência. A cinza da casca de arroz, se mostrou mais benéfica do que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Porém, a substituição parcial por ambas as cinzas promoveu significativas reduções de impactos (20 % a 90 %) em relação a referência.

Berezuk (2015) avaliou os impactos ambientais do concreto convencional e com a substituição parcial da areia pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar, com a técnica Avaliação do Ciclo de Vida, para verificar os níveis de emissões do material. Os resultados apresentados mostram que em cidades próximas à geração da CCAÇ, o concreto feito a partir da substituição parcial da areia por CCAÇ, pode ter um menor impacto ambiental, devido ao material ser considerado um resíduo que se não aproveitado. Já em cidades que possuem um porto de areia a cerca de 15 km, e as usinas de álcool e açúcar estão a mais de 100 km de distância, essa substituição se torna inviável devido à alta liberação de CO₂, consequência do transporte.

Teixeira et al. (2016) investigaram os benefícios ambientais da incorporação de diferentes porcentagens de dois tipos de cinzas volantes que podem ser utilizadas no concreto como substituto parcial do cimento. Os resultados mostraram que as cinzas proporcionam um benefício para a produção de concreto tanto em termos de minimização de impactos ambientais quanto em um melhor desempenho ambiental através do aumento da reposição de cimento.

Soleimani e Shahandashti (2017) estudaram os impactos ambientais do início ao fim de todas as fases de produção de dois tipos de bioconcreto à base de lodo e pó de forno de cimento-cinza de casca de arroz e compararam ao concreto convencional. Os resultados indicaram que o bioconcreto à base de lodo apresentou maiores níveis de potencial de aquecimento global, eutrofização, acidificação, ecotoxicidade, uso de combustível fóssil, toxicidade humana e partículas de ar do que o concreto convencional e o bioconcreto com pó de forno de cimento-cinza

de casca de arroz. Os autores concluíram que grande parte dos impactos é oriunda de fases de tratamento do lodo.

Nakic (2018) realizou uma ACV comparativa de concretos com substituição parcial de cimento por cinza de lodo de esgoto e concreto convencional. Os resultados apresentados indicam que a substituição de 10 % do cimento por cinza de lodo de esgoto produz concreto com as mesmas características técnicas e ambientais do concreto convencional (referência). Ao mesmo tempo, isso resultou em 9 % menos impactos ambientais expressos como potencial de aquecimento global. A adição de cinza de lodo de esgoto no concreto tem o potencial de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e ajudar a conservar recursos naturais não renováveis, mas também reduzir a quantidade de resíduos que são depositados em aterro, onde há benefícios para a indústria de cimento e concreto, bem como para a indústria de tratamento de água.

Teixeira et al. (2019) avaliaram o efeito da utilização de cinza volante de biomassa na qualidade, durabilidade e sustentabilidade de argamassas. O uso de altas quantidades de cinza volante de biomassa não leva a uma produção de argamassas com melhor desempenho do que uma argamassa convencional. Porém, quando essas cinzas são utilizadas em pequenas quantidades misturadas com cinzas volantes de carvão, obtêm-se argamassas com resistência à compressão semelhante à de uma argamassa convencional, mas com uma menor carbonatação e com melhor desempenho ambiental.

Li, Zhang e Monteiro (2020) analisaram o desempenho e ciclo de vida de argamassa com substituição de diatomita e cinzas volantes. Em todos os casos analisados, os impactos ambientais são comprovadamente reduzidos com as substituições. Por meio da otimização dos modos de transporte e redes de eletricidade nas origens dos recursos. O uso combinado de diatomita e cinzas volantes na mistura de cimento é promissor para benefícios mecânicos e ambientais, mesmo em regiões sem depósitos locais.

Assunção (2020) avaliou comparativamente o desempenho ambiental de argamassas confeccionadas com cimento Portland e argamassas com substituição deste por cinza do bagaço de cana-de-açúcar a partir da Avaliação do Ciclo de Vida. A argamassa com substituição de 30 % apresentou melhor desempenho para a categoria de Mudança climática, porém, observou-se que, o processo de fabricação das argamassas também contribui de maneira significativa para o resultado. A aplicação de fatores de normalização e ponderação mostrou um aumento de impactos potenciais com o aumento da porcentagem de CCAÇ da matriz. No entanto, um cenário alternativo, onde os impactos intrínsecos à CCAÇ não são contabilizados, mostrou um melhor desempenho ambiental para a argamassa com 30% de substituição.

O setor da construção civil é capaz de absorver resíduos de diversas áreas, principalmente da agrícola. Assim, esta pesquisa avaliou a reatividade das biopozolanas (cinzas de cana de açúcar

e cana-energia), e o ciclo de vida de argamassas com substituição parcial das cinzas de cana-energia e cana de açúcar e da sílica ativa como pozolana comercial, com o propósito de comparar os impactos ambientais potenciais desses materiais.

4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia aplicada nesta pesquisa foi baseada em uma revisão bibliográfica de normas e pesquisas realizadas na área de compósitos de cimento Portland com adições de cinzas agroindustriais e o estudo da técnica de avaliação do ciclo de vida. Embora não sejam encontrados trabalhos sobre a caracterização e utilização das cinzas da cana-energia em compósitos de cimento Portland, a literatura apresenta vários trabalhos com a adição de cinza da cana-de-açúcar, e com base nesses trabalhos foram definidas as substituições de cimento por cinzas, a serem avaliadas em laboratórios.

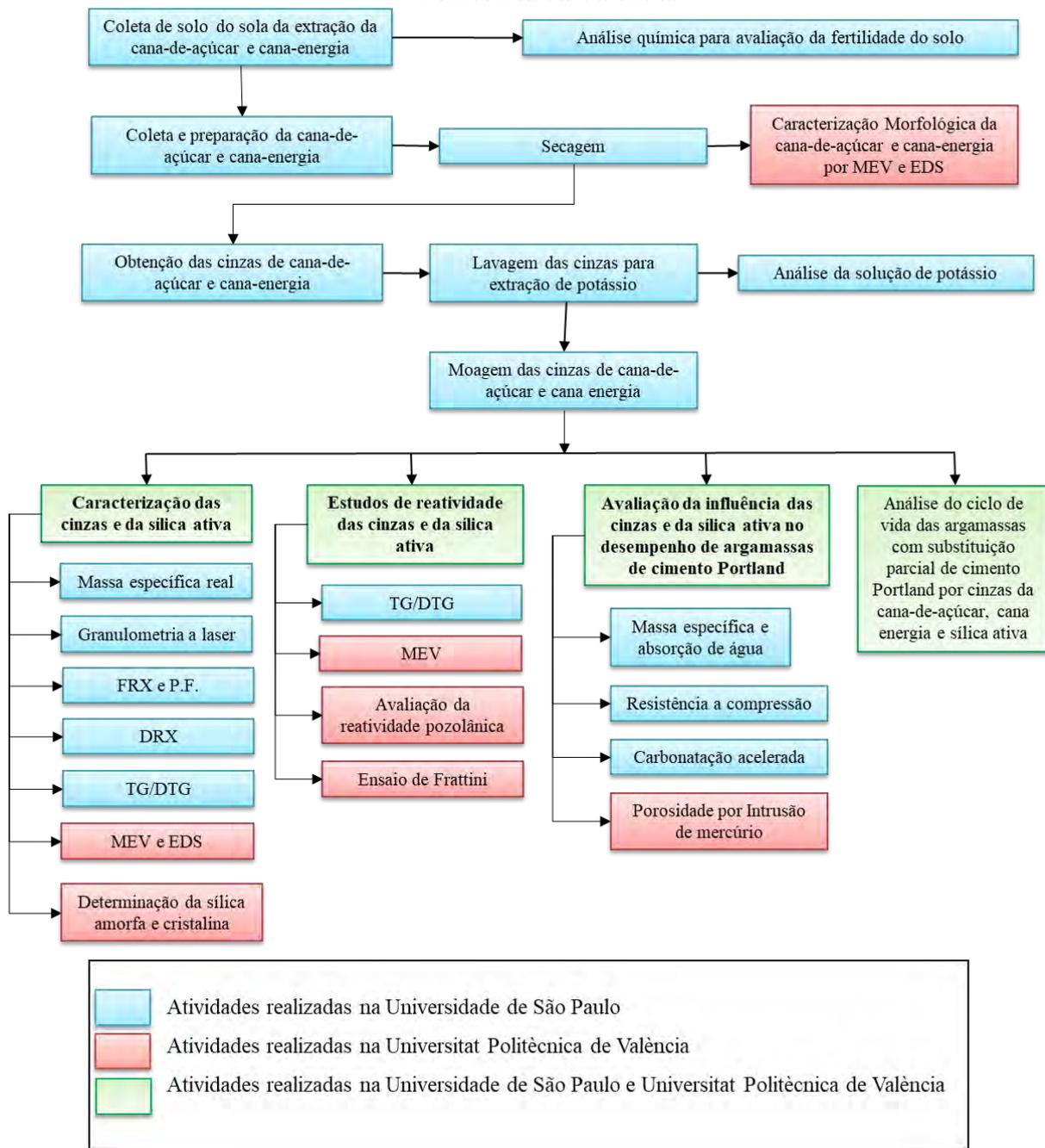
Tanto a cana-de-açúcar, como a cana-energia foram analisadas quanto a morfologia, antes da queima para a produção das cinzas. Assim, as cinzas de cana-energia, de cana-de-açúcar e a pozolana comercial foram lavadas para a retirada de potássio, cloro e enxofre, e caracterizadas para melhor compreensão da influência de alguns parâmetros físicos e químicos nas argamassas. Foram realizadas análises em pastas de hidróxido de cálcio e cimento para avaliar a presença da sílica amorfa e atividade pozolânica nas cinzas e na sílica ativa. E por fim foram realizadas análises físicas, químicas e mecânicas nas argamassas, buscando avaliar a ação das cinzas e sílica ativa em compósitos cimentícios.

Após a obtenção dos resultados das análises das argamassas, foram coletados os dados para a alimentação do Inventário (bancos de dados e literatura) e realizada a ACV comparativa das argamassas, após a obtenção dos resultados, os mesmos foram interpretados, discutido e uma recomendação realizada.

Este estudo foi realizado na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA) da Universidade de São Paulo (USP), nos laboratórios de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI) e no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (MULTMAT), e na Universitat Politècnica de València (UPV), no Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH).

Assim com a finalidade de atingir os objetivos desta pesquisa foi montado um programa experimental subdividido conforme o diagrama da Figura 10.

Figura 10 - Diagrama dos passos experimentais do trabalho, destacando quais etapas que foram realizadas na Universidade de São Paulo, e quais foram realizadas durante 1 ano na Universidade Politécnica da Valência.



Fonte: Própria autoria.

4.1 Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento experimental desta pesquisa são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Matérias-primas utilizadas no desenvolvimento experimental desta pesquisa.

| | |
|---------------------------------|---|
| Cana-energia | A cana-energia foi obtida da empresa VIGNIS S. A., que conduz um programa de melhoramento genético dessa planta, sendo escolhida uma variedade de cana-energia, denominada VIGNIS 5. A coleta das amostras foi realizada durante o período de colheita da cana-energia, no mês de agosto de 2019, essa variedade possui uma produtividade de 180 t/ha. |
| Cana-de-açúcar | A cana-de-açúcar utilizada é variedade RB 867515, obtida de uma empresa produtora de açúcar e etanol do interior do estado de São Paulo (Pirassununga-SP) no mês de junho de 2020. A escolha dessa variedade se justifica por ser a mais plantada no estado de São Paulo (cerca de 21 %) e no Brasil (25 %) (GUERRA, 2018). A cana-de açúcar possui produtividade de 90 t/ha. |
| Sílica ativa | Foi utilizada como pozolana comercial para comparação com as cinzas de cana-energia e cana-de-açúcar a sílica ativa em pó tipo 920U com alto teor de dióxido de silício e densidade de 200 - 350 kg/m ³ , fornecida pela Elkem ASA Materials, São Paulo. A escolha dessa pozolana ocorreu devido a sua alta reatividade pozolânica e disponibilidade no mercado brasileiro. |
| Hidróxido de cálcio (CH) | Para a preparação das suspensões e pastas a serem analisadas nesta pesquisa, foi utilizado hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂) com teor mínimo de pureza de 95 %, da marca Synth. A utilização do hidróxido de cálcio ocorre pois o CH disponível é maior quando comparado ao cimento Portland, o que favorece a reação com a pozolana. |
| Cimento Portland | Para compor a matriz cimentícia dos compósitos foi utilizado o cimento Portland CPV – ARI, da marca Cauê, de alta resistência inicial (NBR 5733:1991) (ABNT, 1991a). A escolha do cimento CPV – ARI deve-se ao fato de ser constituído predominantemente por clínquer e não possuir adições minerais em sua composição, tais como a escória de alto forno e as pozolanas, apresentando maiores quantidades de C ₃ S (silicato tricálcico-3CaO.SiO ₂) e C ₂ S (silicato dicálcico-2CaO.SiO ₂), o que faz com que seja aumentada a sua reatividade. |

4.2 Análise química para avaliação da fertilidade do solo

As amostras de solo da região onde foram obtidas a cana-de-açúcar e a cana-energia foram coletadas em campo imediatamente antes da colheita, preservando todas as partes das canas. As amostras deformadas de solo foram coletadas, nas camadas de 0 – 20 e 20 – 40 cm,

homogeneizadas em amostras compostas, secadas ao ar, peneiradas em peneira de 2 mm e encaminhadas para análise química, segundo a metodologia descrita em (Raij et al., 2001). De acordo com o mapa pedológico do Mapa do Estado de São Paulo e consultada a localização das propriedades, o solo encontrado de onde foi coletada a cana-energia é caracterizado como latossolo vermelho-amarelo distrófico típico, e o solo da cana-de-açúcar, latossolo vermelho distroférico (Rossi, 2017).

4.3 Coleta e preparação da cana-de-açúcar e da cana-energia

As amostras de cana-energia e de cana-de-açúcar foram coletadas em campo, imediatamente antes da colheita, preservando todas as partes da planta (caule e folhas). Em seguida foram lavadas cuidadosamente para remover a contaminação residual do solo e separadas em casca (cerca de 2mm de espessura), miolo e folhas, para a caracterização morfológica e o ensaio de FRX, e em colmo e folhas para os outros ensaios. Foi realizada a avaliação da produtividade das variedades escolhidas, assim como da proporção de suas partes (colmo e folha) por área plantada.

As canas utilizadas neste trabalho apresentaram produtividade de: cana-de-açúcar 90 t/ha e cana-energia 180 t/ha. Sendo a cana-de-açúcar composta por 70 % de água, 20,61 % de colmo e 9,39 de folha, e a cana-energia, por 50 % de água, 34,83 % de colmo e 15,17 % de folha. Após a queima as cinzas apresentaram um total de: cana-de-açúcar, 0,28 % de cinzas do colmo e 0,35 % de cinzas da folha, e da cana-energia 0,70 % de cinzas do colmo e 0,80 % de cinzas da folha.

Assim para cada hectare a cana-de-açúcar são gerados 252 kg de cinzas do talo, 315 kg de cinzas da folha, totalizando 567 kg de cinzas. E a cana-energia gera 1260 kg de cinzas do talo, 1440 kg de cinzas da folha, totalizando 2700 kg de cinzas. A queima da cana-energia gera cerca de quatro vezes mais cinzas por hectare em relação a cana convencional, justificando assim o seu estudo para que ocorra uma destinação adequada.

4.4 Caracterização morfológica da cana-energia e da cana-de-açúcar

As características morfológicas da casca, do miolo e das folhas da cana-energia e da cana-de-açúcar foram caracterizadas por análise microestrutural e composição química. Para isso as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h, e em seguida analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ZEISS ULTRA 55. Além disso, foi realizada a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), com o detector SDD X-Max 20 mm² da Oxford Instruments (Abingdon, UK), e software de processamento AZtec 3.3 SP1 da Oxford Instruments (ROSELLÓ et al., 2017).

4.5 Obtenção das cinzas da cana-energia e da cana-de-açúcar

Foram realizadas calcinações das diferentes partes da cana-energia e cana-de-açúcar (colmo e folhas). O forno resistivo utilizado foi da marca Jung, modelo 10013, com potência de 7.000W, na temperatura de 600 °C, por uma hora, com rampa de aquecimento de 4°C/min, as cinzas resultantes estão sendo retiradas imediatamente após o término da queima para resfriamento em temperatura ambiente (25 ± 3 °C). A escolha do tempo e da temperatura de queima se deve ao fato de que até 600 °C, por uma hora, ocorre a perda de matéria orgânica sem a transformação da sílica amorfa em sílica cristalina (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011).

Após a calcinação, as cinzas foram moídas em um moinho rotativo (de bolas) da marca Tecnal, para a obtenção de tamanhos de grãos, majoritariamente, abaixo de 20 µm. A velocidade de rotação foi de 200 RPM e o período de moagem foi de 30 min (CORDEIRO, 2006).

4.6 Extração de produtos solúveis das cinzas

Para a extração dos produtos solúveis, em especial potássio, cloro e enxofre, as cinzas foram misturadas durante 5 min em lotes de 5 gr, com 500 ml de água deionizada a 60 °C, em um agitador magnético (IKA C-MAG HS 10 – 220 V) e filtradas (papel filtro qualitativo com 160 mm de diâmetro, 205 µm de espessura e 80 g/m² de gramatura). Em seguida ocorreu uma segunda lavagem, em que as cinzas foram agitadas com 200 ml de água deionizada a 60 °C por 3 h no condutivímetro, filtradas e secas em estufa a 60 °C por 24 h (LYRA et al., 2021).

A Tabela 5 mostra todas as cinzas produzidas e as siglas utilizadas para apresentar os resultados das caracterizações.

Tabela 5 – Cinzas produzidas e siglas utilizadas.

| Cinzas | Siglas |
|---|---------------|
| Cinza de cana-de-açúcar (mescla colmo e folha) | CCAÇ |
| Cinza do colmo da cana-de-açúcar | CCAÇ-C |
| Cinza da folha da cana-de-açúcar | CCAÇ-F |
| Cinza de cana-de-açúcar lavada (mescla colmo e folha) | CCAÇ-L |
| Cinza do colmo da cana-de-açúcar lavada | CCAÇ-C-L |
| Cinza da folha da cana-de-açúcar lavada | CCAÇ-F-L |
| Cinza de cana-energia (mescla colmo e folha) | V5 |
| Cinza do colmo da cana-energia | V5-C |
| Cinza da folha da cana-energia | V5-F |
| Cinza de cana-energia lavada (mescla colmo e folha) | V5-L |
| Cinza do colmo da cana-energia lavada | V5-C-L |
| Cinza da folha da cana-energia lavada | V5-F-L |

Fonte: Própria autoria.

4.7 Análise da Solução de lavagem da cinza

As coletas das amostras para análise da água da extração do potássio das cinzas foram realizadas conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras de água (CETESB/ANA, 2011) e analisadas segundo APHA (1999).

4.8 Caracterização das cinzas e da sílica ativa

Foram realizadas diferentes caracterizações das cinzas do colmo e das folhas de cana-energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa.

4.8.1 Fluorescência de Raios-X (FRX) e perda ao fogo (PF)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica que permite a identificação e concentração dos elementos químicos presentes na amostra desejada.

As composições químicas da casca, miolo e folhas das cinzas, da sílica ativa e do cimento foram determinadas utilizando o equipamento de espectro de fluorescência de raios X, da marca PANalytical modelo MiniPal4. Para a realização do ensaio, foi utilizado o método de pastilha de pó prensado (PPP).

Os valores de perda ao fogo foram obtidos com queimas realizadas a 1100 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, de acordo com a norma ASTM C114 (2007).

4.8.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) permite a identificação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos.

As análises de difração de raios X, das cinzas, da sílica e do cimento, foram realizadas no equipamento de marca Rigaku, modelo miniFlex 600, com monocromador de grafite no feixe secundário, operando com tensão de 40 kV e 15 mA de corrente elétrica. Para a análise, as amostras foram depositadas em lâmina de vidro e todas as medidas foram feitas sob as mesmas condições experimentais, ângulo de varredura de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e passo 1°/min em temperatura ambiente.

4.8.3 Termogravimetria (TG/DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica que monitora continuamente a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou tempo em atmosfera controlada. A derivada da massa em função do tempo (DTG) proporciona a informação da velocidade da perda de massa com a variação de temperatura ou tempo.

As análises térmicas das cinzas e da sílica ativa foram realizadas no equipamento DTA/TGA/DSC da NETZSCH modelo STA449 F3 Júpiter. A taxa de aquecimento utilizada foi

de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio 20 mL/min. As temperaturas inicial e final das análises foram 25 °C e 1100 °C, respectivamente.

4.8.4 Granulometria a laser (ADL)

A análise de distribuição granulométrica a laser permite a identificação dos tamanhos de partículas presentes nas amostras.

Para analisar a distribuição dos tamanhos de partículas das cinzas (antes e após a moagem), da sílica ativa e do cimento, foi utilizado o equipamento a Laser ParticleSizeAnalyzer, da marca Horiba modelo LA-950V2. O meio de dispersão utilizado foi álcool isopropílico como líquido não reativo. Este equipamento mede a distribuição do tamanho de partículas a partir da difração a laser.

4.8.5 Massa específica real

A massa específica real é a razão entre a massa e o volume das matérias-primas secas, excluindo-se os vazios.

A massa específica real das cinzas, da sílica ativa e do cimento foram determinadas, utilizando-se um multipicnômetro a gás hélio, da marca Quantachrome Instruments, modelo 1000. O gás hélio é injetado no equipamento para que todos os vazios existentes na amostra sejam preenchidos. Assim o volume de uma massa conhecida da amostra foi determinado pela variação de pressão do gás em um volume calibrado.

4.8.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão associado ao espectrômetro de energia dispersiva (FSEM–EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão associado ao espectrômetro de energia dispersiva (FSEM–EDS) permite a visualização microestrutural das amostras, e identificação de elementos químicos.

Para análise morfológica e de composição, as diferentes partes das canas foram calcinadas a 450 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em mufla (Carbolite RHF modelo 1500). A temperatura utilizada foi escolhida para manter a estrutura da cana-de-energia e da cana-de-açúcar, já que em temperaturas mais altas como a de 600 ° utilizados para as outras análises, elas se desintegram completamente.

Assim, as cinzas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), ZEISS ULTRA 55. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi usada para identificar os principais elementos presentes nas cinzas, empregando SDD X-Max 20 mm² da Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) e software de processamento AZtec 3.3 SP1 da Oxford Instruments.

4.8.7 Determinação dos teores da sílica amorfa e da sílica cristalina

Para avaliar a influência do processo de queima no teor de sílica amorfa da cinza, foram utilizados os procedimentos das normas UNE 80225 (1993) e UNE-EN 196-2 (1996). Estes procedimentos especificam que a porcentagem de sílica amorfa, também chamada de sílica reativa, contida nas pozolanas é determinada pela diferença entre a quantidade total de sílica e a sílica que permanece inalterada como resíduo insolúvel, após o ataque de ácido clorídrico 4M e hidróxido de potássio a um tempo de extração de 4 h. No entanto, Payá et al. (2001) demonstraram que 4 h de extração são muito drásticas, porque dissolve não apenas sílica amorfa, mas também a sílica cristalina. Assim, esses autores sugerem que o tempo de tratamento extrativo com KOH 4M é de 3 min, tempo que foi adotado neste trabalho. A seguir são descritas as três etapas da metodologia para determinação da sílica amorfa da cinza.

- (I) Determinação do resíduo insolúvel em HCl

O resíduo insolúvel indica a proporção da sílica total e alumina total contida nas cinzas e na sílica ativa, uma vez que o tratamento com o referido ácido não dissolve ambos os compostos.

Em primeiro lugar, foi pesado 1g de matéria-prima e adicionado 75 mL de HCl 3M. A mistura foi agitada e colocada sobre uma placa de aquecimento a 250°C. Em seguida, permanecerá em fervura por 15 minutos.

Após esfriar, a mistura foi filtrada com a ajuda de um funil cônico com um filtro gravimétrico de filtração média sem vincos. O precipitado foi lavado repetidamente com água deionizada, previamente aquecida, até o filtrado estar isento de cloretos. A isenção de cloretos foi verificada pela coleta de algumas gotas da água de filtração em um tubo de ensaio e adicionando duas gotas de nitrato de prata: se a solução permanecer clara ou com ligeira opalescência, a etapa de lavagem é considerada completa. Se, por outro lado, houver uma precipitação de cloreto de prata que nubla a solução, indica a presença de cloretos, por isso deve-se continuar lavando com água quente até que os cloretos sejam eliminados.

Em seguida, o papel de filtro que contém o precipitado foi cuidadosamente dobrado e colocado num cadinho de platina previamente tarado. O precipitado foi calcinado, aquecendo cuidadosamente o cadinho com um queimador de Bunsen, garantindo que o papel de filtro seja carbonizado sem queimar com chama, o que poderia causar perda de material.

Finalmente, o cadinho foi introduzido em uma mufla a 950°C por 1 hora. Uma vez esfriado, pesa-se e o resíduo insolúvel (RI) é calculado pela equação 1.

$$RI_{HCl} = M_p - M_V = S_c + S_a + A_c + A_a \quad (1)$$

Onde,

RI_{HCl} = resíduo insolúvel (g);

M_p = Massa do cadinho com o precipitado calcinado (g);

M_v = Massa do cadinho vazio (g);

S_c = Sílica cristalina (g);

S_a = Sílica amorfa (g);

A_c = Alumina cristalina (g);

A_a = Alumina amorfa (g).

- (II) Determinação da sílica total

Uma vez que o peso do resíduo insolúvel (RI_{HCl}) em HCl foi estabelecido, o referido resíduo foi umedecido com 20 gotas de água destilada. E em seguida foram adicionadas 2 gotas de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, foram adicionados 5 mL de ácido fluorídrico concentrado (HF) para remover a sílica por volatilização. O cadinho foi aquecido a $250^\circ C$ em uma placa de aquecimento. Uma vez que o líquido evaporar, novamente foi calcinado em mufla a $950^\circ C$ por 1 hora. Uma vez arrefecida, calcula-se a quantidade de sílica total na amostra (S_t), pela equação 2.

$$S_t = RI_{HCl} - RI_{HF} \quad (2)$$

Onde,

S_t = sílica total pura, presentes nas cinzas (g);

RI_{HF} = massa obtida após a segunda calcinação (g) que representa a alumina total;

- Determinação do teor de sílica amorfa ou reativa

Para determinar o teor de sílica amorfa ou reativa, foi utilizado 1g de matéria-prima e o processo para a determinação do resíduo insolúvel (RI_{HCl}) em HCl foi repetido até o precipitado ser lavado para ser isento de cloretos.

Em paralelo, foram preparados os elementos necessários para um refluxo (manto de aquecimento, balão esférico, refrigerante) e despejado 100 mL de KOH 4M em um balão esférico. Quando começou a ferver, o papel de filtro com o precipitado foi introduzido no balão e foi mantido fervendo por 3 minutos (PAYÁ et al, 2001). Em seguida o balão foi removido da manta de aquecimento e esfriado por aproximadamente 10 minutos no balão, no interior de uma capela de gás. Em seguida, todo o conteúdo do balão foi filtrado em um funil cônico com um papel de filtro gravimétrico. O conjunto foi lavado várias vezes com água deionizada e depois com 100 mL de HCl 1:9. Finalmente deve-se lavar com água quente até o filtrado estar livre de cloretos (teste negativo com nitrato de prata).

Em seguida, os filtros e o precipitado foram introduzidos em um cadinho de platina e calcinados da mesma maneira descrita no item (I), para a determinação do resíduo insolúvel em KOH.

$$RI_{KOH} = S_c + A_c \quad (3)$$

Onde,

S_c = Sílica cristalina (g);

A_c = Alumina cristalina (g);

RI_{KOH} = massa obtida após a segunda calcinação (g) que representa o resíduo insolúvel em KOH;

Após este estágio, o resíduo foi tratado com HF, conforme descrito no item (II).

Com este procedimento, determinou-se o teor de sílica cristalina da amostra (S_c). Assim, calcula-se a quantidade de sílica amorfa ou reativa (S_R) presente nas cinzas de acordo com a equação 4:

$$S_a = S_t - S_c \quad (4)$$

Onde,

S_a = sílica reativa presente nas cinzas (g);

S_c = sílica cristalina presente nas cinzas (g);

A Figura 11 e 12 apresenta um resumo das etapas realizadas para determinação dos teores da sílica amorfa e da sílica cristalina.

Figura 11 - Determinação da sílica total.

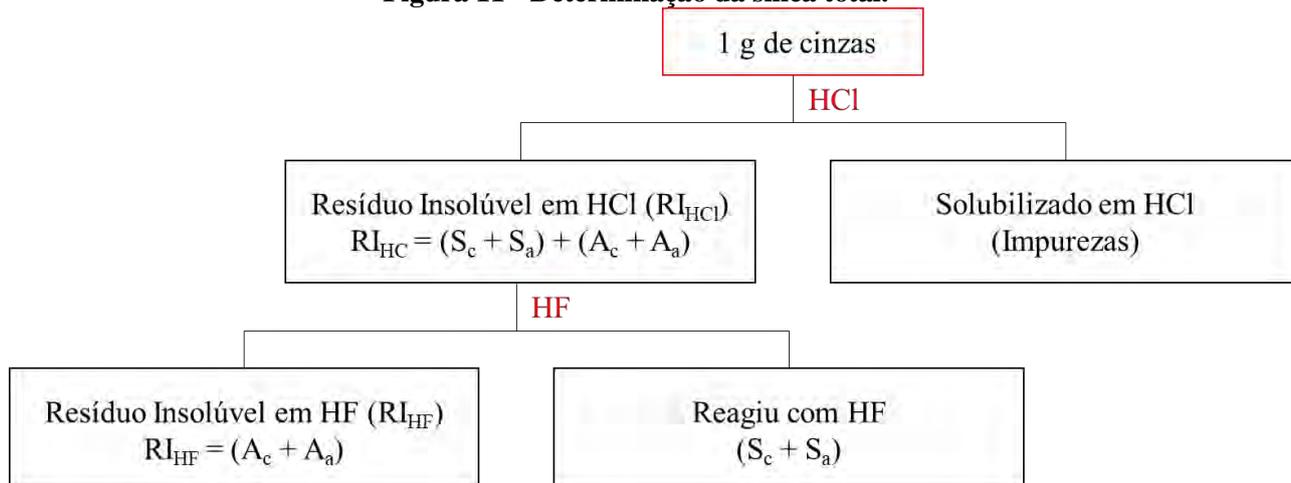
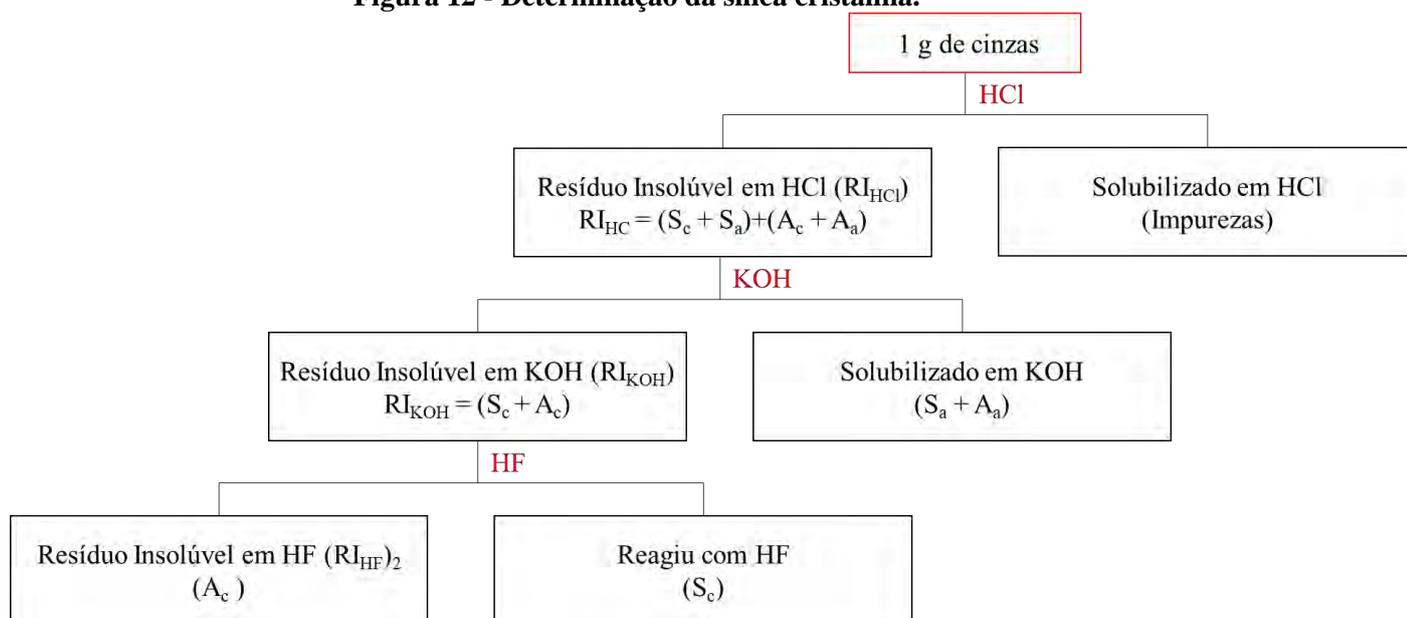


Figura 12 - Determinação da sílica cristalina.



4.9 Estudos de Reatividade das cinzas de cana-energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa

Os estudos de reatividade, descritos a seguir, foram realizados com as cinzas das plantas inteiras, e suas partes diferentes de cana-energia (Vignis 5), cana-de-açúcar e da sílica ativa.

4.9.1 Análise da fixação de cal por termogravimetria (TG/DTG)

O analisador termogravimétrico Mettler-Toledo TGA850 foi utilizado para realizar as análises de decomposição térmica (DTG), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 25 a 600 °C, em atmosfera de nitrogênio de 20 mL/min. As pastas de cal/pozzolana hidratadas foram preparadas usando as proporções de 1:1 e 1:2 (em massa) de CH:cinza, e CH:sílica ativa, mantendo uma relação água/sólido de 0,8. As pastas foram analisadas após 7 e 28 dias de cura a 23 °C com umidade relativa (RH) de 100 %. Para a preparação de amostras para análise de TG, as pastas foram trituradas com acetona, filtradas e colocadas em estufa a 60 °C durante 30 min. Em seguida, as amostras foram peneiradas em uma peneira de 80 µm.

Para calcular a porcentagem de cal consumida (CH_c) nas pastas com hidróxido de cálcio utilizou-se a equação 5:

$$CH_c = \frac{(CH_0) - (CH_{\text{pozolana}})}{(CH_0)} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

CH₀ = quantidade inicial de CH na pasta;

CH_{pozolana} = quantidade final de CH na pasta.

4.9.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com hidróxido de cálcio e cimento

As pastas produzidas com hidróxido de cálcio 0,3:0,7 (CH:pozolana) e cimento 0,75:0,25 (cimento:pozolana) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura 90 dias. Para cada pasta foi retirada uma parte do material que foi colocada em acetona, para cessar o processo de hidratação, e em seguida seca em estufa. A análise microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), ZEISS ULTRA 55.

4.9.3 Avaliação de reatividade pozolânica

O método proposto por Tashima et al. (2014) foi utilizado para avaliar a influência das condições da queima na pozolanidade da cana-energia, da cana de açúcar. Este método avalia a reatividade pozolânica das cinzas e da sílica ativa por meio do monitoramento de suspensões aquosas de CH:cinza e CH:sílica ativa em diferentes proporções, durante 7 dias, por meio de medições de pH e condutividade elétrica.

Neste método, as suspensões aquosas são saturadas com excesso de hidróxido de cálcio no estado sólido e a redução nos valores de pH e condutividade elétrica durante o período de teste indica a insaturação da suspensão em relação ao hidróxido de cálcio, devido ao progresso da reação pozolânica. A redução dos valores de pH e condutividade elétrica se devem à reação dos íons Ca^{+2} e OH^- dissolvidos na água com as partículas de sílica amorfa presente na cinza para formar produtos estáveis e insolúveis (LUXÁN; MADRUGA; SAAVEDRA, 1989). A insaturação foi estabelecida quando a perda de condutividade for superior a 30 % em relação a uma suspensão saturada de hidróxido de cálcio padrão e também quando a diminuição do pH for superior a 0,15 unidades. O tempo necessário para alcançar o estado insaturado depende da proporção de CH:cinza e CH:sílica ativa, e da reatividade das cinzas e da sílica ativa.

Foram utilizadas diferentes relações de massa CH:cinza e CH:sílica ativa (variando de 1:9 a 4:6), levando em consideração que a massa total de sólido era constante de 1,0 g em 50 mL de água deionizada. A reatividade das suspensões foi analisada a temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C durante 7 dias (168 h).

Para manter a homogeneidade e controlar a temperatura de teste das suspensões, foi utilizado um banho de água com agitação JULABO - SW22 que funciona na faixa de temperatura de 20 a 99,9 °C. Um medidor de pH e um condutivímetro elétrico foram utilizados para medir o progresso da reação pozolânica.

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos, as curvas de condutividade elétrica foram representadas através da perda de condutividade L_c (%). A equação 6 e 7 apresenta o cálculo para a obtenção da perda de condutividade L_c (%):

$$L_c(\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \quad (6)$$

$$C_i = C_t - C_{poz} \quad (7)$$

Onde,

C_0 = Condutividade inicial da suspensão de hidróxido de cálcio antes da adição na pozolana;

C_t = Condutividade medida da mistura de hidróxido de cálcio e pozolana em um tempo t ;

C_{poz} = Condutividade elétrica da pozolana medida em água. O valor de C_{poz} é utilizado para corrigir a contribuição da pozolana com os valores de condutividade elétrica, pois em alguns casos, há certa contribuição para a suspensão, pelos sais presentes na adição mineral.

4.9.4 Ensaio de Frattini

O ensaio de Frattini foi realizado de acordo com a norma EN 196-5 [40]. Para este ensaio foram adicionados 100 mL de água fervida a potes de plástico, os potes foram selados e colocados em banho térmico a 40 °C. Após atingir o equilíbrio térmico, o que aconteceu em aproximadamente 1 hora, foram inseridos nos potes 20 g de material sólido, nas proporções de 85 % de CEM I e 15 % de pozolanas, e 75 % de CEM I e 25 % de pozolanas (foram analisadas as cinzas da folha, colmo e uma mescla de ambas, das cana-energia e cana-de-açúcar e a sílica ativa). As soluções permaneceram em banho térmico a 40 °C por 8 e 15 dias. Ao final dos 8 e 15 dias as amostras foram filtradas a vácuo, e tituladas para a obtenção dos valores de [OH] com HCl (0,1 mol/L) com o auxílio de indicador de laranja de metila, e em seguida após ter o pH da solução ajustado para aproximadamente 12,5, utilizou-se o indicador calcon e a solução foi titulada com uma solução de EDTA 0,03 mol/L, para a obtenção dos valores de [Ca²⁺].

4.10 Avaliação da influência das cinzas da cana-energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland

Nessa etapa foi avaliada a influência da substituição parcial de cimento Portland por cinzas da cana-energia, cinza da cana-de-açúcar e sílica ativa nas propriedades das argamassas. Os resultados dessas análises subsidiarão, também, o estudo de ACV.

4.10.1 Preparação das argamassas

Foram avaliadas argamassas com o traço 1: 2,5: 0,5 (cimento: areia: água) em base de massa (peso) e diferentes substituições de cinzas de cana-energia e cana-de açúcar (lavadas), sendo, 0 %, 5 %, 10 % e 20 % e com substituição de 10 % de sílica ativa. Essas proporções para o traço da argamassa foram escolhidas por representar a dosagem da argamassa de um concreto tradicional, com consumo de cimento em torno de 300 kg/m³ e com teor de areia igual a 750 kg/m³, com uma relação água/aglomerante de 0,5 (TEIXEIRA et al., 2019).

Os materiais secos foram levados a um misturador planetário e adicionada a água do sistema público sem tratamento adicional. A mistura dos materiais ocorreu na velocidade baixa (140 + 5 RPM) durante 2 min (de acordo com a ABNT NBR 7215:2019), parando o misturador durante 30 s. Em seguida a massa foi misturada durante 2 min na velocidade alta (285 + 10 RPM).

Para os ensaios em estado endurecido os corpos de prova foram moldados em formato cilíndrico de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura). Os mesmos foram adensados em mesa vibratória (frequência de 60 Hz) durante 1 min.

Os corpos de prova foram mantidos em cura úmida (UR = 95+/-2%), em ambiente com temperatura de 25 + 2 °C, até as idades de ensaio (7, 14 e 28 dias). A Tabela 6 apresenta todas as argamassas produzidas e os nomes utilizados para apresentação dos resultados.

Tabela 6 – Argamassas e os nomes utilizados para apresentação dos resultados.

| Argamassas | Nomes |
|---|--------------|
| Argamassa Referência | Referência |
| Argamassa com 10 % de Sílica Ativa | Sílica Ativa |
| Argamassa com 5 % de cinza de cana-de-açúcar | CCAÇ-L 5% |
| Argamassa com 10 % de cinza de cana-de-açúcar | CCAÇ-L 10% |
| Argamassa com 20 % de cinza de cana-de-açúcar | CCAÇ-L20% |
| Argamassa com 5 % de cinza de cana-energia | V5-L 5 % |
| Argamassa com 10 % de cinza de cana-energia | V5-L 10 % |
| Argamassa com 20 % de cinza de cana-energia | V5-L 20% |

Fonte: Própria autoria.

4.10.1.1 Massa específica e absorção de água

Os valores da massa específica e de absorção de água das argamassas foram determinados em 3 corpos de prova, segundo as prescrições e recomendações da NBR 9778:2009 para a idade de 28 dias (ABNT, 2009d). Os corpos de prova foram secos em uma estufa a 105 ± 5 °C por 72 h e os valores de massa registrados, em seguida foram imersos em água a 23 ± °C, durante 72 h. Após esse período, foram colocados em um recipiente com água que foi levada à ebulição. A ebulição foi mantida por 5 h e em seguida a água deve resfriar até a temperatura ambiente (23 ±

°C). Assim foi determinada a massa a saturada em água com superfície seca e a massa saturada imersa em água. Com as Equações 8 e 9, calculou-se as massas específicas aparentes e absorções de água dos corpos de prova analisados.

$$MEA = \left(\frac{Ms}{Mu - Mi} \right) \quad (8)$$

$$AA = \left(\frac{Mu - Ms}{Ms} \right) * 100 \quad (9)$$

Onde,

MEA = massa específica aparente;

AA = absorção de água (%);

Ms = massa seca dos corpos de prova (g);

Mu = massa saturada em água com superfície seca (g);

Mi = massa saturada imersa em água (g) (Arquimedes).

4.10.1.2 Resistência à compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foram utilizados 5 corpos de prova de cada mistura, aos 28 dias para cada dosagem estudada de acordo com ABNT NBR 5739:2007 (ABNT, 2007). Foram ensaiados corpos de prova cilíndricos com dimensões de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura), retificados em suas bases. Foi utilizada a máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-30000, equipada com uma célula de carga de 50 kN. A Equação 10 foi utilizada para obter os resultados de resistência à compressão dos materiais.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (10)$$

Onde,

σ = resistência à compressão (MPa);

F = força aplicada no material para fratura (N);

A = área da superfície em que é aplicada a força (mm²).

4.10.1.3 Carbonatação acelerada

Para a avaliação dos concretos submetidos à carbonatação acelerada os corpos de prova foram secos no ambiente do laboratório por 24 h. Após esse período, foram desmoldados e submetidos ao processo de cura com material selante (filme plástico) até atingirem a idade de 28 dias. Após esse período, foi realizado o processo de corte dos corpos de prova. Em seguida, as amostras permaneceram em descanso no ambiente do laboratório por um período de 7 dias para o reestabelecimento da umidade uniforme, uma vez que para o corte dos corpos de prova foi utilizada uma serra com jato de água.

Para cada avaliação (7, 14 e 28 dias), foram utilizados 3 corpos de provas para cada tratamento, que foram cortados em três partes cilíndricas iguais. Em seguida, os corpos de prova foram selados através da aplicação de um verniz acrílico incolor de secagem rápida. As amostras foram seladas em suas extremidades laterais e em uma de suas outras extremidades, sempre escolhendo a pior acabamento. Foram aplicadas 2 camadas de verniz em cada lado. Depois da selagem dos corpos de prova foram envoltos por 5 camadas de filme plástico e, em seguida, embalados em saco plástico. Após a preparação, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada em uma câmara climática com controle de temperatura e umidade da marca Espec, modelo EPL – 4H (USA), com volume interno de 1 m³, com teor de CO₂ igual a 10 %, umidade de 65 % e temperatura de 23 ± 2 °C.

A evolução da carbonatação foi avaliada por titulação, com o uso de um indicador ácido-base a partir de uma solução de fenolftaleína que é um indicador visual de fácil aplicação para verificação da carbonatação em compósitos cimentícios. A manifestação dessa solução acontece por meio de coloração violeta quando em contato com compostos altamente básicos (pH entre 8,2 e 10) como os produtos de hidratação alcalinos do cimento, e incolor para compostos ácidos, indicando a ocorrência da carbonatação no material. Com isso, o avanço da carbonatação no material foi avaliado visualmente por meio da aplicação do indicador de fenolftaleína sob a superfície fraturada, seção transversal, da amostra retirada da câmara de carbonatação.

4.10.1.4 Porosidade por intrusão de mercúrio (PIM)

Uma das técnicas comumente utilizada para determinação de poros nos materiais e seus respectivos tamanhos é a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). A técnica consiste em introduzir o mercúrio gradativamente até atingir altas pressões (~415 MPa). Se faz necessária altas pressões pois o mercúrio não penetra nos poros por ação capilar.

Para a determinação da PIM, foram preparadas pastas (1 grama de sólidos) com 8 composições diferentes, sendo a referência com 100 % de cimento e 50 % de água em relação a massa, os outros 7 com 75 % de cimento, 25 % de pozolana (cinzas da folha, colmo e uma

mescla de ambas, das cana-energia e cana-de-açúcar e a sílica ativa) e 50 % de água em relação a massa. Todas foram curadas a 90 dias em temperatura ambiente.

Assim a distribuição de tamanhos de poros foi determinada com um porosímetro de mercúrio (marca Micromeritics, modelo AutoPore IV (9500)). Para o ensaio as amostras foram secas em estufa a 110 °C. Durante o ensaio foram registradas as variações de volume conforme a intrusão do mercúrio, de acordo com a aplicação da pressão. O equipamento transforma a pressões aplicadas em valores de diâmetros de poros a partir da equação 11:

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (11)$$

Onde,

D = diâmetro de poro característico;

P = pressão aplicada;

γ = tensão superficial do mercúrio;

θ = ângulo de contato.

4.11 Avaliação de ciclo de vida

4.11.1 Objetivo

Foi realizada a avaliação de ciclo de vida (ACV) atribucional de argamassas com substituição parcial das cinzas de cana-energia e cana-de-açúcar nos teores de 0, 5, 10 e 20%, e da sílica ativa em 10 % com o propósito de avaliar comparativamente os impactos ambientais potenciais dessas matérias-primas.

O estudo visa a recomendação de uma matéria-prima que apresente menores impactos negativos ao meio ambiente para a fabricação de argamassas e compósitos cimentícios em geral, visando assim o desenvolvimento de materiais que sejam considerados mais sustentáveis do que os já comumente utilizados na indústria da construção civil.

Este estudo foi realizado buscando avaliar os aspectos ambientais de argamassas com substituições parciais de cimento por resíduos da indústria sucroalcooleira (cinzas da cana-de-açúcar e cana-energia), visando identificar não só a influência física, química e mecânica das cinzas nos compósitos cimentícios, o que já se encontra na literatura para a cana-de-açúcar, mas ir além e analisar os impactos ambientais.

A ACV foi realizada através do software GaBi 6, utilizando o banco de dados do próprio software e do Ecoinvent 3.8, seguindo a metodologia estabelecida pelas normas NBR ISO 14040

(ABNT, 2009a) e NBR ISO 14044 (ABNT, 2009b) e pelo Manual do Sistema ILCD do IBICT – Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (IBICT, 2014).

O trabalho foi desenvolvido pela doutoranda Gabriela Lyra, pelos Professores Dr. João Adriano Rossignolo (Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP), Dr. Jordi Payá Bernabeu e Dra. María Nieves Sanjuán Pellicer (Universidade Politécnica de Valência – UPV).

Esta pesquisa é um trabalho científico, parte de uma tese de doutorado, assim possui a aplicação voltada a academia, indústrias de cimento Portland, argamassas e usinas de açúcar e etanol. Os resultados desta avaliação comparativa foram divulgados publicamente.

4.11.2 Escopo

O sistema de produto analisado, é o sistema de produção de argamassas, tendo como processos elementares as principais matérias-primas que fazem parte de cada sistema. Os principais processos elementares envolvidos em cada sistema de produto são:

- Argamassa referência: Cimento Portland e areia;
- Argamassa com adição de sílica ativa: Cimento Portland, areia e sílica ativa;
- Argamassa com diferentes adições de cinzas de cana-energia: Cimento Portland, areia e cinzas de cana-energia lavadas (mesclas das cinzas do colmo e da folha);
- Argamassa com diferentes adições de cinzas de cana-de-açúcar lavadas: Cimento Portland, areia e cinzas de cana-de-açúcar lavadas (mesclas das cinzas do colmo e da folha);

Atualmente no Brasil as estruturas em concreto armado são projetadas para uma durabilidade de no mínimo 50 anos, segundo a norma NBR 15575-1, assim a função dos sistemas estudados é serem argamassas para aplicação de projetos com vida útil de no mínimo 50 anos. E para atingir essa função, foi definida a unidade funcional de 1 MPa de resistência a compressão. A resistência a compressão foi obtida através resultados experimentais obtidos no laboratório de Construções Rurais e Ambiente (CONSTRAMBI/ZEB) da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA/USP)

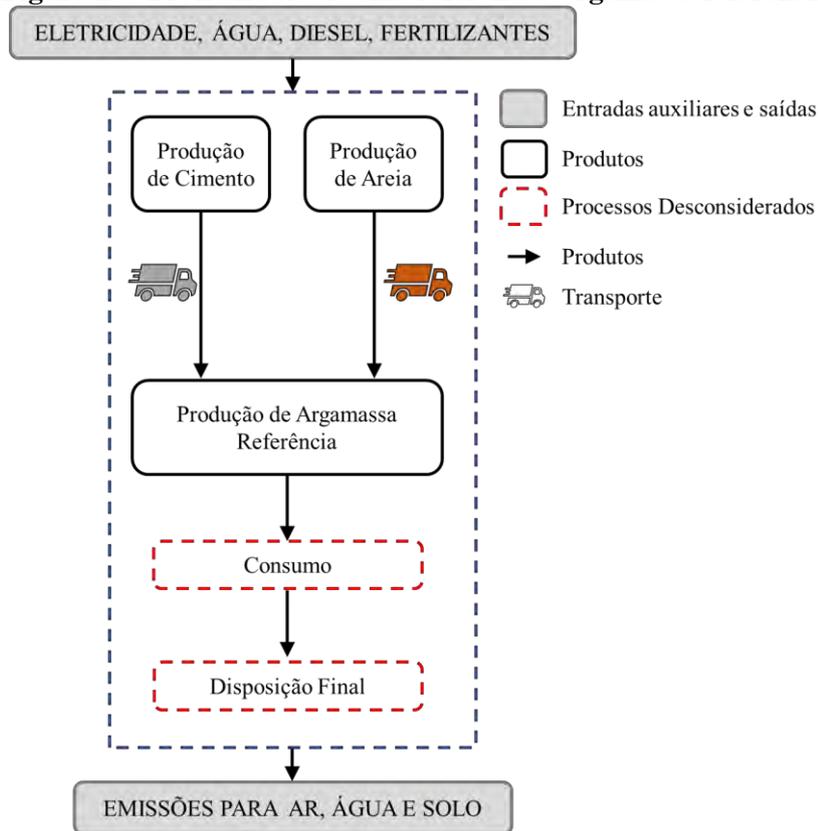
Assim como apresentado, os fluxos de referência se darão através da quantidade necessária de matéria-prima, para o desenvolvimento de uma unidade funcional, estabelecida como 1 MPa de resistência a compressão axial da argamassa aos 28 dias para utilização em uma estrutura com vida útil de 50 anos. Os fluxos de referência analisados nesta avaliação de ciclo de vida são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Fluxos de referência.

| Fluxos de Referência | Matérias-primas | | | | | |
|--|-----------------|------------|-----------|-------------------|----------------------------|------------------------------|
| | Cimento (kg) | Areia (kg) | Água (kg) | Sílica Ativa (kg) | Cinza de cana-energia (kg) | Cinza de cana-de-açúcar (kg) |
| Argamassa Referência | 0,00277 | 0,00694 | 0,00139 | 0 | 0 | 0 |
| Argamassa com 10 % de Sílica Ativa | 0,00297 | 0,00824 | 0,00165 | 0,00033 | 0 | 0 |
| Argamassa com 5 % de cinza de cana-energia | 0,00307 | 0,00807 | 0,00161 | 0 | 0,00016 | 0 |
| Argamassa com 10 % de cinza de cana-energia | 0,00244 | 0,00677 | 0,00135 | 0 | 0,00027 | 0 |
| Argamassa com 20 % de cinza de cana-energia | 0,00254 | 0,00793 | 0,00159 | 0 | 0,00063 | 0 |
| Argamassa com 5 % de cinza de cana-de-açúcar | 0,00315 | 0,00830 | 0,00166 | 0 | 0 | 0,00017 |
| Argamassa com 10 % de cinza de cana-de-açúcar | 0,00254 | 0,00705 | 0,00141 | 0 | 0 | 0,00028 |
| Argamassa com 20 % de cinza de cana-de-açúcar | 0,00262 | 0,00818 | 0,00164 | 0 | 0 | 0,00065 |

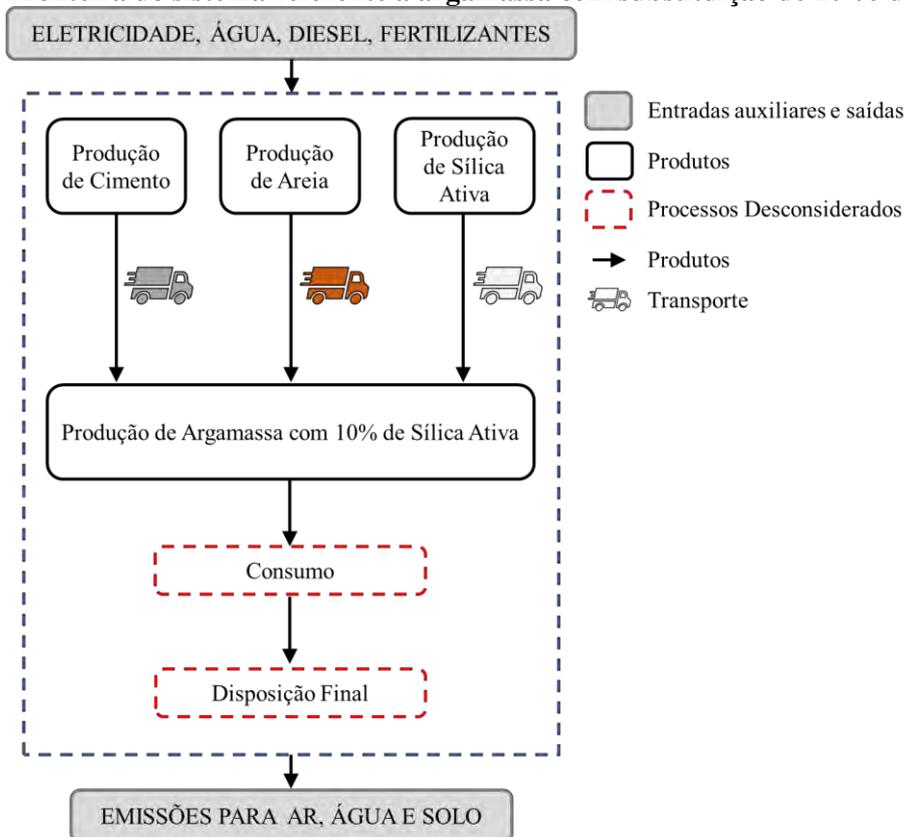
Adotou-se a fronteira do sistema *Cradle to grave* (do berço ao túmulo) – que engloba desde a aquisição das matérias-primas, produção, uso, tratamento pós-uso, reciclagem até a disposição final. O estudo tem o intuito de comparar os impactos ambientais dos 8 tipos de argamassas. Como as etapas uso, tratamento pós-uso, reciclagem até a disposição final são iguais para todas, elas foram desconsideradas da ACV. A fronteira do sistema pode ser visualizada pela representação gráfica que contempla os principais processos e fluxos elementares e foi apresentada uma Figura para cada fluxo de referência que foi estudado. Os sistemas de produto e as fronteiras dos sistemas são apresentados nas Figuras 13 á 16.

Figura 13 - Fronteira do sistema referente a argamassa referência.



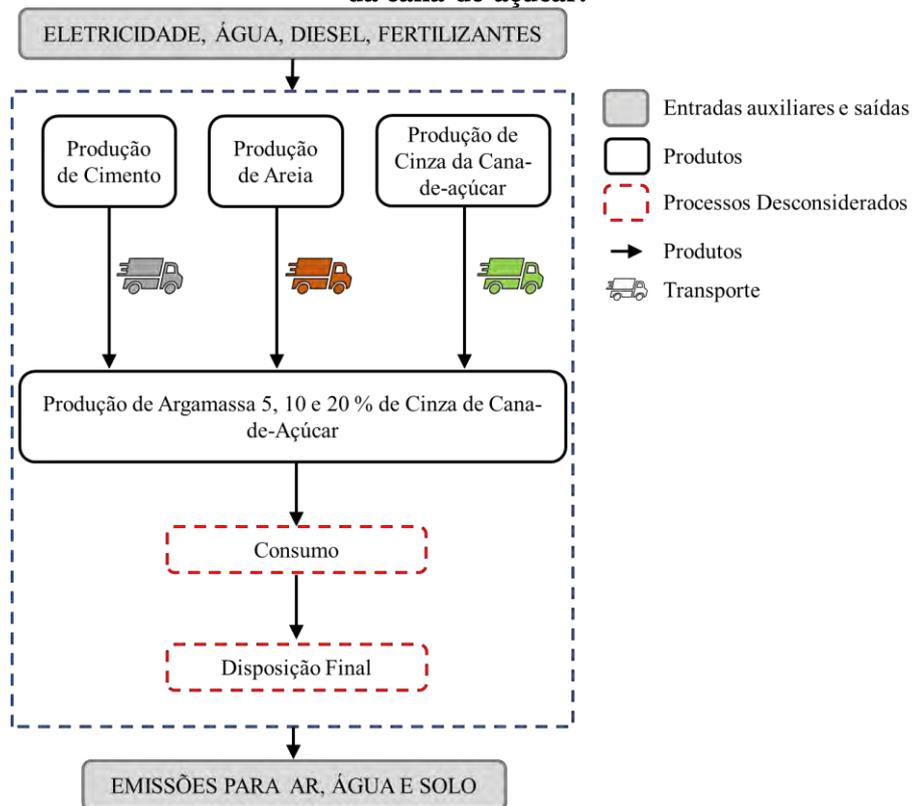
Fonte: Própria autoria.

Figura 14 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 10 % de sílica ativa.



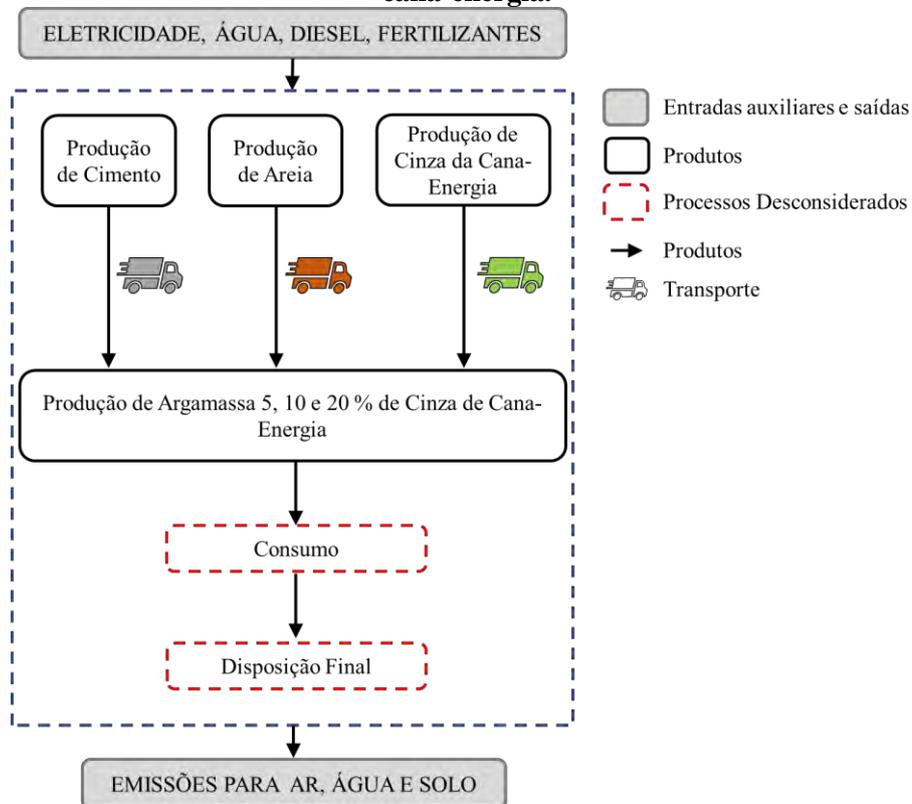
Fonte: Própria autoria.

Figura 15 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 5, 10 e 20 % de cinza da cana-de-açúcar.



Fonte: Própria autoria.

Figura 16 - Fronteira do sistema referente a argamassa com substituição de 5, 10, 20 % de cinza da cana-energia.



Fonte: Própria autoria.

O transporte das matérias-primas utilizadas para a produção dos diferentes tipos de argamassa ocorre pelas rodovias em caminhões. Os dados das distâncias percorridas por cada matéria-prima foi definido de acordo com a literatura. De acordo com Fairbain et al. (2010) a distância média percorrida entre as fábricas de argamassa e as indústrias de açúcar e álcool é de 153 km, sendo utilizados caminhões de 32 t de capacidade, essa distância foi adotada tanto para as cinzas de cana-de-açúcar como para as cinzas de cana-energia (SILVA, 2015). No caso da areia a distância média adotada foi de 70 km em caminhões de 45 t (SOUZA; SALES, 2012). Para a sílica ativa considerou-se a distância média de 200 km em caminhões de 32 t, levando em conta a indústria da sílica utilizada neste estudo. A distância média entre as cimenteiras e as indústrias de argamassa é de 500 km, sendo utilizados caminhões de 32 t (PAULA, 2016).

Neste estudo foi considerado o mix energético brasileiro, obtido a partir do Balanço Energético Nacional (EPE, 2021), que apresenta a oferta interna de energia elétrica por fonte como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Oferta interna de energia elétrica por fonte.

| Fontes | Quantidade (%) |
|------------------------------|-----------------------|
| Hidráulica | 65,24 |
| Biomassa | 9,10 |
| Eólica | 8,80 |
| Gás natural | 8,30 |
| Carvão e derivados | 3,10 |
| Nuclear | 2,20 |
| Solar | 1,66 |
| Derivados de petróleo | 1,60 |

Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanço Energético Nacional- BEN 2021. Empresa de Pesquisa Energética.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>>.

Para determinar a eletricidade consumida para a mistura de matérias-primas para a produção da argamassa, foi utilizada dados de uma betoneira de capacidade de 400L, que apresenta potência de 1,5 kW (TCPO, 2010). Para a moagem das cinzas utilizou-se os dados energéticos de um moinho de bolas, da indústria cimentícia, sendo de 34,2 (kWh/t) (FLSMIDTH, 2022).

A quantidade de água considerada para a lavagem das cinzas, foi considerada conforme a utilizada em laboratório, sendo 700 mL para 5 g de cinzas.

Para o cimento Portland, areia, sílica ativa e a argamassa não ocorrerá alocação já que os mesmos são os únicos produtos obtidos.

Como forma de comparação para a verificação de sensibilidade a alocação ocorreu de duas maneiras, por massa e por valor econômico.

A alocação por massa para as cinzas da cana-de-açúcar ocorreu da seguinte forma: Inicialmente considerou-se que a cana é composta por 70 % de água e açúcares, 20,61 % de colmo (bagaço) e 9,39 % de folha. Assim para a folha considerou-se somente 9,39 % dos impactos da etapa da produção da cana-de-açúcar. Já a matéria-prima que vai para o processo de produção de açúcar e etanol, a alocação dos impactos foi de 77,25 % para o açúcar/etanol e 22,75 % para o bagaço. Como as cinzas são geradas devido ao processo de cogeração, para a produção de energia não tendo a intenção de gerar cinzas, os impactos desta etapa não foram considerados, assim considerou-se a alocação para as cinzas 0,28 % dos impactos referentes ao bagaço e 0,35 % referentes a folha. Já a alocação por valor econômico para as cinzas foi de 0 % pois, atualmente elas não possuem valor sendo descartadas.

A alocação por massa para as cinzas da cana-energia ocorreu da seguinte forma: foi considerada que a cana-energia é composta por 50 % de água e açúcares, 34,83 % de colmo (bagaço) e 15,17 % de folha. Assim para a folha considerou-se somente 15,17 % dos impactos da etapa da produção da cana-energia. Já a matéria-prima que vai para o processo de produção de açúcar e etanol, a alocação dos impactos foi de 58,95 % para o açúcar/etanol e 41,05 % para o bagaço. Assim como para a cana-de-açúcar não foram considerados os impactos da cogeração de energia. Assim considerou-se a alocação para as cinzas 0,70 % dos impactos referentes ao bagaço e 0,80 % referentes a folha da cana-energia.

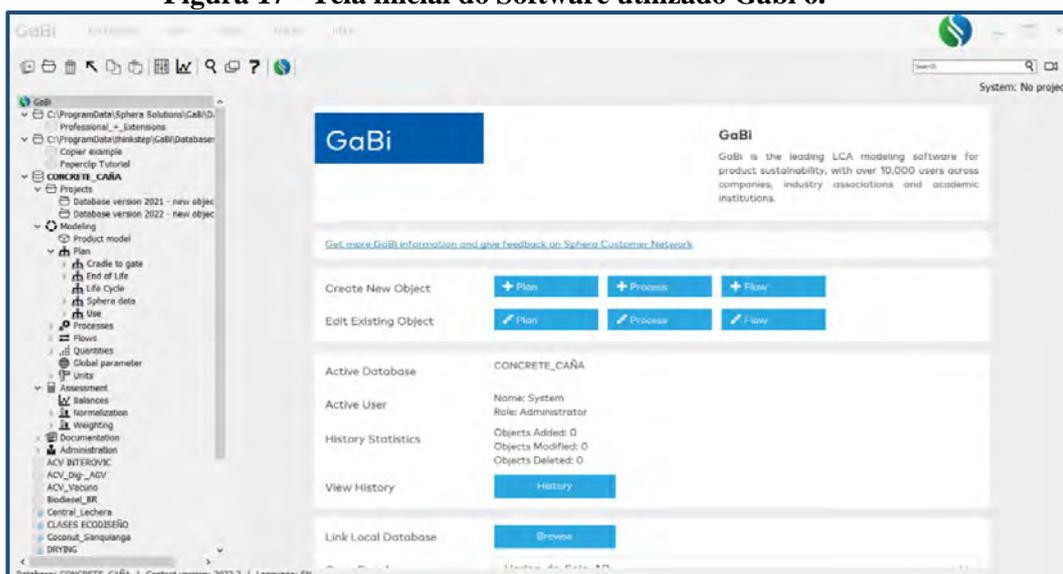
Os dados da alocação das cinzas da cana-de-açúcar e da cana-energia foram obtidos em laboratório.

A modelagem a ser utilizada foi a do tipo atribucional, ou seja, descritiva, mensurável, com dados históricos e que perpassa a descrição dos impactos potenciais atribuídos a um produto ou sistema de produtos.

O método utilizado neste estudo foi o Recipe 2016, que é um dos métodos mais recentes e atuais disponíveis, e possibilita uma maior representatividade e comparabilidade para os dados Brasileiros, já apresenta uma abrangência global. Além do Recipe 2016, foi utilizada a categoria de impacto de consumo total de água azul, que faz parte da metodologia que abrange a pegada hídrica, e é mais precisa para a utilização da água.

O software utilizado para a realização da ACV foi o GaBi 6 (Figura 17). Os dados utilizados foram retirados na sua grande maioria do banco de dados do Ecoinvent 3.8, com dados de origem brasileira. Para eletricidade foi criado um processo que é composto pelo mix energético brasileiro.

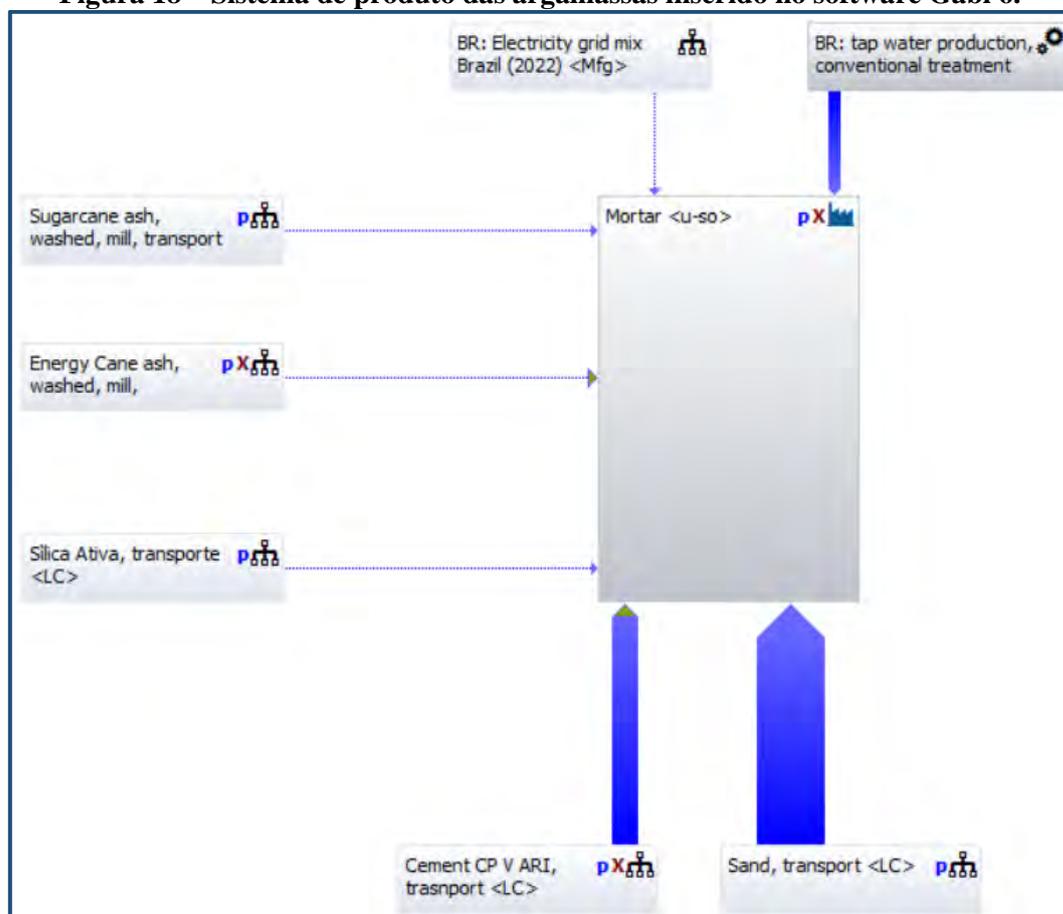
Figura 17 - Tela inicial do Software utilizado Gabi 6.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 18 apresenta o sistema geral inserido no software Gabi 6 para os cálculos de potenciais impactos para os diferentes tipos de argamassa, este fluxo foi utilizado para todos os casos, porém os cenários foram variados conforme a definição das argamassas apresentada na Tabela 7.

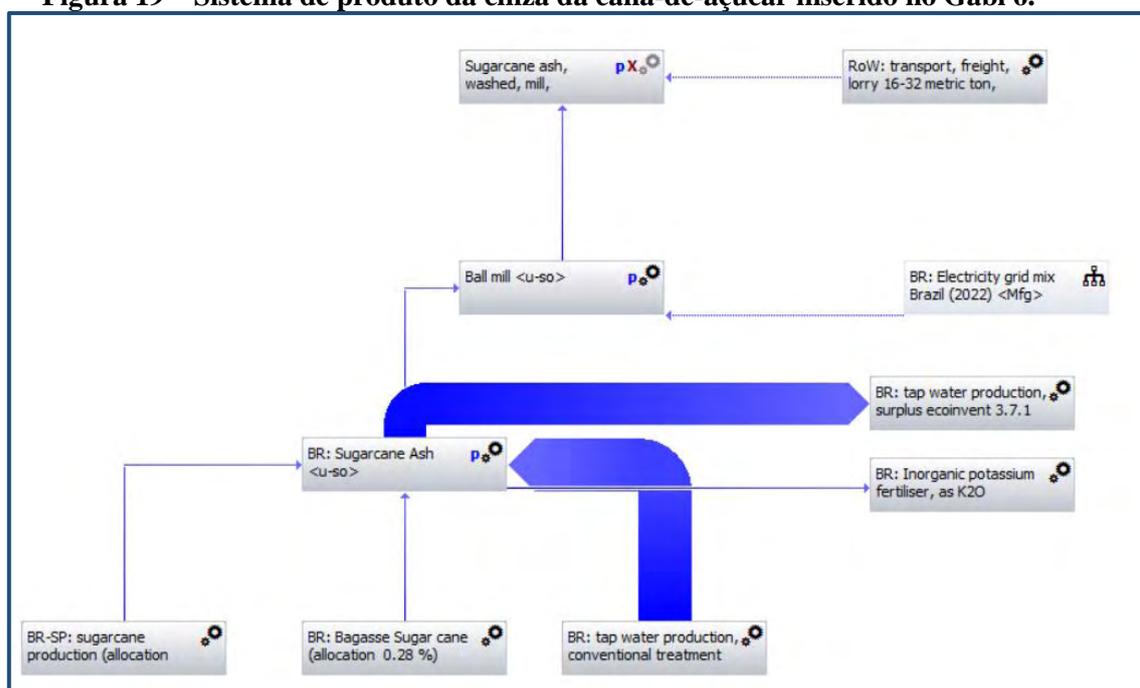
Figura 18 – Sistema de produto das argamassas inserido no software Gabi 6.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 19 apresenta o sistema para a cinza da cana-de-açúcar, em que são alocados uma parte da produção da cultura para a folha que segue direto para a queima, e no caso do bagaço a alocação é feita para a produção da cultura e para o processamento até a obtenção do bagaço que segue para a queima. Neste caso consideramos a lavagem das cinzas, com uma devolução parcial da água, de 90%, e a devolução de potássio extraído dessas cinzas. Após a lavagem essas cinzas são moídas e transportadas. Este mesmo processo foi utilizado para as cinzas da cana-energia, porém com diferentes valores de alocação devido ao rendimento da cana no campo e das cinzas após a queima.

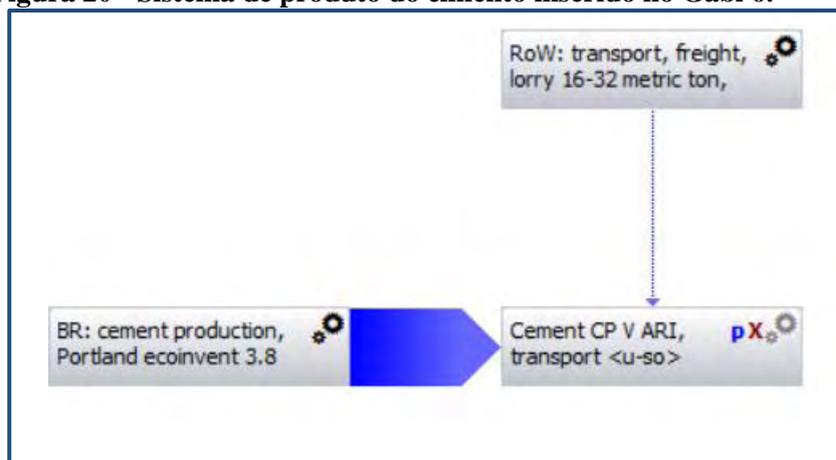
Figura 19 – Sistema de produto da cinza da cana-de-açúcar inserido no Gabi 6.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 20 apresenta o sistema de produto utilizado para o cimento, nele consideramos a produção geral do cimento e o transporte para a produção da argamassa. Os sistemas da sílica ativa e da areia também foram realizados desta maneira, considerando a produção do produto e o transporte, claro que cada um com as suas quantidades e distâncias específicas.

Figura 20 - Sistema de produto do cimento inserido no Gabi 6.



Fonte: Própria autoria.

O presente estudo se baseou em dados secundários, extraído de bancos de dados europeus, embora, os dados sejam referentes Brasil pode interferir nos resultados. A metodologia escolhida ReCipe 2016, foi desenvolvida na França o que interfere nos indicadores de escopo regional

As porcentagens de cinzas foram adquiridas da maior variedade cultivada no estado de São Paulo, porém isso pode variar com a variedade, região e tipo de solo, o que alteraria o valor dos impactos potenciais. A cana-energia vem sofrendo várias modificações para que seja obtida uma cana ótima, assim os resultados para cana-energia podem sofrer alterações

Para a categoria de impacto de aquecimento global, do ReCipe foi utilizado o efeito potencial de impacto para o tempo de 100 anos.

Foi adotada para a categoria de impacto de formação fotoquímica de ozônio troposférico, a baixa concentração de NOx, já que os sistemas de produtos analisados ocorrem na sua grande maioria longe da área urbana.

Não foram consideradas as etapas de cogeração de energia para ambas as variedades de cana.

A análise crítica deste trabalho foi realizada por especialistas em avaliação do ciclo de vida e em compostos cimentícios, através da banca examinadora da tese de doutorado.

O relatório da ACV foi em formato de tese contando com gráficos, quadros e Figuras, de acordo com a estrutura metodológica das normas NBR 14040:2009 e NBR 14044:2009 (ABNT, 2009a; 2009b).

4.11.3 Interpretação, discussão e conclusão

Os resultados obtidos na etapa de AICV, foram classificados e calculados, e em seguida transformados em gráficos para melhor visualização e interpretação. Os gráficos irão comparar todas as categorias de impacto para as 8 argamassas estudadas.

Para a interpretação dos resultados todas as definições realizadas quanto aos objetivos iniciais, escopo, todas as suposições e limitações definidas foram revisitadas, buscando verificar

se os resultados obtidos atendiam estas etapas da ACV. Foram realizadas a verificação de sensibilidade através da variação do fator de alocação, adotando a alocação por massa e econômica para ver a influência nos resultados, e consistência e completeza para garantir a confiabilidade dos resultados, e as verificações de consistência e completeza, buscando uma maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Na interpretação foram comparadas as 8 diferentes composições de argamassas já mencionadas, para cada categoria de impacto. Além de expor no geral qual argamassa apresenta menores impactos ambientais potenciais, foram expostas o quanto cada etapa produtiva contribui com esses impactos.

Nesta etapa, são apresentadas conclusões e recomendações para a utilização de matérias-primas na produção de argamassas com menores impactos ambientais negativos, buscando propor a ACV como uma técnica estratégica para escolha de matérias-primas alternativas visando materiais de construção mais sustentáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a apresentação dos resultados, as análises foram divididas em sete etapas, sendo elas: análise química para avaliação da fertilidade do solo, caracterização morfológica da cana energia e da cana-de-açúcar, análise da solução de potássio, caracterização das cinzas e da sílica ativa, avaliação da reatividade das cinzas de cana energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa, avaliação da influência das cinzas da cana energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland e avaliação de ciclo de vida.

5.1 Análise química para avaliação da fertilidade do solo

A Tabela 9 apresenta os indicadores químicos do solo, do local e momento da coleta da cana-de-açúcar e cana-energia.

De acordo com a caracterização química dos solos estudados, seguindo interpretação proposta por Raij et al., (2001), os teores de fósforo encontram-se em níveis moderados na camada de 0 – 20, enquanto os teores de cálcio, magnésio apresentam-se elevados, tanto para cana energia quanto para cana-de-açúcar. Já os teores de potássio encontrados são considerados elevados para cana energia e moderados para cana-de-açúcar, nesta mesma camada.

O V% indica a porcentagem de saturação do solo pelas bases trocáveis, um valor acima de 50 % é ideal para o fornecimento de nutrientes do solo para a planta, indicando um solo fértil. A saturação por bases é adequada uma vez que para cana-de-açúcar o V% corresponde a 62 % para a profundidade de coleta de 0-20, e 59 % para a profundidade de 20-40 cm, já o solo da cana-energia apresenta o V % de 70 % na profundidade de 0-20 cm, e 61 % para a profundidade de 0-40 cm, sendo consideradas porcentagens satisfatórias. Quanto aos micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn, estes estão numa faixa elevada e moderada respectivamente para cana energia e cana-de-açúcar, na camada de 0 – 20 cm. Interessante ressaltar que para as localidades cultivadas com cana-energia, verifica-se um acúmulo de enxofre na camada de 20 – 40 cm. Dentre eles o que apresenta maior teor é o ferro, o que é comum em solos de origem tropicais.

A classe H+Al representa a acidez potencial ou total do solo, exceto para o solo em que foi cultivada cana-energia com profundidade de 0-20 cm que apresenta uma acidez média, as outras amostras de solo apresentaram baixa acidez.

O pH indica o pH da solução do solo, sendo que a disponibilidade de nutrientes varia de acordo com o mesmo, os valores ideais são próximos a 6 para permitir difusão dos de nutrientes, os solos analisados se encontram em valores adequados de pH.

A matéria-orgânica (MO) é essencial na análise de solo, já que ela permite a agregação do solo, onde ocorre o desenvolvimento do complexo de troca catiônica, aonde as bases trocáveis ficam adsorvidas para serem disponibilizados para a absorção das plantas. Os solos apresentados

apresentam valores adequados de matéria-orgânica. Já o COT representa aproximadamente 58 % da MO.

A soma de bases trocáveis (SB) do solo, significa a soma dos teores de cátions permutáveis, como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ . Nos solos analisados os valores entre 20 e 50 são considerados médios e acima de 50 altos.

Capacidade de troca catiônica (CTC) é a capacidade de retenção dos cátions no solo (alto), para liberação para a planta, o valor encontrado é alto o que indica que o solo tem essa possibilidade de trocar cátions com a cultura.

Tabela 9 - Indicadores químicos analisados nas camadas de 0 – 20 e 20 – 40 cm de solo, do local onde foi coletada a cana energia.

| Elementos | Unidades | Cana energia | Cana-de-açúcar | Cana energia | Cana-de-açúcar | |
|-----------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|----------------|-----|
| | | 0 - 20 cm | | 20 - 40 cm | | |
| pH | CaCl_2 | 5,6 | 5,4 | 5,3 | 5,3 | |
| P resina | mg.dm^{-3} | 36 | 16 | 7 | 13 | |
| S | | 12 | 10 | 34 | 11 | |
| K resina | m molc.dm^{-3} | 4 | 2,9 | 2,8 | 2,7 | |
| Ca | | 38 | 26 | 25 | 23 | |
| Mg | | 19 | 6 | 9 | 4 | |
| H + Al | | 26 | 21 | 24 | 20 | |
| MO | | 23 | 16 | 18 | 16 | |
| COT | | g. kg^{-1} | 13,2 | 9,6 | 10,1 | 9,1 |
| B | mg.dm^{-3} | 0,84 | 0,32 | 0,59 | 0,3 | |
| Cu | | 8,4 | 0,9 | 1,8 | 1,2 | |
| Fe | | 38 | 32 | 23 | 35 | |
| Mn | | 16,1 | 1,7 | 2,1 | 3,1 | |
| Zn | | 9,3 | 3,9 | 0,3 | 3,5 | |
| SB | | m molc.dm^{-3} | 61 | 35 | 37 | 30 |
| CTC | | 3 | 87 | 56 | 60 | 50 |
| V | % | 70 | 62 | 61 | 59 | |

Fonte: Própria autoria.

5.2 Caracterização morfológica da cana energia e da cana-de-açúcar

A caracterização morfológica das canas permitiu analisar a estrutura dos colmos e de folhas da cana-de-açúcar e cana-energia, porém comparando as imagens coletadas não é possível verificar diferenças significativas entre as duas variedades.

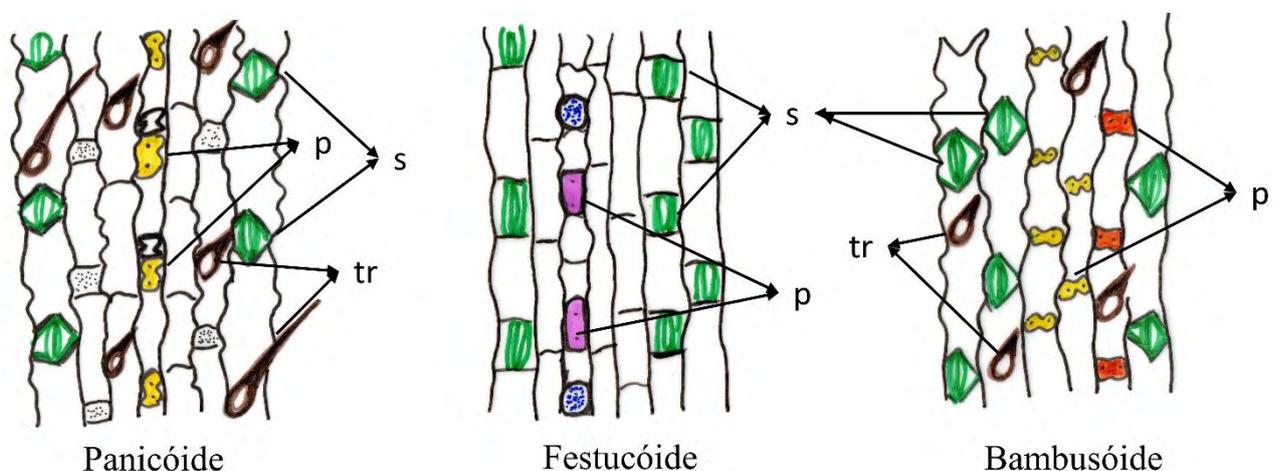
A epiderme é a camada mais externa das plantas e as principais funções das partes aéreas são a proteção, limitando a transpiração e permitindo as trocas gasosas. Nela podemos encontrar diferentes tipos de células: as próprias células epidérmicas, os estômatos (envolvidos na transpiração) e os tricomas. Estes últimos têm forma, estrutura e função muito variadas, desde absorção e secreção de substâncias, como defesa, e até como regulador das condições ambientais. Além disso, na

epiderme das gramíneas podemos encontrar outro tipo de células especializadas, as chamadas células de sílica (fitólitos). Esses tipos de células também estão nas camadas mais internas, adjacentes aos feixes vasculares. Esses acúmulos siliciosos têm formas e tamanhos diversos, e estão dispostos paralelamente às nervuras em ambos os lados das folhas (superior ou adaxial, e inferior ou abaxial) e no colmo, formando faixas contínuas, com os estômatos dispostos alternadamente. O acúmulo de silício confere sustentação à planta e resistência ao ataque de fungos, insetos e herbívoros (EVERT; EICHHORN, 2006). Os fitólitos têm um papel importante na taxonomia para diferenciar diferentes subfamílias, bem como em estudos paleobotânicos e geobotânicos (METCALFE 1960; PIPERNO, 2006; PRYCHID; RUDALL; GREGORY, 2003).

A epiderme das plantas da família Poaceae como a cana-de-açúcar, possuem valor taxonômico e, assim alguns elementos celulares importantes são usados como características diagnósticas: fitólitos, células de cortiça (células em formato hexagonal) e tricomas (bicelulares, unicelulares, papilosos) (ROSELLÓ *et al.*, 2015).

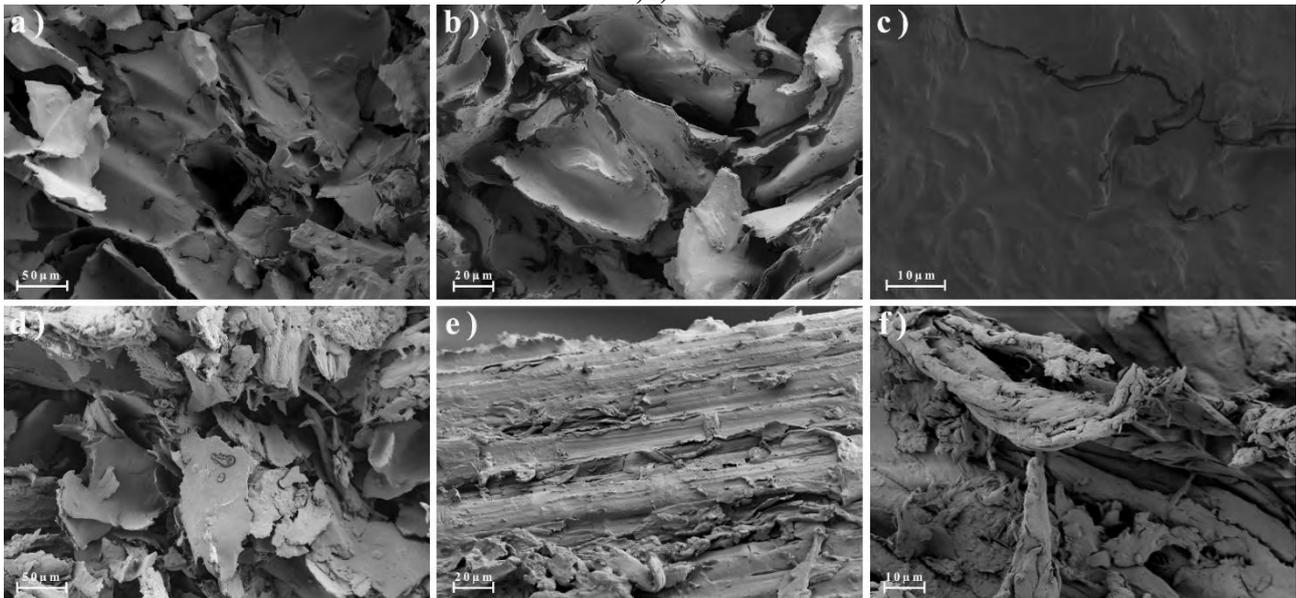
Esses elementos permitem a classificação de plantas em subfamílias diferenciadas. Existem diferentes classificações de corpos siliciosos existentes nas plantas, podendo-se distinguir três diferentes dermatipos nas gramíneas. Esses dermatipos são (a) panicóide: caracterizado por células de sílica bilobadas (formato dumbell) e tricomas bicelulares em diferentes formas (por exemplo, cana-de-açúcar); (b) festucóide: células de sílica arredondadas ou alongadas com paredes levemente onduladas, tricomas, se presentes, são unicelulares (por exemplo feno e capim); e (c) bambusóide: células siliciosas de formatos variados (dumbell e sanddle) e unicelulares (espinhos) e tricomas bicelulares (filiformes) (por exemplo, bambu). A Figura 21 apresenta os três dermatipos encontrados para gramíneas (Poaceae) (ROSELLÓ *et al.*, 2015).

Figura 21 - Dermatipos encontrados em folhas de plantas da família Poaceae. (p) fitólito; (s) estoma; (tr) tricoma.



A Figura 22 apresenta as micrografias dos talos de cana-de-açúcar e cana-energia, secos a 105 °C. Em nenhuma das micrografias é possível ver fitólitos, tricomas ou outros elementos identificáveis, isso já era esperado já que o talo é composto principalmente pelas fibras e pela região central onde fica localizada a sacarose.

Figura 22 - Micrografias FESEM dos colmos secos a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana-energia (d, e, f).

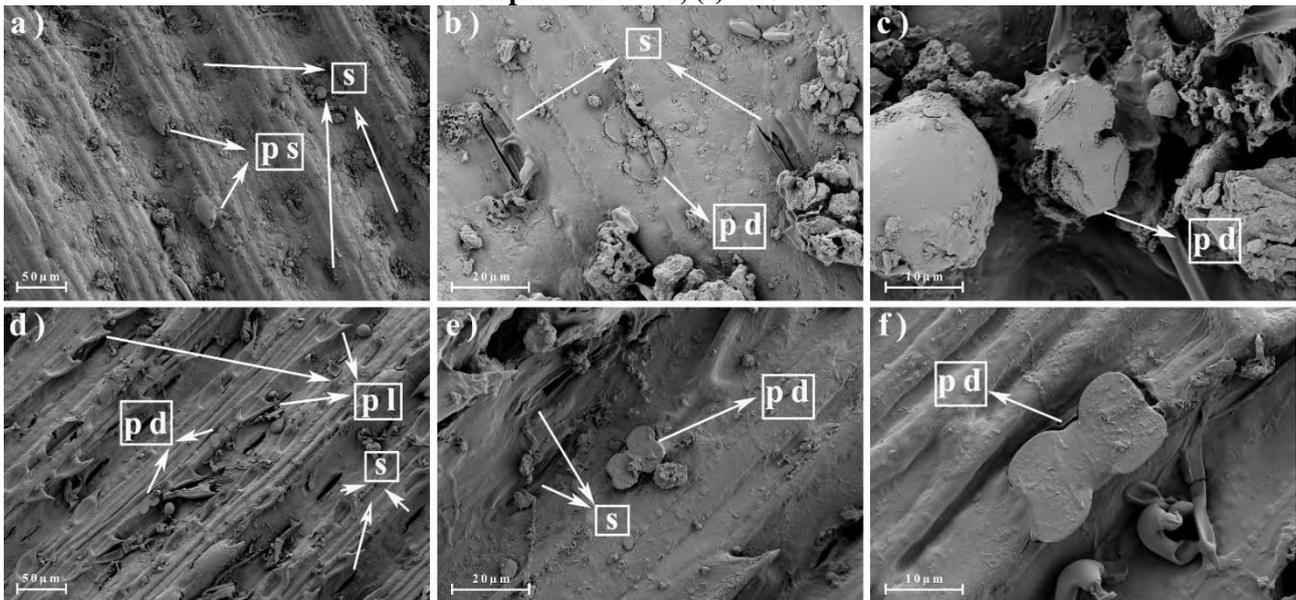


Fonte: Própria autoria.

A Figura 23 apresenta as micrografias da face abaxial das folhas secas a 105 °C, da cana-de-açúcar (a, b, c) e da cana-energia (d, e, f). A Figura 23 a) apresenta visão geral da epiderme abaxial da folha da cana-de-açúcar, podendo ser observar a presença de estômatos enfileirados e em paralelos tricomas de espessura curta e espinhosa. Na Figura 23 b) se vê detalhe dos estômatos e um fitólito no formato dumbbell, no sentido maior da folha, e a Figura 23 c) detalhe de um fitólito no formato dumbbell.

Na Figura 23 d) de forma geral é possível observar a presença de estômatos paralelos a tricomas largos espinhosos e fitólitos em formato dumbbell, no sentido longitudinal da folha. A Figura 23 e) apresenta um estômato, um fitólito no formato dumbbell e um tricoma largo. A Figura 23 f) apresenta a ampliação de um fitólito em formato dumbbell. A partir dessas imagens é possível notar diferenças entre os tricomas, no caso a cana-energia apresenta tricomas grandes e a cana-de-açúcar tricomas curtos.

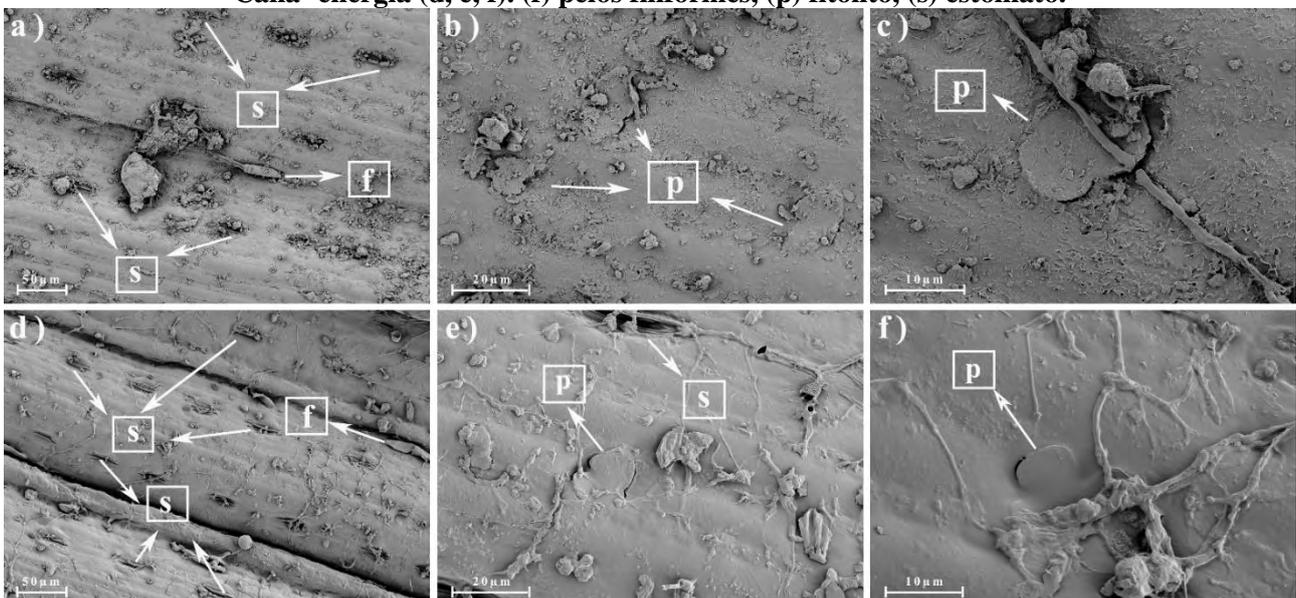
Figura 23 - Micrografias FESEM da face abaxial das folhas secas a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana-energia (d, e, f). pd) Fitólito dumbbell, (pl) Tricoma grandes espinhosos, (ps) Tricoma espinhoso de espessura curta, (s) estômato.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 24 apresenta as micrografias da face adaxial das folhas secas a 105 °C, da cana-de-açúcar (a, b, c) e da cana-energia (d, e, f). As imagens não diferem significativamente das encontradas na região abaxial. A Figura 24 a) apresenta a vista geral onde se observa a presença de estômatos e um tricoma largo (pelos filiformes). Na Figura 24 b) são identificados alguns fitólitos do tipo dumbbell e a Figura 24 c) apresenta uma ampliação de um fitólito. Assim como observado para a cana-de-açúcar, na visão geral da cana-energia (Figura 24 d) também de identificam estômatos e um tricoma largo. Já na Figura 24 e), são observados um estômato e um fitólito, e na Figura 24 f) uma ampliação de um fitólito.

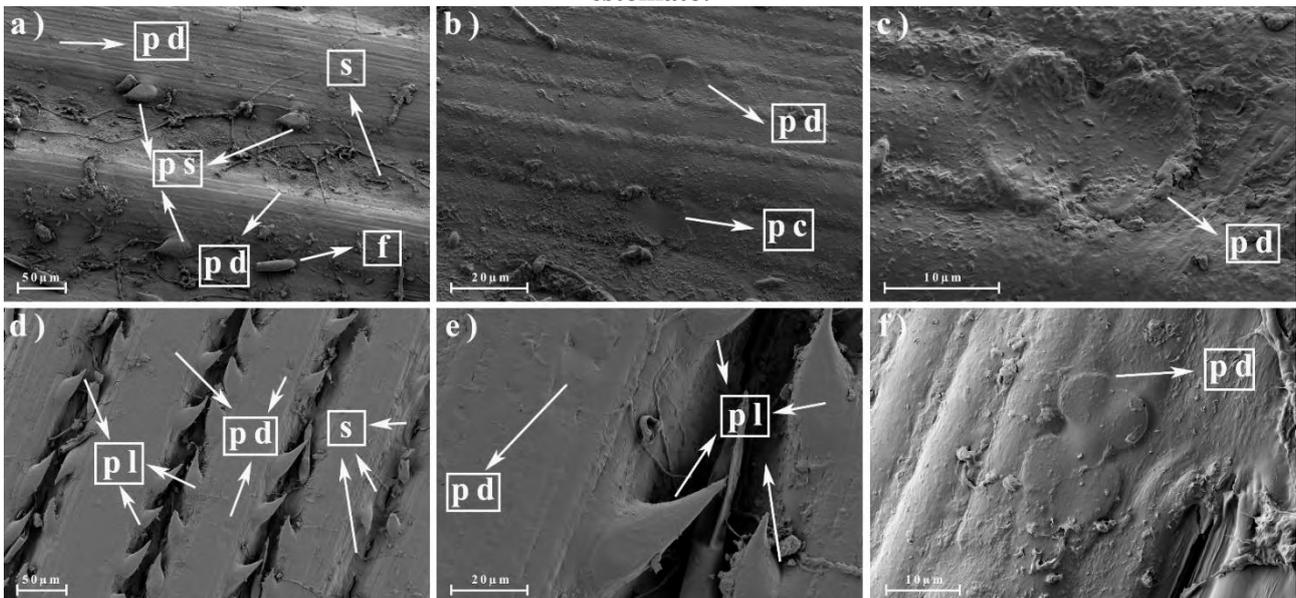
Figura 24 - Micrografias FESEM da face adaxial das folhas secas a 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c). Cana- energia (d, e, f). (f) pelos filiformes, (p) fitólito, (s) estômato.



Fonte: Própria autoria.

Nas imagens obtidas do nervo central da face abaxial das folhas, não se observou fitólitos, tricoma ou algo relevante. A Figura 25 apresenta as micrografias do nervo central da face adaxial das folhas secas a 105 °C, da cana-de-açúcar (a, b, c) e da cana-energia (d, e, f). A Figura 25 a) apresenta uma visão geral do nervo adaxial da cana-de-açúcar, onde se observa estômatos, tricomas de espessura curta e espinhosa, fitólitos em formato dumbbell, e um tricoma longo, todos no sentido longitudinal. Na Figura 25 b), é possível identificar a presença de um fitólito em formato dumbbell e outro fitólito em formato cross. A Figura 25 c) apresenta uma ampliação de um fitólito formato dumbbell. A Figura 25 d) mostra uma visão geral do nervo adaxial da cana-energia, na qual se observa a presença de fileiras de tricomas espinhosos longos paralelos a estômatos em grandes quantidades, o que não vemos na cana-de-açúcar, e fitólitos dumbbell. A Figura 25 e) apresenta detalhes dos tricomas espinhosos longos ampliados e um fitólito dumbbell. Na Figura 25 f) se observa um fitólito dumbbell ampliado.

Figura 25 - Micrografias FESEM do nervo central da parte adaxial das folhas, secas á de 105 °C. Cana-de-açúcar (a, b, c) Cana-energia (d, e, f). (f) pelos filiformes, (ps) tricomas espinhosos de espessura curta, (pl) tricomas grandes espinhosos, (pd) fitólito dumbbell, (pc) fitólito cross, (s) estômato.



Fonte: Própria autoria.

5.3 Análise da Solução de Potássio

A análise da água de lavagem apresentada na Tabela 10, comprovou a presença de grandes quantidades potássio e sulfato e pequenas quantidades de fósforo e sódio, após a lavagem das cinzas. As concentrações de potássio das águas naturais são normalmente inferiores a 10 mg/L. Sendo que a água da lavagem da cana-de-açúcar apresentou um valor 137 vezes maior e a água da cana-energia 180 vezes maior (CETESB, 2016).

Já para o sulfato a Cetesb (2016) não indica um valor de referência, porém altos teores podem causar efeitos laxativos quando ingeridas, incrustações em caldeira e trocadores de calor na indústria, e em contato com matéria orgânica pode converter-se em sulfeto, com a evaporação de gás sulfídrico.

Embora esta água não possua os valores comumente encontrados nas águas naturais, a mesma tem potencial de reuso para finalidades agrícolas, como fertilizante de potássio e sulfato, podendo ser diluída para o seu uso. As de nutrientes necessárias para as culturas é variável, assim se faz necessário a a definição de quanto potássio e sulfato devem ser aplicados para então determinar a diluição ou não da água obtida.

Uma análise de cloro é necessária, para avaliar se o mesmo também está em valores adequados para a sua utilização, já que grande parte dos cloretos presentes nas cinzas são retirados na lavagem, e o excesso de cloro pode se tóxico e ocasionar problemas no desenvolvimento das plantas.

Tabela 10 - Componentes da água de lavagem das cinzas da cana-de-açúcar e cana-energia.

| Parâmetros | | Amostras | | Limite de Detecção (LD) | Método de Referência |
|-----------------------------|------|----------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| | | Cana-de-açúcar | Cana-energia | | |
| Cloro Residual Livre | mg/L | <LD | <LD | 0,01 | SMWW 4500-CI - G |
| Fósforo | mg/L | 2,3 | 28 | 0,01 | SMWW 4500-P E |
| Ferro | mg/L | <LD | <LD | 0,005 | SMWW 3111 B |
| Manganês | mg/L | <LD | <LD | 0,003 | SMWW 3111 B |
| Potássio | mg/L | 1370 | 1800 | 0,1 | SMWW 3500-K B |
| Sódio | mg/L | 4,1 | 4,8 | 0,1 | SMWW 3500-Na B |
| Sulfato | mg/L | 800 | 800 | 1 | HWAH 8051 |
| Zinco | mg/L | 0,027 | 0,016 | 0,002 | SMWW 3111 B |

Fonte: Própria autoria.

5.4 Caracterização das cinzas e da sílica ativa

5.4.1 Fluorescência de Raios-X (FRX) e perda ao fogo (PF)

As Tabelas 11, 12, 13 e 14 apresentam a composição dos óxidos presentes em cada matéria prima.

Tabela 11 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas da folha de cana-de-açúcar e cana energia.

| Óxidos (%) | Folha | | | |
|-----------------------------------|----------------|----------|----------------|----------|
| | Não lavada | | Lavada | |
| | Cana-de-açúcar | Vignis 5 | Cana-de-açúcar | Vignis 5 |
| MgO | 12,67 | 8,49 | 9,93 | 5,12 |
| SiO₂ | 28,47 | 45,73 | 60,59 | 65,16 |
| P₂O₅ | 2,97 | 2,87 | 2,74 | 2,5 |
| SO₃ | 13,08 | 5,56 | 0,77 | 0,92 |

| | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| K₂O | 19,07 | 11,37 | 5,16 | 6,35 |
| CaO | 20,86 | 21,42 | 16,77 | 16,58 |
| TiO₂ | 0,18 | 0,31 | 0,42 | 0,43 |
| MnO | 0,31 | 0,25 | 0,5 | 0,22 |
| Fe₂O₃ | 0,42 | 1,13 | 2,36 | 1,78 |
| Cl | 1,82 | 2,66 | 0,41 | 0,46 |
| P.F. | 0,17 | 0,22 | 0,35 | 0,47 |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 12 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas do colmo de cana-de-açúcar e cana energia.

| Colmo | | | | |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Óxidos (%) | Não lavada | | Lavada | |
| | Cana-de-açúcar | Vignis 5 | Cana-de-açúcar | Vignis 5 |
| MgO | 9,9 | 3,86 | 26,96 | 20,15 |
| SiO₂ | 6,34 | 4,46 | 34,92 | 40,67 |
| P₂O₅ | 6,09 | 5,51 | 9,19 | 15,97 |
| SO₃ | 10,17 | 4,21 | 0,00 | 0,00 |
| K₂O | 51,96 | 47,48 | 7,36 | 5,39 |
| CaO | 10,91 | 6,41 | 17,76 | 13,56 |
| Cl | 4,3 | 27,5 | 0,17 | 2,29 |
| MnO | 0,00 | 0,06 | 0,62 | 0,23 |
| Fe₂O₃ | 0,06 | 0,12 | 2,23 | 0,53 |
| TiO₂ | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,75 |
| ZnO | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 0,13 |
| P.F. | 0,27 | 0,39 | 0,25 | 0,33 |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 13 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo das cinzas gerais de cana-de-açúcar e cana energia.

| Geral | | | | |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Óxidos (%) | Não lavada | | Lavada | |
| | Cana-de-açúcar | Vignis 5 | Cana-de-açúcar | Vignis 5 |
| MgO | 11,34 | 6,43 | 16,02 | 10,75 |
| SiO₂ | 18,82 | 27,11 | 51,42 | 58,49 |
| P₂O₅ | 4,42 | 4,18 | 5,04 | 6,36 |
| SO₃ | 11,93 | 5,01 | 0,5 | 0,66 |
| K₂O | 38,29 | 27,75 | 5,95 | 4,5 |
| CaO | 11,6 | 14,64 | 17,12 | 15,39 |
| TiO₂ | 0 | 0,11 | 0,37 | 1,2 |
| MnO | 0,17 | 0,17 | 0,54 | 0,25 |
| Fe₂O₃ | 0,27 | 0,67 | 2,22 | 1,69 |

| | | | | |
|-------------|------|-------|------|------|
| BaO | 0,1 | 0,06 | 0,09 | 0 |
| Cl | 2,85 | 13,58 | 0,32 | 1,44 |
| ZnO | 0 | 0 | 0,1 | 0,04 |
| P.F. | 0,21 | 0,3 | 0,31 | 0,43 |

Fonte: Própria autoria.

Tabela 14 - Composição química (% em óxidos) e perda ao fogo do cimento CPV-ARI e da sílica ativa.

| Óxidos (%) | Cimento CPV-ARI | Sílica ativa |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|
| Al₂O₃ | 3,06 | <0,10 |
| SiO₂ | 19,27 | 95,1 |
| SO₃ | 3,64 | – |
| K₂O | 0,62 | 0,91 |
| CaO | 66,85 | 0,25 |
| TiO₂ | 0,27 | <0,10 |
| Fe₂O₃ | 3,00 | 0,35 |
| Na₂O | – | 0,26 |
| MgO | – | 0,33 |
| P.F. | 3,29 | 1,7 |

Fonte: Própria autoria.

Os nutrientes absorvidos pelas plantas estão relacionados as características genéticas das variedades e na disponibilidade desses nutrientes no solo, e estão presentes nas cinzas após a queimas da cana-de-açúcar e cana energia (BARBER, 1984).

O potássio é o nutriente mais absorvido pela cana-de-açúcar durante seu desenvolvimento, ele possui alta mobilidade nas plantas, sendo absorvido pelas diferentes partes da planta, porém em maiores quantidades pelo talo do que pelas folhas (DE ANDRADE et al., 2021). A cana-de-açúcar e cana-energia absorvem o K em altas quantidades, sem que ocorra prejuízos à produtividade (IPNI, 2020; Malavolta, 1980), o que explica o alto teor de potássio encontrados nas cinzas. As plantas usam o potássio como um ativador enzimático na fotossíntese em pequenas quantidades, na síntese de proteínas, translocação de sacarose e desempenho fisiológico (WATANABE et al., 2016).

O alto teor de potássio encontrado nas cinzas pode promover um processo de degradação se incorporado nas matrizes de cimento pela reação de agregados alcalinos (DIAMOND, 1975). O óxido de potássio reage com alguns agregados, e essa reação promove a desintegração do concreto (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Assim uma alternativa é a extração do potássio das cinzas, para que o mesmo possa ser reutilizado na agricultura como fertilizante, e a cinza resultante, que após a retirada do potássio apresentará um maior teor de sílica, pode ser utilizada em compósitos cimentícios

O cloro é absorvido pelas raízes e pelas folhas em quantidade apreciáveis na forma Cl⁻, quando disponível no solo e tem alta mobilidade na planta, estando relacionado a fotossíntese, ao metabolismo da água e da transpiração das plantas, é essencial para plantas C4 como a cana-energia e cana-de-açúcar (Marschner, 2012). Os íons de cloreto em excesso em concreto armado, ocasionam

a corrosão das armaduras, sendo uma das principais causas de degradação. Essa corrosão das armaduras (metal) ocorre devido ao um processo eletroquímico, acompanhado de reações anódicas e catódicas. Quando os íons de cloreto iniciam a corrosão da armadura, o mesmo expande e rompe (JENSEN et al., 1999; MEHTA, 1982). Assim como o potássio, o cloro também pode ser extraído das cinzas através do processo de lavagem, já que apresenta solubilidade em água.

O Enxofre é um nutriente altamente requerido pelas plantas, atrás somente do nitrogênio, fósforo e potássio. Ele participa de importantes processos, como a síntese de proteínas, auxiliando na produção de sementes e da clorofila, que é imprescindível para a fotossíntese, o que justifica os teores encontrados principalmente na cana-de-açúcar antes da lavagem, através da análise de solo foi possível verificar o alto teor de enxofre no solo de ambas as variedades, justificando assim os altos teores encontrados (IPNI, 2020). O enxofre em altas quantidades não é recomendado, podendo provocar a formação da etringita tardia. O que ocorre é que monossulfoaluminato, com o aumento de íons de SO_4 , se converte em etringita de maneira não homogênea na matriz cimentícia, podendo causar um aumento de volume em determinados locais, gerando tensões e como consequência fissuras nos concretos e argamassas já endurecidos (TORRES; ANDRADE, 2016).

O magnésio é extraído pela cana em estágios tardios, as moléculas de clorofila são constituídas por aproximadamente 2,7 % de Mg (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009). Quando ocorre a lavagem das cinzas o magnésio não se dissolve, pois forma fases insolúveis com $Mg(OH)_2$ e silicatos de magnésio ou está incorporado nas fases amorfas da sílica.

O cálcio é requerido em quantidades relevantes pelas culturas, ele é essencial na estrutura da parede celular e na integridade da membrana, além de desempenhar outras funções, além de ser utilizado na correção do pH do solo, assim como o enxofre o cálcio também foi encontrado em altas teores nos solos estudados, indicando alta disponibilidade para as plantas (IPNI, 2020). Normalmente para que a cana seja cultivada o solo passa pelo processo de calagem, onde se aplica calcário ao mesmo, influencia na quantidade de Ca nas plantas. O cálcio não é retirado durante o processo de lavagem, pois está presente nas cinzas em fases insolúveis como os carbonatos.

A cana é uma cultura acumuladora de silício, ela absorve Si solo na forma de ácido monossilícico H_4SiO_4 (TISDALE et al., 1993). O silício é considerado um elemento benéfico para algumas culturas como a cana (IPNI, 2020).

Grande parte do silício absorvido pela planta está concentrado na folha, nos tecidos da epiderme logo abaixo da cutícula, mais precisamente nas paredes celulares mais externas (AGARIE et al., 1998; YOSHIDA; OHNISHI; KITAGISHI, 1962). O silício está relacionado a estrutura da planta e ao aumento da fotossíntese mantendo as folhas mais eretas e evitando assim o auto-sobreamento, aumenta a altura das plantas devido ao maior comprimento da lâmina foliar (BALASTA et al., 1989; TAKAHASHI, 1995; YOSHIDA; OHNISHI; KITAGISHI, 1962). Como é

possível observar uma maior quantidade de silício é encontrado nas folhas quando comparado ao talo, das duas variedades de canas analisadas.

Em relação aos trabalhos de literatura apresentados na Tabela 2 que apresentam a composição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar inseridos em materiais cimentícios, as cinzas da cana-de-açúcar e cana-energia estudadas nesta tese apresentam valores menores de sílica em suas composições, isso se deve, pois, a coleta da cana-de-açúcar e cana-energia utilizada neste trabalho ocorreu de forma manual e as canas foram lavadas para a retirada de possíveis vestígios de solo que contribui com a presença de quartzo. Embora ocorra a lavagem na indústria sucroalcooleira, ela não ocorre de maneira eficiente, mantendo assim muitas partículas de areia (quartzo) nos colmos, o que aumenta a presença de óxidos de silício na composição das cinzas.

O teor mínimo da somatória dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser de 50 % (ABNT, 2014) das pozolanas a serem inseridas no cimento. Antes das lavagens as cinzas gerais (mescla de cinzas de colmo e de folha), tanto da cana-de-açúcar quanto da cana-energia não atingem o mínimo, representando somente 19,09 e 27,78 % da composição total, respectivamente. O teor máximo de álcalis de 1,5 % e de óxido sulfúrico de 5 %, antes da lavagem também não foram atendidos, tendo as cinzas de cana-de-açúcar gerais apresentado 38,29 % de álcalis e 11,93 % de óxido sulfúrico, e as cinzas de cana-energia gerais 27,79 % de álcalis e 5,01 % de óxido de sulfúrico. Assim foi necessária a extração de álcalis e óxido sulfúrico pelo processo de lavagem e filtragem, onde grande parte do potássio e do óxido sulfúrico foram retirados e uma parte do cloro, e como consequência a concentração dos outros óxidos aumentou, em especial o silício como já era esperado. Assim após a lavagem as cinzas de cana-de-açúcar gerais apresentam uma somatória de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , de 53,64 % e 0,5 % de óxido sulfúrico, para as cinzas de cana-energia gerais a somatória foi de 60,18 % e 0,66 % de óxido sulfúrico. No caso das quantidades de álcalis, ambas as cinzas não atingiram o mínimo necessário de 1,5 %, porém após a lavagem os valores caíram drasticamente alcançando 5,95 % para as cinzas de cana-de-açúcar gerais e 4,5 % para as cinzas de cana-de-açúcar gerais. Em relação a perda ao fogo, todas se enquadram em valores inferiores a 6 %, recomendados pela norma (ABNT, 2014).

Dentre os materiais analisados, o cimento apresenta maior quantidade de óxidos de cálcio (66,85 %), em seguida tem-se sílica (15,71 %), alumina (3,06 %) e oxido de ferro (3,00 %), o que já era esperado já que o cimento CPV-ARI é composto basicamente por de clínquer (calcário, argila, e componentes como silício, alumina e ferro) e gesso. Já a sílica ativa é composta por 95 % de silício, pois é um pó proveniente do processo de produção do silício metálico ou ferro silício.

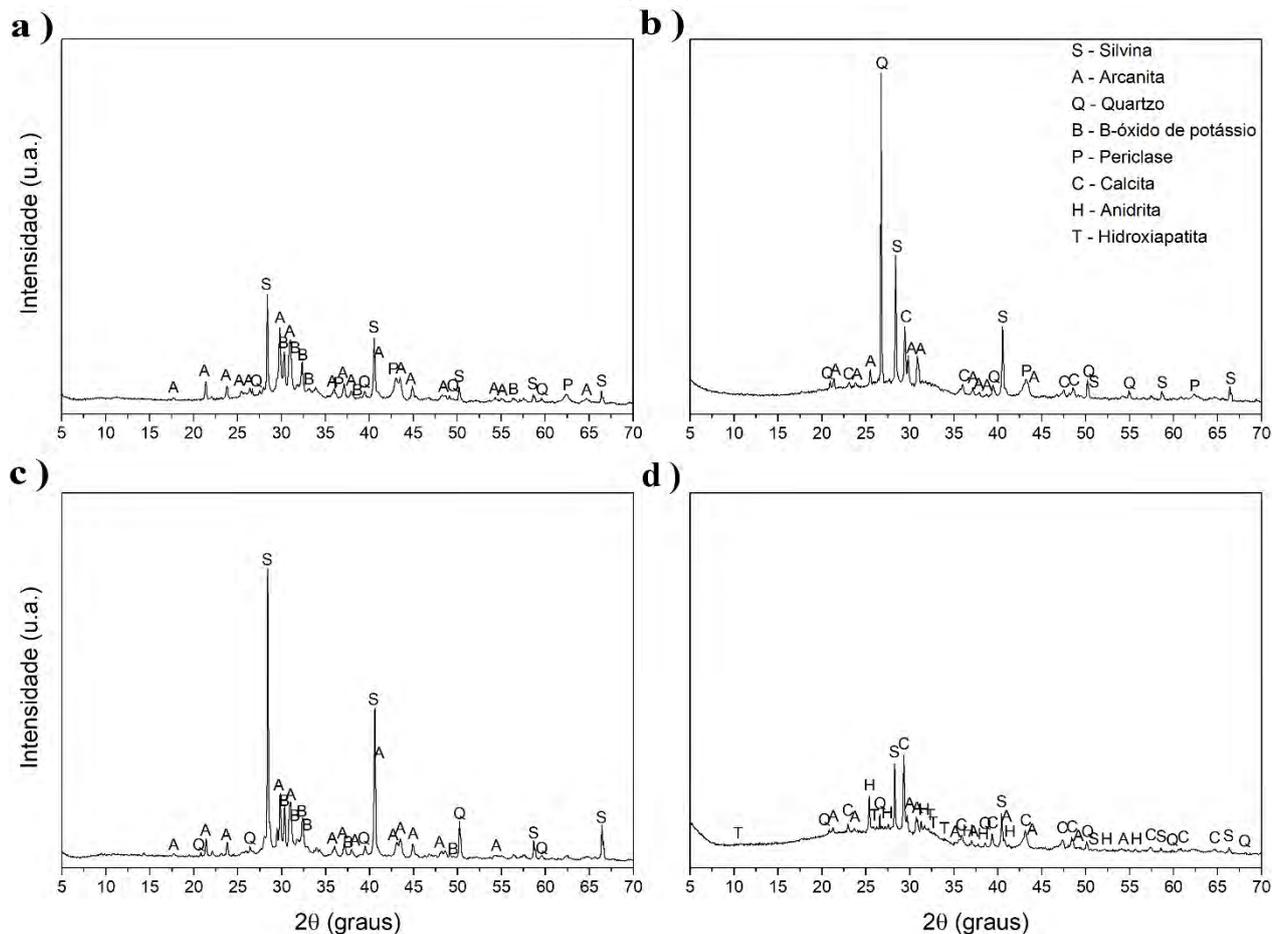
5.4.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 26 a), b), c) e d) e a Tabela 15 apresentam os difratogramas de raios-X e os componentes mineralógicos das cinzas não lavadas, CCAÇ-C, CCAÇ-F, V5-C e V5-F,

respectivamente. A CCAÇ-C apresentou picos majoritários de silvina, arcanita e B-óxido de potássio, que indicam a presença de potássio, esse resultado está condizente com a composição química apresentada na Tabela 12, que indicam a presença de aproximadamente 63 % de óxido de potássio no talo da cana-de-açúcar. Já a folha da cana-de-açúcar (CCAÇ-F) apresentou os picos majoritários de quartzo, calcita, silvina e arcanita, que de acordo com a composição química realizada por FRX, contribuem com os principais óxidos encontrados, óxido de silício, óxido de cálcio e óxido de potássio. Provavelmente o quartzo identificado é proveniente da contaminação das folhas pelo solo. Durante o crescimento das folhas, pode ter ocorrido de as partículas de quartzo se incorporem nas dobras das folhas e permaneçam nas cinzas. Também podemos observar que nos difratogramas de ambas as folhas CCAÇ-F e V5-F, há um desvio importante da linha de base, o que reflete a presença de material amorfo nessas cinzas, como a sílica amorfa.

Assim como a CCAÇ-C, a V5-C, apresentou picos majoritários de silvina e arcanita, porém com picos mais intensos de silvina, isso coincide com os resultados encontrados para a composição química que apresentou maiores quantidade de óxido de potássio e cloro, no talo da cana-energia. A folha da cana-energia (V5-F), apresentou majoritariamente picos de calcita, silvina e quartzo, além disso houve um aumento significativo do desvio da linha de base, o que indica a presença de material amorfo. A V5-F não apresentou picos tão intensos de quartzo como a CCAÇ-F, porém de acordo com a composição química a mesma apresenta um maior teor de óxido de silício, isso pode ocorrer pois a sílica presente na folha da cana-energia é na sua grande maioria amorfa. Não são observadas sílicas cristalinas como tridimita e cristobalita que são produzidas no processo de queima, isso indica que a temperatura de 600 °C não promove a cristalização da sílica amorfa. Com isso provavelmente a sílica presente com exceção do quartzo, é sílica reativa em forma amorfa.

Figura 26 – Difratogramas de raios-x das cinzas não lavadas, a) CCAÇ-C, b) CCAÇ-F, c) V5-C e d) V5-F.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 15 - Composição mineralógica das cinzas não lavadas CCAÇ-C, CCAÇ-F, V5-C e V5-F.

| Cinzas | Sigla | Nome Mineralógico | Fórmula Química |
|--------|-------|---------------------|--------------------------------|
| CCAÇ-C | S | Silvina | KCl |
| | A | Arcanita | K ₂ SO ₄ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | B | B-Óxido de potássio | B-K ₂ O |
| | P | Periclase | MgO |
| CCAÇ-F | S | Silvina | KCl |
| | A | Arcanita | K ₂ SO ₄ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | C | Calcita | CaCO ₃ |
| V5-C | S | Silvina | KCl |
| | A | Arcanita | K ₂ SO ₄ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | B | B-Óxido de potássio | B-K ₂ O |
| | C | Calcita | CaCO ₃ |

| | | | |
|-------------|---|----------------|--|
| <i>V5-F</i> | S | Silvina | KCl |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | C | Calcita | CaCO ₃ |
| | H | Anidrita | CaSO ₄ |
| | T | Hidroxiapatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) |

Fonte: Própria autoria.

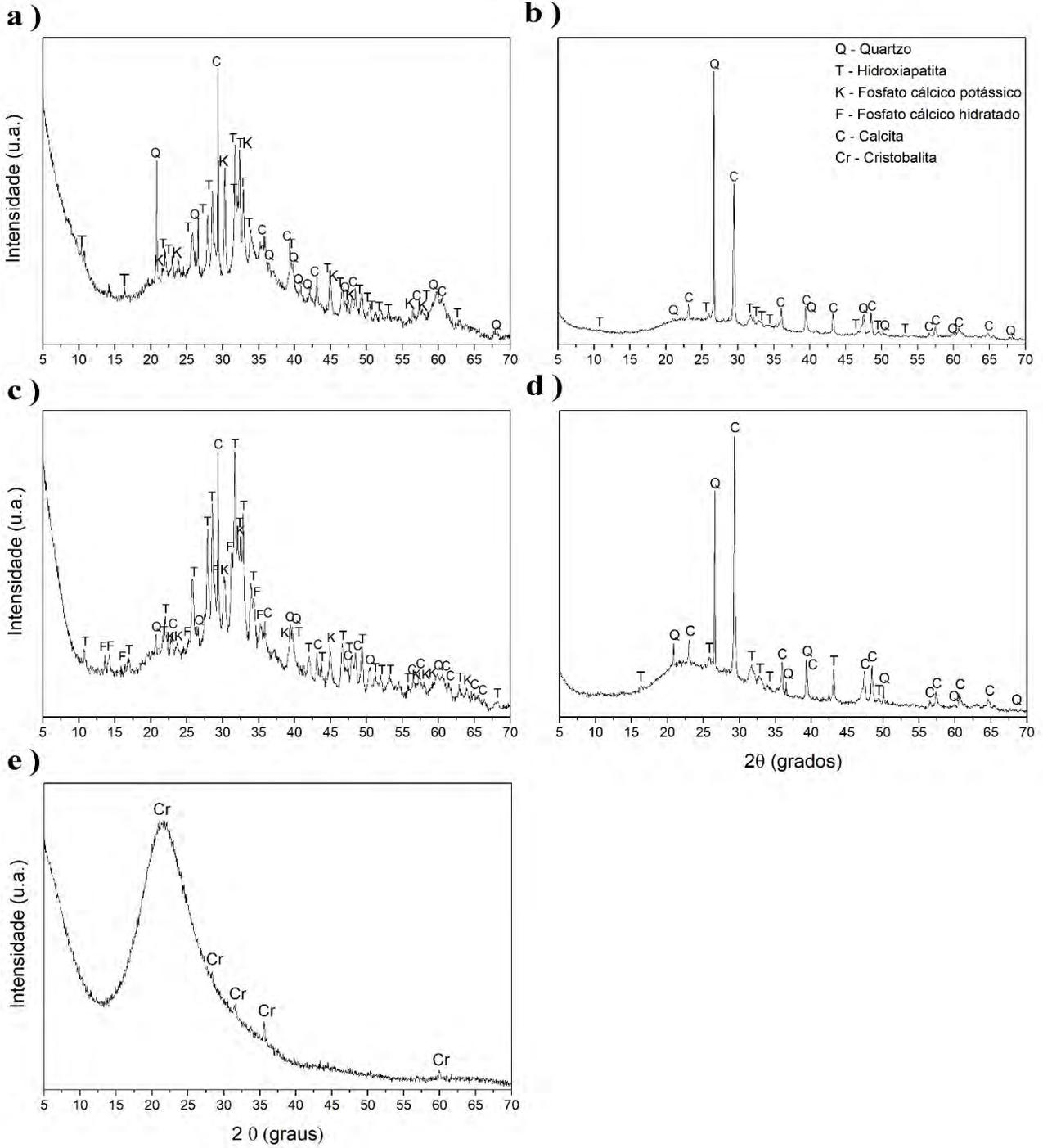
A Figura 27 a), b), c), d), e) e a Tabela 16 apresentam os difratogramas de raios-X e os componentes mineralógicos das cinzas lavadas, CCAÇ-C-L, CCAÇ-F-L, V5-C-L, V5-F-L e da sílica ativa, respectivamente. Após a lavagem, ocorreu a eliminação do material cristalino solúvel, toda a silvina e arcanita, assim as impurezas cristalinas provenientes de possíveis contaminação do solo (não removidas com a lavagem) são melhores detectadas, além disso houve um aumento significativo do desvio da linha de base, o que indica a presença de material amorfo, isso pode ser observado principalmente para a CCAÇ-C-L e V-C-L.

Para a CCAÇ-C-L e V-C-L, é possível verificar a presença fosfato cálcico potássico, indicando a presença de potássio, porém em pequenas quantidades. Após a lavagem as substâncias predominantes são calcita, quartzo e hidroxiapatita.

Tanto para a CCAÇ-F-L como para a V-F-L os picos de quartzo e calcita ficaram mais evidentes, o que também foi verificado na composição química, sendo encontrados maiores teores de óxido de silício e óxido de cálcio.

A sílica ativa apresenta um grande desvio na linha de base indicando que a mesma é amorfa quase que em sua totalidade, exceto pelos picos de cristobalita que indicam a presença de sílica cristalina.

Figura 27 - Difratomogramas de raios-x das cinzas não lavadas, a) CCAÇ-C-L, b) CCAÇ-F-L, c) V5-C-L e d) V5-F-L e da e) Sílica Ativa.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 16 - Composição mineralógica das cinzas lavadas, CCAÇ-C-L, CCAÇ-F-L, V5-C-L e V5-F-L e da Sílica Ativa.

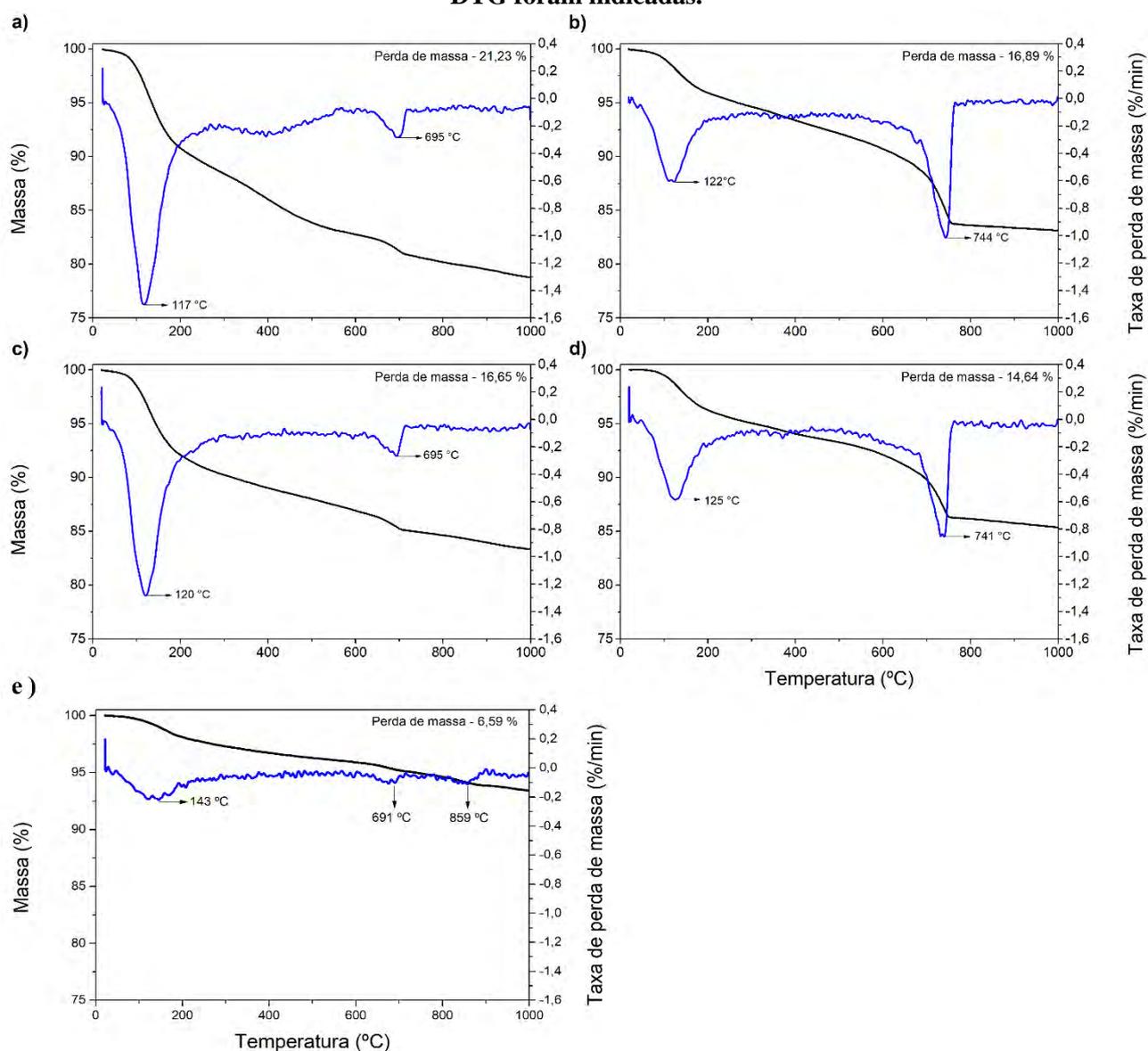
| Cinzas | Sigla | Nome Mineralógico | Fórmula Química |
|--------------|-------|---------------------------|---|
| SCBA-C-L | C | Calcita | CaCO ₃ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | T | Hidroxiapatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) |
| | K | Fosfato cálcico potásico | KCaPO ₄ |
| SCBA-F-L | C | Calcita | CaCO ₃ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | T | Hidroxiapatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) |
| V5-C-L | C | Calcita | CaCO ₃ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | T | Hidroxiapatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) |
| | K | Fosfato cálcico potásico | KCaPO ₄ |
| | F | Fosfato cálcico hidratado | Ca ₂ (P ₄ O ₁₂).4H ₂ O |
| V5-F-L | C | Calcita | CaCO ₃ |
| | Q | Quartzo | SiO ₂ |
| | T | Hidroxiapatita | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) |
| Sílica Ativa | Cr | Cristobalita | SiO ₂ |

Fonte: Própria autoria.

5.4.3 Termogravimetria (TG/DTG)

A Figura 28 apresenta as curvas de TG e DTG das cinzas de a) CCAÇ-C-L, b) CCAÇ-F-L, c) V5-C-L, d) V5-F-L e e) sílica ativa. Para ambas as variedades de cana os talos apresentaram um pico para baixo intenso em aproximadamente 120 °C, até esta temperatura ocorre a maior perda de massa das cinzas dos talos. As cinzas das folhas também apresentaram um pico para baixo próxima a esta mesma temperatura, porém com picos menos intensos e menor perda de massa o que também ocorre para a sílica ativa a 143 °C, está perda é referente a água retida pelas partículas das cinzas. Os talos apresentam um pico para baixo á 695 °C não tão pronunciado, já a folha este pico pode ser observado cerca dos 740 °C, com uma maior intensidade. Este processo corresponde à decomposição do carbonato de cálcio (calcita) presente nas cinzas das folhas de acordo com a DRX. Além desses dois processos (perda de umidade e decomposição de carbonatos), também se observa uma perda contínua de massa entre 200 e 400°C, o que está de acordo com a perda de grupos OH que permaneceram na sílica amorfa (Imoisili et al., 2020). A sílica ativa apresenta dois picos para baixo não tão pronunciados, não apresentando perdas de massa significativas.

Figura 28 - Análise térmica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) de a) CCAÇ-C-L; b) CCAÇ-F-L; c) V5-C-L; d) V5-F-L e e) Sílica Ativa. As temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas.



Fonte: Própria autoria.

5.4.4 Granulometria

A Tabela 17 apresenta o tamanho de partículas equivalentes das cinzas do talo da cana-de-açúcar (CCAÇ-C-L), da folha da cana-de-açúcar (CCAÇ-F-L), do talo da cana-energia (V5-C-L) e da folha da cana energia (V5-F-L). É possível observar que para ambas as variedades de cana, os diâmetros médios das cinzas obtidas do talo são menores do que os apresentados pelas folhas. Isso pode ocorrer pelo óxido de silício apresentar partículas maiores aos outros óxidos, já que é o maior constituinte dos talos. Já a sílica ativa apresentou um maior tamanho de partículas quando comparada as cinzas das diferentes partes das canas após a moagem.

O tamanho de partículas após a moagem alcançou o esperado de aproximadamente 20 μm . O tamanho de partículas das pozolanas influencia a atividade pozolânica, em decorrência da área específica que proporciona uma maior interação com o meio alcalino. Além disso partículas menores proporcionam um maior empacotamento, já que preenchem espaços vazios.

Tabela 17 - Diâmetro equivalente das partículas das matérias-primas.

| Tamanho de partícula | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Matéria-prima | D10(μm) | D50(μm) | D90(μm) | Diâmetro médio (μm) |
| Antes da moagem | | | | |
| CCAÇ-C-L | 7,91 | 11,55 | 179,65 | 51,38 |
| CCAÇ-F-L | 9,95 | 49,64 | 170,97 | 67,04 |
| V5-C-L | 8,86 | 19,41 | 133,91 | 40,15 |
| V5-F-L | 9,37 | 47,34 | 164,34 | 65,03 |
| Sílica Ativa | 6,15 | 32,15 | 73,64 | 36,63 |
| Cimento | 3,94 | 12,71 | 24,15 | 15,50 |
| Após a moagem | | | | |
| CCAÇ-C-L | 2,12 | 10,62 | 35,73 | 12,30 |
| CCAÇ-F-L | 2,57 | 13,96 | 42,44 | 17,14 |
| V5-C-L | 1,86 | 9,31 | 31,08 | 13,52 |
| V5-F-L | 3,47 | 16,53 | 44,41 | 21,21 |

Nota: D10: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 10% do material; D50: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 50% do material; D90: tamanho de partícula abaixo do qual se situa 90% do material. Fonte: Própria autoria.

A Areia utilizada, foi classificada como areia média (Tabela 18). O que pode ser comprovado pela fração granulométrica desse material em que 55,84 % correspondem a fração de areia média, e 40,97 são partículas inferiores a 0,6 mm, o que proporciona uma maior densificação nas argamassas.

Tabela 18 – Fração granulométrica da areia.

| Fração granulométrica | (%) |
|------------------------------|------------|
| Pedregulho (2 a 60 mm) | 0,57 |
| Areia grossa (0,6 a 2 mm) | 2,62 |
| Areia média (0,2 a 0,6 mm) | 55,84 |
| Areia fina (0,06 a 0,2) | 30,66 |
| Fundo | 10,32 |

Fonte: Própria autoria.

5.4.5 Massa específica real

A massa específica real está relacionada com a porosidade interna das partículas das matérias-primas (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009). De acordo com a Tabela 19 a pozolana comercial (sílica ativa) e as biopozolonas (cinzas) apresentarem massa específica real inferior ao cimento CPV – ARI, que pode interferir na densidade das argamassas.

Tabela 19 - Massa específica (g/cm³) real das matérias-primas.

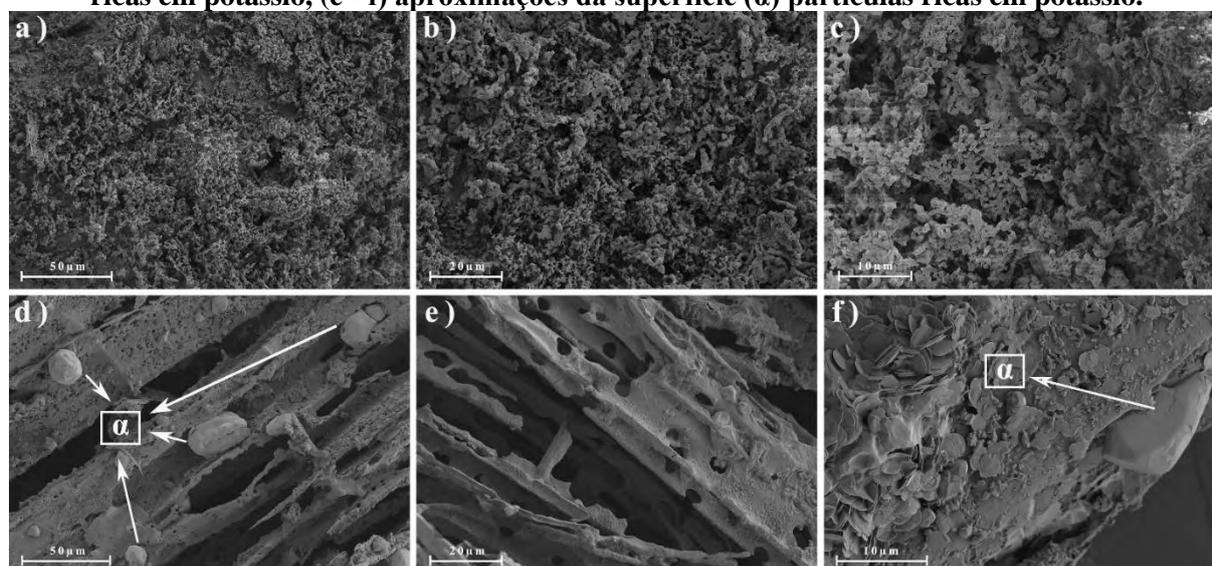
| Matérias-primas | Massa específica real (g/cm ³) | | | |
|-----------------------------|--|--------------------------|-------|---------------|
| | Colmo | Desvio Padrão | Folha | Desvio Padrão |
| Cinza cana-de-açúcar | 2,54 | 0,01 | 2,46 | 0,02 |
| Cinza Vignis 5 | 2,40 | 0,01 | 2,46 | 0,01 |
| Areia | 2,66 | 0,02 | | |
| Cimento | 3,10 | Informação do Fabricante | | |
| Sílica Ativa | 2,30 | | | |

Fonte: Própria autoria.

5.4.6 Microscopia eletrônica de varredura por emissão associado ao espectrômetro de energia dispersiva (FSEM-EDS)

A Figura 29 apresenta as micrografias dos colmos calcinados a 450 °C, da cana-de-açúcar a), b), c) e da cana-energia d), e), f). Assim como nas imagens obtidas do colmo seco da cana-de-açúcar não é possível observar elementos identificáveis. Já nas imagens 29 d) e f) da cinza da cana-energia é possível observar partículas, denominadas α ricas em potássio e cloro. Foi realizado um EDS da partícula α da imagem 29 f) e a mesma apresentou K₂O (58,11 %) e Cl (41,89 %). Isto indica que estas partículas são de silvina, conforme verificado pelos difratogramas de raios-X.

Figura 29 – Micrografias FESEM dos colmos calcinados a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral da superfície, (b - c) aproximações da superfície; cana-energia d) visão geral da superfície (α) partículas ricas em potássio, (e - f) aproximações da superfície (α) partículas ricas em potássio.

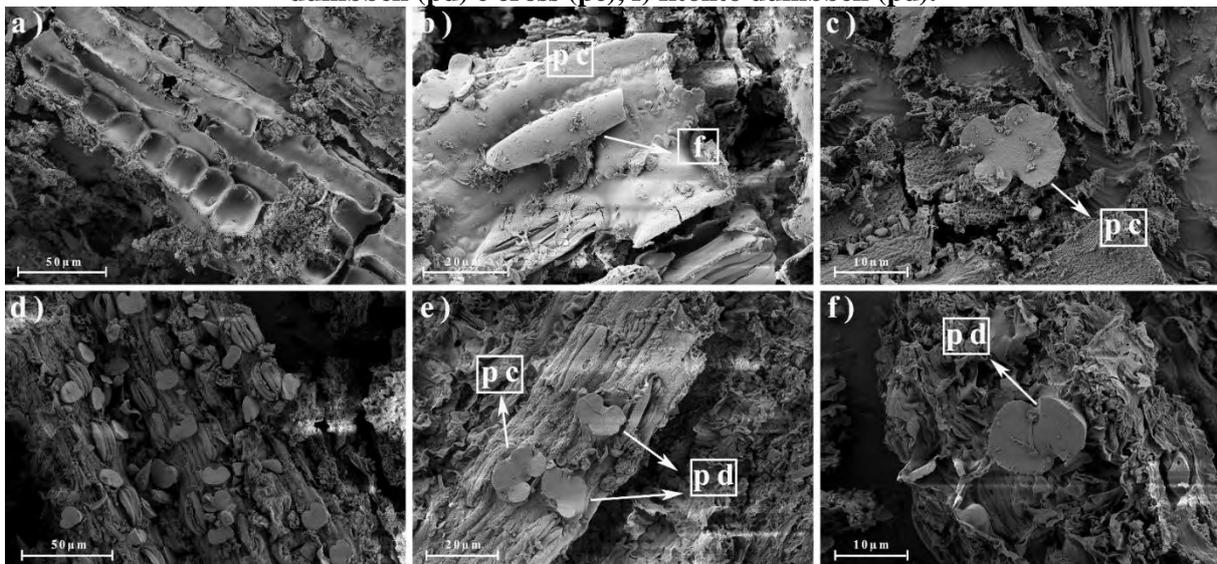


Fonte: Própria autoria.

A Figura 30 apresenta as micrografias da folha calcinada a 450 °C, da cana-de-açúcar a), b), c) e da cana-energia d), e), f). Não houve distinção entre adaxial e abaxial, já que com a calcinação a folha se desfez não sendo possível identificar os lados. A Figura 30 a) apresenta uma visão geral da cinza da folha da cana-de-açúcar, o interior das células epidérmicas, onde se observam células largas com as paredes recortada e outras curtas com as paredes lisas. Na Figura 30 b) observa-se a presença de um fitólito cross e um tricoma largo. A Figura 30 c) apresenta ampliação de um fitólito cross que

foi analisado por EDS, sendo identificados SiO_2 (85,49 %) e K_2O (14,51 %), e ao redor um material amorfo, provavelmente devido a presença de sílica amorfa. A Figura 30 d) apresenta uma visão geral das cinzas da folha da cana-energia, sendo possível observar a presença de vários fitólitos em formato dumbbell e cross, e estômatos. Na Figura 30 e) se observa dois fitólitos dumbbell e um fitolito cross. A Figura 30 f) apresenta a ampliação de um fitólito dumbbell do qual foi realizado EDS que identificou SiO_2 (97,26 %), K_2O (2,25 %) e MgO (0,49), e a presença de material amorfo. A partir dessas imagens é possível observar a presença de mais fitólitos nas cinzas da folha da cana-energia quando comparado a cinza da folha da cana-de-açúcar, isso corrobora com os resultados da composição química apresentados na Tabela 11, em que a cinza da folha da cana-energia apresenta um maior teor de sílica.

Figura 30 -Micrografias FESEM das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral do interior das células epidérmicas, algumas ampliadas com paredes recortadas e outras recortadas e quadradas com paredes lisas, b) fitólitos cross (pc) e pelos filiformes (f) , c) fitólitos cross (pc); cana-energia d) visão geral dos fitólitos em formação cross e dumbbell dispostos em várias fileiras, e) fitólito dumbbell (pd) e cross (pc), f) fitólito dumbbell (pd).

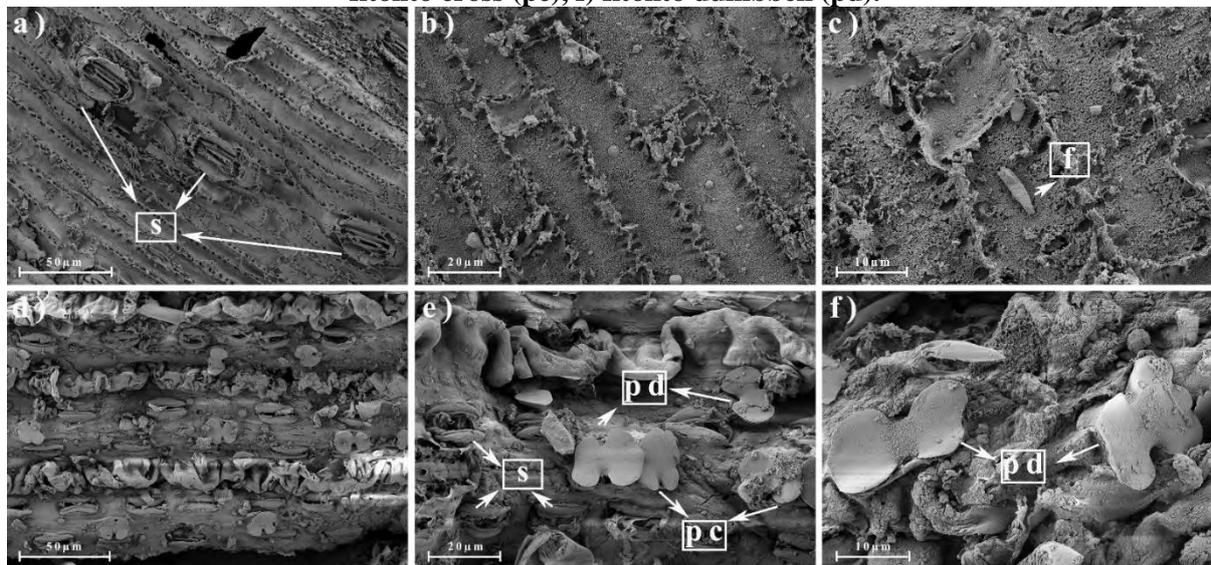


Fonte: Própria autoria.

A Figura 31 apresenta as micrografias do nervo central abaxial da folha, calcinado a 450 °C, da cana-de-açúcar a), b), c) e da cana-energia d), e), f). Nas imagens obtidas das cinzas de cana-de-açúcar não se observam fitólitos. Na Figura 31 a) vemos uma fileira de estômatos e na Figura 31 c) uma tricoma longo. Na Figura 31 d) se observa a presença de vários estômatos e fitólitos dumbbell e cross, enfileirados e na sua grande maioria no sentido longitudinal, com o que é característico da cana-de-açúcar, e possivelmente da cana-energia, pois é uma variedade diferente, mas contém os mesmos ancestrais. No entanto o sentido dos fitólitos pode variar devido ao processo de calcinação (Roselló et al., 2015). Na Figura 31 e) observa-se um estômato, um fitolito dumbbell e outro cross. A Figura 31 f) apresenta dois fitólitos em formato dumbbell ampliados, em um deles foi realizado EDS e a

composição encontrada foi SiO₂ (97,16 %), K₂O (2,07 %) e CaO (0,77 %). Assim como para as cinzas das folhas, as cinzas do nervo central abaxial da cana-energia também apresentaram uma maior quantidade de fitólitos, na visão geral.

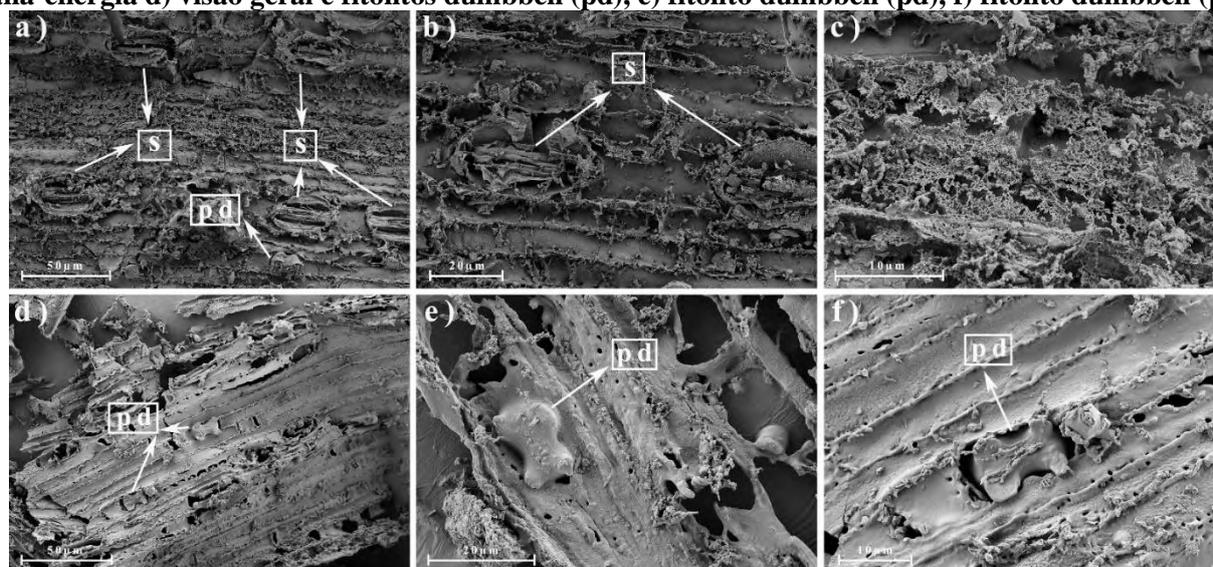
Figura 31 - Micrografias FESEM do nervo central abaxial das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral e estômatos(s), b) células epidérmicas c) pêlos filiformes (f); cana-energia d) visão geral dos fitólitos cross e dumbbell dispostos em várias fileiras, e) estômatos (s), fitólito dumbbell (pd) e fitólito cross (pc), f) fitólito dumbbell (pd).



Fonte: Própria autoria.

A Figura 32 apresenta as micrografias do nervo central adaxial da folha, calcinado a 450 °C, da cana-de-açúcar a), b), c) e da cana-energia d), e), f). Na Figura 32 a) observa-se estômatos enfileirados e paralelos, e a presença de um fitólito na mesma direção que o eixo maior do nervo. Na Figura 32 b) se vê dois estômatos. Na Figura 32 d) é possível observar dois fitólitos dumbbell no sentido longitudinal as fibras. Nas Figuras 32 e) e f) se vê fitólitos dumbbell, também no sentido longitudinal as fibras.

Figura 32 - Micrografias FESEM do nervo central adaxial das folhas calcinadas a 450°C de cana-de-açúcar a) visão geral, estômato(s) e fitólito dumbbell (pd) b) estômato (s), c) nervo desintegrado (f); cana-energia d) visão geral e fitólitos dumbbell (pd), e) fitólito dumbbell (pd), f) fitólito dumbbell (pd).



Fonte: Própria autoria.

5.4.7 Determinação dos teores da sílica amorfa e da sílica cristalina

A Tabela 20 apresenta os teores de sílica total, sílica cristalina e sílica amorfa, das pozolanas CCAÇ-C-L, CCAÇ-F-L, V5-C-L e V5-F-L. Os dados obtidos para as sílicas totais são condizentes com os obtidos no ensaio de FRX, estando os valores muito próximos, sendo para CCAÇ-C-L 34,92 % (FRX) e 33,98 % (método KOH), para CCAÇ-F-L 60,59 % (FRX) e 59,49 % (método KOH), para V5-C-L 40,67 % (FRX) e 33,01 % (método KOH) e para V5-F-L 65,16 % (FRX) e 63,71 % (KOH). As cinzas foram produzidas de maneira controlada, visando a não cristalização das sílicas presentes, porém uma pequena quantidade de impurezas cristalinas pode ser encontrada na pozolanas analisadas provavelmente devido a presença de quartzo, que pode ser identificado nas análises de DRX. Assim a maior parte da sílica presente nas pozolanas é amorfa, sendo 29,24 % da CCAÇ-C-L (86 % em relação a sílica total), 48,48 % da CCAÇ-F-L (81 % em relação a sílica total), 31,51 % da V5-C-L (95 % em relação a sílica total) e 50,29 % da V5-F-L (79 % em relação a sílica total).

Tabela 20 - Quantidades de sílica total, cristalina e amorfa encontradas em 1 g de pozolana, determinadas pelo método de KOH.

| Pozolanas | Sílica + Alumina total (%) | Desvio Padrão | Sílica total (%) | Desvio Padrão | Sílica Cristalina (%) | Desvio Padrão | Sílica Amorfa (%) |
|-----------------|----------------------------|---------------|------------------|---------------|-----------------------|---------------|-------------------|
| CCAÇ-C-L | 35,41 | 0,03 | 33,98 | 0,11 | 4,74 | 0,02 | 29,24 |
| CCAÇ-F-L | 62,13 | 0,10 | 59,49 | 0,01 | 11,00 | 0,01 | 48,48 |
| V5-C-L | 33,97 | 0,07 | 33,01 | 0,07 | 1,50 | 0,02 | 31,51 |
| V5-F-L | 67,22 | 0,14 | 63,71 | 0,08 | 13,42 | 0,45 | 50,29 |

Fonte: Própria autoria.

5.5 Estudos de reatividade das cinzas de cana energia, de cana-de-açúcar e da sílica ativa

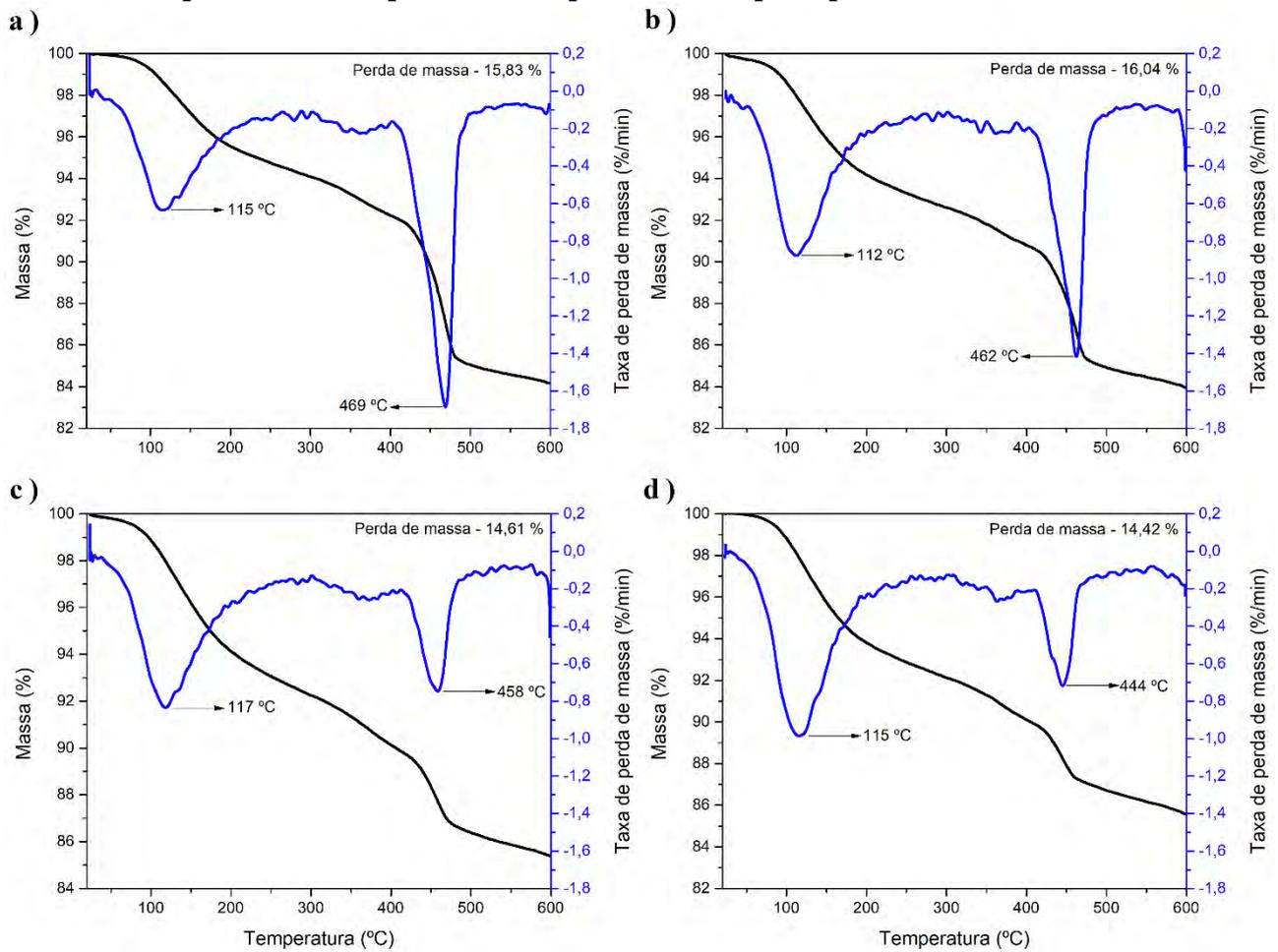
5.5.1 Análise da fixação de cal por termogravimetria (TG/DTG)

As Figuras 33, 34 e 35, apresentam as análises termogravimétricas (TG) e as correspondentes curvas derivadas (DTG) das pastas de CCAÇ-L, V5-L e Sílica Ativa curadas por 7 e 28 dias.

Todas as pastas apresentaram picos na curva DTG entre 110 e 130 °C, indicando a desidratação do hidrato de silicato de cálcio (CSH ou tobermorita). O CSH é produzido em decorrência da reação pozolânica entre a sílica amorfa do material e o hidróxido de cálcio.

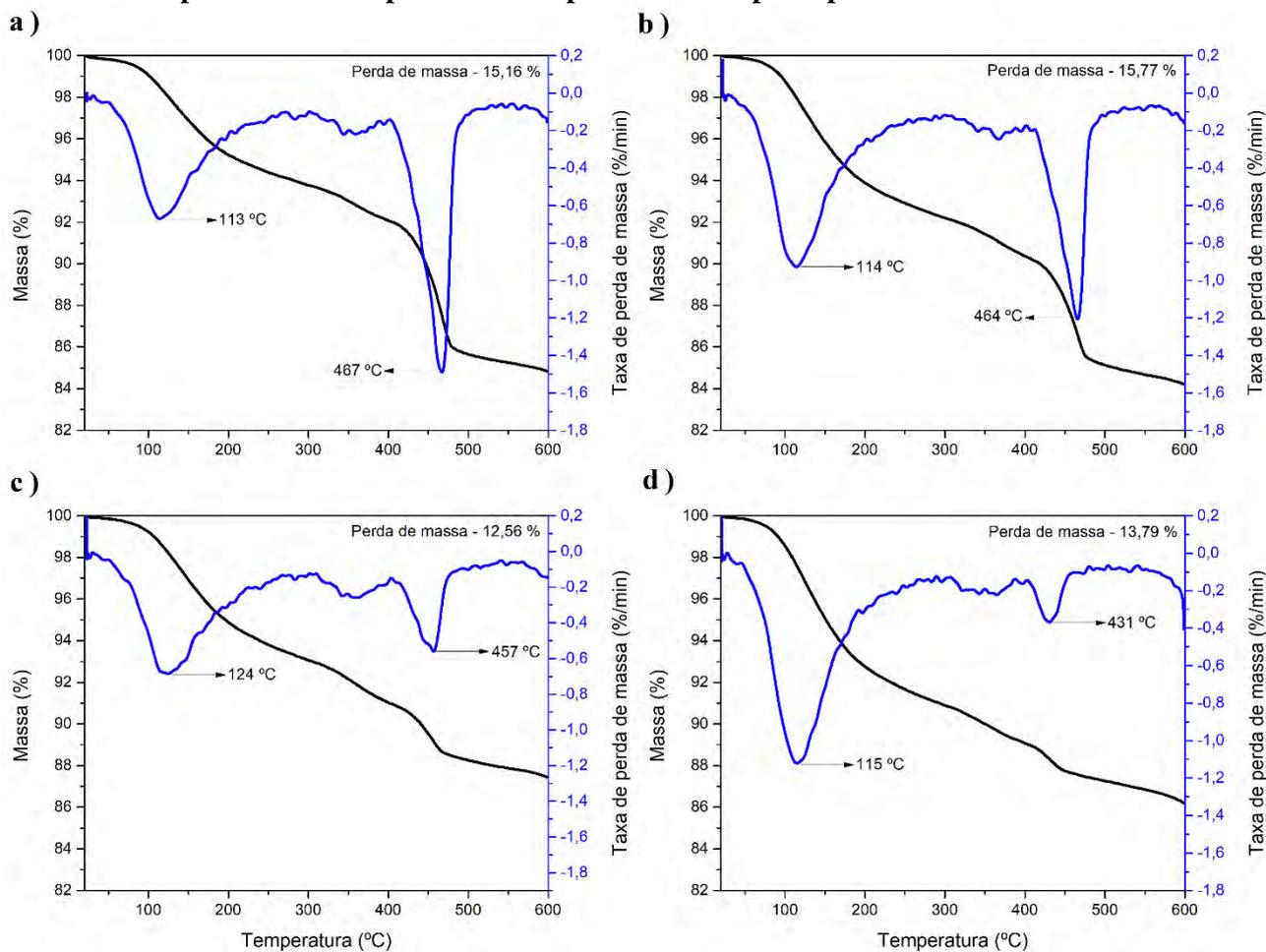
Os picos endotérmicos entre 430 a 469 °C das pastas são referentes a decomposição do Ca(OH)_2 , a essas temperaturas a decomposição da portlandita ocorre rapidamente sendo transformadas em óxido de cálcio (CaO). Os picos menores identificados nessas temperaturas indicam que há uma menor quantidade de portlandita, sendo que esse pico não aparece para as pastas de 1:2 (CH:Sílica ativa) a 7 e 28 dias. A Tabela 21 apresenta as perdas de massas totais de todas as pastas analisadas. Esses dados estão relacionados a reação pozolânica indicando que a maioria dos produtos da reação foram produzidas já nos primeiros 7 dias de hidratação.

Figura 33 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de CCAÇ – L a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas.



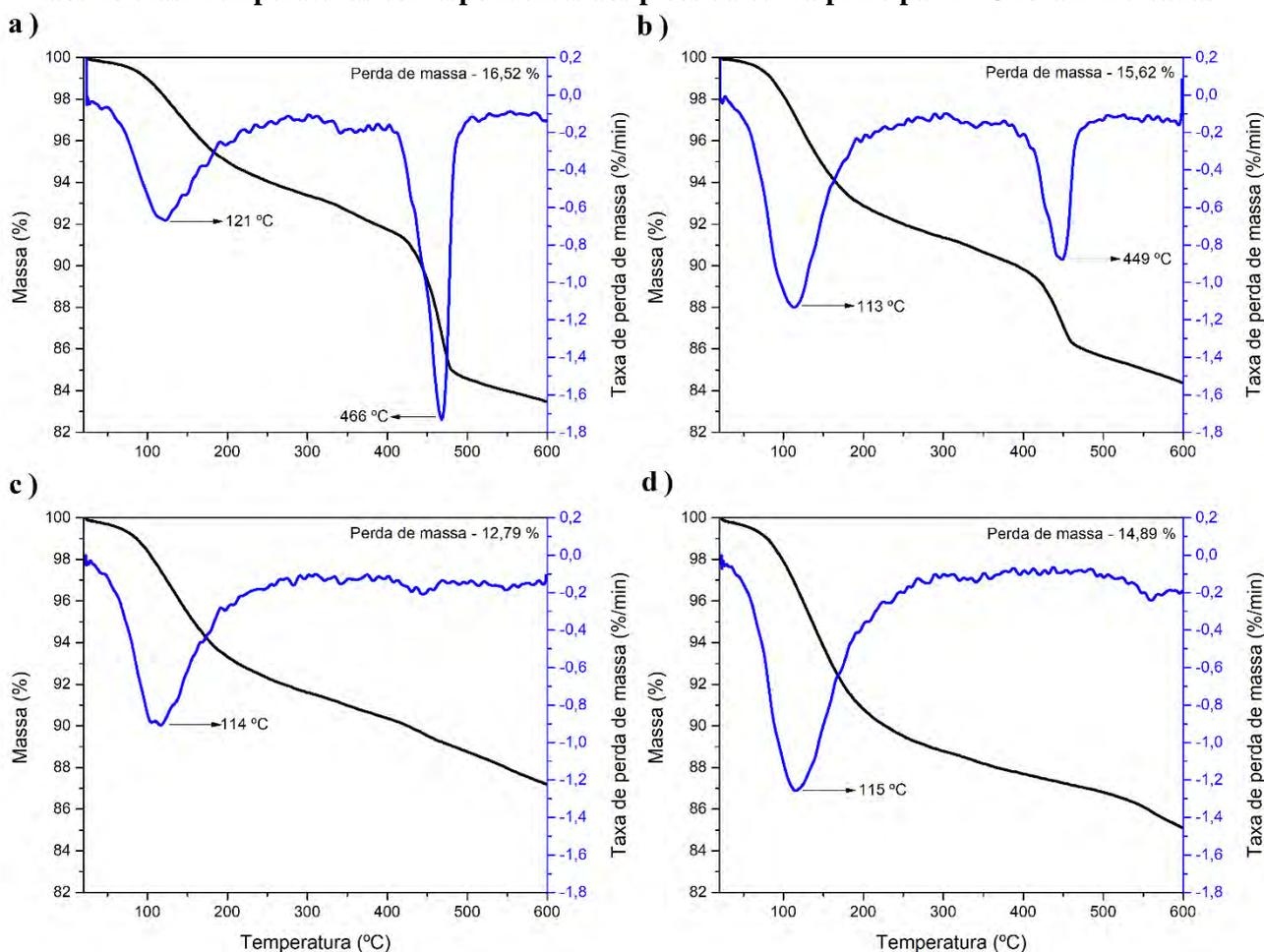
Fonte: Própria autoria.

Figura 34 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de V5 – L a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas.



Fonte: Própria autoria.

Figura 35 - Análise térmica e análise térmica diferencial de pastas curadas de Sílica Ativa a) proporção 1:1 aos 7 dias; b) proporção 1:1 aos 28 dias; c) proporção 1:2 aos 7 dias e d) proporção 1:2 aos 28 dias. Temperaturas correspondentes aos picos da curva principal DTG foram indicadas.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 21 - Perda de massa total (%) das pastas de CH:cinzas.

| CH:cinza | Tempo de cura (dias) | CCAÇ-L (%) | V5-L (%) | Sílica ativa (%) |
|------------|----------------------|------------|----------|------------------|
| 1:1 | 7 | 15,83 | 15,16 | 16,52 |
| | 28 | 16,04 | 15,77 | 15,62 |
| 1:2 | 7 | 14,61 | 12,56 | 12,79 |
| | 28 | 14,42 | 13,79 | 14,89 |

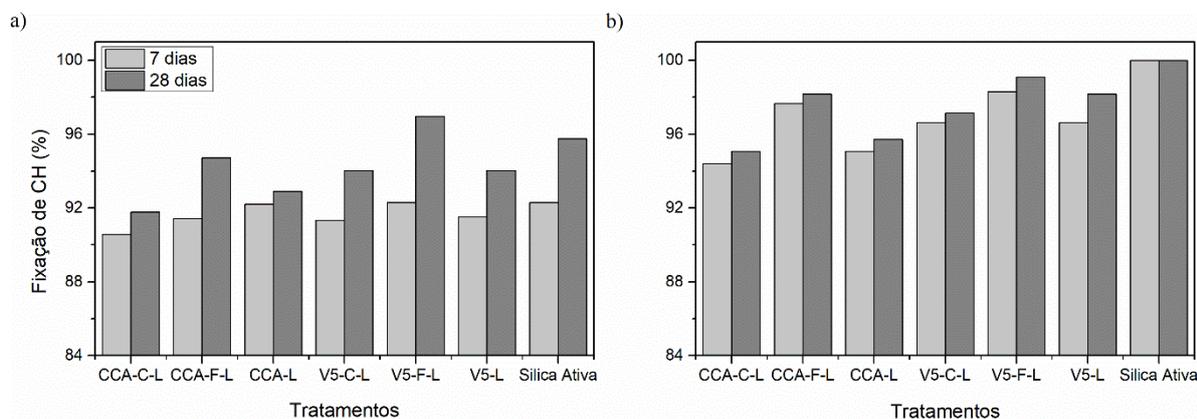
Fonte: Própria autoria.

Com base na perda de massa devido à desidratação de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) das pastas em uma faixa de temperatura de 430 C a 470 °C, quantificou-se a cal fixada pela reação pozolânica. Sendo definido pela Eq. (1), onde CH_0 e $\text{CH}_{\text{Cinzas}}$, são respectivamente as quantidades iniciais e finais de hidróxido de cálcio nas pastas de CH:cinza (Payá et al., 2002).

Para a análise de fixação de CH, todos os resultados para as diferentes partes das canas e suas mesclas são apresentados na Figura 36. É possível verificar que todas as pozolanas analisadas apresentaram valores superiores a 90 % aos 7 e 28 dias para as diferentes proporções analisadas.

Sendo os menores resultados para as pastas com CCAÇ-C-L e V5-C-L, o que já era esperado já que ambas são as que apresentam menor quantidade de sílica, já a maior fixação foi observada para a sílica ativa que é composta quase que inteiramente por sílica.

Figura 36 - Hidróxido de cálcio fixado nas pastas CH:pozolana curadas por 7 e 28 dias a) relação 1:1 e b) relação 1:2.

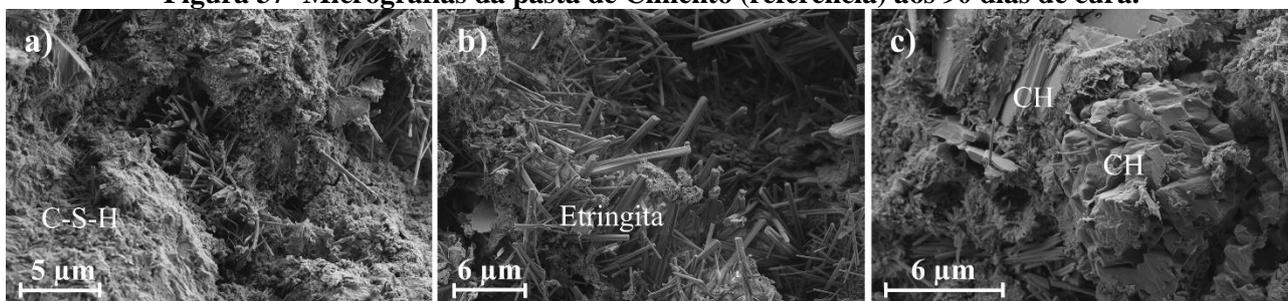


Fonte: Própria autoria.

5.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas com cimento e hidróxido de cálcio

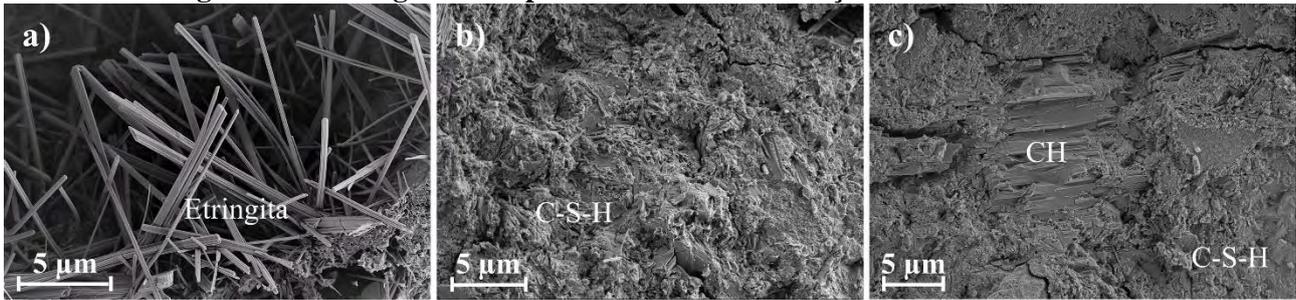
As Figuras 37, 38, 39 e 40 apresentam as pastas de cimento:pozolana nas proporções. Em todas as pastas é possível observar a presença de etringita, que é formada nas primeiras horas de hidratação do cimento, devidos presença de sulfatos disponíveis em água e o aluminato cálcico (C_3A) ou ferroaluminato cálcico (C_4AF), está reação é responsável pelo que é chamado de pega (reações químicas) e o endurecimento do cimento, a etringita apresenta forma de bastões. Também pode-se verificar a presença de C-S-H (Sílicato de cálcio hidratado), que proporcionam o endurecimento e conferem as propriedades físicas e mecânicas ao cimento, nas Figuras esse produto pode ser identificado pela estrutura mais amorfa do material. Já a presença de CH, indica que o hidróxido de cálcio não foi completamente consumido durante as reações.

Figura 37- Micrografias da pasta de Cimento (referência) aos 90 dias de cura.



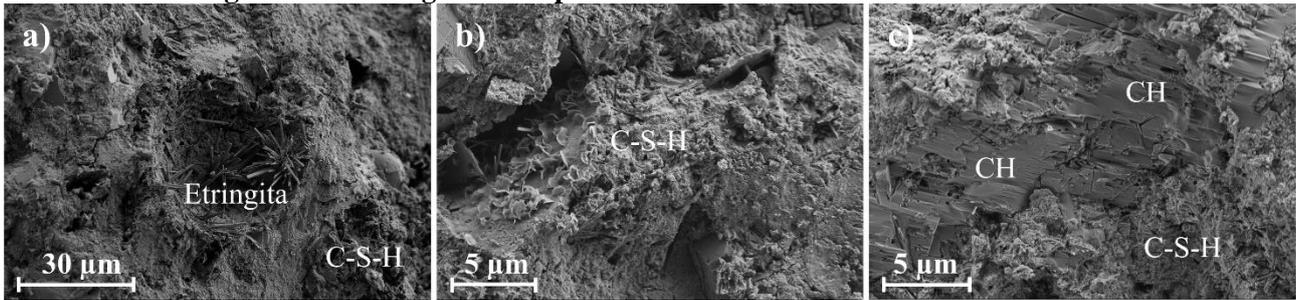
Fonte: Própria autoria.

Figura 38 - Micrografias da pasta de Cimento: CCAÇ-L aos 90 dias de cura.



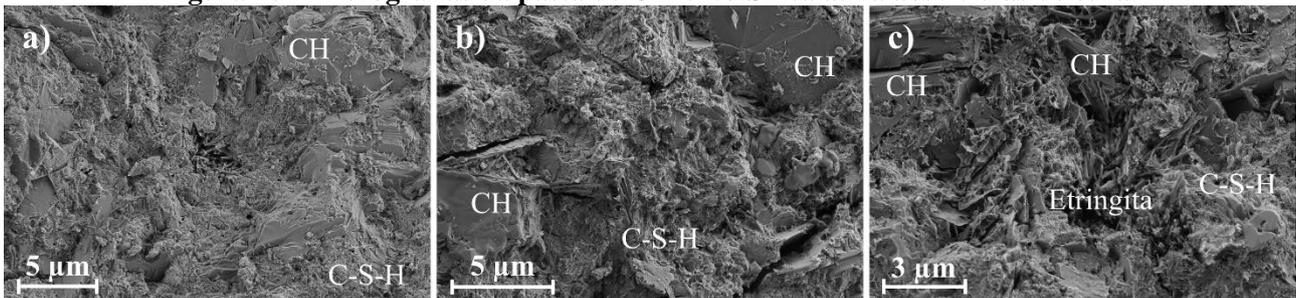
Fonte: Própria autoria.

Figura 39 - Micrografias da pasta de Cimento: V5-L aos 90 dias de cura.



Fonte: Própria autoria.

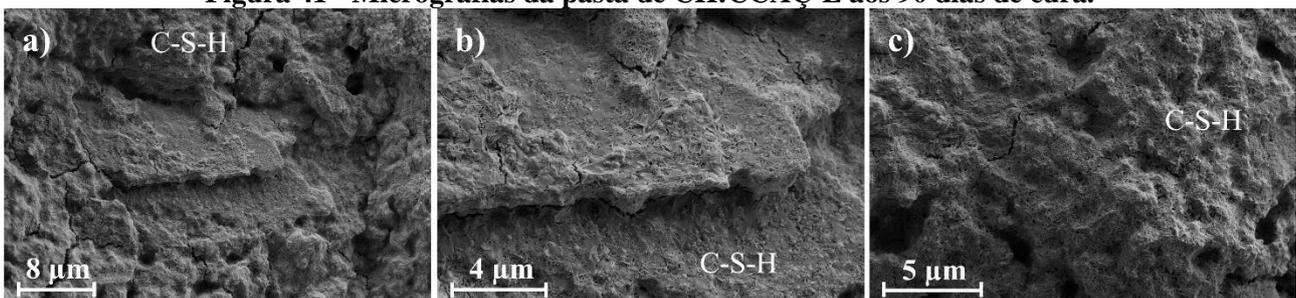
Figura 40 - Micrografias da pasta de Cimento: Sílica ativa aos 90 dias de cura.



Fonte: Própria autoria.

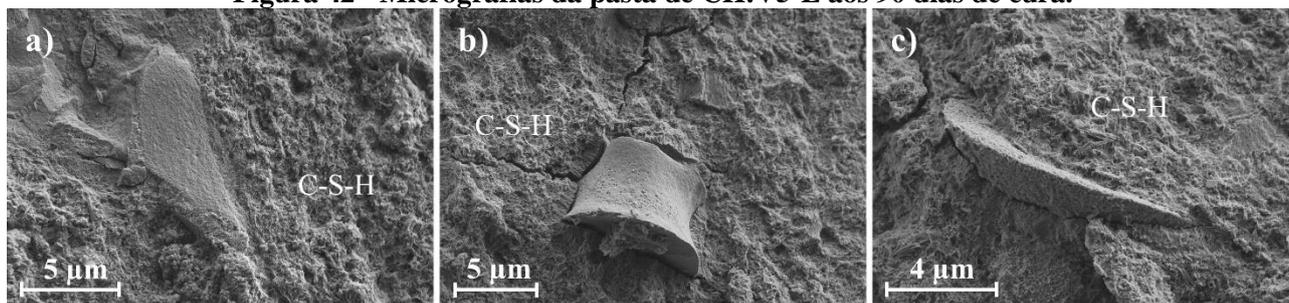
As Figuras 41, 42 e 43 apresentam as pastas de CH:pozolana nas proporções 0,3:0,7. Em todas as micrografias notamos a presença de C-S-H, resultantes da reação do hidróxido de cálcio, água e a sílica presentes nas pozolanas analisadas. A morfologia apresentada na Figura 43, indica um grau de aglomeração mais alto, quando comparada as pastas com CCAÇ-L e V5-L, esses aglomerados representam partículas não reagidas com a matriz cimentícia devido a densificação da sílica ativa. Isso pode resultar em uma menor atividade pozolânica e por consequência menos resistência mecânica do compósito cimentício.

Figura 41 - Micrografias da pasta de CH:CCAÇ-L aos 90 dias de cura.



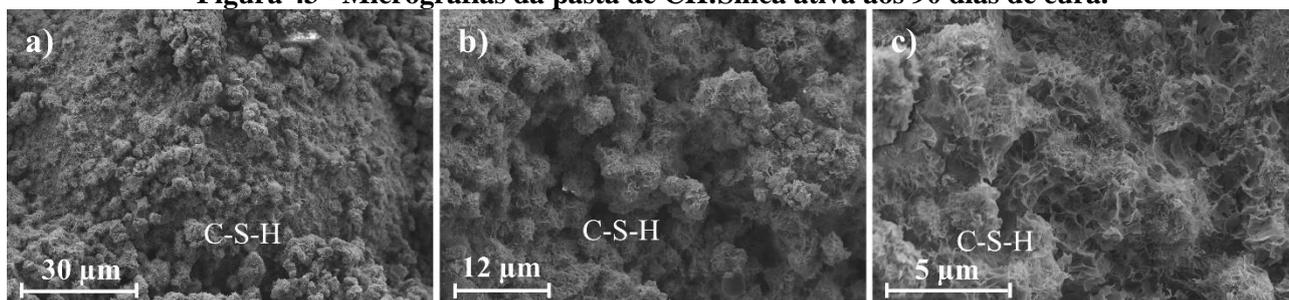
Fonte: Própria autoria.

Figura 42 - Micrografias da pasta de CH:V5-L aos 90 dias de cura.



Fonte: Própria autoria.

Figura 43 - Micrografias da pasta de CH:Sílica ativa aos 90 dias de cura.



Fonte: Própria autoria.

5.5.3 Avaliação de reatividade pozolânica

No ensaio proposto por Tashima et al. (2014), durante os 7 dias é possível observar uma redução nos valores de pH e condutividade elétrica, o que indica que o sistema está ficando insaturado devido ao progresso da reação pozolânica. Os materiais pozolânicos podem ser classificados em três categorias, os de baixa reatividade pozolânica, que apresentam baixa reação dos íons de Ca^{+2} e OH^- com as pozolanas, assim não tendo alterações consideráveis nos valores de condutividade elétrica, já que a solução permanece saturada. A segunda categoria são os materiais que nas primeiras horas do ensaio permanecem saturado, com pequenas alterações na condutividade elétrica. Porém para os tempos mais avançados, todo o hidróxido de cálcio é consumido, e os valores de pH e condutividade apresentam reduções. A última categoria são os materiais de alta reatividade que apresentam um consumo rápido do hidróxido de cálcio, com redução nos valores de pH e condutividade elétrica nas primeiras horas do ensaio. Este ensaio foi realizado para as proporções 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5; 3:7; 3,5:6,5 e 4:6. As proporções de 2:8 à 4:6 foram abordadas por Tashima et al. (2014), e adotadas neste trabalho, já as proporções 1,5:8,5 foram utilizadas para analisar os materiais pouco reativos como as cinzas dos colmos que apresentam baixo teor de sílica.

Tashima et al. (2014) adotou como critério, que as suspensões que apresentam perda de condutividade superiores a 30 %, são consideradas insaturadas a respeito ao hidróxido de cálcio. Assim essa consideração foi realizada nesta tese.

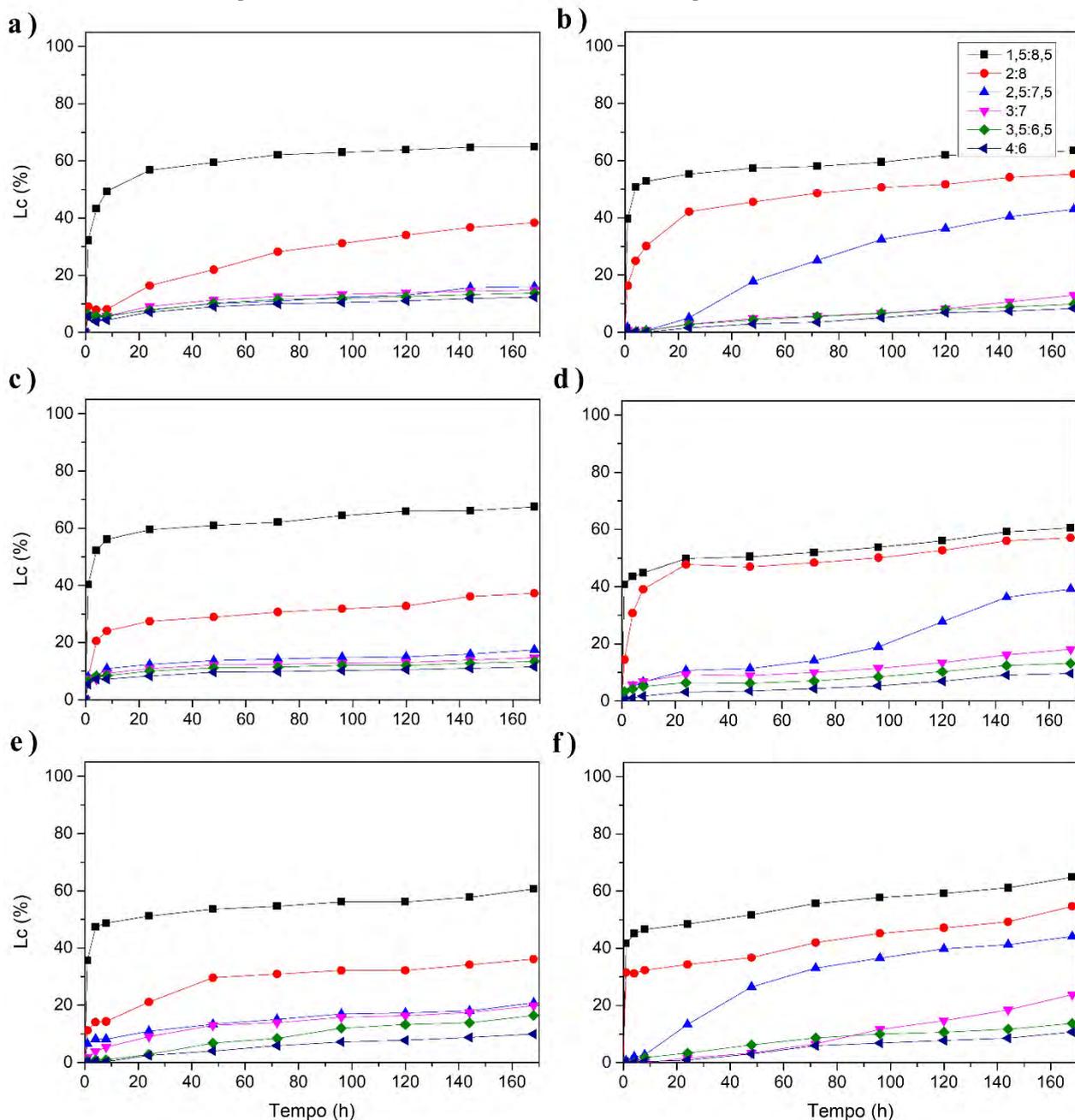
Os valores de Lc (%) das diferentes proporções de CH:CCAÇ-C-L e CH:V5-C-L podem ser observados na Figura 44 para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente. Para a suspensão CH:CCAÇ-C-L as únicas proporções que apresentaram valores superiores a 30 % de Lc (%) são as de 1,5:8,5 e 2:8, para todas as temperaturas de ensaio. A suspensão de 1,5:8,5 atingiu o valor de 30 % de Lc (%) na primeira hora de ensaio para todas as temperaturas, chegando a valores superiores a 60 % de perda de condutividade ao final do experimento. A suspensão de 2:8 atingiu o valor das 30 % após 48 horas, apresentado ao final das 168 horas valores de perda de condutividade entre 35 e 38, para as diferentes temperaturas. As proporções de 2,5:7,5, 3:7, 3,5:6,5 e 4:6, não apresentaram incrementos significativos, assim não sendo reativas. A CCAÇ-C-L não apresenta grandes quantidades de SiO₂, sendo de aproximadamente 35 %, o que justifica a baixa reatividade deste material.

As suspensões de CH:V5-C-L alcançaram insaturação do hidróxido de sódio para as proporções 1,5:8,5; 2:8 e 2,5:7,5. Para todas as temperaturas a suspensão de 1,5:8,5 apresenta um maior incremento na primeira hora do ensaio, alcançando e ultrapassando os 30 % de Lc (%), atingindo valores superiores a 60 % ao final do ensaio. A suspensão de 2:8 apresenta perdas de condutividade superiores a 30 % nas primeiras 8 horas de ensaio, sendo em 8, 4 e 1 hora pra as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. A suspensão 2,5:7,5, apresenta valores de Lc (%) de 30 % a aproximadamente 90, 127 e 62 horas após o início do ensaio, não tendo grandes incrementos após este período, para as diferentes temperaturas diferentes. As suspensões de 3:7, 3,5:6,5 e 4:6 não apresentaram Lc (%) acima de 30 % para todas as temperaturas, sendo assim a solução continua saturada após as 168 horas de ensaio.

Comparando a perda de condutividade de ambas as cinzas lavadas dos colmos, observamos que a cinza V5-C-L apresenta uma maior reatividade que a CCAÇ-C-L, já que a proporção 2,5:7,5 apresenta insaturação do hidróxido de cálcio

É possível observar que com o aumento da temperatura, as tendencias das curvas de perda de condutividades são similares, porém conforme o aumento da temperatura normalmente ocorre um aumento na velocidade da reação

Figura 44 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-C-L a 40°C; b) CH:V5-C-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-C-L a 50°C; d) CH:V5-C-L e) CH:CCAÇ-C-L a 60°C e f) CH:V5-C-L a 60°C.



Fonte: Própria autoria.

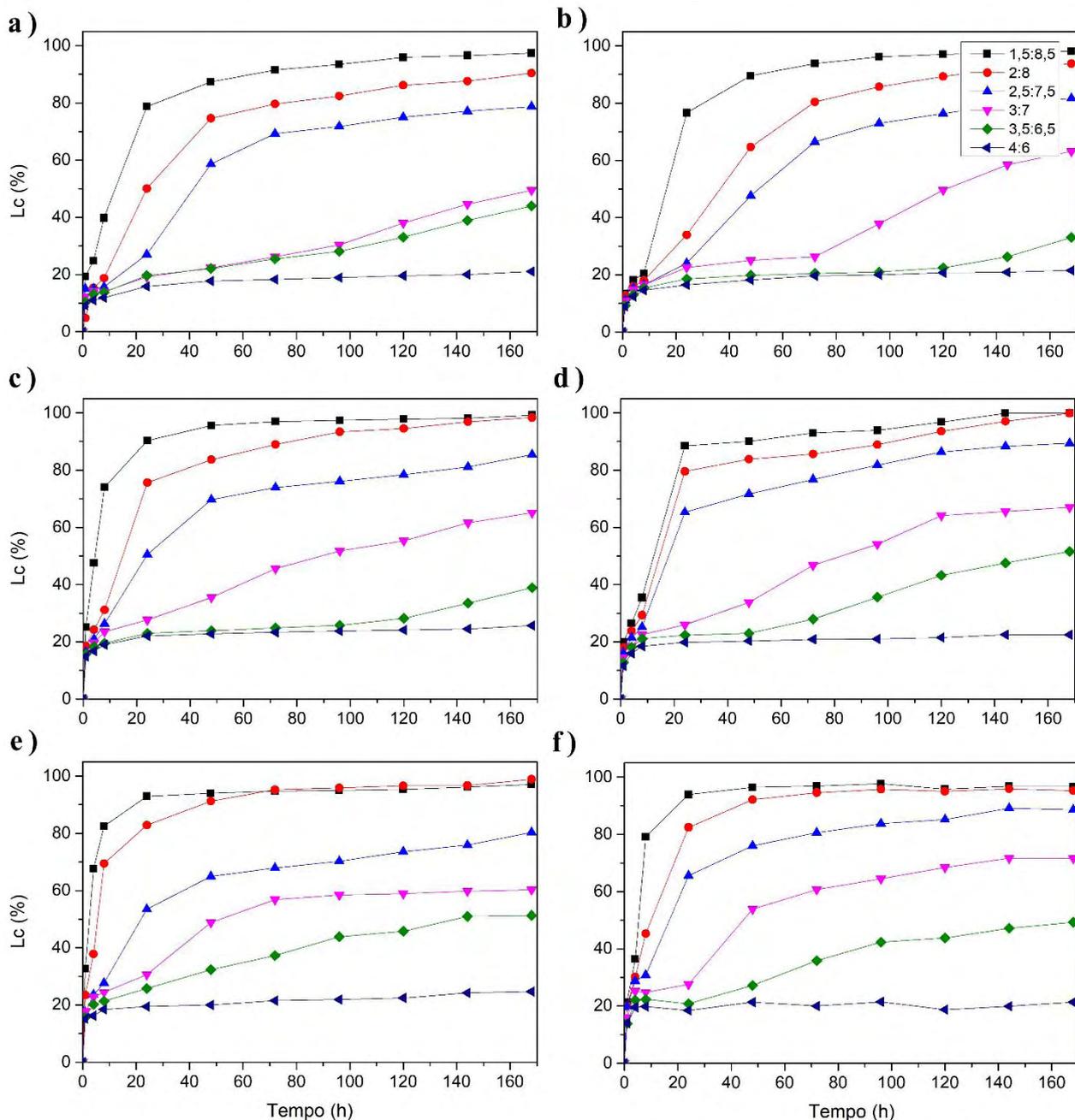
A Figura 45 apresenta a perda de condutividade das suspensões de CH:CCAÇ-F-L e CH:V5-F-L para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente. Dentre todas as proporções apresentadas para ambas as cinzas, podemos observar que exceto para a suspensão 4:6, todas as outras suspensões apresentam perdas significativas de condutividade. A grande quantidade de hidróxido de cálcio nas suspensões de 4:6, faz com que não ocorra insaturação dos sistemas, e conseqüentemente não há perdas significativas de condutividade.

As suspensões com maiores quantidades de pozolanas alcançam a insaturação logo nas primeiras horas de ensaio, já para as suspensões intermediárias, a perda de condutividade apresenta certa constância no início do ensaio devido a presença de hidróxido de sódio não dissolvido. Quando

o hidróxido de sódio se dissolve completamente há um incremento na perda de condutividade. O aumento da temperatura faz com que a solução atinja a insaturação mais rapidamente.

Ambas as cinzas CCAÇ-F-L e V5-F-L apresentaram perdas de condutividades semelhantes, exceto para a temperatura de 50 °C em que as proporções 1,5:8,5 e 2:8 da CCAÇ-F-L, alcançaram a insaturação mais rapidamente.

Figura 45 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-F-L a 40°C; b) CH:V5-F-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-F-L a 50°C; d) CH:V5-F-L e) CH:CCAÇ-F-L a 60°C e f) CH:V5-F-L a 60°C.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 46 apresenta a perda de condutividade das suspensões de CH:CCAÇ-L e CH:V5-L para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente. Para as suspensões de CH:CCAÇ-L nas

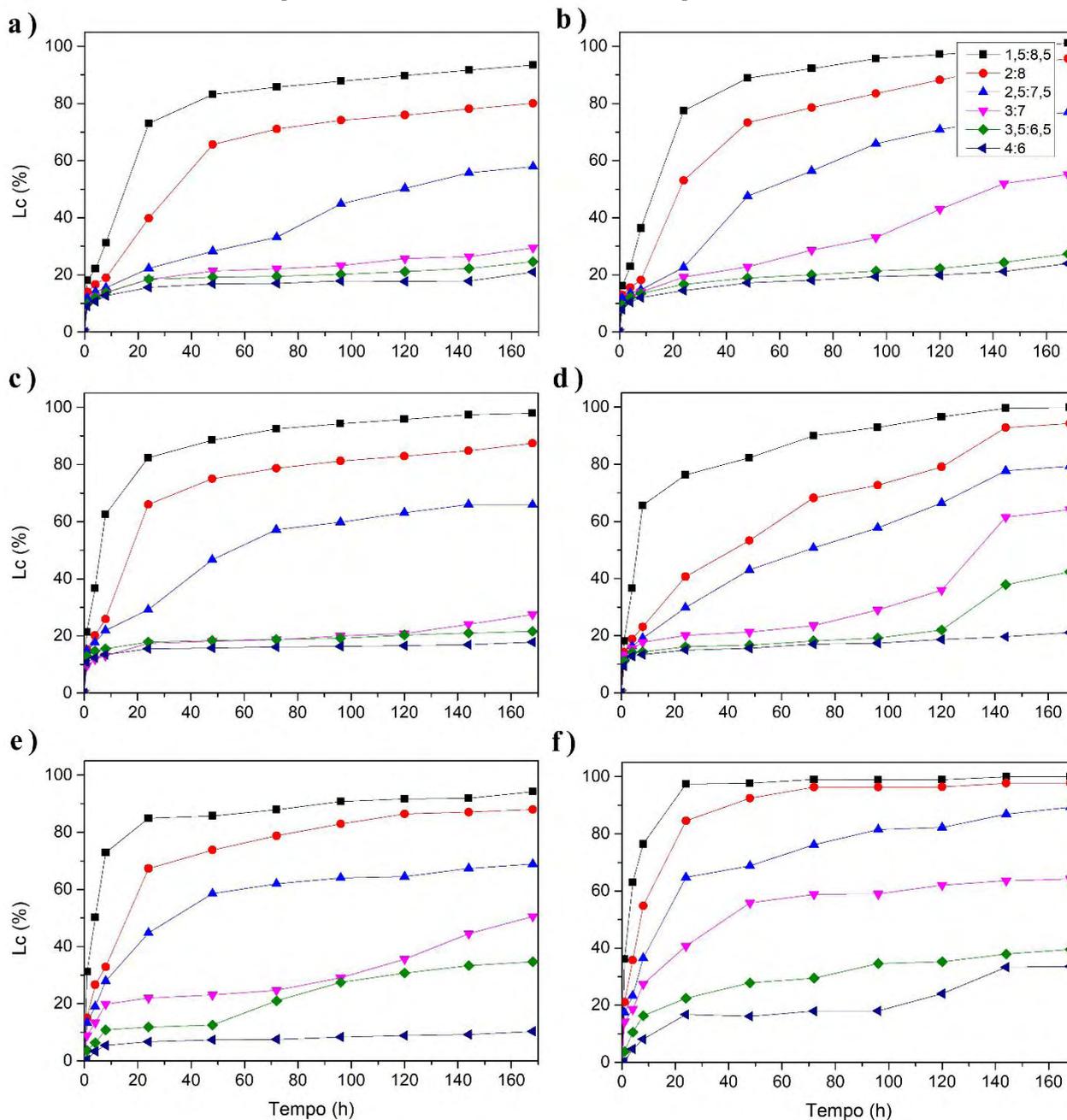
temperaturas de 40 e 50 °C, as proporções 3:7, 3,5:6,5 e 4:6 apresentaram perdas inferiores a 30 %, podendo se observar que a perda de condutividade se mantém basicamente constante. Já para a temperatura de 60 °C somente a proporção 4:6, não apresentou resultados superiores a 30 %. As suspensões de 1,5:8,5 e 2:8 apresentaram Lc (%) acima de 30 % nas primeiras 24 horas de ensaio para as três diferentes temperaturas. A CCAÇ-L apresentam reatividade intermediária entre as apresentadas para as pozolanas CCAÇ-C-L e CCAÇ-F-L, já que a mesma é uma mescla de ambas.

Para as suspensões de CH:V5-L na temperatura de 40, as proporções 3,5:6,5 e 4:6 apresentaram perdas inferiores a 30 % já para a temperatura de 50 °C somente a suspensão 4:6, não atingiu a insaturação. No caso da temperatura de 60 °C todas as soluções alcançaram a insaturação do hidróxido de cálcio ao final dos 7 dias. Assim como para a CCAÇ-L, as suspensões de 1,5: e 2:8 para a V5-L alcançaram a insaturação nas primeira 24 horas de ensaio.

A V5-L apresentou uma reatividade superior a V5-C-L, e inferior a V5-F-L, o que já era esperado já que é formada pela mistura de ambos.

Comparando as cinzas CCAÇ-L e V5-L quanto a reatividade apresentada, a V5-L apresentou ser mais reativa, já que observou-se a insaturação para todas as suspensões a 60 °C, e uma maior quantidade de suspensões insaturadas nas diferentes proporções para as temperaturas de 40 e 50 °C.

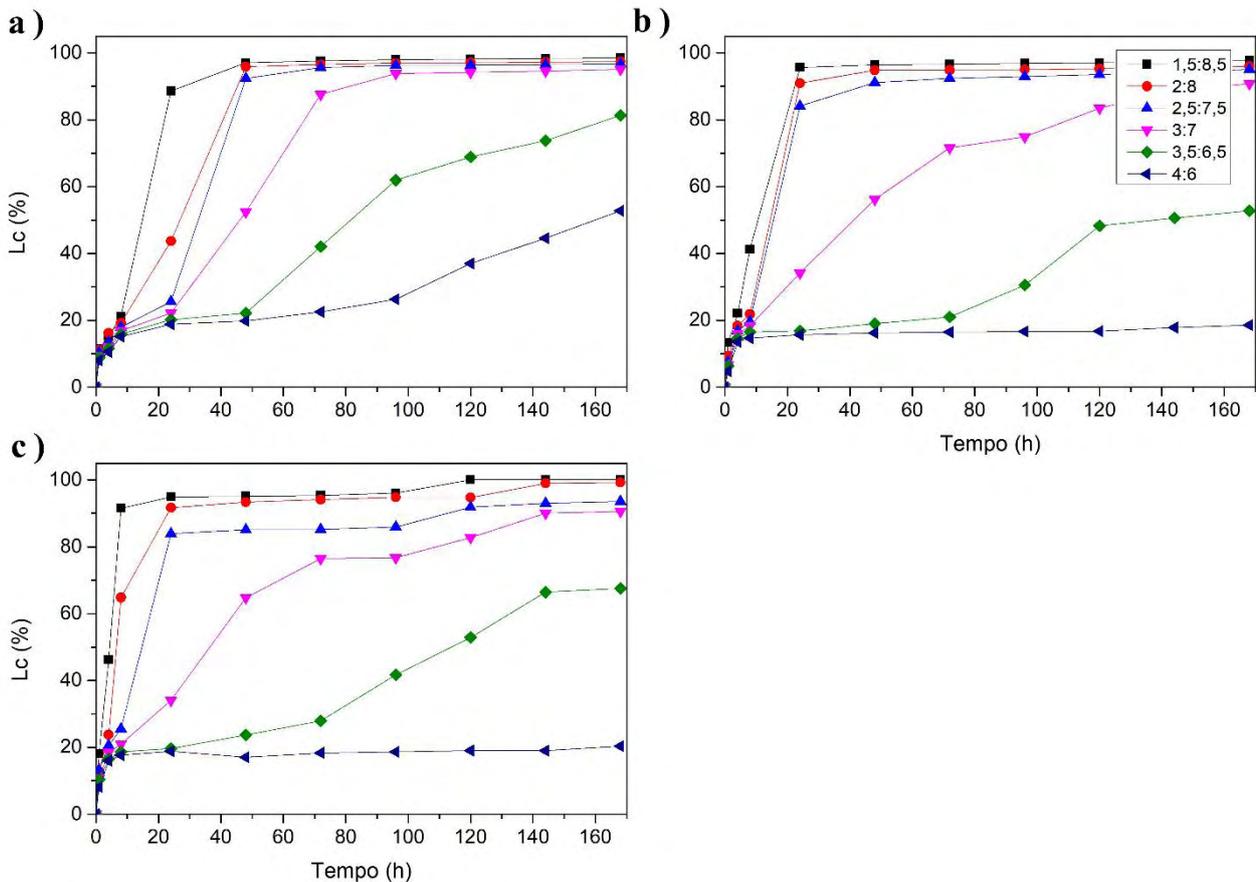
Figura 46 - Perda de condutividade elétrica para suspensões a) CH:CCAÇ-L a 40°C; b) CH:V5-L a 40°C; c) CH:CCAÇ-L a 50°C; d) CH:V5-L e) CH:CCAÇ-L a 60°C e f) CH:V5-L a 60°C.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 47 apresenta os valores de perda de condutividade para as suspensões de CH:Sílica Ativa para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C, respectivamente. Para a temperatura de 40 °C, todas as suspensões apresentaram perda de condutividade superior a 30 %, indicando a insaturação do sistema. Já para as temperaturas de 50 e 60 °C a suspensão de 4:6, foi a única que não atingiu a insaturação em 7 dias de ensaio. As suspensões 1,5:8; 2:8 e 2,5:7,5 apresentaram insaturação logo nas primeiras 24 horas de ensaio. A reatividade da sílica ativa é prejudicada pela densificação da mesma durante a sua produção, porém neste ensaio a constante agitação influencia na desaglomeração, permitindo assim uma alta reatividade.

Figura 47 - Perda de condutividade elétrica para suspensões de CH: Sílica Ativa a) 40°C; b) 50°C; c) 60°C.

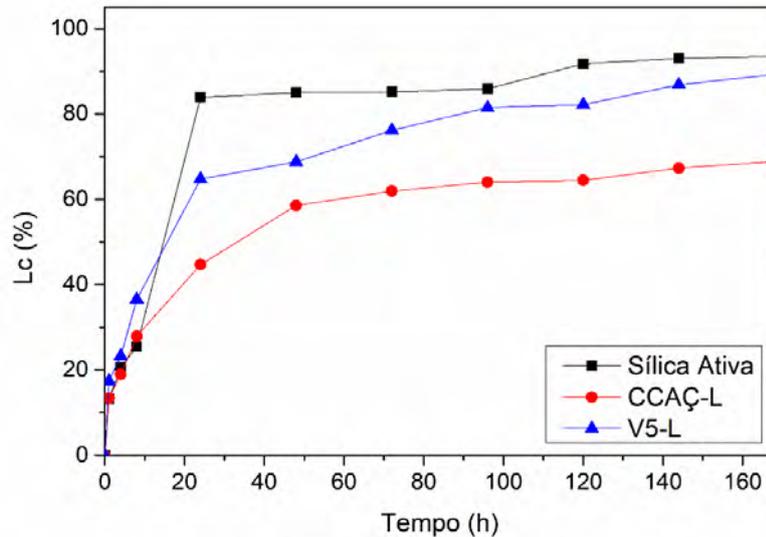


Fonte: Própria autoria.

A figura 48 apresenta as curvas de perda de condutividade para a suspensão 2,5:7,5, de três diferentes pozolanas a 60 °C. A escolha das cinzas mescladas para esta análise se deu pois, normalmente a utilização delas na indústria ocorre de maneira mesclada pois tanto o colmo quanto a folha são queimados juntos, atualmente para a geração de energia.

Para a suspensão escolhida, podemos observar que ambas as cinzas atingem a insaturação do sistema, porém a perda de condutividade ao final dos 7 dias de ensaio é maior para a sílica ativa, seguida pela V5-L, e depois a CCAÇ-L. Isso está condizente com a quantidade de sílica que cada uma tem em sua composição. Assim a sílica ativa que é composta quase que integralmente por sílica é a que apresenta uma maior reatividade, e dentre as cinzas estudadas a V5-L é composta por uma maior quantidade de sílica quando comparada a CCAÇ-L.

Figura 48 – Suspensões 2,5:7,5 (CH:Pozolana) a 60 °C.



Fonte: Própria autoria.

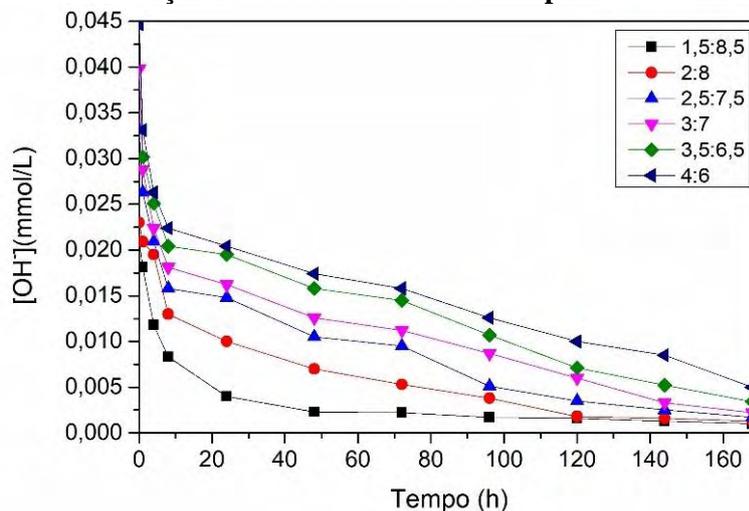
A medida de pH das suspensões foi utilizada apenas para confirmar os resultados de condutividade elétrica. Assim a Figura 49 que apresenta a suspensão CH:CCAÇ-F-L, foi escolhida para representar o que ocorre com o pH, quando a condutividade elétrica diminui.

Os valores de pH estão representados como a concentração de íons de hidroxila. Esta concentração é determinada pela equação 12:

$$pH = -\log[H^+] \quad [H^+] * [OH^-] = 10^{-14} \quad (12)$$

Podemos observar que a concentração de íons de hidroxila diminui, conforme a insaturação do sistema, como esperado tendo a suspensão 1,5:8,5 apresentado uma rápida redução nos valores dos íons, e no caso da suspensão com maior quantidade de hidróxido de cálcio 4:6, a diminuição ocorreu de maneira mais gradativa. Assim as medidas de pH auxiliam nas medidas de condutividade na avaliação da reatividade pozolânica

Figura 49 – Concentração de íons de hidroxila da suspensão CH:CCAÇ-F-L a 60 °C



Analisando os resultados obtidos para todas as pozolanas deste estudo, é realizada uma classificação de acordo com a reatividade pozolânica, em termos de variação de condutividade elétrica e pH. Uma margem de segurança de 30 % de perda de condutividade L_c (%) é utilizada, sendo assim as suspensões que apresentaram L_c acima deste valor são consideradas insaturadas em hidróxido de cálcio e os abaixo de 30 % saturados. Com isso calcula-se o tempo necessário para que a suspensão atinja os 30 % e seja considerada insaturada (tuns (h)). De maneira semelhante fazemos com os valores de pH, aonde identificamos qual o valor do pH da suspensão quando a mesma atinge um L_c de 30 %, e vemos a diferença entre o pH inicial (quando $t=0$), no caso de diferenças $\geq 0,15$ unidades, as mesmas foram registradas, o que representou a insaturação das suspensões de CH:pozolana. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos de ΔpH , e o tempo de insaturação das suspensões analisadas. Podemos observar apenas a V5-L a 60 °C apresentou insaturação para todas as proporções analisadas. Os materiais que não apresentaram reatividade para a maioria das suspensões são as pozolanas CCAÇ-C-L e V5-C-L, isso já era esperado já que das pozolanas analisadas as mesmas são as que apresentam menores quantidades de sílica.

Tabela 22 -Tempos de insaturação (tuns) para todas as suspensões testadas.

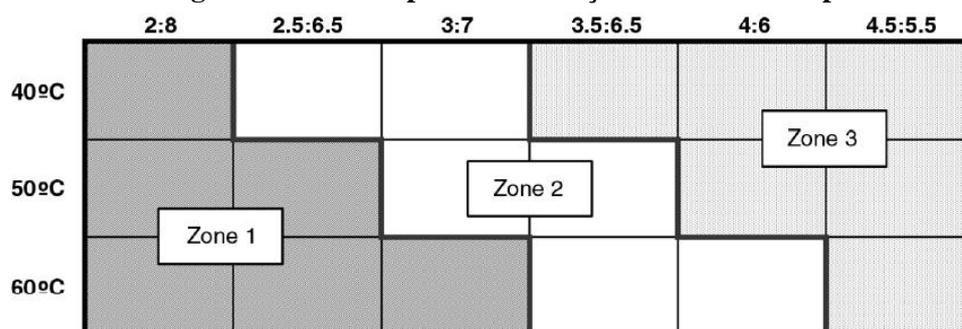
| Pozolanas | Proporções CH:Pozolana | 40 °C | 50 °C | 60 °C |
|--------------------|---------------------------|----------|----------|----------|
| | | tuns (h) | tuns (h) | tuns (h) |
| CCAÇ -F-L α | 1,5:8,5 | 5,38 | 1,65 | 0,92 |
| | 02:08 | 13,72 | 7,29 | 2,37 |
| | 2,5:7,5 | 26,14 | 10,42 | 9,44 |
| | 03:07 | 95 | 30,97 | 22,21 |
| | 3,5:6,5 | 107,7 | 129,05 | 40,11 |
| | 04:06 | – | – | – |
| CCAÇ -C-L ω | 1,5:8,5 | 0,93 | 0,75 | 0,84 |
| | 02:08 | 87,67 | 65,86 | 60,2 |
| | 2,5:7,5 | – | – | – |
| | 03:07 | – | – | – |
| | 3,5:6,5 | – | – | – |
| | 04:06 | – | – | – |
| CCAÇ -L ξ | 1,5:8,5 | 7,49 | 2,69 | 0,96 |
| | 02:08 | 16,49 | 9,66 | 6,17 |
| | 2,5:7,5 | 56,55 | 25,04 | 9,98 |

| | | | | |
|----------------|---------|--------|--------|--------|
| | 03:07 | – | – | 102,62 |
| | 3,5:6,5 | – | – | 104,14 |
| | 04:06 | – | – | – |
| | | | | |
| V5-F-L ☼ | 1,5:8,5 | 10,71 | 5,56 | 2,72 |
| | 02:08 | 19,91 | 8,21 | 3,96 |
| | 2,5:7,5 | 30,08 | 9,94 | 6,36 |
| | 03:07 | 80,31 | 36,88 | 26,06 |
| | 3,5:6,5 | 157,54 | 77,91 | 56,03 |
| | 04:06 | – | – | – |
| | | | | |
| V5-C-L ⊙ | 1,5:8,5 | 0,76 | 0,74 | 0,72 |
| | 02:08 | 7,91 | 3,85 | 0,95 |
| | 2,5:7,5 | 88,47 | 125,42 | 61,48 |
| | 03:07 | – | – | – |
| | 3,5:6,5 | – | – | – |
| | 04:06 | – | – | – |
| | | | | |
| V5-L ⊖ | 1,5:8,5 | 6,13 | 2,92 | 0,83 |
| | 02:08 | 13,39 | 14,32 | 2,82 |
| | 2,5:7,5 | 31,01 | 24,47 | 6,01 |
| | 03:07 | 80,89 | 98,34 | 11,11 |
| | 3,5:6,5 | – | 131,97 | 75,05 |
| | 04:06 | – | – | 136,71 |
| | | | | |
| Sílica Ativa Δ | 1,5:8,5 | 10,11 | 5,65 | 2,27 |
| | 02:08 | 15,1 | 9,88 | 4,6 |
| | 2,5:7,5 | 25,56 | 10,57 | 9,25 |
| | 03:07 | 30,17 | 19,83 | 19,05 |
| | 3,5:6,5 | 57,43 | 94,08 | 75,05 |
| | 04:06 | 103,42 | – | – |

Fonte: Própria autoria.

Tashima et al. (2014) propôs um modelo apresentado na Figura 50, para classificar as pozolanas conforme a reatividade. Neste modelo são consideradas três diferentes zonas conforme a reatividade: a zona 1 indica baixa reatividade, a zona 2 média reatividade e a zona 3 alta reatividade. Assim foram destinados símbolos para cada pozolana analisada, e conforme a insaturação do sistema (ou seja, pozolanas que apresentaram perda de condutividade superior a 30 %) após 7 dias, em determinada temperatura, o símbolo representativo de cada pozolana foi adicionado ao modelo.

Figura 50 -Modelo para classificação de reatividade pozolana.



Fonte: TASHIMA, M.M. et al. Nuevo método para evaluar la reactividad pozolánica de adiciones minerales por medio de medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones cal:puzolana. **Materiales de Construcción** (Madrid), v. 64, 2014.

A Figura 51 apresenta o Modelo para classificação de reatividade pozolanas, preenchido com utilizado os dados de perda de condutividade elétrica das pozolanas analisadas.

Figura 51 - Modelo proposto por Tashima et al. (2014) preenchido para materiais pozolânicos testados.

| | 1,5:8,5 | 2:8 | 2,5:7,5 | 3:7 | 3,5:6,5 | 4:6 |
|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 40°C | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ |
| 50°C | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ |
| 60°C | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ | Δ ⊗ ⊙ θ ⊘ ⊚ ⊛ |

Fonte: Própria autoria.

Após a análise do modelo de classificação preenchido, os resultados obtidos estão descritos na Tabela 23. As pozolanas que entram na Zona 3 da classificação foram consideradas de alta reatividade, sendo elas a Sílica Ativa, a V5-F-L, V5-L e SCBA-F-L, ou seja, no geral as pozolanas que são compostas por uma maior quantidade de sílica foram as de maior reatividade.

Tabela 23 - Classificação da pozolanas de acordo com o método proposto

| Pozolana | Reatividade |
|----------------|-------------|
| Sílica Ativa Δ | alta |
| V5-F-L ⊗ | alta |
| V5-C-L ⊙ | média |
| V5-L θ | alta |
| SCBA-F-L ⊘ | alta |
| SCBA-C-L ⊚ | média |
| SCBA-L ⊛ | média |

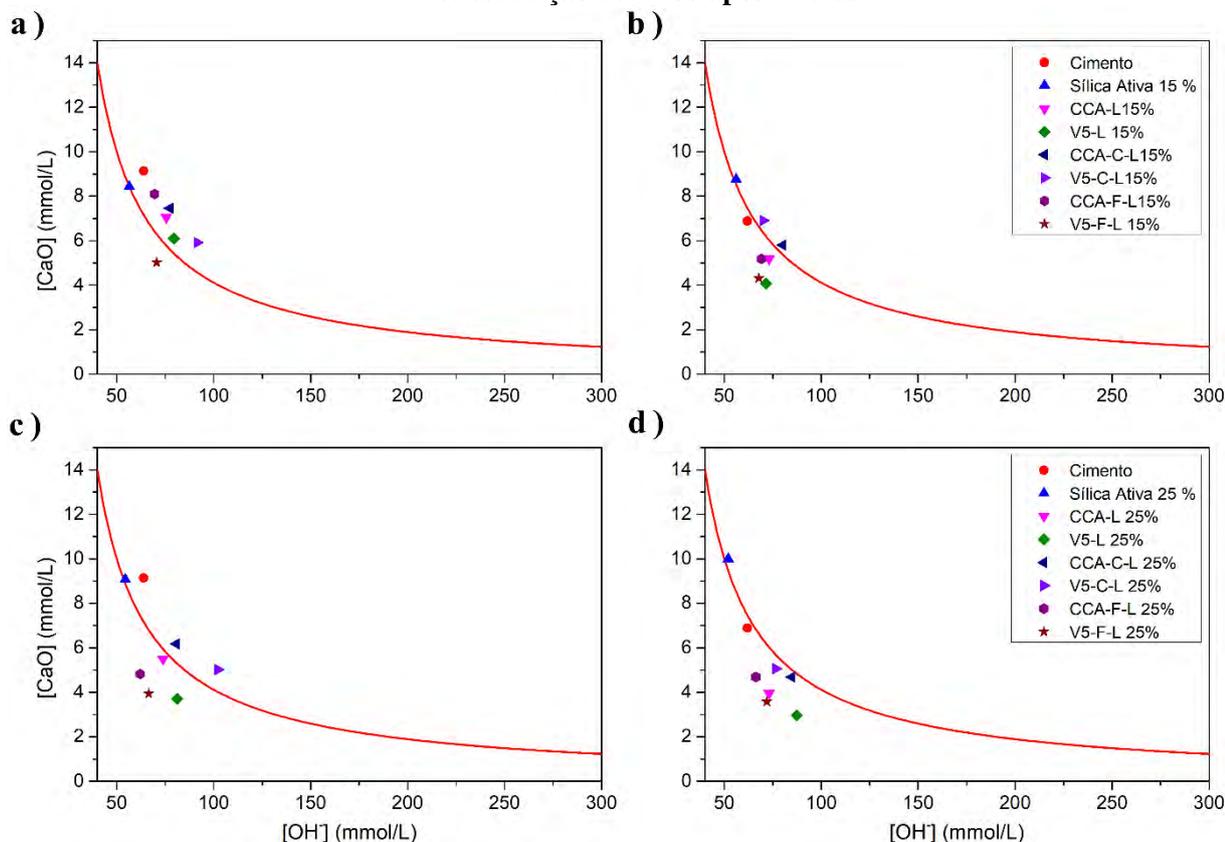
Fonte: Própria autoria.

5.5.4 Ensaio de Frattini

A Figura 52 apresenta os resultados obtidos pelo Método de Frattini (AENOR, 2011). Os gráficos apresentam (para o tempo de teste de 8 e 15 dias), para cada porcentagem de substituição de cimento por pozolanas (em massa), a concentração restante de íons de cálcio, expressa como óxido de cálcio, versus a concentração restante de íons hidroxila nas soluções de amostra mantidas em um recipiente selado a 40 °C. Esses valores são comparados com uma curva que representa uma solução saturada com os íons mencionados. Aos 8 dias as porcentagens de 15 % somente a V5-F-L, apresentou o ponto abaixo da curva, o que indicou alta reatividade pozolânica para essa pozolana. Após 15 dias para as proporções de 15 % de pozolanas, quase todas as pozolanas analisadas apresentaram pontos abaixo da curva saturada, exceto CCAÇ-C-L e a V5-C-L, o que já era esperado já que dentre todas as pozolanas, as duas apresentam um menor teor de sílica em suas composições. Em geral, o aumento do percentual de substituição diminui a concentração dos íons, o que indica maior consumo dos íons, sendo assim para as substituições de 25 % apenas o cimento (referência), a CCAÇ-C-L e a V5-C-L, ficaram acima da curva, indicando baixa reatividade, para 8 dias de ensaio. Já quando o ensaio foi conduzido por 15 dias, todas as pozolanas apresentaram reatividade, estando abaixo da curva de saturação, exceto a sílica ativa. A sílica ativa para todas as possibilidades analisadas se mantém muito próxima a curva de saturação, isso ocorre pois embora a mesma seja composta predominantemente de sílica, a mesma é comercializada densificada para diminuição de volume e melhor manuseio. Quando ocorre a densificação da sílica ativa, a sua granulometria é alterada o que causa uma diminuição na sua atividade pozolânica e como consequência diminui o seu desempenho em compósitos cimentícios, já que diminui a área superficial de contato da mesma (MARTÍNEZ-VELANDIA *et al.*, 2011).

Os testes de Frattini e de condutividade elétrica e pH apresentaram resultados semelhantes quanto a definição da reatividades das cinzas. No caso da sílica ativa, o ensaio de tashima indicou uma maior reatividade, isso se dá pois o mesmo ocorre em agitação contínua auxiliando na desaglomeração da sílica ativa, aumentando sua reatividade pozolânica.

Figura 52 - a) Teste de Frattini com substituição de 15 % após 8 dias; b) Teste de Frattini com substituição de 15 % após 15 dias; c) com substituição de 25 % após 8 dias e d) Teste de Frattini com substituição de 25 % após 15 dias.



Fonte: Própria autoria.

5.6 Avaliação da influência das cinzas da cana energia, da cana-de-açúcar e da sílica ativa no desempenho de argamassas de cimento Portland

5.6.1 Absorção de água, porosidade aparente e massa específica

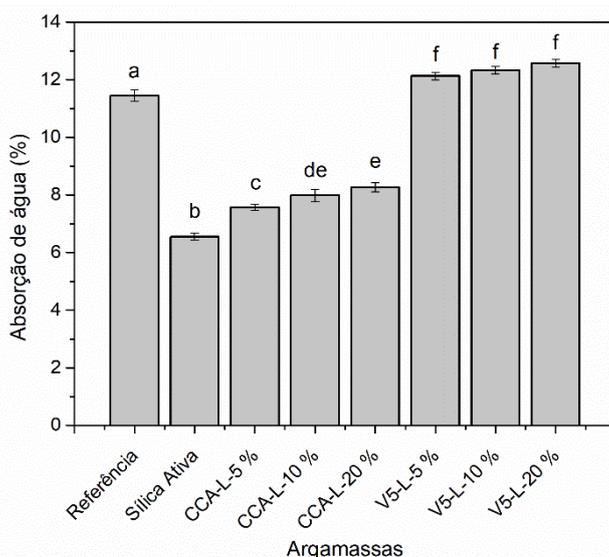
A Figura 53 apresenta os resultados de absorção de água das argamassas com substituição parcial do cimento por pozolanas lavadas, ensaiadas após 28 dias de cura.

Analisando o gráfico, verificamos que as argamassas com substituição parcial de 5, 10, 20 % de cimento por V5-L, foram as que apresentaram os maiores valores de absorção de água, não apresentando diferença estatística entre elas. Isso pode ter ocorrido pois, com a mescla das cinzas V5-C-L (47 %) e V5-F-L (53 %), resultando na cinza V5-L com um diâmetro de partícula médio de 17,59 μm . Assim o tamanho de partículas é maior para esta cinza quando comparadas as partículas do cimento que apresentam diâmetro médio de 15,50 μm . Além da trabalhabilidade ter sido afetada com a inserção das cinzas.

No caso das argamassas com adição de CCAÇ-L, a absorção de água foi inferior a observada para a referência. A CCAÇ-L é composta por 44 % de CCAÇ-C-L e 56 % de CCAÇ-F-L, assim possui um diâmetro médio de partícula de aproximadamente 15,01 μm , inferior ao encontrado para o cimento, o que pode ter contribuído para o fechamento dos poros, devido ao maior empacotamento. Porém conforme o aumento da substituição de cimento por CCAÇ-L, também houve um aumento da absorção de água, que pode ser explicado pois a trabalhabilidade do cimento diminuiu conforme o aumento da quantidade das cinzas.

Embora a V5-L contribua com sílica amorfa para que ocorra a formação de C-S-H, apresenta aproximadamente 45 % de outros componentes que podem ter contribuído com o aumento das partículas e menor densificação das argamassas. Já a argamassa com sílica ativa foi a que apresentou menor valor de absorção de água, a mesma é composta quase que completamente por sílica amorfa, que pode resultar em C-S-H auxiliando na menor absorção de água.

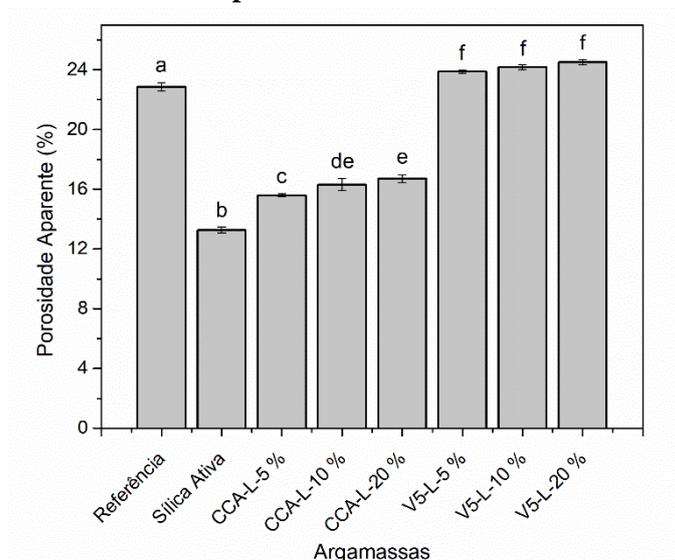
Figura 53 – Absorção de água (%) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura.



Médias seguidas de letras diferentes para cada argamassa, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Fonte: Própria autoria.

A Figura 54 apresenta os resultados de porosidade aparente das argamassas com substituição parcial do cimento por pozolanas, ensaiadas após 28 dias de cura. Os valores de porosidade aparente são condizentes com a absorção de água. Sendo assim os maiores valores obtidos foram para as argamassas com substituição parcial de cimento por V5-L, e os menores com substituição por sílica ativa.

Figura 54 – Porosidade Aparente (%) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura.

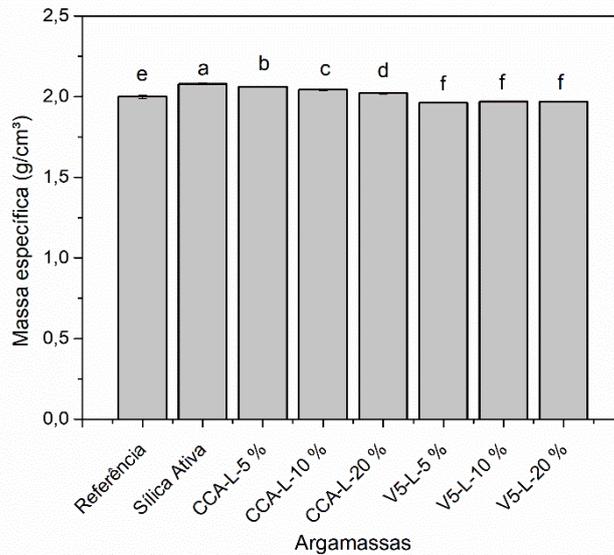


Médias seguidas de letras diferentes para cada argamassa, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Fonte: Própria autoria.

A Figura 55 apresenta os resultados de massa específica das argamassas com substituição parcial do cimento por pozolanas, ensaiadas após 28 dias de cura. A massa específica está diretamente ligada aos valores de absorção de água e porosidade aparente, sendo que quanto maior estes valores, menor será a massa específica, devido ao material ter mais poros e ser então mais leve.

As argamassas com substituição parcial de cimento por V5-L, apresentaram o menor valor de massa específica, aproximadamente 1,96 g/cm³, sendo 2 % inferior a referência, o que condiz com os resultados de absorção de água e porosidade aparente. E a maior massa específica pode ser verificada para a argamassa com sílica ativa, sendo 3 % superior ao valor da referência. Já as Argamassas com adição de CCAÇ-L variaram entre 2,06 para 5 %, 2,04 para 10 % e 2,02 para 20 %.

Figura 55 – Massa específica (g/cm^3) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após 28 dias de cura.



Médias seguidas de letras diferentes para cada argamassa, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Fonte: Própria autoria.

5.6.2 Resistência a compressão

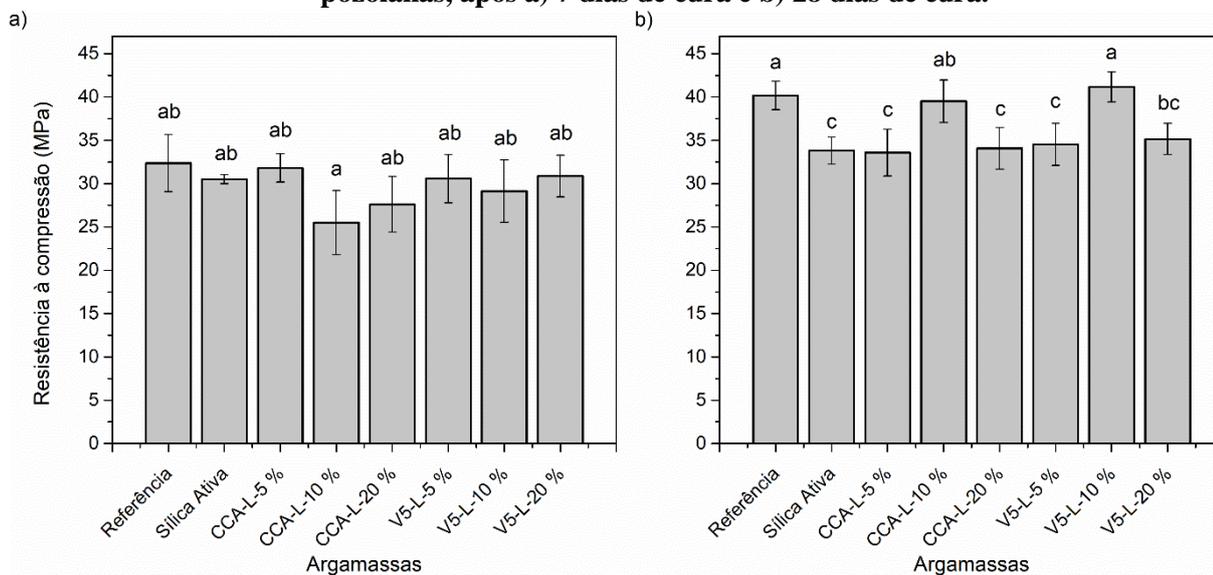
A Figura 56 apresenta os resultados de Resistência à compressão das argamassas com substituição parcial do cimento por pozolanas lavadas, ensaiadas após 7 e 28 dias de cura.

O valor de resistência à compressão para a referência foi de 32,38 MPa para o tempo de 7 dias, dentre as argamassas analisadas foi o maior valor obtido. As argamassas apresentaram porcentagens de 94,23 % para sílica ativa, 98,25% para CCAÇ-L 5 %, 78,77 % para CCAÇ-L 10 %, 85,28 % para CCAÇ-L 20 %, 94,43 % para V5-L 5 %, 89,96 % para V5-L 10 % e 95,39 % para V5-L 20%, em relação a referência. Embora haja diferenças entre os valores, somente a argamassa CCAÇ-L 10 % apresentaram diferença estatística, ou seja, exceto a CCAÇ-L 10%. Assim exceto a CCAÇ-L 10 % todas as argamassas apresentaram resistências similares.

No caso das argamassas aos 28 dias é possível verificar um incremento nos valores de resistência a compressão, tendo a referência alcançado 40,18 MPa. Os menores valores foram obtidos para as argamassas com sílica ativa, CCAÇ-L 5 %, CCAÇ-L 20% e V5-L 5% (não apresentaram diferenças estatísticas entre elas), representando 84,16 %, 83,56 %, 84,82 % e 85,93 % do valor de referência, respectivamente. A CCAÇ-L 10 % e a V5-L 20 %, apresentaram valores de 98,34 % e 87,46 % em relação a argamassa referência. Já o maior valor obtido para este tempo de cura foi para a argamassa com V5-L 10 %, representando 102,43 % do valor de referência, indicando assim uma alta reatividade, o que condiz com os ensaios de reatividade de condutividade e pH, e Fratinni. Embora a argamassa V5-L 10 % tenham apresentado uma maior resistência mecânica, não foi observada diferença estatística quando comparada com a referência.

O fato das substituições de 10% apresentarem maior resistência é um indicativo de que esse é a porcentagem ótima para realização das substituições para ambas as variedades de cana. Essa porcentagem ótima pode ser devido à alta reatividade da cinza e à disponibilidade de portlandita (com 20%, a quantidade de portlandita disponível é menor).

Figura 56 – Resistência à compressão (MPa) das argamassas com substituição parcial de cimento pozolanas, após a) 7 dias de cura e b) 28 dias de cura.



Médias seguidas de letras diferentes para cada argamassa, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade. Fonte: Própria autoria.

5.6.1 Carbonatação acelerada

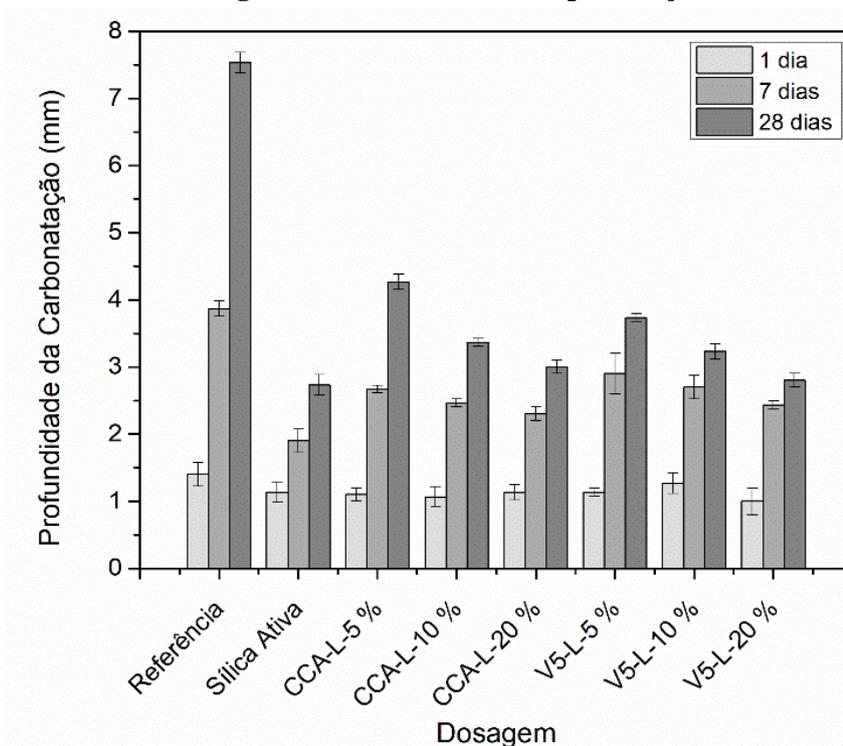
A Figura 57 apresenta os resultados da profundidade de carbonatação para as argamassas ao 1, 7 e 28 dias de ensaio. É possível observar que para todos os casos a substituição de cimentos por pozolanas, ocasionaram uma redução na profundidade da carbonatação. As diferenças para 1 dia de ensaio não são tão significantes, porém, ao fim do ensaio, observou-se as argamassas com pozolanas apresentaram valores significativamente inferiores de profundidade de carbonatação, tendo uma redução de 60 % para as argamassas com 10% de sílica ativa, 10 % de CCAÇ-L, 20% de CCAÇ-L, 10 % de V5-L e 20% de V5-L, e a redução de 50 % para a argamassa com 5 % de V5-L e a redução de 40 % para a argamassa com 5 % de CCAÇ-L.

O uso das pozolanas reduzem a profundidade de carbonatação e aumentam a durabilidade dos compósitos, com destaque para os teores de 20% de substituição de cinzas, que apresentaram desempenho similar a 10 % de sílica ativa.

No caso da carbonatação, 20 % de substituição apresenta uma maior quantidade de produtos pozolânicos do que 10 %, e esses CSH presentes fecham os poros e atrapalham a carbonatação, embora o CSH total seja menor porque há menos cimento na mistura. Portanto, o papel das pozolanas

é mais importante em termos de carbonatação do que em termos de resistência. É por isso que para 5 % por exemplo, há mais carbonatação, porque há menos poros fechados ou bloqueados.

Figura 57 -Profundidade de penetração de CO₂



Fonte: Própria autoria.

5.5.4 Porosidade por intrusão de mercúrio (PIM)

A Tabela 24 apresenta os dados de densidade aparente, diâmetros característicos de poros, volume total de poros e porosidade aberta das pastas de cimento e cimento com pozolanas. Os parâmetros d_{16} , d_{50} e d_{84} são aqueles diâmetros de tamanho de poro acima dos quais 16 %, 50 % e 84 % em volume do total de poros permanecem, respectivamente.

A substituição de cimento por pozolanas proporcionou uma diminuição na densidade aparente nos materiais, isso pode ter ocorrido pelo aumento de poros dos materiais, porém poros que não estejam conectados, já que para as pastas com sílica ativa e V5-L houve uma diminuição da porosidade aberta quando comparada com a pasta referência, tendo reduzido 5 e 3 % da densidade aparente e reduzido 2,82 e 0,26 % da porosidade aberta, respectivamente.

O volume acumulado e incremental de mercúrio intrudido das pastas de cimento e cimento com pozolanas são mostrados na Figura 58. Os poros relacionados ao gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ($< 0,010 \mu\text{m}$), característicos dessas fases do cimento, representam 13 % da pasta de cimento, 16 % pasta de cimento com 25 % de sílica ativa, 24 % da pasta de cimento com 25 % de CCAÇ-L e 24 % da pasta de cimento com 25 % de V5-L. O aumento de poros nesta faixa indica um aumento da reatividade das pastas, sendo o menor valor encontrado para a referência e o maior para as pastas com cinzas (CCAÇ-L e V5-L).

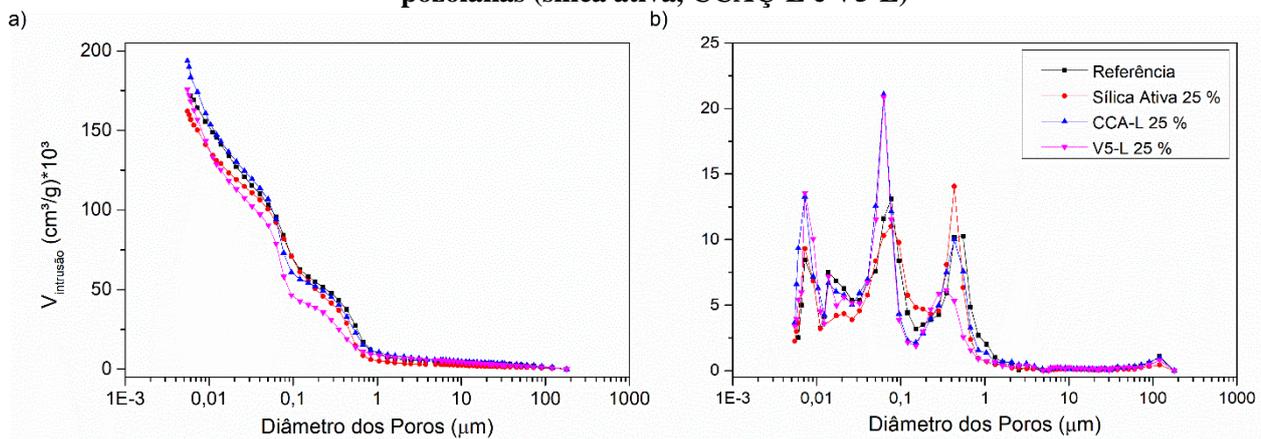
Sendo assim, as pozolanas reduziram a porcentagem de poros atribuída a capilaridade (0,01 μm – 1000 μm), tendo apresentado uma redução de 3 % as pastas com sílica ativa e 11 % as pastas com CCAÇ-L e V5-L. Em geral, as análises de PIM mostraram como a reação pozolânica, o efeito de carga e o efeito de nucleação produzidos pelas pozolanas melhoraram as matrizes cimentícias.

Tabela 24 - Densidade aparente, diâmetro equivalente dos poros e porosidade aberta das pastas de cimento e cimento com pozolanas.

| Pastas | Densidade aparente (g/cm^3) | D16 (μm) | D50 (μm) | D84 (μm) | Volume total de poros (cm^3/g) | Porosidade aberta (%) |
|------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|
| Cimento | 1,50 | 0,55 | 0,07 | 0,01 | 0,172 | 25,79 |
| Sílica Ativa 25% | 1,42 | 0,46 | 0,08 | 0,01 | 0,162 | 22,97 |
| CCAÇ-L 25% | 1,36 | 0,45 | 0,06 | 0,01 | 0,194 | 26,33 |
| V5-L 25% | 1,45 | 0,31 | 0,05 | 0,01 | 0,176 | 25,53 |

Fonte: Própria autoria.

Figura 58 – a) Volume acumulado e b) Volume incremental de mercúrio intrudido avaliado por porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) das pastas de cimento (referência) e cimento com pozolanas (sílica ativa, CCAÇ-L e V5-L)



Fonte: Própria autoria.

5.7 Avaliação de ciclo de vida comparativa

A Tabela 25 apresenta a avaliação de ciclo de vida comparativa de 8 diferentes argamassas, as mesmas avaliadas nos ensaios físicos/mecânicos. É possível verificar que os resultados estão apresentados de forma geral, os potenciais impactos ambientais estão distribuídos em 18 categorias de impacto em nível de *midpoint* pela metodologia ReCiPe 16.

Tabela 25 – Resultados da AICV de alocação por massa em nível *midpoint* pela metodologia ReCiPe 2016.

| Categorias de Impacto | Referência | Sílica Ativa | CCAÇ-L 5 % | CCAÇ-L 10 % | CCAÇ-L 20 % | V5-L 5 % | V5-L 10 % | V5-L 20 % |
|--|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Mudanças climáticas (kg CO ₂ eq/ MPa) | 2,72E-03 | 3,22E-03 | 3,09E-03 | 2,40E-03 | 2,44E-03 | 2,95E-03 | 2,24E-03 | 2,21E-03 |
| Formação de partículas finas (kg PM2.5 eq/ MPa) | 2,61E-06 | 3,44E-06 | 2,94E-06 | 2,27E-06 | 2,24E-06 | 2,85E-06 | 2,17E-06 | 2,16E-06 |
| Depleção fóssil (kg óleo eq/ MPa) | 3,55E-04 | 4,87E-04 | 3,99E-04 | 3,06E-04 | 2,93E-04 | 3,83E-04 | 2,88E-04 | 2,76E-04 |
| Consumo de água doce (m ³ / MPa) | 1,79E-05 | 2,53E-05 | 2,76E-05 | 2,83E-05 | 4,96E-05 | 2,66E-05 | 2,70E-05 | 4,30E-05 |
| Ecotoxicidade de água doce (kg 1,4 DB eq/ MPa) | 1,03E-05 | 4,78E-05 | 9,35E-06 | 5,10E-06 | -1,85E-06 | 8,23E-06 | 3,51E-06 | -3,32E-06 |
| Eutrofização de água doce (kg P eq/ MPa) | 5,68E-08 | 2,02E-07 | 5,49E-08 | 3,39E-08 | 5,79E-09 | 5,00E-08 | 2,72E-08 | 2,24E-10 |
| Toxicidade humana [câncer] (kg 1,4-DB eq/ MPa) | 2,29E-03 | 1,85E-01 | 2,42E-03 | 1,73E-03 | 1,20E-03 | 2,27E-03 | 1,53E-03 | 1,01E-03 |
| Toxicidade humana [não câncer] (kg 1,4-DB eq/ MPa) | 9,35E-02 | 1,83E-01 | 9,57E-02 | 6,48E-02 | 3,39E-02 | 8,87E-02 | 5,54E-02 | 2,51E-02 |
| Radiação ionizante(kBq Co-60 eq para o ar/ MPa) | 9,38E-05 | 1,38E-04 | 1,05E-04 | 8,10E-05 | 7,81E-05 | 1,01E-04 | 7,62E-05 | 7,35E-05 |
| Uso da terra [Annual crop eq. y/ MPa) | 1,46E-04 | 1,75E-04 | 1,71E-04 | 1,40E-04 | 1,52E-04 | 1,70E-04 | 1,42E-04 | 1,65E-04 |
| Ecotoxicidade marinha (kg 1,4-DB eq/ MPa) | 5,38E-02 | 1,77E-01 | 5,99E-02 | 4,55E-02 | 4,21E-02 | 5,73E-02 | 4,24E-02 | 3,92E-02 |
| Eutrofização marinha (kg N eq/ MPa) | 2,91E-08 | 8,62E-08 | 3,35E-08 | 2,66E-08 | 2,82E-08 | 4,20E-08 | 4,16E-08 | 6,45E-08 |
| Depleção metálica (kg Cu eq/ MPa) | 5,83E-06 | 1,49E-05 | 6,30E-06 | 4,59E-06 | 3,69E-06 | 5,97E-06 | 4,19E-06 | 3,31E-06 |
| Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas](kg NOx eq/ MPa) | 8,56E-06 | 1,01E-05 | 9,72E-06 | 7,57E-06 | 7,65E-06 | 9,39E-06 | 7,21E-06 | 7,33E-06 |
| Formação de ozônio fotoquímico [saúde humana] (kg NOx eq/ MPa) | 8,47E-06 | 9,94E-06 | 9,63E-06 | 7,50E-06 | 7,58E-06 | 9,30E-06 | 7,15E-06 | 7,26E-06 |
| Depleção de ozônio estratosférico (kg CFC-11 eq/ MPa) | 9,58E-10 | 1,19E-09 | 9,95E-10 | 6,88E-10 | 4,21E-10 | 9,84E-10 | 6,94E-10 | 5,51E-10 |
| Acidificação terrestre (kg SO ₂ eq/ MPa) | 7,04E-06 | 8,60E-06 | 7,96E-06 | 6,15E-06 | 6,10E-06 | 7,72E-06 | 5,92E-06 | 5,99E-06 |
| Ecotoxicidade terrestre (kg 1,4-DB eq/MPa) | 1,01E-02 | 1,23E-02 | 1,13E-02 | 8,70E-03 | 8,25E-03 | 1,09E-02 | 8,14E-03 | 7,71E-03 |

As células estão preenchidas em diferentes colorações, variando de vermelho que indica o pior desempenho ambiental, e verde escuro que indica o melhor desempenho ambiental. Fonte: Própria autoria.

No presente estudo os impactos potenciais foram avaliados pela unidade de resistência mecânica (MPa), definida como unidade funcional, por volume de material (m^3).

Das 18 categorias de impacto analisadas, a argamassa com 10 % de sílica ativa apresentou o pior desempenho ambiental para 17 delas e a argamassa com 20 % de CCAÇ-L em apenas 1. Já a argamassa com 20 % de V5-L apresentou o melhor desempenho ambiental para 11 categorias, a argamassa com 10 % de V5-L para 3, a argamassa com 20 % de CCAÇ-L para 2 e argamassas com 10 % de CCAÇ-L e referência para 1. Assim na maioria dos casos a substituição do cimento por 10 ou 20 % cinzas, seja da cana-energia ou da cana-de-açúcar, proporciona melhoria ambiental, com os melhores resultados para 17 categorias de impacto. A diminuição dos impactos ocorre devido ao menor consumo de cimento por essas argamassas, e aos coprodutos gerados na produção das cinzas e da lavagem das cinzas.

Cada categoria está devidamente discutida nos itens abaixo.

5.7.1 Mudanças Climáticas

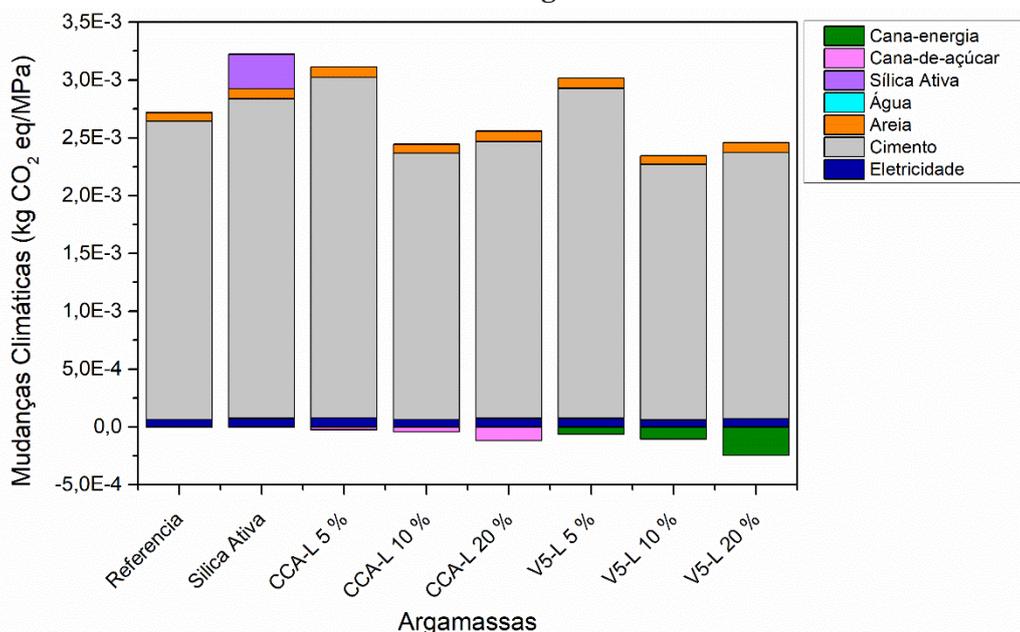
As mudanças climáticas podem causar diversos efeitos em todo o planeta, devido a alteração do clima, como extinção de espécies, perda de biodiversidade, derretimento das geleiras com consequente aumento do nível do mar, incêndios, problemas na saúde humana entre outros.

A Figura 59 apresenta os resultados para a produção dos diferentes tipos de argamassa para a categoria de impacto de mudanças climáticas. Como esperado o cimento é a matéria-prima que mais contribui com a emissão de CO_2 , isso ocorre pois para todas as argamassas ele é a matéria-prima mais utilizada. A argamassa com 10 % de sílica ativa é a que apresenta a maior emissão de CO_2 equivalente, isso ocorre, pois, para atingir 1 MPa, essa argamassa necessita de mais material, em especial mais cimento quando comparada a argamassa referência, e embora a produção da sílica ativa tenha possui emissões menores que o clínquer, ela ainda apresenta altos valores de emissões, em relação a outros materiais como as cinzas.

As argamassas com substituição de 5 % de cinzas tanto de cana-de-açúcar como de cana-energia embora apresentem uma redução no consumo de cimento, apresentam uma emissão maior do que a argamassa referência, isso acontece pois para atingir a unidade funcional de 1 MPa é necessário um maior consumo de material total e conseqüentemente maior consumo de cimento. Já as argamassas com 10 e 20 % de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, apresentaram um melhor desempenho ambiental, isso corre pois quando comparada a referência, as mesmas apresentam um menor consumo de cimento para atingir 1 MPa. Além disso todas as argamassas com substituição de cinzas apresentaram uma emissão negativa de CO_2 , ou seja, um consumo maior do que a emissão, isso se dá pois no cultivo de ambas as canas há um consumo de CO_2 durante a fotossíntese. Já no processo da extração do “suco da cana”, tem-se a produção de torta de filtro, vinhaça e algumas cinzas

que são normalmente utilizadas na agricultura, inclusive na própria cultura da cana-de-açúcar evitando a produção e uso de agroquímicos. Após a produção das cinzas que são utilizadas neste trabalho, tem-se o processo de lavagem das cinzas, para a separação de potássio. Esse potássio pode ser utilizado na agricultura evitando assim uma parte da sua produção.

Figura 59 – Contribuição de impacto ambiental para a categoria de mudanças climáticas, incluído o carbono biogênico.



Fonte: Própria autoria.

5.7.2 Formação de partículas finas

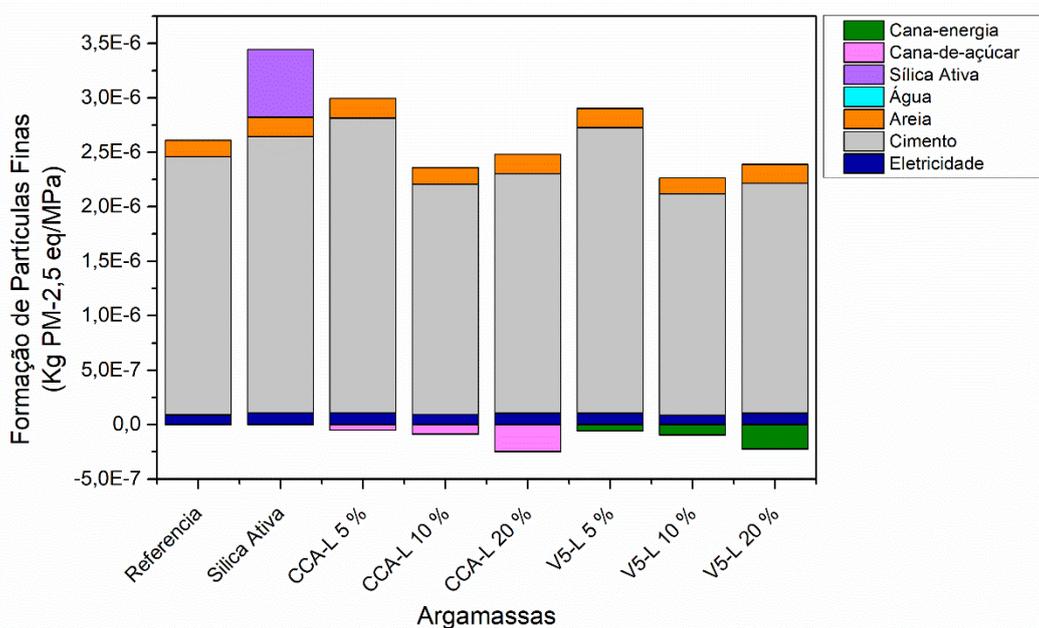
As partículas finas são formadas principalmente por dióxido de enxofre (SO₂), amônia (NH₃) e óxidos de nitrogênio (NO_x), o que pode provocar diversos problemas a saúde humana ao atingir a parte superior das vias aéreas e pulmões quando inalados.

A Figura 60 apresenta os resultados para a produção dos 8 diferentes tipos de argamassa para a categoria de impacto de formação de partículas finas. A argamassa que apresentou o pior desempenho para esta categoria de impacto foi a argamassa com 10 % de sílica ativa, isso ocorre devido ao alto consumo de cimento para atingir 1 MPa, e o consumo da própria sílica ativa, para ambos os materiais a formação das partículas finas se dá pela extração das matérias-primas naturais nas jazidas, através dos processos de perfuração, escavação, jateamento, carregamento e transporte dessas matérias-primas por estradas de terra. Além disso há a produção dessas partículas durante a combustão nos equipamentos de extração e no processamento das matérias-primas (principalmente pela moagem e trituração).

Assim como para mudanças climáticas as argamassas com 5 % de substituição de cimento por cinzas, também apresentaram maiores valores de emissão quando comparadas a argamassa de referência, devido ao maior consumo de cimento Portland.

Já as argamassas com 10 e 20 % de cinzas de cana-energia, apresentaram um melhor desempenho ambiental, além de apresentarem um menor consumo de cimento Portland para 1 MPa, a cinza contribui para a menor formação de partículas finas, devido a torta de filtro, vinhaça e algumas cinzas substituírem a produção e uso de agroquímicos, que são grandes formadores de partículas. Isso também ocorre devido a extração do potássio dessas cinzas que evita uma parte da produção de potássio. As argamassas com adição de 10 e 20 de cinzas de cana-de-açúcar, também apresentaram melhor desempenho ambiental quando comparada a referência, devido aos mesmos fatores mencionados para as cinzas da cana-energia.

Figura 60 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de partículas finas.



Fonte: Própria autoria.

5.7.3 Depleção fóssil

Um aumento na extração de recursos fósseis, ocasiona um aumento de custos devido a necessidade de novas técnicas de produção ou o fornecimento desses recursos por locais mais caros. Assim se os recursos convencionais se esgotam, novos recursos terão que serão explorados, e novas adequações deverão ser realizadas para esse novo tipo de exploração, gerando novos custos.

A Figura 61 apresenta a categoria de depleção fóssil para os diferentes tipos de argamassa avaliados. Assim como para as outras categorias, o maior consumo de recursos fósseis ocorre para as argamassas com 10 % de sílica ativa, isso ocorre pois durante a extração das matérias-primas naturais e o processamento tanto da sílica ativa quanto do cimento, é um alto consumo de diesel para o

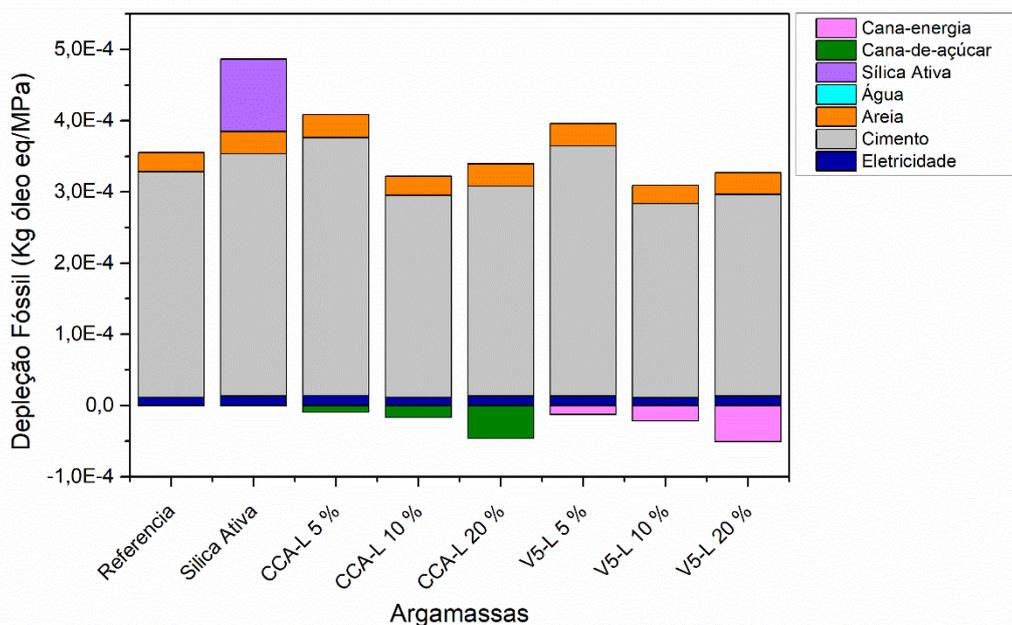
funcionamento dos maquinários em geral, no caso específico do cimento há um alto consumo de recursos fósseis durante a clínquerização, em que as matérias-primas são aquecidas a altas temperaturas. Principalmente para o cimento e para a sílica ativa, há um alto consumo de diesel no transporte, tanto das matérias-primas quanto no envio desses materiais até as indústrias de argamassa.

As argamassas com 5 % de cinzas de ambas as canas, possuem maiores consumos quando comparada a argamassa referência pois são penalizadas devido ao alto consumo de cimento, que como mencionado possui um alto consumo.

Já as argamassas com 10 e 20 % de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, possuem os melhores desempenhos ambientais, isso ocorre pois embora seja utilizado recursos fósseis na extração da cultura no campo, devido aos equipamentos agrícolas, a indústria majoritariamente funciona pela queima do bagaço das canas. E com a geração dos coprodutos, como torta de filtro, vinhaça e cinzas evitam a produção de outros produtos, evitando também novas emissões. O potássio extraído na lavagem da cinza também contribui para que novas emissões não sejam geradas.

A cana-energia apresenta na sua grande maioria um melhor resultado quando comparada a cana-de-açúcar, isso ocorre por a inserção da mesma na argamassa proporcionou um pequeno aumento nos valores de resistência a compressão, assim diminuído o consumo de cimento para 1 MPa. A cana-energia também apresenta uma maior quantidade gerada de cinzas, que embora apresente uma maior alocação por massa, também proporciona uma maior geração de torta de filtro, vinhaça, cinzas do processo e o potássio extraído da lavagem das cinzas finais, assim esses coprodutos gerados contribuem positivamente para os resultados.

Figura 61 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção fóssil.



Fonte: Própria autoria.

5.7.4 Consumo de água doce

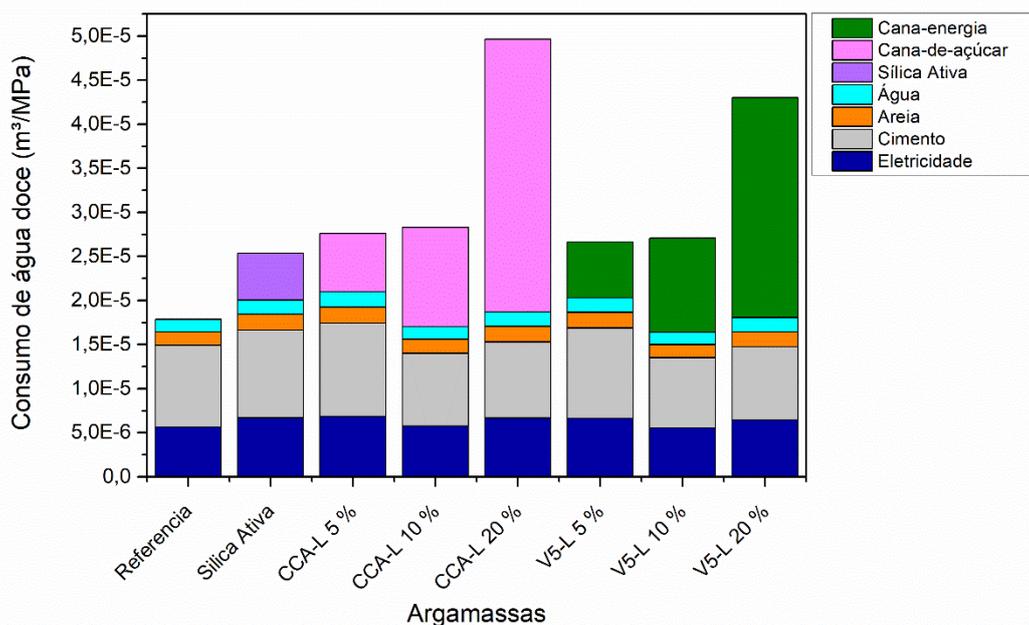
O consumo de água doce, é quando a água que não está mais disponível nas bacias hidrográficas para os seres humanos e ecossistemas, tendo sido perdida por evaporação, incorporada em produtos, transferida para outras bacias hidrográficas ou descartada no mar. A redução na disponibilidade de água pode afetar diversos setores, como a agricultura, espécies animais e consequentemente os humanos.

A Figura 62 apresenta o consumo de água doce para os diferentes tipos de argamassa produzidos. O maior consumo de água ocorre para as argamassas com 20 % de cinza de cana-de-açúcar e 20 % de cinza de cana-energia, isso ocorre, pois, além de utilizar água nos processos até a produção das cinzas, ocorre para a lavagem das cinzas para a extração de potássio, que embora devolva água para o ambiente devido ao processo de filtragem da solução, uma parte continua nas cinzas e é evaporada. Assim seguidamente as argamassas com 10 e 5 % de cinzas apresentam maiores consumos quando comparada a referência.

A argamassa com sílica ativa, também apresenta um maior consumo de água, é possível verificar que isso ocorre devido a produção da sílica ativa consumir água principalmente nas etapas de resfriamento, e a mesma apresentar um maior consumo de material, tanto cimento quanto sílica.

É possível perceber que a eletricidade na produção das argamassas apresenta uma contribuição considerável, isso ocorre, pois, a matriz energia brasileira é predominantemente de hidrelétricas, assim apresentando um elevado consumo de água.

Figura 62 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de consumo de água doce.



Fonte: Própria autoria.

5.7.5 Ecotoxicidade de água doce

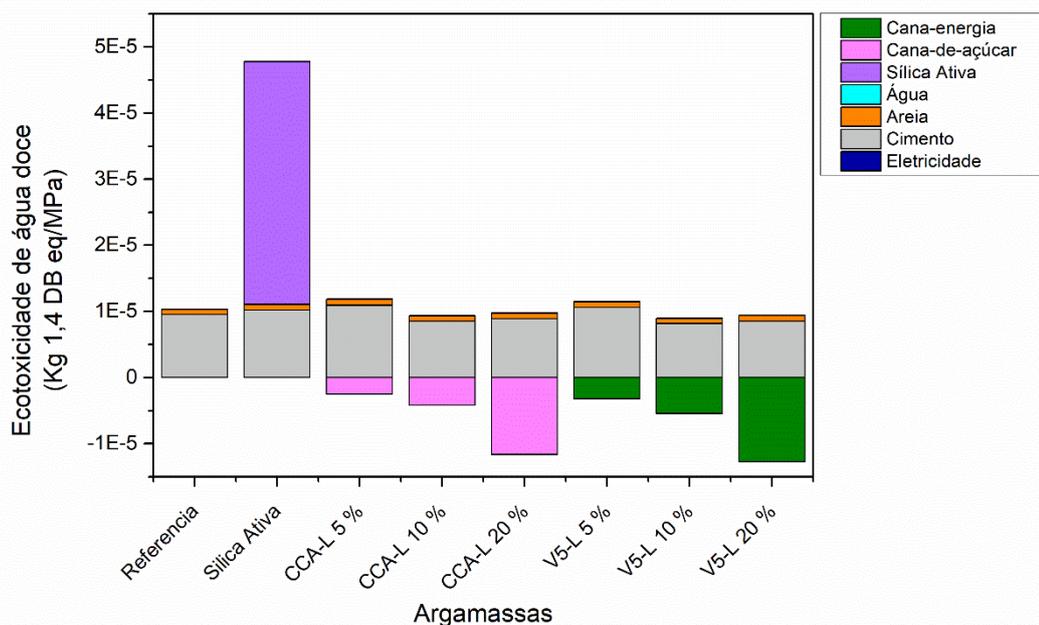
A ecotoxicidade de água doce trata da contaminação da água devidos a emissões de substâncias tóxicas, diretamente para a água, ar e solo. A ecotoxicidade da água prejudica o meio ambiente e as espécies que nele habitam, podendo causar extinção no local, assim afetando o equilíbrio do ecossistema.

A Figura 63 apresenta a ecotoxicidade de água doce causada pela produção dos diferentes tipos de argamassas. A argamassa com 10 % de sílica ativa apresentou o pior desempenho ambiental para essa categoria, tendo a produção da sílica ativa contribuindo consideravelmente.

Na produção da sílica ativa há um alto consumo de combustíveis e carvão no processo de transporte e produção, que contribuem com a contaminação das águas, além das partículas emitidas da própria matéria-prima que também causam esses problemas. No caso do cimento também ocorre essa contaminação devido ao transporte das matérias-primas com o consumo de combustíveis e ao processo de produção do clínquer em especial.

As argamassas com adição de cinzas, em especial para as com maiores teores de substituição, foram as que apresentaram o melhor desempenho ambiental. Isso ocorre pois embora, a produção e extração agrícola contribuam com a contaminação das águas, devido ao uso de agroquímicos e combustíveis pelos maquinários agrícolas, a geração da torta de filtro, das cinzas de processo, vinhaça e do potássio da extração das cinzas pelo processo de lavagem faz com que os impactos positivos sejam maiores que os negativos, contribuindo para que as argamassa com essas cinzas apresentem uma menos contaminação das águas.

Figura 63 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade de água doce.



Fonte: Própria autoria.

5.7.6 Eutrofização de água doce

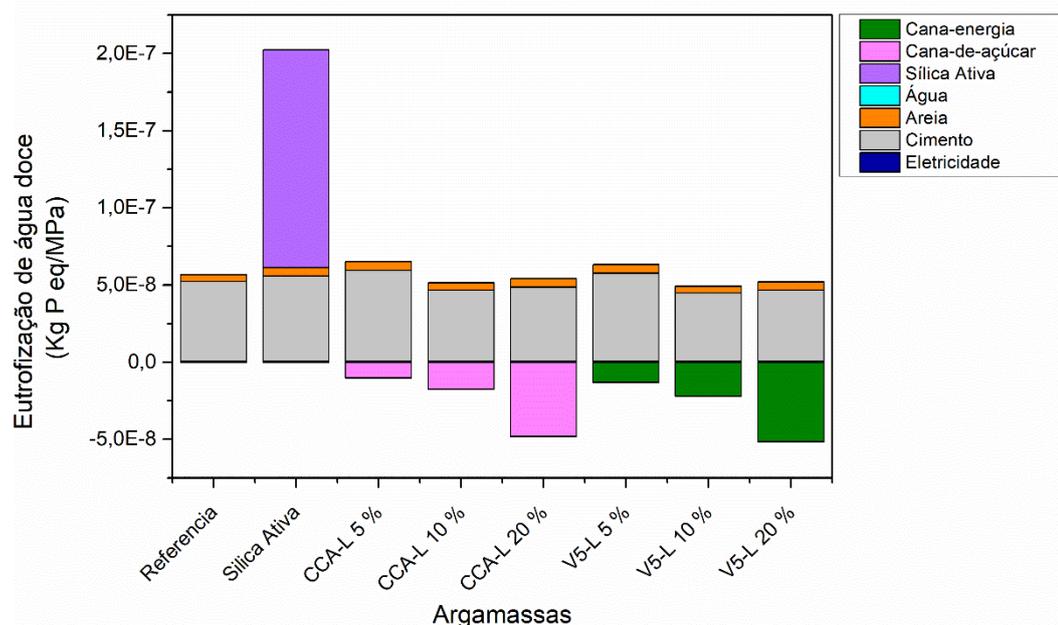
A eutrofização das águas doces ocorre devido principalmente a descarga de nutrientes como fósforo e nitrogênio em corpos de água ou no solo. A eutrofização da água gera diversos problemas ao ecossistema, com o aumento de nutrientes na água, os organismos autotróficos (cianobactéria, algas e etc.) e heterotróficos (peixes e invertebrados) também absorve esses nutrientes em excesso, levando a perda de algumas espécies.

A Figura 64 apresenta os impactos relacionados a eutrofização de água doce para os diferentes tipos de argamassa. A eutrofização de água doce segue os resultados obtidos pela ecotoxicidade, sendo a argamassa com 10 % de sílica ativa a que apresentou as maiores emissões.

O processo de fabricação da sílica ativa contribui consideravelmente pois utiliza nitrogênio no processo, que pode atingir as águas doces, o alto consumo de combustíveis fósseis, e carvão vegetal no processamento também contribuem com a eutrofização das águas.

O cimento contribui para essa categoria em todas as argamassas já que também possui o consumo de combustíveis fósseis na produção e transporte. No caso das argamassa com cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, elas podem causar a eutrofização principalmente pelo uso de agroquímicos nas plantações, porém ao gerar a vinhaça, torta de filtro, cinzas do processo, e o potássio da lavagem das cinzas finais, eles contribuem positivamente, evitando a eutrofização das águas devido a fabricação de produtos, os quais esses coprodutos do processo substituem, assim na conta final, a um saldo negativo da descarga de nutrientes que causam a eutrofização.

Figura 64 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de eutrofização de água doce.



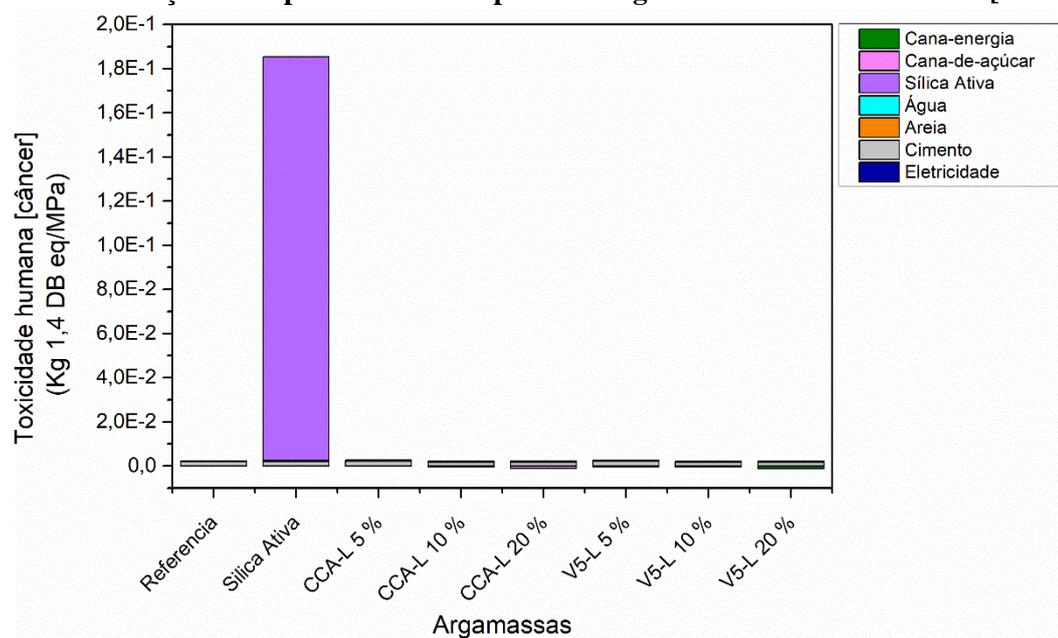
Fonte: Própria autoria.

5.7.7 Toxicidade humana [câncer]

As substâncias tóxicas quando inaladas ou ingeridas podem causar diversos problemas de saúde, como o câncer, principalmente das vias aéreas.

Na Figura 65 observamos as emissões para a categoria de toxicidade humana [câncer], para os diferentes tipos de argamassa. A contribuição da sílica ativa para esse impacto é alta, assim a contribuição dos outros materiais é mínima. Com isso a argamassa com 10 % de sílica ativa apresenta o pior desempenho para essa categoria. Isso ocorre, pois, a produção da sílica além de consumir muito combustíveis fosseis por maquinários e transportes gerando substâncias tóxicas, o processo de extração e da fabricação da sílica contribui consideravelmente. A sílica ativa é proveniente da indústria do silício metálico que causa um aumento na toxicidade.

Figura 65 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de toxicidade humana [câncer].



Fonte: Própria autoria.

5.7.8 Toxicidade humana [não câncer]

Assim como para a toxicidade humana mencionada no item anterior, as substâncias tóxicas de uma maneira geral quando inaladas ou ingeridas podem causar problemas, que não sejam câncer, mais que podem prejudicar a saúde.

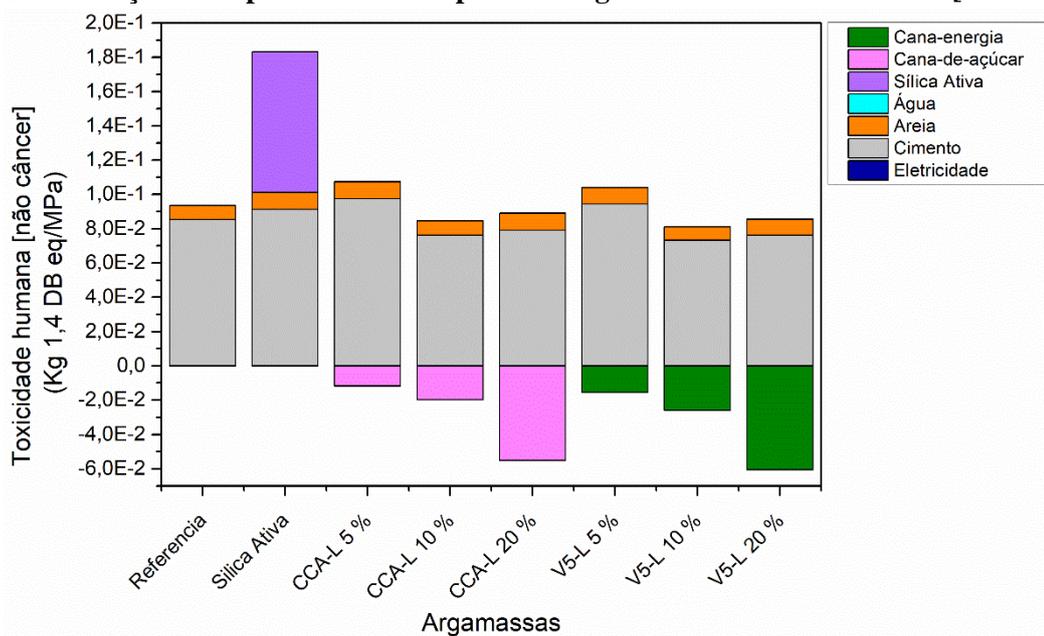
A Figura 66 apresenta os resultados para a categoria de impacto toxicidade humana [não câncer], obtidos para os diferentes tipos de argamassas.

Assim como para a maioria das categorias acima mencionadas, a argamassa com 10 % de sílica ativa, apresentou os maiores valores de toxicidade humana [não câncer]. O valor total do impacto para toxicidade humana câncer e não câncer são muito próximos para essa argamassa, porém a contribuição de cada material diferente. A sílica contribui consideravelmente com a emissão de

substâncias que ocasiona essa toxicidade, porém para o caso de não câncer a contribuição para a argamassa com sílica é de aproximadamente 50 %, isso se dá pelas emissões do processamento e transporte, que utilizam combustíveis e emitem outras substâncias. Assim para as outras argamassas, as que apresentam maior consumo de cimento consequentemente apresentam pior desempenho ambiental.

Para as argamassas com cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, as cinzas também apresentam substâncias que contribuem com a toxicidade, que são emitidas no cultivo e processamento, porém a geração de coprodutos como a torta de filtro, vinhaça, cinzas do processo, e o potássio extraídos na lavagem das cinzas finais, contribuem para que substâncias que seriam emitidas no processo da geração de produtos que esse coprodutos substituem, como por exemplo agroquímicos, não sejam emitidas, proporcionando um saldo negativo dessas emissões. Assim mais emissões são evitadas do que as geradas nesse processo.

Figura 66 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de toxicidade humana [não câncer].



Fonte: Própria autoria.

5.7.9 Radiação ionizante

As emissões antropogênicas de radionuclídeos, que resulta na radiação ionizante, pode causar danos as moléculas de DNA, provocando doenças como câncer.

A Figura 67 apresenta os resultados da categoria de radiação ionizante para os diferentes tipos de argamassas.

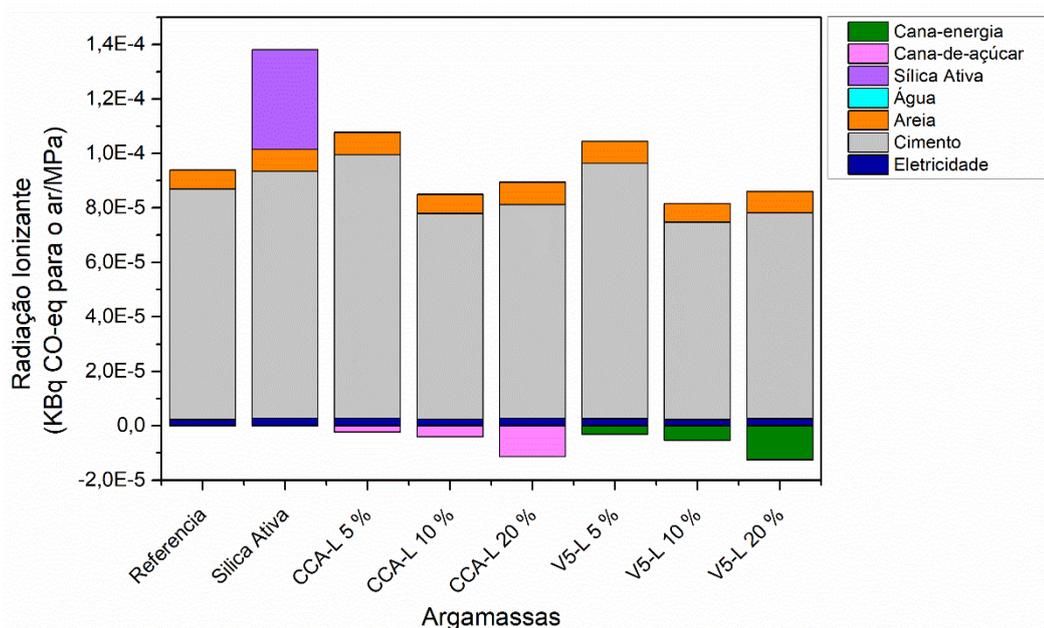
A argamassa com 10 % de sílica ativa apresentou o pior desempenho ambiental, isso ocorre pois o cimento contribui expressivamente, inclusive para as outras argamassas, e a produção da sílica ativa também. A produção do cimento e da sílica contribui com as emissões antropogênicas de

radionuclídeos, devido a utilização de combustíveis fósseis nos transportes e processamento, e devido ao processo de mineração que ocorre para ambos os materiais.

As argamassas com adição de 5 % de cinzas, são as que em seguida apresentam o maior valor devido ao maior consumo de cimento para atingir 1 MPa de resistência mecânica. Já as argamassas com 10 e 20 % de cinzas são as que apresentam os menores valores, pois consomem uma menor quantidade de cimento e evitam a emissão antropogênica de radionuclídeos por outros produtos, os quais os coprodutos, torta de filtro, cinzas do processo, vinhaça e o potássio extraído da lavagem das cinzas substituem, com fertilizantes.

Nesta categoria também percebemos um aumento do impacto da extração da areia, devido a mineração e a utilização de combustíveis fósseis.

Figura 67 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de radiação ionizante.



Fonte: Própria autoria.

5.7.10 Uso da terra

O uso da terra afeta principalmente o equilíbrio dos ecossistemas, podendo extinguir diversas espécies.

Na Figura 68 observamos a os resultados da categoria de impacto de uso do solo para as diferentes argamassas.

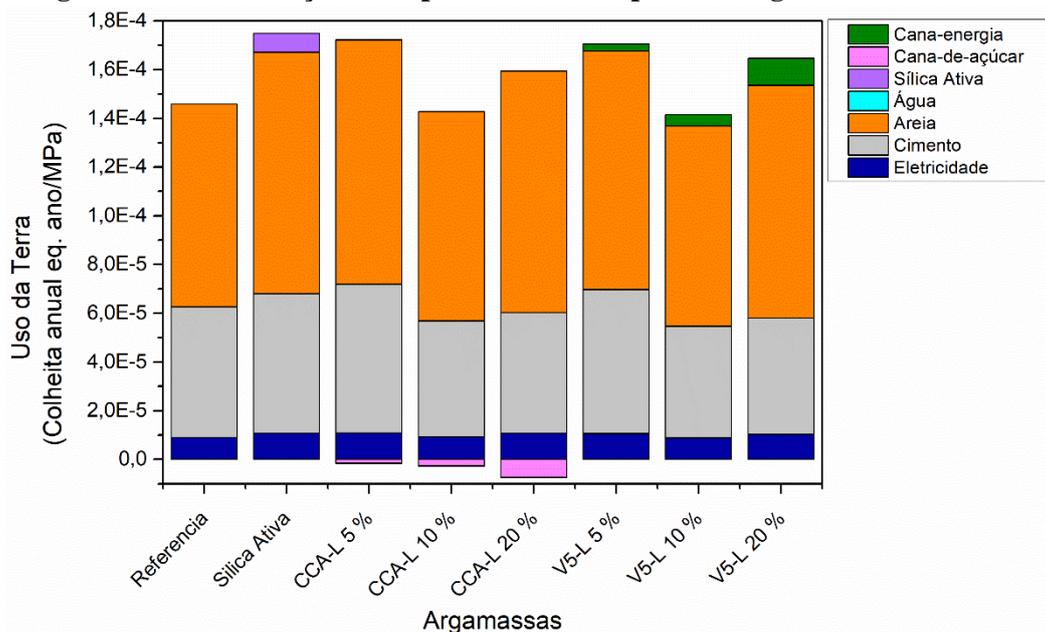
Assim como para os outros impactos, a argamassa com 10 % de sílica ativa foi a que apresentou um maior uso da terra, porém neste caso a matéria-prima que mais afeta essa categoria é a extração da areia, devido a transformação, ocupação, e desocupação do solo.

Em seguida temos a produção do cimento que causa transformação do solo devido a extração das matérias-primas naturais, como argila e cal. A Eletricidade também apresenta uma maior

contribuição pela ocupação da terra principalmente pelas hidrelétricas, que necessitam grandes áreas para o seu funcionamento.

No caso das cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, as plantações das culturas também causam transformação, ocupação e desocupação do solo, em especial para a cana-energia que embora produza uma maior quantidade de cinzas por área ocupando uma menor quantidade de solo para a sua produção, considera-se que devido a esse aumento de cinzas há maiores modificações.

Figura 68 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de uso da terra.



Fonte: Própria autoria.

5.7.11 Ecotoxicidade marinha

Normalmente as substâncias tóxicas são despejadas em rios e no lençol freático, atingindo o mar como consequência. Assim contaminado as água e espécies que nela habitam, e os consumidores de produtos marinhos.

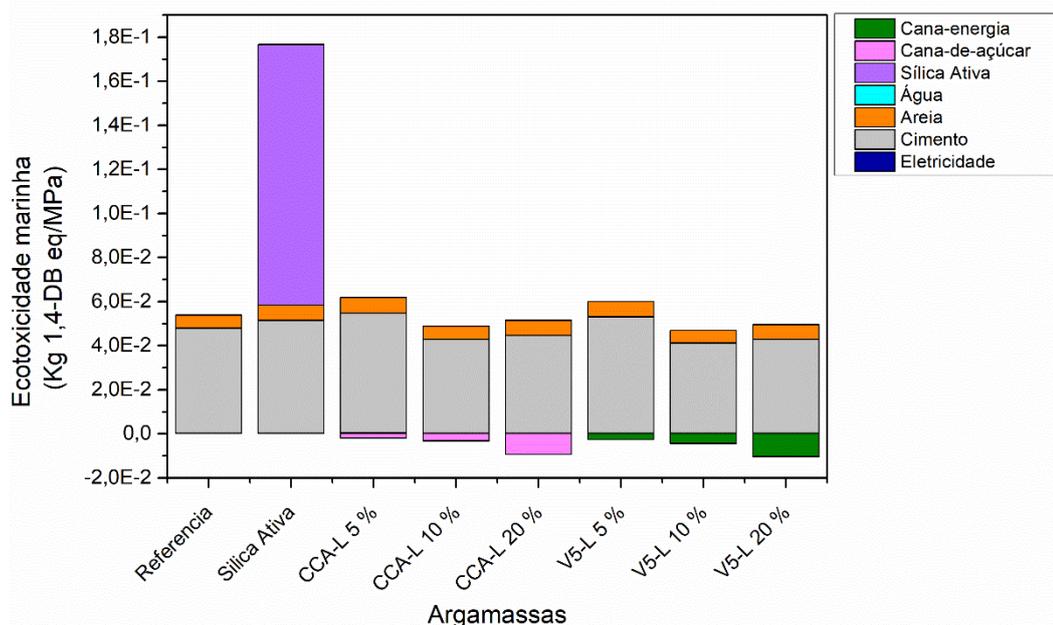
A Figura 69 apresenta os resultados de da categoria de impacto de ecotoxicidade marinha para os 8 tipos de argamassas analisados. A sílica ativa apresenta em seu processo de fabricação o consumo de metais como manganês, molibdênio ferro, alumínio e níquel, que podem contribuir com a ecotoxicidade marinha e o consumo de combustíveis fósseis, o que justifica a alta contribuição da sílica ativa na argamassa de com 10 % de sílica. Para todas as argamassas o cimento contribui predominantemente, exceto para a com sílica ativa, em que a mesma sobressai.

O cimento apresenta o consumo de ferro na fabricação do clínquer e a utilização de combustíveis fósseis, contribuindo com a ecotoxicidade marinha.

Já as cinzas apresentam uma contribuição negativa, já que embora contribuíam com ecotoxicidade, devido a geração dos coprodutos evitam a produção de outros produtos que prejudicariam, contribuindo com um pior desempenho ambiental.

A limpeza de todos os maquinários pode contribuir com o aumento de substâncias tóxicas destinadas a rios.

Figura 69 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade marinha.



Fonte: Própria autoria.

5.7.12 Eutrofização marinha

A Eutrofização marinha aumenta consideravelmente a proliferação das algas no mar, o que aumenta a liberação de toxinas pelas mesmas, prejudicando a vida aquática, causando um desequilíbrio ambiental.

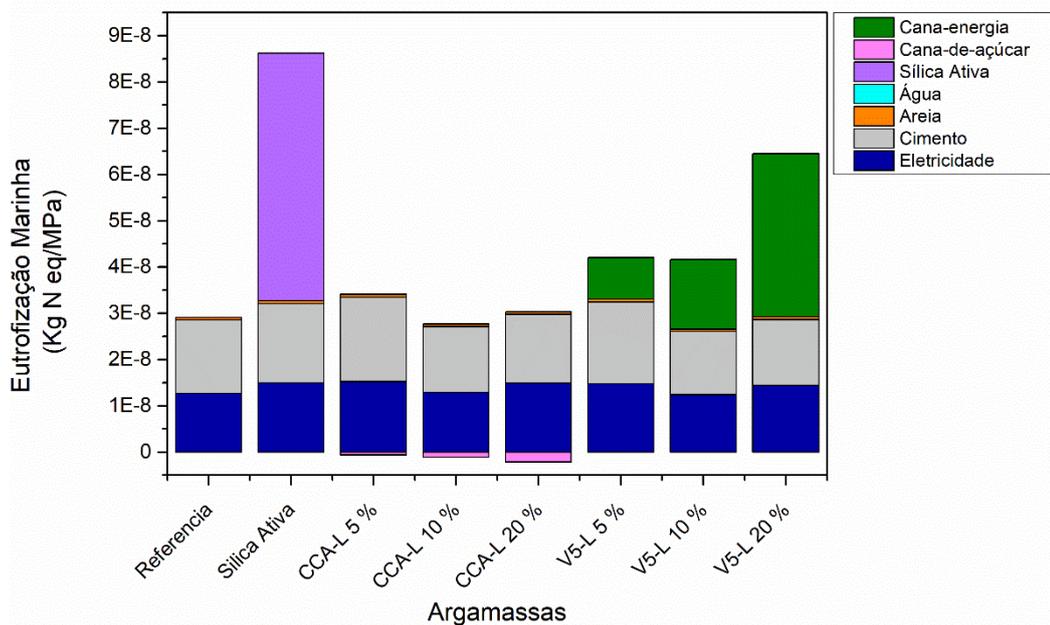
A Figura 70 apresenta a categoria de impacto de eutrofização marinha para as diferentes argamassas estudadas. O maior valor para eutrofização marinha foi obtido para a argamassa com 10 % de sílica ativa, isso se dá principalmente ao nitrogênio utilizado no processo produtivo da sílica ativa, e do fósforo e nitrogênio derivado de outros processos devido a combustão no processamento, mineração, transporte e outros.

O cimento também contribui especialmente com o nitrogênio emitido durante a fabricação do clínquer, devido ao uso de combustíveis, isso também ocorre para transporte e maquinários.

A cinza da cana-energia apresentou uma contribuição considerável, principalmente para a argamassa com 20 % de cinzas, isso se dá devido aos agroquímicos utilizados na cultura da cana-energia, e aos maquinários agrícolas, além de emissões no processamento da cana. Isso é verificado

somente na cana-energia pois ela apresenta um maior rendimento sendo necessários, mais horas de serviço para a sua colheita e também apresentando maiores emissões de processamento.

Figura 70 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de eutrofização marinha.



Fonte: Própria autoria.

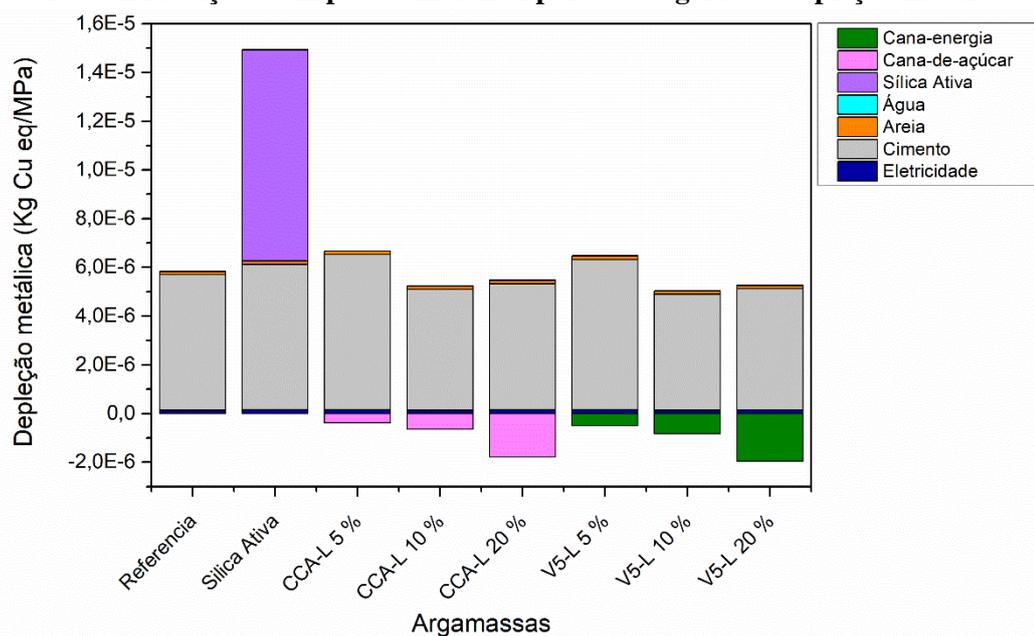
5.7.13 Depleção metálica

A alta utilização, provoca a escassez de metais disponíveis na natureza, aumentando os custos para a sua extração e ocasionado danos a disponibilidade de recursos.

Na Figura 71 são apresentados os resultados para a categoria de depleção metálica, para todos os tipos de argamassa. A argamassa com 10% de sílica contribui expressivamente com a depleção metálica, isso ocorre principalmente pois durante a produção da sílica ativa há um consumo de alumínio, manganês, ferro, cromo e níquel. Já o cimento que é o principal constituinte das argamassas, utiliza ferro e aço na produção clínquer. Assim as argamassas com 5 % de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia que apresentam um maior consumo de cimento, depois da argamassa com 10 % de sílica ativa, foram os que apresentaram o pior desempenho ambiental.

Embora as argamassas com 10 % de cinzas de cana-de-açúcar e cana-energia, tenham apresentado um menor consumo de cimento, foram as argamassas com 20 % de cinzas demonstraram o melhor desempenho ambiental pois o impacto ambiental que ela evita com a geração de coprodutos como a torta de filtro, vinhaça, cinzas do processo e o potássio da lavagem das cinzas, compensam uma parte da depleção metálica apresentada.

Figura 71 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção metálica.



Fonte: Própria autoria.

5.7.14 Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas e saúde humana]

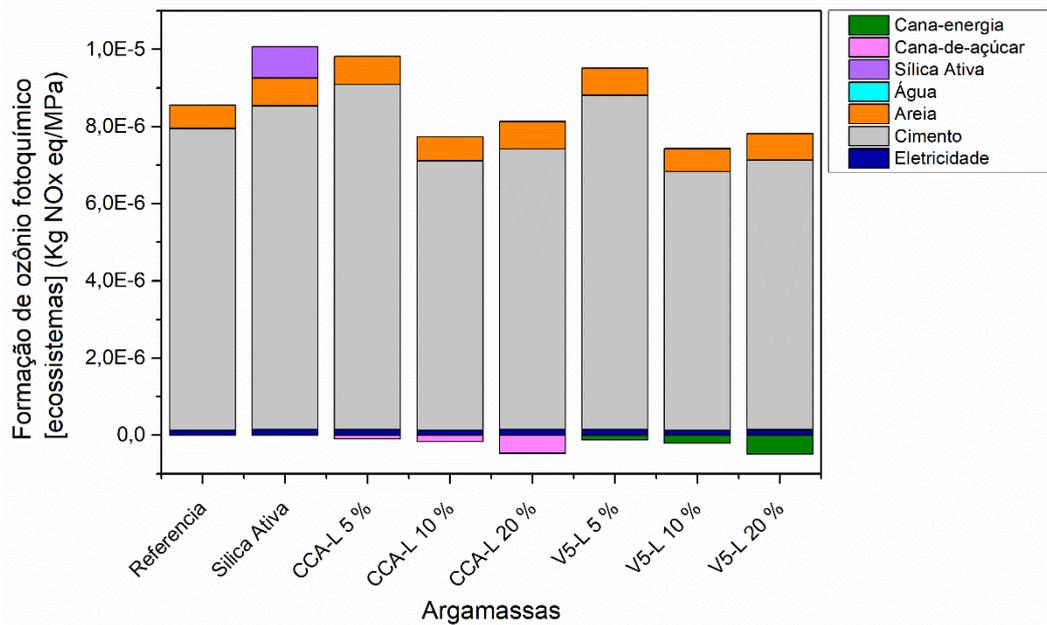
O ozônio pode ser inalado pela população humana ou absorvido pelas plantas, levando ao aumento do número de casos de mortalidade entre humanos e efeitos prejudiciais às espécies de plantas, e danos finais à saúde humana e aos ecossistemas.

As Figuras 72 e 73 mostram os resultados de impactos ambientais para a categoria de Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas e saúde humana] para as 8 diferentes argamassas. Podemos observar que o cimento contribui com a maior parte do impacto das argamassas, embora a produção do cimento emita diversos NMVOCs (compostos orgânicos voláteis não metano), a maior emissão que contribui para este impacto é a de óxidos de nitrogênio (NO_x), emitidos majoritariamente na produção do clínquer. A areia e a sílica ativa, também apresentam emissões significativas, porém em menores proporções.

Assim as argamassas que apresentam os piores impactos ambientais são com 10 % de sílica ativa, 5% de CCAÇ-L e 5 % de V5-L, nesta ordem, isto ocorre devido aos consumos de matérias-primas para 1 MPa.

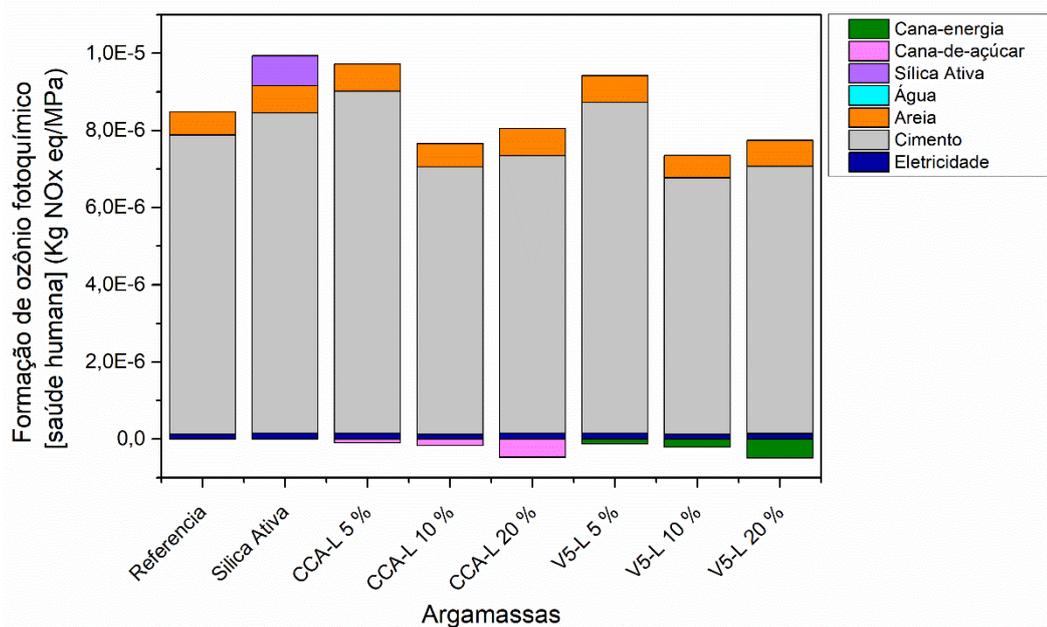
Já os melhores desempenhos foram observados para as argamassas com 10 e 20 % de CCAÇ-L e V5-L. Isso se dá devido aos melhores resultados de resistência a compressão, necessitando de menores consumos de cimento, e a produção de coprodutos que evitam a fabricação de agroquímicos por exemplo.

Figura 72 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas].



Fonte: Própria autoria.

Figura 73 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de formação de ozônio fotoquímico [saúde humana].



Fonte: Própria autoria.

5.7.15 Depleção de ozônio estratosférico

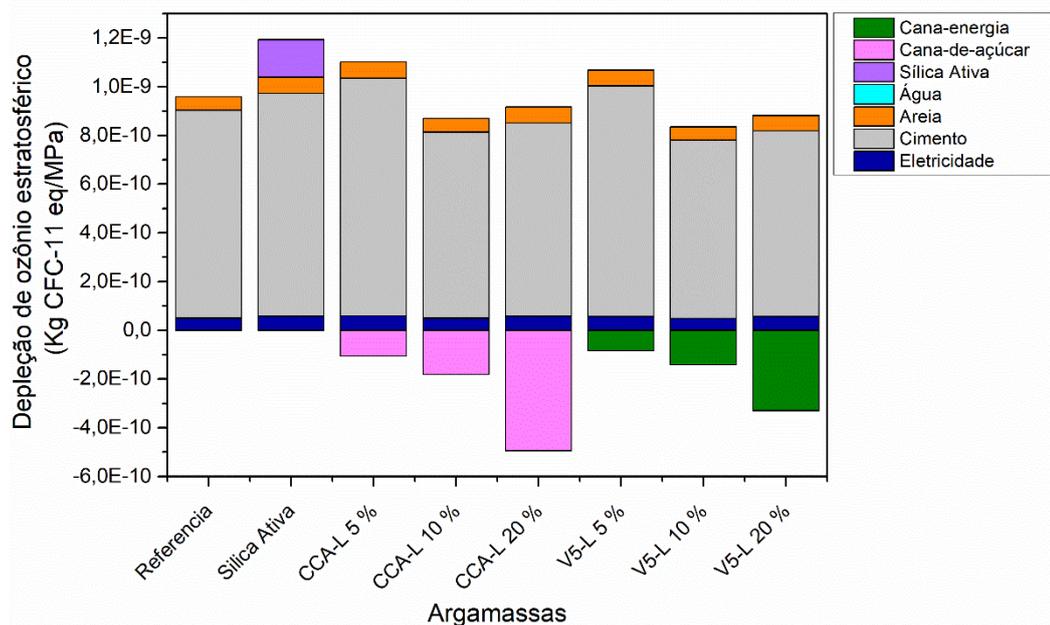
A diminuição do ozônio estratosférico permite que a uma parte maior da radiação UVB atinja a terra, o que afeta a saúde humana de forma negativa, provocando doenças como o câncer e cataratas.

A Figura 74 apresenta os resultados obtidos para a categoria de impacto de depleção de ozônio estratosférico para os diferentes tipos de argamassas.

O cimento é o material que mais contribui com o aumento dos valores de depleção de ozônio estratosférico, isso ocorre pois na etapa de clínquerização, e transporte (que ocorrem a longas distâncias) do cimento são liberadas substâncias CFC, assim moléculas de bromo, cloro e flúor se combinando com o ozônio, causando sua diminuição. A produção de sílica ativa também apresenta uma emissão considerável devido ao processamento e transporte.

Assim como para as outras categorias de impacto as CCAÇ-L e V-L, melhora o desempenho ambiental das argamassas, evitando a produção de outros produtos. Além de nas argamassas com 10 e 20 % de CCAÇ-L e V5-L apresentarem um menor consumo de cimento.

Figura 74 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de depleção de ozônio estratosférico.



Fonte: Própria autoria.

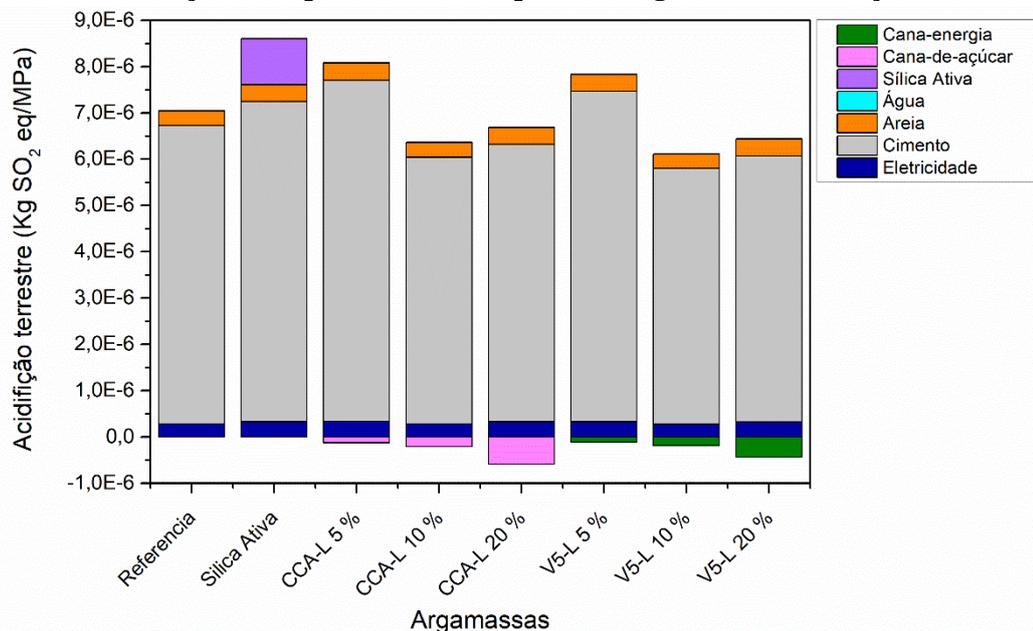
5.7.16 Acidificação terrestre

Normalmente as espécies de planta apresentam um nível ótimo pra diversas substâncias e elementos, inclusive acidez. Quando o solo se torna muito ácido, pode ser prejudicial as plantas alterando a ocorrência de determinadas espécies.

A Figura 75 apresenta os resultados para a acidificação terrestre das diferentes argamassas analisadas. A produção do clínquer contribui com esta categoria de impacto, por apresentar emissões como, dióxido de nitrogênio, cátion amônio, fosfatos e enxofre, que ocasionam a acidificação terrestre, isso também ocorre para o transporte tanto das matérias-primas, como o transporte do cimento a grandes distâncias, devido ao consumo de combustíveis fósseis. A produção de sílica ativa também apresenta emissões significativas provenientes do processo e transporte.

As CCAÇ-L e V5-L também contribuem com essas emissões, em especial pela utilização de agroquímicos nas plantações, porém a geração de torta de filtro, cinzas do processo, vinhaça e o potássio da lavagem, proporciona uma compensação dessas emissões.

Figura 75 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de acidificação terrestre.



Fonte: Própria autoria.

5.7.17 Ecotoxicidade terrestre

A eutrofização terrestre prejudica em especial espécies de plantas, que podem ser prejudicadas devido as substâncias tóxicas existentes no solo

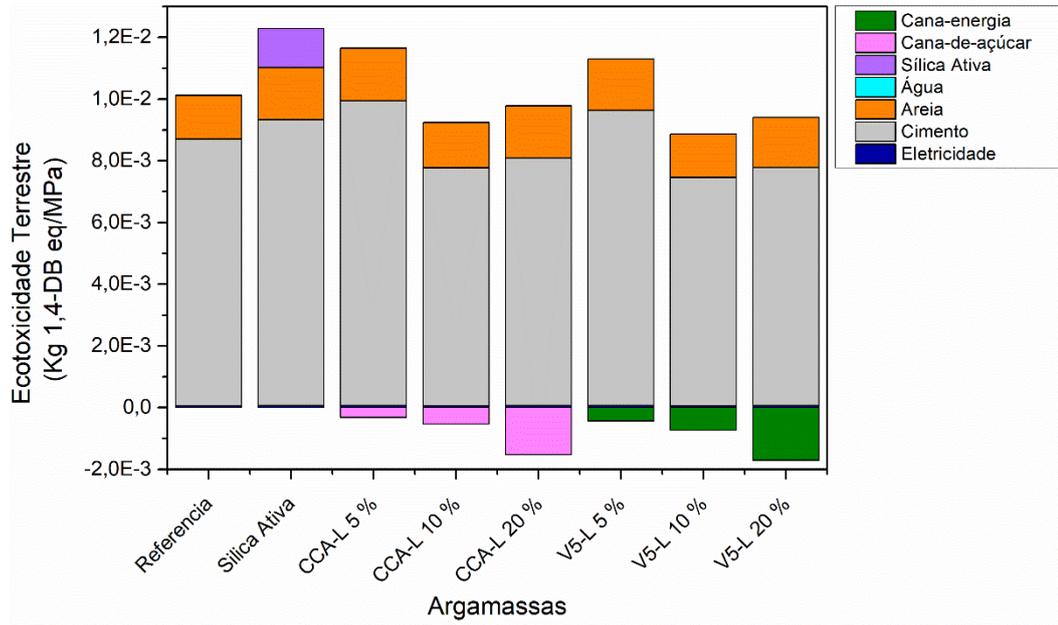
Os resultados da categoria de ecotoxicidade terrestre, para os diferentes tipos de argamassa estudadas, são apresentados na Figura 76. Podemos observar a alta contribuição do cimento para todas as argamassas, isso ocorre tanto para a produção do cimento, que utiliza diversas substâncias durante o processo, quanto para o transporte que utiliza combustíveis fósseis, contribuindo expressivamente. A contribuição do impacto da areia é quase que completamente devido ao transporte e o processo de combustão.

Já no caso da sílica ativa, embora o transporte tenha uma participação significativa, a produção da mesma é a que mais contribui, sendo assim devido ao consumo de cimento, areia e sílica, a argamassa com 10 % de sílica ativa é a que apresenta o pior desempenho ambiental.

As cinzas apresentam emissões que contribuem para a ecotoxicidade terrestre, porém os impactos evitados principalmente devido ao potássio extraído durante a lavagem são maiores, proporcionando um melhor desempenho ambiental as argamassas com essas substituições. Porém no caso das argamassas com 5 % de CCAÇ-L e V5-L, o maior consumo de areia e cimento, em relação

a argamassa de referência, faz com que as mesmas apresentem um pior desempenho ambiental em relação a referência.

Figura 76 - Contribuição de impacto ambiental para a categoria de ecotoxicidade terrestre.



Fonte: Própria autoria.

5.7.18 Interpretação do ciclo de vida

Neste estudo foi realizada uma verificação de sensibilidade a partir da alocação. No estudo em geral houve a alocação por massa, porém para que pudesse ser analisada a sensibilidade dos dados, optou-se por fazer uma alocação econômica, e realizar a comparação entre as duas.

A Tabela 26 apresenta os resultados gerais para a alocação econômica, assim como a 25 por massa.

Tabela 26- Resultados da AICV de alocação econômica em nível *midpoint* pela metodologia ReCiPe 2016.

| Categorias de Impacto | Referência | Silica Ativa | CCAÇ-L 5 % | CCAÇ-L 10 % | CCAÇ-L 20 % | V5-L 5 % | V5-L 10 % | V5-L 20 % |
|---|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Mudanças climáticas (kg CO ₂ eq/MPa) | 2,72E-03 | 3,22E-03 | 3,09E-03 | 2,40E-03 | 2,44E-03 | 2,98E-03 | 2,29E-03 | 2,33E-03 |
| Formação de partículas finas (kg PM _{2.5} eq/MPa) | 2,61E-06 | 3,44E-06 | 2,94E-06 | 2,27E-06 | 2,23E-06 | 2,83E-06 | 2,15E-06 | 2,11E-06 |
| Depleção fóssil (kg oil eq/MPa) | 3,55E-04 | 4,87E-04 | 3,99E-04 | 3,06E-04 | 2,93E-04 | 3,83E-04 | 2,87E-04 | 2,75E-04 |
| Consumo de água doce (m ³ /MPa) | 1,79E-05 | 2,53E-05 | 2,76E-05 | 2,83E-05 | 4,96E-05 | 2,66E-05 | 2,70E-05 | 4,29E-05 |
| Ecotoxicidade de água doce (kg 1,4 DB eq/MPa) | 1,03E-05 | 4,78E-05 | 9,35E-06 | 5,10E-06 | -1,86E-06 | 8,20E-06 | 3,46E-06 | -3,43E-06 |
| Eutrofização de água doce (kg P eq/MPa) | 5,68E-08 | 2,02E-07 | 5,49E-08 | 3,39E-08 | 5,69E-09 | 4,96E-08 | 2,66E-08 | -2,11E-11 |
| Toxicidade humana [câncer] (kg 1,4-DB eq/MPa) | 2,29E-03 | 1,85E-01 | 2,42E-03 | 1,73E-03 | 1,20E-03 | 2,27E-03 | 1,52E-03 | 9,93E-04 |
| Toxicidade humana [não câncer] (kg 1,4-DB eq/MPa) | 9,35E-02 | 1,83E-01 | 9,57E-02 | 6,48E-02 | 3,38E-02 | 8,85E-02 | 5,51E-02 | 2,45E-02 |
| Radiação ionizante(kBq Co-60 eq para o ar/MPa) | 9,38E-05 | 1,38E-04 | 1,05E-04 | 8,09E-05 | 7,81E-05 | 1,01E-04 | 7,61E-05 | 7,33E-05 |
| Uso da terra [Annual crop eq.·y/MPa) | 1,46E-04 | 1,75E-04 | 1,70E-04 | 1,40E-04 | 1,50E-04 | 1,65E-04 | 1,33E-04 | 1,44E-04 |
| Ecotoxicidade marinha (kg 1,4-DB eq/MPa) | 5,38E-02 | 1,77E-01 | 5,99E-02 | 4,55E-02 | 4,21E-02 | 5,73E-02 | 4,24E-02 | 3,90E-02 |
| Eutrofização marinha (kg N eq/MPa) | 2,91E-08 | 8,62E-08 | 3,31E-08 | 2,60E-08 | 2,54E-08 | 3,17E-08 | 2,42E-08 | 2,37E-08 |
| Depleção metálica (kKg Cu eq/MPa) | 5,83E-06 | 1,49E-05 | 6,30E-06 | 4,59E-06 | 3,69E-06 | 5,97E-06 | 4,18E-06 | 3,29E-06 |
| Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas](kg NO _x eq/MPa) | 8,56E-06 | 1,01E-05 | 9,72E-06 | 7,57E-06 | 7,65E-06 | 9,38E-06 | 7,20E-06 | 7,28E-06 |
| Formação de ozônio fotoquímico [saúde humana] (kg NO _x eq/MPa) | 8,47E-06 | 9,94E-06 | 9,63E-06 | 7,50E-06 | 7,58E-06 | 9,29E-06 | 7,13E-06 | 7,22E-06 |
| Depleção de ozônio estratosférico (kg CFC-11 eq/MPa) | 9,58E-10 | 1,19E-09 | 9,93E-10 | 6,85E-10 | 4,06E-10 | 9,26E-10 | 5,96E-10 | 3,23E-10 |
| Acidificação terrestre (kg SO ₂ eq/MPa) | 7,04E-06 | 8,60E-06 | 7,95E-06 | 6,15E-06 | 6,08E-06 | 7,66E-06 | 5,82E-06 | 5,76E-06 |
| Ecotoxicidade terrestre(kg 1,4-DB eq/MPa) | 1,01E-02 | 1,23E-02 | 1,13E-02 | 8,70E-03 | 8,25E-03 | 1,09E-02 | 8,13E-03 | 7,69E-03 |

As células estão preenchidas em diferentes colorações, variando de vermelho que indica o pior desempenho ambiental, e verde escuro que indica o melhor desempenho ambiental. Fonte: Própria autoria.

Assim como a alocação por massa exceto para o consumo de água doce, as argamassas com sílica ativa apresentaram os maiores impactos ambientais negativos, e as argamassas com os maiores teores de substituições os melhores desempenhos ambientais. Isso já era esperado já que os materiais alocados nesta avaliação foram somente as cinzas das cana-de-açúcar e cana-energia. No caso da alocação econômica, 0 % das emissões foram destinadas as cinzas, já que atualmente ela não possui valor comercial. Embora isso contribua positivamente no caso dos impactos negativos, também contribui negativamente para os impactos positivos, ocasionados pela geração da torta de filtro, cinzas do processo, vinhaça, e em especial para mudanças climáticas da fotossíntese que ocorre no cultivo das plantas. Porém somente para a categoria de mudanças climáticas a alocação por massa apresentou resultados inferiores de emissões.

A Tabela 27 apresenta a verificação de sensibilidade entre os dois tipos de alocação, massa e econômica. Nela são apresentados somente a diferença entre as alocações, não considerando valores negativos ou positivos.

Se utilizarmos 5 % como critério de corte, a maioria dos dados não apresenta uma alteração significativa, assim independentemente do tipo de alocação utilizado. Já para os casos que possuem um destaque em vermelho verificamos que a sensibilidade é maior que 5 %, sobretudo para Eutrofização de água doce da argamassa com 20 % de cinza de cana-energia (V5-L), apresentando uma sensibilidade de 109,43 %, isso ocorre pois além de não serem considerados os impactos tampouco são considerados os positivos provenientes da torta de filtro e vinhaça. Assim esses dados devem ser utilizados com critérios, por serem significativos e podem alterar o resultado.

Porém ainda assim analisando em um contexto geral os dados tanto para alocação por massa ou alocação econômica, apresentam as mesmas argamassas com melhor e pior desempenho.

O alto consumo de combustíveis fósseis na produção do cimento e da sílica ativa, são um dos principais contribuintes para os piores desempenhos encontrados. Embora existam pesquisas relacionadas a utilização de resíduos ou coprodutos em compósitos cimentícios, ainda se faz necessário pesquisas mais refinadas. A cana-de-açúcar já vem sendo estudada a tempos como uma solução para mitigar os impactos ambientais da indústria cimentícia, porém os trabalhos relacionados a ACV são novos e escassos, já para as cinzas de cana-energia não há estudos da sua utilização em compósitos cimentícios ou avaliação de ciclo de vida desses compósitos, assim este estudo é de importância para essa cultura que já vem sendo utilizada pelas indústrias sucroalcooleiras, buscando destinar suas cinzas e melhorar o desempenho ambiental das matrizes cimentícias.

Tabela 27 – Verificação de sensibilidade

| Categorias de Impacto | Referência | Silica Ativa | CCAÇ-L 5 % | CCAÇ-L 10 % | CCAÇ-L 20 % | V5-L 5 % | V5-L 10 % | V5-L 20 % |
|---|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Mudanças climáticas (Kg CO ₂ eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,02% | 0,05% | 0,17% | 1,01% | 2,23% | 5,29% |
| Formação de partículas finas (Kg PM2.5 eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,02% | 0,05% | 0,22% | 0,49% | 1,08% | 2,55% |
| Depleção fóssil (Kg oil eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,03% | 0,08% | 0,17% | 0,41% |
| Consumo de água doce (m ³ /m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,01% | 0,05% | 0,07% | 0,12% | 0,18% |
| Ecotoxicidade de água doce (Kg 1,4 DB eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,04% | 0,45% | 0,32% | 1,27% | 3,13% |
| Eutrofização de água doce (Kg P eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,03% | 0,07% | 1,80% | 0,76% | 2,34% | 109,43% |
| Toxicidade humana [câncer] (Kg 1,4-DB eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,02% | 0,15% | 0,21% | 0,52% | 1,85% |
| Toxicidade humana [não câncer] (Kg 1,4-DB eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,02% | 0,16% | 0,19% | 0,50% | 2,58% |
| Radiação ionizante(KBq Co-60 eq para o ar/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,02% | 0,05% | 0,12% | 0,30% |
| Uso da terra [Annual crop eq. y/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,12% | 0,25% | 1,02% | 3,14% | 6,35% | 12,79% |
| Ecotoxicidade marinha (Kg 1,4-DB eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,04% | 0,07% | 0,16% | 0,41% |
| Eutrofização marinha (Kg N eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 1,12% | 2,39% | 9,75% | 24,67% | 41,80% | 63,22% |
| Depleção metálica (Kg Cu eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,05% | 0,10% | 0,23% | 0,69% |
| Formação de ozônio fotoquímico [ecossistemas] (Kg NOx eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,01% | 0,07% | 0,12% | 0,27% | 0,63% |
| Formação de ozônio fotoquímico [saúde humana] (Kg NOx eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,01% | 0,01% | 0,06% | 0,11% | 0,25% | 0,58% |
| Depleção de ozônio estratosférico (Kg CFC-11 eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,21% | 0,52% | 3,73% | 5,90% | 14,03% | 41,36% |
| Acidificação terrestre (Kg SO ₂ eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,03% | 0,06% | 0,26% | 0,78% | 1,71% | 3,96% |
| Ecotoxicidade terrestre (Kg 1,4-DB eq/m ³ .MPa) | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,02% | 0,03% | 0,07% | 0,18% |

6 CONCLUSÕES

Foram avaliados os efeitos da extração de potássio na reatividade das biopozolanas de cinzas puras de cana-de-açúcar e cana-energia, ou seja, sem a contaminação de solo, e o desempenho ambiental de argamassas com substituição parcial dessas biopozolanas em comparação a pozolana comercial sílica ativa, por meio de um estudo comparativo de ACV (do berço ao túmulo) com utilização de dados no contexto brasileiro.

A calcinação da cana-energia gera 78% a mais de cinzas por hectare em relação a cana-de-açúcar. As diferentes partes da cana-de-açúcar e cana-energia não demonstraram diferenças significativas nas micrografias das amostras secas. Para ambas as canas foram identificados fitólitos somente nas diferentes partes das folhas, indicando uma maior presença de sílica nesta parte das plantas.

No caso das micrografias das cinzas da cana-energia da folha e do nervo central abaxial, as mesmas apresentaram maior quantidade de fitólitos quando comparada as cinzas da cana-de-açúcar das mesmas partes. Para ambas as variedades os fitólitos encontrados possuem o formato dumbbell e cross, no sentido longitudinal. A maior concentração de SiO_2 foi encontrada nas cinzas das folhas da cana-energia, sendo 61 % superior as cinzas da folha da cana-de-açúcar, já o segundo componente em maior quantidade é CaO para ambas as cinzas. No caso das cinzas do colmo da cana-de-açúcar e da cana-energia, são identificados altos teores de potássio, superiores a 50 % da composição. Nas cinzas do colmo da cana-energia o cloro aparece como segundo componente mais abundante, que pode ser verificado pelas análises de FRX e DRX.

O processo de lavagem foi muito eficiente na retirada de elementos solúveis como o potássio enxofre e cloro, aumentando assim o teor de sílica reativa em ambas as cinzas. E a partir da análise da solução da lavagem, verificou-se a possibilidade da utilização da mesma na fertirrigação de diferentes culturas, inclusive da cana-de-açúcar e cana-energia, devido aos altos valores de potássio e enxofre que foram solubilizados na água.

A avaliação de pozolanicidade realizada pelos diferentes métodos indicaram que a sílica ativa, a cinza da folha da cana-de-açúcar lavada, a cinza da folha da cana-energia lavada e a cinza de cana-energia lavada (mescla colmo e folha), apresentam alta reatividade. No caso da utilização em argamassas é de grande interesse a alta reatividade da cinza de cana-energia lavada, já que nas indústrias normalmente não ocorre a separação entre folha e o bagaço (colmo sem caldo) na hora da queima. A substituição de cimento por sílica ativa, cinza de cana-de-açúcar lavada (mescla colmo e folha) e cinza de cana-energia lavada, dependendo da quantidade afetou a resistência mecânica das argamassas negativamente. Porém para as argamassas com substituição de 10 % de cimento por cinza de cana-de-açúcar lavada ou cinza de cana-energia lavada, não foram identificadas diferenças

estatísticas, tendo a cinza de cana-de-açúcar lavada ocasionado uma redução de 1,67 % no valor da resistência mecânica e a cinza de cana-energia lavada um aumento de 3,78 %, quando comparadas a argamassa referência, indicando uma maior reatividade da cinza de cana-energia lavada.

A avaliação comparativa do ciclo de vida das diferentes argamassas, foi essencial verificar o desempenho ambiental das mesmas. Na maioria dos casos a substituição do cimento por 10 ou 20 % cinzas, seja da cana-energia ou da cana-de-açúcar, proporciona um melhor desempenho ambiental, com os melhores resultados para 17 das 18 categorias de impacto, porém a substituição do cimento por cinzas de cana-energia se destaca, apresentando o melhor desempenho ambiental para 14 das categorias apresentadas, sendo 3 para as argamassas com 10 % e 11 para as argamassas com 20 % de cinza de cana-energia lavada. A diminuição dos impactos ocorre devido ao menor consumo de cimento por essas argamassas, e aos coprodutos gerados na produção das cinzas e da lavagem das cinzas, que evitam emissões na produção de outros produtos que os mesmos podem substituir, como por exemplos fertilizantes.

A inserção de cinzas provenientes das culturas das canas, é uma solução para mitigar os problemas que o acúmulo de cinzas causa nos pátios indústrias, além de diminuir o consumo de cimento, que apresenta altas emissões, além de utilizar matérias-primas virgens e finitas. A possibilidade de produção de um material com melhor desempenho ambiental pode ser uma solução para a sustentabilidade da indústria de argamassas e concretos.

Assim as cinzas provenientes da cana-de-açúcar e da cana-energia, podem ser utilizadas para a incorporação em compósitos cimentícios, porém cinza da cana-energia, além de apresentar uma maior quantidade de cinzas por área, apresentou uma maior abundância de SiO_2 na sua composição, como consequência melhores resultados de reatividade, proporcionando um pequeno aumento nas propriedades mecânicas e desempenho ambiental superior aos compósitos cimentícios.

REFERÊNCIAS

- AGARIE, S. et al. Effects of silicon on tolerance to water deficit and heat stress in rice plants (*Oryza sativa L.*), monitored by electrolyte leakage. **Plant Production Science**, Japão, v. 1, p. 96-103, 1998.
- AGREDO, J.T. et al. Characterization of sugar cane bagasse ash as supplementary material for Portland cement. **Ingeniería e Investigación**, v. 34, n. 1, p.5-10, 2014.
- ALMEIDA, A. E. F. S. et al. Carbonatação acelerada efetuada nas primeiras idades em compósitos cimentícios reforçados com polpas celulósicas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 10, n. 4, p. 233-246, 2010.
- ALMEIDA, F.C.R. et al. Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. **Construction and Building Materials**, v. 82, p.31-38, 2015.
- ALMEIDA, F. C. R. et al. Use of sugarcane bagasse ash sand (SBAS) as corrosion retardant for reinforced Portland slag cement concrete. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 226, p. 72-82, 2019.
- ALVAREZ, F. C. **El registro agronômico de Clementes y su aplicacion em Venezuela**. Caracas: Ministério da Agricultura y Cria, 1975. 125p.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). **Cementitious Materials for Concrete – ACI Education Bulletin E3-01**, 2001.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) - AMERICAN WATER WORKSASSOCIATION (AWWA) **Standard methods for the examination for water and wastewater**. 20.ed. Washington, 1999, 1220p.
- ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Os adubos e a eficiência das adubações**, ed. 3^a, 1998.
- AMIN, M. et al. Pozzolanic Potential and Mechanical Performance of Wheat Straw Ash Incorporated Sustainable Concrete. **Sustainability**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.519-538, 2019.
- AMTMANN, A.; TROUFFLARD, S.; ARMENGAUD, P. The effect of potassium nutrition on pest and disease resistance in plants. **Physiologia Plantarum**, v. 133, n. 4, p. 682–691, 2008.
- AMTMANN, A.; RUBIO, F.. Potassium in Plants. **Els**, [s.l.], p.1-10, 2012. John Wiley & Sons, Ltd.
- ANASTASIOU, E. K.; LIAPIS, A.; PAPAYIANNI, I. Comparative life cycle assessment of concrete road pavements using industrial by-products as alternative materials. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 101, p. 1–8, 2015.
- ANDERSSON-SKÖLD, Y.; GRENNFELT, P.; PLEIJEL, K. Photochemical Ozone Creation Potentials: A study of Different Concepts. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, n. 9, p. 1152–1158, 1992.
- ANDREÃO, P. V. et al. Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials. **Green Materials**, [s.l.], p.1-10, 2019.

ARCADIS; ICF. Biodiversity Measurement Approaches – **Summary descriptions Version January 2021**. N. January, p. 1-2, 2021.

ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high-efficiency co-generation boiler as filler in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 151, p.692-703, 2017.

ASHRAF, M., et al. Amelioration of Salt Stress in Sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) by Supplying Potassium and Silicon in Hydroponics. **Pedosphere**, v. 20, n. 2, p. 153–162, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7. ed. São Paulo, 2002. p. 28. (BT-106).

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

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

_____. **NBR NM 67 - Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. Rio de Janeiro: Moderna, 1998. 8 p.

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

_____. **NBR 11578 – Cimento Portland composto, especificação**. Rio de Janeiro, 1997. 5p. 138

_____. **NBR 5739 - Concreto — Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Moderna, 2007. 9 p.

_____. **NBR ISO 14040 – Gestão Ambiental – Avaliação do ciclo de vida: princípios e estrutura**. Rio de Janeiro, 2009a.

_____. **NBR ISO 14044 – Gestão ambiental – Avaliação de ciclo de vida: requisitos e orientações**. Rio de Janeiro, 2009b.

_____. **NBR 9833 - Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico**. Rio de Janeiro: Moderna, 2009c. 7 p.

_____. **NBR 9778 - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: Moderna, 2009d. 4 p.

_____. **NBR 12653 - Materiais Pozolânicos - Requisitos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Moderna, 2014. 6 p.

_____. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: Moderna, 2019. 12 p.

ASTM C114-07. **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2007.

ASSUNÇÃO, C. C. **Avaliação do ciclo de vida de argamassas com substituição parcial de cimento Portland por cinza de bagaço de cana-de-açúcar**. 2020. 97 f. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2020.

- AUDE, M. I. da S. Estádios de desenvolvimento da cana-de-açúcar e suas relações com a produtividade. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.241-248, 1993. FapUNIFESP (SciELO).
- BALASTA, M. L. F. et al. Effects of sílica level on some properties of *Oriza sativa* straw and hult. **Canadian Journal Botany**, Guelph, CA, v. 67, p. 2356-63, 1989.
- BARBER, S. A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1984. 398 p.
- BASU, M. et al. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science*, London, v. 19, n. 10, p. 1173-1186, 2009.
- BAUMANN, H., TILLMAN, A.-M. **The hitch hikers's guide to LCA: an orientation in life cycle assessment methodology and application**. 1 ed. Studentiltteratur, 2004.
- BECHARA, R. et al. Methodology for the optimal design of an integrated first and second generation ethanol production plant combined with power cogeneration. **Bioresource Technology**, v. 214, p.441-449, 2016.
- BEREZUK, F. D. **Avaliação do ciclo de vida do concreto convencional com cinza do bagaço de cana-de-açúcar em substituição parcial da areia**. 2015. 132 f. Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- BILBA, K.; ARSENE, M.; QUESANGA, A. Sugar cane bagasse fobre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. **Cememnt and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p.91-96, 2003.
- BJØRN, A. et al. LCA history. *In*: HAUSCHILD, M.; ROSENBAUM, R.; OLSEN, S. (ed.) **Life cycle assessment**. London: Springer, p.17-30, 2017.
- BLENGINI, G. A.; GARBARINO, E. Resources and waste management in Turin (Italy): the role of recycled aggregates in the sustainable supply mix. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 10–11, p. 1021–1030, 2010.
- BRAGA, A. M.; SILVESTRE, J. D.; DE BRITO, J. Compared environmental and economic impact from cradle to gate of concrete with natural and recycled coarse aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 529–543, 2017.
- BRAUNGART, M., MCDONOUGH, W., BOLLINGER, A. "Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions - a strategy for eco-effective product and system design". **Journal of Cleaner Production**, v.15 , n 13-14, p. 1337–1348, 2007.
- BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. *In*: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30., 2006, Punta del Leste. **Anais**. Punta del Leste : Asciación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, v. 1. p. 1-9, 2006.
- BUENO, C. **Avaliação de Ciclo de Vida na Construção Civil : Análise de Sensibilidade**. 2014. 266 f. Universidade de São Paulo.Instituto de Arquitetura e Urbanismo, 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. Sumário Brasileiro Mineral – Cimento. Pernambuco / Equipe Técnica por Adhelbar de Albuquerque Queiroz Filho; Antônio Alves Amorim – Brasília: DNPM, 2018.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

BUCKLEY, Thomas N. How do stomata respond to water status? **New Phytologist**, [S.L.], v. 224, n. 1, p. 21-36, 11 jun. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/nph.15899>.

CAI, B. et al. Evaluating CO₂ emission performance in China's cement industry: an enterprise perspective. **Applied Energy**, 2015.

CAKMAK, I.; HENGELER, C.; MARSCHNER, H. Changes in phloem export of sucrose in leaves in response to phosphorus, potassium and magnesium deficiency in bean plants. **Journal of Experimental Botany**, v. 45, n. 9, p. 1251–1257, 1994.

CARVALHO, V. S. de; TANNOUS, K.. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 657, p.56-65, 2017.

CARVALHO-NETTO, O. V et al. The potential of the energy cane as the main biomass crop for the cellulosic industry. **Chemical and Biological Technologies In Agriculture**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-8, 2014.

CASTALDELLI, V.N. et al. Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders. **Fuel (Guildford)** v. 174, 2016.

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

CELIK, K. et al. Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 56, p.59-72, fev. 2015.

CETESB, C. A. do E. de S. P. Apêndice E: Significado Ambiental E Sanitário Das Variáveis De Qualidade Das Águas E dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo**, p. 1–52, 2016.

CHAU, C. K.; LEUNG, T. M.; NG, W. Y. A review on Life Cycle Assessment, Life Cycle Energy Assessment and Life Cycle Carbon Emissions Assessment on buildings. **Applied Energy**, [s.l.], v. 143, p.395-413, 2015.

CHEHEBE, J. R. **Análise de ciclo de vida de produtos - ferramenta gerencial da ISO 14000**. Rio de Janeiro, Qualitymark, 1998.

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

CINCOTTO, M. A. **Reações de Hidratação e Pozolânicas**. In: ISAIA, G. C. (ed), **Concreto: Ciência e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: IBRACON, v. 23, n. 12, p. 3523, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos** / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. – v. 1 – Brasília : Conab, 2013- v. Quadrimestral Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 25 jun. 2020.

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 Engenharia Civil). COPPE – Programa em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

CORDEIRO, G.C. et al. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p.410-418, 2008.

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

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D.. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 89, p.269-275, 2016.

CORDEIRO, G.C.; KURTIS, K.E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity, **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41–49, 2017.

CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, Itajubá, v. 2, n. 2, p.1-17, 15 nov. 2017.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais**. In: ISAIA, G. C. (ed), **Concreto: Ciência e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, p. 261 – 310, 2011.

DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssilica**. São Paulo, 1995. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995.

DE ANDRADE, A. F. et al. K Dynamics in the Soil–Plant System for Sugarcane Crops: A Current Field Experiment Under Tropical Conditions. **Sugar Tech**, v. 23, n. 6, p. 1247–1257, 2021.

DIAMOND, S. A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms 1. Alkalies in cements and in concrete pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 5, n. 4, p. 329–345, jul. 1975. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884675900897>>.

DOTANIYA, M. L. et al. Use of sugarcane industrial by-products for improving sugarcane productivity and soil health. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, n. 3, p.185-194, 2016.

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

EEA. **Life Cycle Assessment - a guide to approaches, experiences and information sources**. 1997. Disponível em < <https://www.eea.europa.eu/publications/GH-07-97-595-EN-C/Issue-report-No-6.pdf/view>>. Acesso em: 29 de set. 2020.

EL-TILIB, M. A.; ELNASIKH, M. H.; ELAMIN, E. A. Phosphorus and potassium fertilization effects on growth attributes and yield of two sugarcane varieties grown on three soil series. **Journal of Plant Nutrition**, v. 27, n. 4, p. 663–699, 2004.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balço Energético Nacional- BEN 2021. Empresa de Pesquisa Energética**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>>.

EVET, R. F.; EICHHORN, S. E. **Esau's Plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body : their structure, function, and development**. Wiley Online Library, Hoboken, N.J. : J. Wiley, ed. 3rd, 2006.

EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE. - Institute for Environment and Sustainability: International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook: **Analysis of existing environmental impact assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment**. 1 ed. Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2010a.

EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE - Institute for Environment and Sustainability: International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook: **General guide for life cycle assessment**. 1 ed. Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2010b.

EUROPEAN PLATFORM ON LIFE CYCLE ASSESSMENT (EPLCA). **List of tools: Internet site developed by the European Commission. Direction Generale**. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability, 2010. Disponível em: <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/>. Acessado em 01.out.2020.

FAIRBAIRN E.M.R. et al. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits, **Journal of Environmental Management**, v. 91, 2010.

FAIRBAIRN, E.M.R. et al. Avaliação da substituição parcial de clínquer por cinza de bagaço de cana: redução de emissão de CO₂ e potencial de créditos de carbono. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 229-251, 2012.

FARDI, H. M. **Life Cycle Impact Assessment of Water Use: Reviewing methods and their implications in biorefinery system**. p. 64, 2013. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:646706>>.

FARINHA, C. B. et al. Life Cycle Assessment of Mortars with Incorporation of Industrial Wastes. **Fibers**, v. 7, n. 7, p. 59, 2019.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. 2020. **World Food and Agriculture – Statistical pocketbook 2020**. Rome, 2019, 366 p.

FEDENKO, J. R. et al. Biomass Production and Composition of Perennial Grasses Grown for Bioenergy in a Subtropical Climate Across Florida, USA. **Bioenergy Research**, [s.l.], v. 6, n. 3, p.1082-1093, 2013.

- FERREIRA, E. P. de B.; FAGERIA, N. K.; DIDONET, A. D. Chemical properties of an oxisol under organic management as influenced by application of sugarcane bagasse ash. **Revista Ciencia Agronomica**, vol. 43, no. 2, p. 228–236, 2012.
- FISCHER, G. ; SCHRATTENHOLZER, L. Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.151-159, 2001.
- FLATT, R. J; ROUSSEL, N.; CHEESEMAN, C.R. Concrete: an eco material that needs to be improved. **Journal European Ceramic Society**, [s.l.], v. 32, p.2787-2798, 2012.
- FLOWER, D. J. M.; SANJAYAN, J. G.. Green house gas emissions due to concrete manufacture. **The International Journal Of Life Cycle Assessment**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 282-288, 2007.
- FLSMIDTH. **Moinho de Cimento Vertical de Rolos OK**, 2022. Disponível em: <https://www.flsmidth.com/-/media/brochures/brochures-products/milling-and-grinding/2017/fls-ok-mill_pt.pdf>.
- FRÍAS, M., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., CABRERA, J. G. The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in MK ± cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 209 – 216, 2000.
- FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement And Concrete Composites**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.490-496, 2011.
- GAGG, Colin R.. Cement and concrete as an engineering material: an historic appraisal and case study analysis. **Engineering Failure Analysis**, [S.L.], v. 40, p. 114-140, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.02.004>.
- GAR, P. S.; SURESH, N.; BINDIGANAVILE, V.. Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 153, p.929-936, 2017.
- GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 129, p.201-205, 2019.
- GOMEZ-CASANOVAS, N. et al. Conversion of grazed pastures to energy cane as a biofuel feedstock alters the emission of GHGs from soils in Southeastern United States. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 108, p.312-322, 2018.
- GUERRA, L. **Viabilidade técnica da adição de finos de basalto na pasta de cimento Portland**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, PR, 2012.
- GUERRA, M. Exclusivo: O maior censo varietal já feito em cana-de-açúcar. **Revista Canavieiros**, Sertãozinho, v. 1, n. 140, p.38-40, 2018.
- GUNTZER, F.; KELLER, C.; MEUNIER, J.-D. Benefits of plant silicon for crops: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, vol. 32, no. 1, p. 201–213, 2012.

- GURSEL, A. P.; MARYMAN, H.; OSTERTAG, C. A life-cycle approach to environmental, mechanical, and durability properties of “green” concrete mixes with rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 112, p.823-836, 2016.
- GUTIÉRREZ, A. S. et al. The current potential of low-carbon economy and biomass-based electricity in Cuba. The case of sugarcane, energy cane and marabu (*Dichrostachys cinerea*) as biomass sources. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 172, p.2108-2122, 2018.
- HABERL, H. et al. Global bioenergy potentials from agricultural land in 2050: Sensitivity to climate change, diets and yields. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 35, n. 12, p.4753-4769, 2011.
- HASSUANI, S. J. **Biomass power generation, sugar cane bagasse and trash**. Piracicaba: PNUD-CTC, 2005.
- HAUSCHILD, M. Z.; HUIJBREGTS, M. A. J. Introducing Life Cycle Impact Assessment. In: **Life Cycle Impact Assessment**. [s.l.] Springer, 2015. p. 1–16.
- HAVLIN, J. L. et al. **Soil Fertility and Fertilizers**. 8. ed. [s.l.: s.n.]
- HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 46, p.564-573, 2012.
- HUANG, H. et al. Influence of rice husk ash on strength and permeability of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 149, p.621-628, 2017.
- HUIJBREGTS, M. et al. ReCiPe 2016 - A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. Report I: Characterization. **National Institute for Public Health and the Environment**, p. 194, 2016. Disponível em: <<https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0104.pdf>>.
- HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. **Journal of Cleaner Production**, vol. 17, no. 7, p. 668–675, 2009.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA – IBICT. **Manual do Sistema ILCD: Sistema Internacional de Referência de dados do ciclo de vida de produtos e processos**. Brasília, 2014.
- INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE (IPNI) (Brasil). **Informação agrônômica sobre nutrientes para as plantas**. Disponível em: <https://www.npct.com.br/nutrifatos>. Acesso em: 23 out. 2020.
- IPCC. **Climate change 2013 the physical science basis: Working Group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp, 2013.
- IRVINE, J. E. Variations of non-sucrose solids in sugarcane, I. potassium. In: MCCORMICK, L. L. (ed.). **American Society of Cane Technologists**. [S. l.]: ASSCT, p. 58–61, 1981.

- JIANG, M., et al. Comparative life cycle assessment of conventional, glass powder, and alkali-activated slag concrete and mortar. **Journal of Infrastructure Systems**, vol. 20, no. 4, p. 1–9, 2014.
- JENSEN, O. M. et al. Chloride ingress in cement paste and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1497–1504, 1999.
- JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. da. **Cinzas e aglomerantes alternativos**. In: Tecnologias e materiais alternativos de construção, 2003.
- JOHNSON, J. M-F. et al. Biomass-Bioenergy Crops in the United States: A Changing Paradigm. **The Americas Journal of Plant Science And Biotechnology**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-28, 2007.
- JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 87-101, 1998.
- JOSHAGHANI, A.; MOEINI, M. A. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 152, p.818-831, out. 2017.
- JUCHEN, R. T. **Método de coleta de dados para inventário de ACV social**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- KAMALI, M.; HEWAGE, K.; SADIQ, R. Conventional versus modular construction methods: a comparative cradle-to-gate lca for residential buildings. **Energy And Buildings**, [S.L.], v. 204, p. 109479-109495, 2019.
- KAWA, L. **Resíduos da produção de cana de açúcar**. 2015. Disponível em: <<https://bv.fapesp.br/namidia/noticia/109777/residuos-producao-cana-acucar>>. Acesso em: 01 abr. 2020.
- KAZMI, S. M. S. et al. Pozzolanic reaction of sugarcane bagasse ash and its role in controlling alkali silica reaction. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 148, p.231-240, 2017.
- KELES, K. C. **Influência da basicidade da Escória de Alto-forno como adição ao concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- KIM, M.; DAY, D.F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, p. 803-807, 2011.
- KNOLL, J. E. et al. Low-Input Production of Biomass from Perennial Grasses in the Coastal Plain of Georgia, USA. **Bioenergy Research**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.206-214, 2011.
- KURAD, R. et al. Effect of incorporation of high volume of recycled concrete aggregates and fly ash on the strength and global warming potential of concrete. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 166, p.485-502, 2017.
- LEE, K.; PARK, P. Estimation of the environmental credit for the recycling of granulated blast furnace slag based on LCA. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.139-151, 2005.

- LEE, H.; WANG, X. Evaluation of the Carbon Dioxide Uptake of Slag-Blended Concrete Structures, Considering the Effect of Carbonation. **Sustainability**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.312-329, 30 mar. 2016.
- LI, J.; ZHANG, W.; LI, C.; MONTEIRO, P. J. M. Eco-friendly mortar with high-volume diatomite and fly ash: Performance and life-cycle assessment with regional variability. **Journal of Cleaner Production**, vol. 261, p. 121224, 2020.
- LIMA, S. A. et al. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo, **Revista Tecnológica**, Edição Especial ENTECA 2009, p. 87-97, 2009.
- LUXÁN, M.P.; MADRUGA, N, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurements, **Cement and Concrete Research**. v. 19, p. 63–68, 1989.
- LYRA, Gabriela Pitolli *et al.* Comparison of original and washed pure sugar cane bagasse ashes as supplementary cementing materials. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 272, p. 122001, fev. 2021. Elsevier BV.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Ceres, 1980.
- MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**, 1 ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, p. 191, 1996.
- MARTÍNEZ-VELANDIA, D. *et al.* Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars. **Advances In Cement Research**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 23-31, jan. 2011. Thomas Telford Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.8.00027>.
- MARTINS, A. et al. **Cimento: Treinamento de mão de obra para construção civil**. Curitiba, Cia de Cimento Itambé, p. 28, 2008.
- MASSAZZA, F. “**Pozzolana and Pozzolanic cements**”. In: Hewlett, P.C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed, New York: J. Wiley, p. 471-631, 1998.
- MATSUOKA et al. **Bioenergia de cana**. Livro Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Etanol. Tecnologias e Perspectivas, 1 ed., cap. 20, p.547-577, Editado por Santos, Fernando; Borém, Aluizio; Caldas, Celso, 2010.
- MATSUOKA, S. et al. Energy Cane: Its Concept, Development, Characteristics, and Prospects. **Advances in Botany**, [s.l.], v. 2014, p.1-13, 2014.Hindawi Limited.
- MATSUOKA, S. et al. A Evolução do Proálcool. **Revista Agroanalysis**, Mercado & Negócios, p. 29-30, 2016.
- MATSUSHITA, F.; AONO, Y.; SHIBATA, S. Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1741–1745, 2000.
- MEHTA, P. K. Durability of Concrete in Marine Environment--A Review. **ACI Symposium Publication**, v. 65, 1982.

- MEHTA, P. K., AİTCIN, P.C. Principles underlying production of high-performance concrete. **Cement, Concrete and Aggregate**, v. 12(2), p. 70-78, 1990.
- MEHTA, K. P. Reducing the Environmental Impact of Concrete. **Concrete International**, [s.l.], v. 23, n. 10, p.61-66, jan. 2001.
- MEHTA, P.K. MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3th ed. São Paulo: Ibracon, 2008.
- MENDES, N. C.; BUENO, C.; OMETTO, A. R. Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos. **Production**, vol. 26, no. 1, p. 160–175, 2015.
- MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of Plant Nutrition**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2001.
- METCALFE, C. R. **Anatomy of the Monocotyledons, vol. I. Gramineae**. Clarendon Press, Oxford. 1960.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (MAPA). Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- MODANI, P.O.; VYAWAHARE, M.R. Utilization of Bagasse Ash as a Partial Replacement of Fine Aggregate in Concrete. **Procedia Engineering**, v. 51, p.25-29, 2013.
- MORAES, C. A. M. et al. Life cycle analysis (LCA) for the incorporation of rice husk ash in mortar coating. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 54, n. 12, p.1170-1176, out. 2010.
- MORAES, J. C. B. et al. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 94, p.670-677, set. 2015.
- MORETTI, J. P. et al. Joint use of construction waste (CW) and sugarcane bagasse ash sand (SBAS) in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 113, p.317-323, 2016.
- MORETTI, J. P.; NUNES, S.; SALES, A. Self-compacting concrete incorporating sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 172, p.635-649, 2018.
- MURUGESAN, T.; VIDJEAPRIYA, R.; BAHURUDEEN, A. Sugarcane Bagasse Ash-Blended Concrete for Effective Resource Utilization Between Sugar and Construction Industries. **Sugar Tech**, [s.l.], p. 1-12, 14 jan. 2020. Springer Science and Business Media LLC.
- NAKIC, D. Environmental evaluation of concrete with sewage sludge ash based on LCA. **Sustainable Production and Consumption**, vol. 16, p. 193–201, Oct. 2018.
- National Institute for Public Health and the Environment Ministry of Health, Welfare and Sport. LCIA: the RECIPE model, 2018. Disponível em: <<https://www.rivm.nl/en/life-cycle-assessment-lca/recipe>> Acesso em: 30 de maio de 2022.
- NAVIA, R. et al. Recycling contaminated soil as alternative raw material in cement facilities: Life cycle assessment. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 48, n. 4, p.339-356, out. 2006.

- NEVILLE, A. M., 1997. **Propriedades do concreto**, 2 ed. São Paulo: Editora Pini, 1997.
- NEVILLE, A. M. BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2 ed. São Paulo: Techbooks, 2010.
- ODLER, I. “**Hydration, setting and hardening of Portland cement**”. In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea’s chemistry of cement and concrete*, 4 ed, New York: J. Wiley, p. 241-297, 1998.
- OLIVER, A.; KHANNA, M. Demand for biomass to meet renewable energy targets in the United States: implications for land use. **Gcb Bioenergy**, [s.l.], v. 9, n. 9, p.1476-1488, 2017.
- OMETTO, A. R. **Avaliação do ciclo de vida do álcool etílico hidratado combústivele pelos métodos EDIP, Exergia e Emergia**. 2005. 2009 f. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, 2005.
- PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 136, n. 1-2, p. 16-27, 2010.
- PART, W. K.; RAMLI, M.; CHEAH, C. B. An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, v. 77, p.370-395, fev. 2015.
- PAYÁ, J. et al. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method, **Cement and Concrete Research**. v. 31, p. 227-231, 2001.
- PESONEN, J. et al. Co-granulation of bio-ash with sewage sludge and lime for fertilizer use. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.4817-4821, 2016.
- PIPERNO, D. R. **Phytoliths: A Comprehensive Guide for Archaeologists and Paleoecologists**. Lanham: Altamira Press, 2006. 238 p.
- PRADO, J. E. A. *et al.* Análise das emissões de gases do efeito estufa pelo coprocessamento de resíduos sólidos em indústria cimenteira. **Revista Tecnologia e Sociedade**, Curitiba, v. 18, n. 53, p. 154-166, 28 jul. 2022.
- PRYCHID, Christina J.; RUDALL, Paula J.; GREGORY, Mary. Systematics and Biology of Silica Bodies in Monocotyledons. **The Botanical Review**, [S.L.], v. 69, n. 4, p. 377-440, out. 2003. Springer Science and Business Media LLC.
- QUDOOS, A. et al. Effect of mechanical processing on the pozzolanic efficiency and the microstructure development of wheat straw ash blended cement composites. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 193, p.481-490, 2018.
- RAIJ, B. V. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001, 285 p.
- RENOUF, M. A.; PAGAN, R. J.; WEGENER, M. K.. Life cycle assessment of Australian sugarcane products with a focus on cane processing. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 16, n. 2, p.125-137, 2010.
- RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). **Materials Research**, v. 17, n. 4, p.974-981, 2014.

- RICHARD, E. P.; ANDERSON, W. F. Sugarcane, Energy Cane and Napier Grass. **Cellulosic Energy Cropping Systems**, [s.l.], p.91-108, 2014. John Wiley & Sons, Ltd.
- RICHART, A.; KOTZ, H. S. **Sintomas de Deficiências Nutricionais em Culturas Agrícolas**. 2017. Disponível em: <https://maissoja.com.br/sintomas-de-deficiencias-nutricionais-em-culturas-agricolas/>. Acesso em: 20 out. 2020.
- ROBAYO-SALAZAR, R. et al. Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 176, p.103-111, 2018.
- RODIER, L. et al. Potential use of sugarcane bagasse and bamboo leaf ashes for elaboration of green cementitious materials. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 231, p. 54-63, 2019.
- RODRIGUES, M. S. **Avaliação de cinzas de folha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 174p, 2012.
- RODRIGUES, R. A Mais Valia da Cana-energia. **Globo Rural**, p.1-2, nov. 2015.
- RÖMHELD, V.; KIRKBY, E. A. Research on potassium in agriculture: Needs and prospects. **Plant and Soil**, vol. 335, no. 1, p. 155–180, 2010.
- ROSELLÓ, Josefa *et al.* Microscopy Characterization of Silica-Rich Agrowastes to be used in Cement Binders: bamboo and sugarcane leaves. **Microscopy And Microanalysis**, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 1314-1326, 7 set. 2015. Cambridge University Press (CUP).
- ROSELLÓ, J. et al. Rice straw ash: A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 103, p.39-50, 2017.
- ROSSIGNOLO, J. A. et al. Influence of microwave oven calcination on the pozzolanicity of sugar cane bagasse ashes (SCBA) from the cogeneration industry. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 187, p.892-902, 2018.
- SALASSI, M. E. et al. Farm-Scale Cost of Producing Perennial Energy Cane as a Biofuel Feedstock. **Bioenergy Research**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.609-619, 6 nov. 2013. Springer Science and Business Media LLC.
- SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p.1114-1122, 2010.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da folha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO).
- SHIELDS, S.; BOOPATHY, R. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p.142-146, 2011.
- SIERRA, R. et al. Producing fuels and chemicals from lignocellulosic biomass. **Chemical Engineering Progress**, [s.l.], v. 104, p. 10, 2008.

SINGH, S. et al. Utilization of reclaimed asphalt pavement aggregates containing waste from Sugarcane Mill for production of concrete mixes. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p.42-52, 2018.

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

SILVA, M. de A. et al. Potencial produtivo da cana-de-açúcar sob irrigação por gotejamento em função de variedades e ciclos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 3, p.241-249, 2014. FapUNIFESP (SciELO).

SILVA, L. C. **Avaliação de Ciclo de vida de concretos com substituição parcial de cimento por cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz**. 2015. 117 f. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, J. A. da. The Importance of the Wild Cane *Saccharum spontaneum* for Bioenergy Genetic Breeding. **Sugar Tech**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.229-240, 8 fev. 2017.

SILVA, R. G.da; BORTOLETTO, M.; ALMEIDA, J. G. de. Sílica ativa e cinza do bagaço de cana-de-açúcar: Resíduos que podem suplementar ou substituir o cimento Portland. **Anap Brasil Revista Científica**, v. 10, n. 21, p.14-25, 2017.

SILVEIRA, L. C. I. da. Monitoramento genético da cana-de-açúcar para obtenção de cana-energia. 2014. 84 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em: <<http://snic.org.br/index.php>>. Acesso em: 20 abr. 2020.

SOLEIMANI, M.; SHAHANDASHTI, M. Comparative process-based life-cycle assessment of bioconcrete and conventional concrete. **Journal of Engineering, Design and Technology**, vol. 15, no. 5, p. 667–688, 2017.

SOMERVILLE, C. et al. Feedstocks for Lignocellulosic Biofuels. **Science**, [s.l.], v. 329, n. 5993, p.790-792, 2010. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

SOUZA, B. B. de; BORGES, S. P. de M. S. **Influência dos cloretos de sódio e de potássio nas propriedades plásticas e no comportamento mecânico de pastas para cimentação de poços de petróleo**. 2011. 114 f. UFRJ/Escola Politécnica, 2011.

SOUZA, A.; SALES, A. Inventário do ciclo de vida da areia extraída em leito de rio. In: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 8., 2012, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: [s. n.], 2012. p. 1 - 19. Disponível em: <http://www.inovarse.org/filebrowser/download/15824>. Acesso em: 17 maio 2019.

SOUZA, M G et al. Estudo da Secagem da Cana-energia Mediante Modelos e Parâmetros da Lei de Arrhenius. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica,11., 2015, Campinas. **Anais**. Campinas: Unicamp, p. 1-6, 2015.

- STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, Kidlington, v. 41, n. 7, p. 666-678, 2011.
- SUA-IAM, G.; MAKUL, N. Use of increasing amounts of bagasse ash waste to produce self-compacting concrete by adding limestone powder waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p.308-319, 2013.
- SUPINO, S. et al. Sustainability in the EU cement industry: The Italian and German experiences. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 430 – 442, 2016.
- SUHARDI, V. S. H. et al. Evaluation of pretreatment methods for lignocellulosic ethanol production from energy cane variety L 79-1002. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 85, p.683-687, 2013.
- TAKAHASHI, E. Uptake mode and physiological functions of silica. In: MATUSUO, T. et al. **Science of rice plant physiology**. Tokio: Nobunkyo, 1995, v. 2, chap. 5, p. 420-433.
- TANGPAGASIT J. et al. Packing effect and pozzolanic reaction of fly ash in mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p.1145–51, 2005.
- TASHIMA, M.M. et al. Nuevo método para evaluar la reactividad puzolánica de adiciones minerales por medio de medidas de pH y conductividad eléctrica en suspensiones cal:puzolana. **Materiales de Construcción** (Madrid), v. 64, 2014.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford, 1997.
- TEIXEIRA, E. R. et al. Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. **Journal of Cleaner Production**, vol. 112, p. 2221–2230, 2016.
- TEIXEIRA, E.R. et al. Quality and durability properties and life-cycle assessment of high volume biomass fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 197, p.195-207, 2019.
- TEW, T.L.; COBILL, R.M. Genetic Improvement of Sugarcane (*Saccharum* spp.) as an Energy Crop. In: VERMERRIS, W. **Genetic Improvement of Bioenergy Crops**. Springer, New York, cap. 9, p. 273-294, 2008.
- THAMMASITTIRONG, S. N. et al. Evaluation of ethanol production from sugar and lignocellulosic part of energy cane. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 108, p. 598-603, 2017.
- TISDALE, S. L. et al. **Soil fertility and fertilizer**. New York: Macmillam, 1993. 634 p.
- TODD, J. A.; CURAN, M. A. **Streamline life-cycle assessment: a final report from the SETAC north America streamline LCA workgroup**. Environmental Toxicology. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) and SETAC Foundation for Environmental Education, 1999.
- TONOLI, G. H. D. et al. Influence of the initial moisture content on the carbonation degree and performance of fiber-cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 215, n. Special Issue, p. 22–29, 2019.

- TORRES, I. F.; ANDRADE, T. Risk analysis of the delayed ettringite formation in pile caps foundation in the metropolitan region of Recife - PE - Brasil. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 357-394, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952016000300003>.
- UMASABOR, R. I.; OKOVIDO, J. O. Fire resistance evaluation of rice husk ash concrete. **Heliyon**. v.4, n.12, p.1-14, 2018.
- UNE **80225**. Ex. Métodos de ensayo de cementos. Análisis Químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes, 1993.
- UNE-EN **196-2**. Métodos de ensayo de cementos: Parte 2. Análisis Químico de cementos, 1996.
- ÚNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇUCAR. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol**. 2022. Disponível em:< <https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em: 18 out. 2022.
- UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; BOUAZZA, M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). **Fuel**, vol. 109, p. 400–408, 2013.
- VAN OSS, H. U.S. **Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**. USGS, 2014.
- VIATOR, R. P.; RICHARD, E. P.. Sugar and energy cane date of planting effects on cane, sucrose, and fiber yields. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 40, p.82-85, 2012.
- VIEIRA, D. R.; CALMON, J. L.; COELHO, F. Z. Life cycle assessment (LCA) applied to the manufacturing of common and ecological concrete: a review. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 124, p. 656-666, 2016.
- WANG, X. Q. et al. Potassium solubility of the fly ash from corn straw power plant. **Advanced Materials Research**, vol. 860–863, p. 534–537, 2014.
- WANG, X. et al. Analysis and review of trichomes in plants. **Bmc Plant Biology**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 1-11, 1 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s12870-021-02840-x>.
- WATANABE, K. et al. Effects of Potassium Chloride and Potassium Sulfate on Sucrose Concentration in Sugarcane Juice Under Pot Conditions. **Sugar Tech**, v. 18, n. 3, p. 258–265, 2016.
- WENZEL, H.; HAUSCHILD, M.; ALTING, L. **Environmental Assessment of Products**. Bonton/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publisehrs. v.1 e 2, 1997.
- WILDING, L. P.; DREES, L. R.. Biogenic Opal in Ohio Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, [S.L.], v. 35, n. 6, p. 1004-1010, nov. 1971. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1971.03615995003500060041x>.
- WORREL, E. et al. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 26, p. 303- 329, 2001.
- XU, Q. et al. Characteristics and Applications of Sugar Cane Bagasse Ash Waste in Cementitious Materials. **Materials**, [s.l.], v. 12, n. 1, p.39-57, 2018.

YAMANE, D. R. **Desenvolvimento de laranjeira Valência e caracterização de atributos do solo sob aplicação de cinza do bagaço de cana**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2013.

YOSHIDA, S.; OHNISHI, Y.; KITAGISHI, K. Chemical forms mobility and deposition of silicon in rice plant. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 8, p. 15-21, 1962.

YOSHIDA, S.; NAVESER, S. A.; RAMIREZ, E. A. Effects of silica and nitrogen supply on some leaf characters of rice plant. **Plant Soil**, Amsterdam, v. 31, p. 48-56, 1969.

ZHANG, Z. Experiments and modelling of potassium release behavior from tablet biomass ash for better recycling of ash as eco-friendly fertilizer. **Journal of Cleaner Production**, vol. 170, p. 379–387, 2018.