



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Tecnologia

FLAVIA DE FREITAS VIEIRA

PASTAS CIMENTÍCIAS COM BIOCHAR DE BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR:
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL

CEMENT PASTES WITH BIOCHAR OF SUGAR CANE BAGASSE: PHYSICAL AND
MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION

LIMEIRA
2021

FLAVIA DE FREITAS VIEIRA

PASTAS CIMENTÍCIAS COM BIOCHAR DE BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR:
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL

Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia, na área de Ciência dos Materiais.

Orientadora: PROF^a DR.^a GISLEIVA CRISTINA DOS SANTOS FERREIRA
Co-orientador: DR. MATHIAS STRAUSS

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA FLAVIA DE
FREITAS VIEIRA, E ORIENTADA PELA
PROF^a. DR^a. GISLEIVA CRISTINA DOS
SANTOS FERREIRA

LIMEIRA
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

V673p Vieira, Flavia de Freitas, 1981-
Pastas cimentícias com biochar de bagaço de cana-de-açúcar :
caracterização física e microestrutural / Flavia de Freitas Vieira. – Limeira, SP :
[s.n.], 2021.

Orientador: Gisleiva Cristina dos Santos Ferreira.

Coorientador: Mathias Strauss.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Tecnologia.

1. Biomassa. 2. Microestrutura. 3. Carvão vegetal. 4. Resíduos agrícolas. I.
Ferreira, Gisleiva Cristina dos Santos, 1975-. II. Strauss, Mathias, 1982-. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Cement pastes with biochar of sugar cane bagasse : physical and
microstructural characterization

Palavras-chave em inglês:

Biomass

Microstructure

Charcoal

Agricultural wastes

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Titulação: Mestra em Tecnologia

Banca examinadora:

Gisleiva Cristina dos Santos Ferreira [Orientador]

Carlos Eduardo Marmorato Gomes

Felippe Benavente Canteras

Data de defesa: 29-04-2021

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9158-040>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2725154520348619>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de Mestra em Tecnologia na área de Ciência dos Materiais, a que submeteu a aluna Flavia de Freitas Vieira, em 29 de abril de 2021 na Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, em Limeria-SP.

Profa. Gisleiva Cristina dos Santos Ferreira

Presidente da Comissão Julgadora

FT-UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes

FEC-UNICAMP

Prof. Dr. Felipe Benavente Canteras

FT – UNICAMP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação e na Secretaria de Pós-graduação da Faculdade de Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

À professora Gisleiva Cristina dos Santos Ferreira, pela orientação, confiança, incentivo e dedicação para a realização desse trabalho; e principalmente pela amizade que cultivamos de longa data.

Ao pesquisador Mathias Strauss, pela co-orientação, por me receber, acompanhar e direcionar na realização dos ensaios no LNNanno-CNPEM.

Aos professores Carlos Eduardo Marmorato Gomes, Felipe Benavente Canteras João Adriano Rossignolo e Antonio Ludovico Beraldo (in memoriam) por todas as considerações construtivas a esse trabalho. Em especial, ao professor Beraldo, minha eterna gratidão por me conceder a honra de participar de suas pesquisas e me despertar o amor pela academia.

Aos técnicos de Laboratório Emerson Verzeznassi, Reginaldo Ferreira, Diego Leandro Thomaz e Ivonei Teixeira por toda a ajuda com a realização dos ensaios e instruções.

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

Ao LNNanno - CNPEM e seus funcionários, pela realização dos ensaios de caracterização microestrutural.

À minha querida família pela compreensão, amor e incentivo durante toda essa jornada, em especial ao meu marido Júnior e à minha filha Julia que não medem esforços para apoiar todos os meus objetivos.

A Deus por não me deixar desistir, mesmo quando parecia impossível.

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

RESUMO

O setor sucroalcooleiro se configura como um importante gerador de resíduos sólidos, os quais são identificados como biomassa e utilizados na matriz energética desse setor produtivo. Uma das maneiras de processamento da biomassa para produção de energia é através da pirólise, que permite obter o biochar (bio-carvão) como um resíduo final do processo. Estudos vêm mostrando a eficiência do uso do biochar em matrizes cimentícias, mas para tanto é necessário o estudo de suas propriedades cimentantes. O objetivo desse trabalho foi verificar se o biochar, oriundo da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, apresenta atividade pozolânica, bem como estudar suas características físico-químicas e microestruturais em pastas cimentícias. A metodologia experimental envolveu ensaios para a determinação da atividade pozolânica (ABNT NBR 5752:2014 e 12653:2014), análises físico-químicas (calorimetria, FRX, DRX, TG) e determinação da microestrutura (Microtomografia de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV). Os resultados da caracterização da amostra de biochar indicaram que a mesma não apresenta atividade pozolânica, considerando os requisitos das normas citadas. Entretanto, as imagens representativas da pasta cimentícia com esse tipo de biochar indicam uma microestrutura mais densa, quando comparadas às pastas referência (0% biochar). Esse comportamento pode ser justificado pelo refinamento dos poros (efeito fíler), oriundo da deposição e cimentação das partículas do biochar.

Palavras-chave: Biomassa; microestrutura; carvão vegetal; resíduos agrícolas.

ABSTRACT

The sugar and alcohol sector is an important generator of solid waste, which is identified as biomass and used in the energy matrix of this productive sector. One of the ways of processing biomass for energy production is through pyrolysis, which makes it possible to obtain biochar (bio char) as a final residue of the process. Studies have shown the efficiency of the use of biochar in cementitious matrices, but for that it is necessary to study its cementing properties. The objective of this work was to verify if the biochar, originating from the pyrolysis of sugarcane bagasse, presents pozzolanic activity, as well as to study its physicochemical and microstructural characteristics in cementitious pastes. The experimental methodology involved tests for the determination of pozzolanic activity (ABNT NBR 5752:2014 and 12653:2014), physical-chemical analyzes (calorimetry, XRF, XRD, TG) and microstructure determination (X-Ray Microtomography and Electron Microscopy of Scan - SEM). The results of the characterization of the biochar sample indicated that it does not present pozzolanic activity, considering the requirements of the aforementioned standards. However, representative images of the cementitious paste with this type of biochar indicate a denser microstructure when compared to the reference pastes (0% biochar). This behavior can be explained by the refinement of the pores (filler effect), arising from the deposition and cementation of biochar particles.

Keywords: Biomass; microstructure; charcoal; agricultural residues.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Amostra de Biochar antes da moagem.....	33
Figura 2 – Fluxograma do programa experimental.....	34
Figura 3 - Cilindro e esferas de aço inox.....	35
Figura 4 – Moinho-de-bolas.....	35
Figura 5 - Frasco de Le Chatelier para determinação da massa específica	36
Figura 6 - Amostras de biochar para análise de microscopia.....	37
Figura 7 – Aparelho de Vicat para determinação da consistência normal das pastas utilizando a sonda de Tetmajer	40
Figura 8 - Mesa automática de adensamento.	41
Figura 9 - Molde cúbico utilizado na fabricação dos corpos de prova.....	41
Figura 10 – Corpos de prova após realizada a desforma.....	42
Figura 11 - Equipamento FieldLogger para aquisição de dados de calorimetria.....	43
Figura 12 – Máquina universal de ensaios – FT/Unicamp	44
Figura 13 – Ensaio de resistência à compressão simples.....	44
Figura 14 – Preparação das amostras com metalização com filme de ouro para realização de MEV	46
Figura 15 – Amostra dentro do equipamento de Microtomografia.....	47
Figura 16 – Curva de granulometria a laser	48
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura: (a) B0, (b) B1, (c) B24	50
Figura 18 - Resistência à compressão simples, conforme metodologia descrita na ABNT NBR 5752:2014, dos corpos de prova cilíndricos utilizada para a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) e densidade média.	53
Figura 19 - Difratoograma de Raios-X do biochar moído por 24 h.....	56
Figura 20 – Curvas de TG e DTG das amostras B1 (a) e B24 (b).....	58

Figura 21 - Curvas do calor de hidratação x tempo obtidas das pastas com biochar (B1 e B24) e cimentos CP V – ARI e CPII-F-32.	61
Figura 22 – Resistência a compressão simples, densidade e absorção das pastas R, B1, B24, CCA aos 28 e 90 dias de idade.	63
Figura 23 – Difrátogramas das amostras estudadas R, CCA, B1 e B24 aos 28 (a) e aos 90 (b) dias de idade.	65
Figura 24 - Curvas de TG e DTG das amostras R-28 (a) e R-90 (b).....	68
Figura 25 - Curvas de TG e DTG das amostras CCA-28 (a) e CCA-90 (b).....	69
Figura 26 - – Curvas de TG e DTG das amostras B1-28 (a) e B24-90 (b)	71
Figura 27 - – Curvas de TG e DTG das amostras B24-28 (a) e B24-90 (b)	72
Figura 28 – Curvas de TG e DTG, obtidas em análises de termogravimetria, com amostras das pastas estudadas (R; CCA; B1; B24).....	74
Figura 29 - Microscopias eletrônicas de varredura das pastas	76
Figura 30 – MEV-EDS das amostras B1 e B24 aos 28 dias de idade com identificação do elemento químico carbono	78
Figura 31 – MEV-EDS das amostras R, CCA, B1 e B24 aos 28 dias de idade com identificação dos compostos químicos encontrados	79
Figura 32 – Imagens de microtomografia de Raios-X das pastas estudadas	82
Figura 33 – Porosidade média das amostras de pastas estudadas	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaio realizado nas pastas de cimento e biochar	39
Tabela 2 – Traços das pastas de cimento e biochar	41
Tabela 3 – Propriedades físicas das amostras estudadas	49
Tabela 4 - Composição química da amostra de biochar, obtida com a análise de FRX.	51
Tabela 5 - Requisitos em relação à composição química e perda ao fogo, NBR 12653 (ABNT, 2014).	52
Tabela 6 – Valores de Índice de atividade pozolânica (IAP), obtidos com as pastas referência, com biochar e CCA.	54
Tabela 7 - Perdas de massa obtidas no ensaio de TG das amostras B1 e B24	59
Tabela 8 - Perdas de massa do ensaio de TG das amostras estudadas	74
Tabela 9 - MEV-EDS – identificação dos compostos químicos encontrados	81

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Determinação da massa específica	36
Equação 2 - Determinação do índice de atividade pozolânica – ABNT:NBR 5752 (2014)	38

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

B0 –biochar sem moer

B1 –biochar moído por 1 hora

B1-28 – Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por B1 com 28 dias de idade

B1-90 - Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por B1 com 90 dias de idade

B24 – biochar moído por 24 horas

B24-28 – Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por B24 com 28 dias de idade

B24-90 - Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por B24 com 90 dias de idade

CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

CP II-F-32 – Cimento Portland composto com Fíler

CP V - ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

CCA – cinza de casca de arroz

CCA-28 – Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por CCA com 28 dias de idade

CCA-90 - Pasta de cimento com 20% de substituição do cimento por CCA com 90 dias de idade

CH – Hidróxido de cálcio, Portlandita

CSH – Silicato de Cálcio Hidratado

D10 - 10% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor encontrado;

D50 - 50% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo deste valor encontrado ou diâmetro médio (D.M.);

D90 - 90% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor encontrado

DRX – Difração de Raios-X

FC – Fíler Calcário

FRX – Fluorescência de Raios-X

LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MicroCT – microtomografia de Raios-X

MME – Ministério de Minas e Energia

PF – Perda ao Fogo

R – Pasta referência, cimento e água

R-28 – Pasta de cimento e água aos 28 dias de idade

R-90 – Pasta de cimento e água aos 90 dias de idade

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo principal	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Adições minerais	20
3.1.1	Materiais pozolânicos.....	21
3.1.2	Materiais com efeito fíler	23
3.2	Biomassa.....	24
3.3	Uso do biochar em matrizes cimentícias	25
3.4	Análises físico-químicas e microestruturais.....	27
3.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	28
3.4.2	Fluorescência de Raios X – FRX	29
3.4.3	Termogravimetria	30
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	30
3.4.5	Microtomografia de Raios-X.....	31
4	MATERIAIS.....	33
4.1	Biochar	33
4.2	Materiais aglomerantes e pozolânicos.....	33
5	METODOLOGIA	34
5.1	Preparação da amostra de biochar.....	34
5.2	Avaliação da atividade pozolanica.....	35

5.2.1	Propriedades físicas.....	35
5.2.2	Composição química.....	37
5.2.3	Determinação do índice de desempenho com cimento Portland – ABNT NBR 5752:2014.....	38
5.2.4	Difração de Raios-X (DRX)	38
5.2.5	Termogravimetria	39
5.3	Avaliação das pastas.....	39
5.3.1	Moldagem dos corpos de prova	39
5.3.2	Calor de hidratação	42
5.3.3	Características físico-químicas das pastas cimentícias	44
5.3.4	Difração de Raios-X – DRX nas pastas	45
5.3.5	Termogravimetria	45
5.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
5.3.7	Microtomografia de Raios-X.....	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6.1	Avaliação da atividade pozolânica do biochar	48
6.1.1	Propriedades físicas.....	48
6.1.2	Composição química e perda ao fogo.....	51
6.1.3	Determinação do índice de desempenho com cimento Portland – ABNT NBR 5752:2014.....	53
6.1.4	Difração de Raios X (DRX).....	56
6.1.5	Termogravimetria (TG).....	57
6.2	Avaliação das pastas.....	60
6.2.1	Calor de hidratação	60
6.2.2	Características físicas e mecânicas das pastas cimentícias	62

6.2.3	Difração de Raios-X (DRX) das pastas	64
6.2.4	Termogravimetria (TG) das pastas.....	67
6.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
6.2.6	Microtomografia de Raios-X - MicroTC	81
7	CONCLUSÕES	85
8	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	86
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

A busca pela autossuficiência energética das indústrias sucroalcooleiras foi intensificada com a crise hídrica de 2014, quando a geração de energia a partir do bagaço de cana-de-açúcar ganhou destaque na matriz energética nacional, mantendo-se entre as principais fontes de energia renovável do país. Desde então, observa-se um aumento da participação da biomassa como fonte de energia renovável. Atualmente, esse tipo de fonte energética é responsável por 83% da Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE). Entre elas, se destacam aquelas oriundas das hidroelétricas (78,2%), de parques eólicos (10,4%), do bagaço de cana-de-açúcar (6,8%), de energia solar (1,2%) e de outras fontes (3,3%) (MME, 2020).

O bagaço da cana-de-açúcar é utilizado na produção de energia elétrica denominada bioeletricidade, em que parte é utilizada para o atendimento da própria unidade industrial e o excedente é comercializada junto às concessionárias responsáveis pela produção e distribuição de energia elétrica de cada localidade. Para estimar tal produção, pode-se considerar a última safra de cana de açúcar (2019/2020), quando se obteve cerca de 642,7 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (CONAB, 2020). Conforme pesquisas, sabe-se que 30% desse total de cana de açúcar moída resulta em bagaço, o que corresponderia a cerca de 190 milhões de toneladas de biomassa disponíveis para geração de energia renovável.

Uma das técnicas de processamento da biomassa para produção de energia é a pirólise. Este processo consiste em reações de oxidação-redução, ou seja, uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem aos fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (ROCHA et al., 2004). Separados os co-produtos, ainda sobram as cinzas (biochar), material fino que apresenta potencial para ser utilizado em outros setores produtivos, por exemplo, na construção civil.

As cinzas provenientes da queima não controlada de biomassa já são aplicadas como adição mineral em matrizes cimentícias, como por exemplo as cinzas de casca de arroz. Dessa forma, torna-se importante o estudo das características físico-químicas do biochar, resultante do processo de pirólise, visando o

aproveitamento desse resíduo na produção de matrizes cimentícias. Há possibilidades do biochar apresentar propriedades semelhantes ou até melhores do que cinzas provenientes de calcinação, pois este processo de queima é realizado sem ou com baixo teor de oxigênio, o que preserva componentes amorfos da celulose (AHMAD et al., 2014). Com isso, o biochar pode apresentar reatividade química na presença de água e cimento Portland.

Este tipo de aplicação mostra-se em consonância com as necessidades dos setores produtivos quanto a destinação de seus resíduos, inferindo conceitos de sustentabilidade em seus processos e reduzindo os impactos e passivos ambientais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Avaliar a viabilidade técnica de incorporação do biochar de bagaço de cana de açúcar em pastas cimentícias, considerando sua influência nas propriedades físico-químicas e microestruturais.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, tem-se:

1. Verificar a influência do tempo de moagem do biochar, para garantir as propriedades físicas relacionadas às adições minerais
2. Verificar as características físico-químicas do biochar, relacionadas à atividade pozolânica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Adições minerais

O cimento Portland é constituído fundamentalmente de cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), gesso e, para alguns tipos, também adições minerais (fíler calcário e pozolanas). Durante o processo de fabricação, essa matéria-prima é finamente pulverizada e homogeneizada antes de ser submetida ao processo de sinterização realizada em alta temperatura. O resultado desse processo é o clínquer, principal constituinte do cimento Portland. Nesse processo ocorrem combinações químicas que resultam nos seguintes compostos: C3S (silicato tricálcico), C2S (silicato dicálcico), C3A (aluminato tricálcico) e C4AFe (ferro aluminato tetracálcico). O C3S é o composto responsável pela resistência da matriz cimentícia em todas as idades, enquanto o C2S é o responsável pelo aumento da resistência ao longo do tempo (FALCÃO BAUER, 2008).

Esta composição química confere às matrizes cimentícias, ao final do processo de hidratação, características mecânicas e de desempenho satisfatórias para os fins a que se destinam. Entretanto, a classificação do meio ambiente em relação à agressividade ao concreto (ABNT NBR 6118:2014), em conjunto com as novas tecnologias aplicadas à produção do concreto, indica a necessidade de adições específicas nas matrizes cimentícias para aumentar o desempenho e a vida útil das construções.

As adições minerais são excelentes opções para melhorar o desempenho dos materiais cimentícios aos ambientes agressivos (alto teor de sulfatos, de cloretos, etc). Entre as principais opções disponíveis, destacam aquelas oriundas dos setores industriais, além das adições oriundas dos recursos naturais. As adições minerais em materiais cimentícios apresentam duas funções principais (efeito fíler ou atividade pozolânica). O efeito fíler ocorre apenas na esfera física, ou seja, proporciona um refinamento dos poros devido a sua deposição nos mesmos durante as fases de hidratação dos aglomerantes. Já as adições minerais, que apresentam atividade

pozolânica, produzem alterações nas reações químicas de hidratação, que podem melhorar a resistência mecânica e a durabilidade do material cimentício.

3.1.1 Materiais pozolânicos

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014):

“pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que apresentam pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes”.

Esses materiais têm origem natural (cinzas vulcânicas), ou podem ser resultantes de processos industriais (cinzas volantes e escórias). A aplicação correta deste tipo de adição em matrizes cimentícias pode melhorar a trabalhabilidade, diminuir o calor de hidratação, aumentar a impermeabilidade e a resistência aos ataques de agentes agressivos, além de diminuir os custos e o consumo de recursos naturais não renováveis (rocha calcária).

As pozolanas são utilizadas como adição mineral na fabricação do cimento Portland CP II-F em teores de 6 a 14% (ABNT NBR 16697, 2018). Estes co-produtos podem ser incorporados como adição ou em substituição ao cimento Portland em matrizes cimentícias em teores entre 20 a 40% (MEHTA & MONTEIRO, 1994; FALCÃO BAUER, 2008). O uso de pozolanas na composição do cimento ou incorporadas as matrizes cimentícias visam melhorar suas propriedades de hidratação e durabilidade. O uso de pozolanas em matrizes cimentícias conferem:

- a) Reações lentas de hidratação, que resultam na redução da taxa de liberação de calor, resultando em menor risco no aparecimento de fissuras durante o período de cura;
- b) Reações químicas que consomem o hidróxido de cálcio, o que contribui para aumentar a durabilidade em meios ácidos;
- c) Redução no tamanho e na distribuição dos espaços capilares, o que proporciona maior resistência e menor permeabilidade.

Uma das propriedades indispensável aos materiais que apresentam atividade pozzolânica, é a finura ou alta superfície específica (SATA et al., 2012; FRÍAS et al., 2017). Sata et al. (2012) estudaram a adição de cinza de casca de arroz em matrizes cimentícias, utilizando para tal uma finura igual ao cimento Portland (material referência). Tais autores verificaram que esta característica física proporcionou ao material cimentício um índice de atividade pozzolânica de 110%, após 28 dias de cura, quando comparada ao material referência.

Paula et al. (2009) pesquisaram sobre a substituição de cimento Portland por cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) em argamassas. Os autores demonstraram que a substituição de 20% de cimento Portland por CBC não alterou a resistência à compressão após 28 dias de cura.

Nunes et al. (2008) realizaram um estudo sobre características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) para uso como material de construção. O estudo indicou que a substituição de até 13%, em massa, de cimento Portland por cinza de bagaço de cana promoveu um aumento de até 8% da resistência à compressão dos concretos com CBCA.

Com relação à durabilidade do material ou elemento construtivo, pode ser garantida ou até melhorada com adições que apresentam atividade pozzolânica. Isso ocorre devido ao consumo de hidróxido de cálcio acumulado na água presente na zona de transição (entre os agregados e a pasta de cimento), reduzindo a porosidade da interface agregado-pasta (NITA, 2006).

As cinzas provenientes da calcinação da biomassa para produção de energia são muito heterogêneas, principalmente devido ao processo de queima não controlado. Santos et al. (2016) pesquisaram sobre influência da temperatura de calcinação na pozzolanicidade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). Após o estudo, os autores concluíram que os concretos podem apresentar diferenças significativas nas propriedades mecânicas, dependendo da faixa de temperatura que as cinzas foram calcinadas.

De acordo com Rodrigues (2012) a realização de ensaios de caracterização física, química e mecânicos é importante para se avaliar a atividade pozzolânica dos

materiais. A norma americana ASTM – C618 (2012) é referência internacional na análise do índice de atividade pozolânica (IAP), onde são descritos os procedimentos para as análises mecânicas, físico-químicas e respectivas classificações dos materiais analisados.

As normas brasileiras de avaliação do índice de atividade pozolânica (IAP) em materiais e requisitos quanto as características físico-químicas, são:

- ABNT NBR 5752 (2014): Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Esta norma estabelece um método de determinação do índice de desempenho mecânico a partir da substituição de 25% do cimento pela pozolana em uma argamassa padrão de traço 1:3 (cimento:areia) com relação água/cimento pré fixada;
- ABNT NBR 12653 (2014): Materiais pozolânicos – especificação. Estabelece os principais requisitos para materiais pozolânicos (características químicas e físicas);

3.1.2 Materiais com efeito fíler

O cimento CP-II-F, composto com fíler, possui em sua composição de 11% a 25% de material carbonático, fíler. A NBR 16697 (ABNT, 2018) especifica que materiais carbonáticos são materiais finamente divididos, constituídos em sua maior parte de carbonato de cálcio. A adição mineral mais utilizada na composição do cimento Portland do tipo F é o fíler calcário (FC), que se destaca como um material que tem por característica sua incorporação no CP durante a fase de moagem.. O FC também pode ser empregado em substituição ao CP, quando se objetiva alcançar menor grau de emissão de Gases de Efeito Estufa, por ser uma adição mineral inerte (ISAIA & RIZZATTI, 2020).

Isaia & Rizzatti (2020) apresentaram resultados de diversos autores que utilizaram FC em substituição ao cimento na produção de concretos e concluíram que essa aplicação é viável desde que sejam controlados os teores de substituição. Quanto a influência do FC nas reações de hidratação do CP, os autores concluíram que pelo FC ser praticamente inerte e geralmente possuir alta superfície específica,

ele exerce pouca interferência direta sobre as reações de hidratação do CP, porém, apresenta papel muito importante na microestrutura da matriz cimentícia, por meio do efeito físico, devido a sua finura.

Quando um material é estudado como adição mineral na matriz cimentícia é comum que o mesmo promova um efeito físico às pastas cimentícias, de preenchimento dos vazios, também conhecido como “efeito fíler”. Esse comportamento pode proporcionar uma maior compacidade à mistura, contribuindo para o aumento da resistência mecânica (JOHN et al., 2003; CORDEIRO et al., 2016).

3.2 Biomassa

Biomassa é toda matéria orgânica, de origem animal, vegetal ou microrganismos, que pode vir a ser transformada em energia (bioenergia). No Brasil, a cana-de-açúcar ocupa uma posição de destaque dentre os produtos agrícolas com geração de biomassa destinada à geração de energia elétrica, pois tratar-se de uma cultura consolidada no país. Além da energia elétrica, é possível converter a cana-de-açúcar ou sua fibra (bagaço e palha) em insumos para a indústria petroquímica, cujos principais produtos são aqueles obtidos por pirólise: gás, bio-óleo e carvão (biochar) (MARIN MESA, 2011).

Uma das vantagens do processo de pirólise é a homogeneidade dos lotes de biochar, o que beneficia possíveis aplicações em escala industrial. No processo de pirólise considerada lenta, aplicando-se temperaturas entre 400 e 450 °C, é possível obter como resultado final cerca de 30% de bio-óleo, 35% de carvão (biochar) e 35% de gás (ROCHA et al., 2004).

O Biochar é um material sólido que possui alto teor de carbono estável, em cuja produção por pirólise entra menos CO₂ na atmosfera devido ao processo controlar a temperatura de queima, ao contrário de outras técnicas de incineração. A qualidade do biochar é altamente dependente das condições de produção, como faixa de temperatura de pirólise, pressão e taxa de aquecimento. O tempo de queima influencia o rendimento dos produtos obtidos pela pirólise, bem como suas

propriedades físico-químicas e microestruturais (ALI ZAHED et al., 2021; MALJAEI et al., 2021).

Segundo Zardo et al. (2004), o bagaço é um resíduo sólido, quimicamente composto por celulose, hemicelulose e lignina, com 41%, 25% e 20%, desses materiais, respectivamente. Com isso, os autores justificam que o método de queima mais eficiente para esse tipo de biomassa é a pirólise, pois fornece co-produtos com capacidade energética, além de uma cinza composta principalmente por materiais inorgânicos e carbonáceos, chamada de biocarvão ou biochar.

3.3 Uso do biochar em matrizes cimentícias

Atualmente, as principais aplicações do biochar estão relacionadas às questões agrícolas e ambientais. Entretanto, devido ao aumento da utilização do processo de pirólise na queima de biomassa, ocorre o aumento da geração do biochar na mesma proporção. Sendo assim, há a necessidade de buscar aplicações para esse resíduo com maior demanda e valor agregado, por exemplo, como adições minerais em materiais cimentícios (cimento Portland, argamassas, concretos e artefatos de concreto). Para que tais aplicações tenham o desempenho desejado, as propriedades físico-químicas do biochar precisam ser avaliadas através de técnicas avançadas de caracterização e da integração de análises multidisciplinares (SANTHIAGO et al., 2018).

Suman & Gautam (2018) realizaram a caracterização físico-química de amostras de biochar obtidas da pirólise lenta da casca de coco e da casca de amendoim em diferentes temperaturas (350 °C; 550 °C; 750 °C e 950 °C). As propriedades do biochar das amostras foram comparadas quanto ao rendimento em massa, composição elementar, pH, teor de cinzas e grupo funcional, com o objetivo de avaliar se o processo de queima controlada melhoraria o rendimento do biocarvão gerado para utilização como fonte de energia renovável na indústria. Os autores concluíram que a produção de biochar derivado de biomassas são promissores geradores de energia limpa e sua utilização para fins sustentáveis pode ser amplamente exploradas.

O biochar pode apresentar propriedades reativas (pozolânicas) ou de preenchimento (fíler) devido às particularidades de seu processo de queima (baixo teor de oxigênio), principalmente pela preservação dos componentes amorfos da celulose (sílica). Materiais com características semelhantes já são utilizados como adição mineral em matrizes cimentícias, proporcionando características inerentes às pozolanas (PAYÁ et al., 2001; AHMAD et al., 2014). A utilização deste tipo de adição na matriz cimentícia pode aumentar a durabilidade do elemento construtivo em virtude da redução dos poros presentes na pasta. Isto ocorre devido a formação de CSH (silicato de cálcio hidratado) pelas reações químicas da pozolana com o hidróxido de cálcio, que ocorrem principalmente na zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NITA, 2006; ROSSIGNOLO et al., 2017).

Outra propriedade indispensável aos materiais que apresentam atividade pozolânica é a finura, isto é, alta superfície específica (FRÍAS et al., 2017). O processo de moagem faz com que os materiais silicosos ou silico-aluminosos presentes no material, quando colocados em meio aquoso com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), formem novos compostos com propriedades aglomerantes e que são insolúveis em água (ZARDO et al., 2004). Essa propriedade pozolânica foi comprovada por vários pesquisadores que caracterizaram amostras de cinza de palha e de bagaço de cana-de-açúcar oriundas de processo de calcinação, com vistas à atividade pozolânica e comprovaram tal propriedade (RODRIGUES et al., 2013; CALLIGARIS, et al., 2015; FRÍAS et al., 2017). Apesar do biochar possuir a característica da alta área superficial, não há comprovação de que o mesmo apresenta atividade pozolânica, devido ao processo que o origina atingir, em grande maioria, baixas temperaturas.

É comprovado que o biochar possui alta área superficial específica e é altamente poroso. O processo de pirólise lenta diminui a área superficial específica quando comparada ao processo de pirólise rápida. Tais características estão intrinsicamente relacionadas a estrutura e morfologia da matéria-prima original e também influencia nas propriedades de absorção do biochar. A criação dos poros no biochar se deve à liberação de voláteis e matérias orgânicas durante o processo de pirólise. Quanto mais voláteis liberados, maior a porosidade apresentada no biochar (SHAABAN et al., 2014).

Sabe-se também que a hidratação da pasta de cimento pode ser significativamente influenciada pela adição de biocarvão em virtude da sua alta porosidade. Esta característica do biochar pode aumentar significativamente a retenção da água de amassamento, comprometendo as reações de hidratação do cimento e o desempenho mecânico do compósito. Nesse sentido, Gupta & Kua (2018), adotaram a cura úmida das argamassas estudadas com biochar, para garantir o teor de água necessário às reações de hidratação.

Akhtar & Sarmah (2018) estudaram as propriedades mecânicas de concretos produzidos com biochar, obtidos da pirólise de diferentes resíduos agroindustriais (cama de frango, casca-de-arroz e lodo de celulose). Os teores de substituição do cimento por biochar foram entre 0,1 e 1% em relação ao volume total do concreto. Dentre os tipos de biochar testados destacaram-se aqueles provenientes da casca de arroz e lodo de celulose, cujas pastas apresentaram propriedades mecânicas semelhantes às do traço referência.

Rodier et al. (2019) estudaram o efeito do biochar, proveniente da pirólise lenta do bagaço de cana-de-açúcar, nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos a base de cimento. O estudo comprovou que a adição de 4% em peso de biochar diminuiu em 25% a condutividade térmica em relação ao traço usado como referência. A caracterização mecânica (resistência à flexão) mostrou que os compósitos à base de cimento contendo bio-carvões e bagaço-de-cana apresentaram resultados similares. Quanto aos ensaios de absorção, o estudo demonstrou que a presença do biochar reduziu a absorção de água, quando comparado ao traço referência (com bagaço de cana-de-açúcar). Dessa forma, os autores concluíram que as pastas com biochar apresentam características necessárias ao melhor desempenho deste tipo de material frente ao conforto térmico.

3.4 Análises físico-químicas e microestruturais

No estudo da adição de pozolanas em matrizes cimentícias destaca-se a necessidade de se identificar técnicas avançadas para análises físico-químicas e microestruturais que forneçam subsídios suficientes ao entendimento das reações

químicas do cimento (RIDI et al., 2011). A compreensão da cinética de hidratação e a influência das adições e aditivos e a compreensão do arranjo atômico e da nanoestrutura da fase desordenada de silicato de cálcio hidratado (CSH) formada pela hidratação, ainda necessitam de mais estudos. As técnicas mais utilizadas neste contexto são: Difração de Raios-X (DRX); Fluorescência de Raios X (FRX); Termogravimetria (TG); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Microtomografia; Calorimetria). Os itens 3.5.1 a 3.5.5 descrevem sucintamente tais técnicas e aplicações.

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X é largamente utilizada para a determinação precisa de estruturas cristalinas e amorfas dos materiais. Vários autores utilizaram essa técnica para caracterização de amostras de biochar de biomassa e evidenciaram que as amostras estudadas continham compostos amorfos e fases cristalinas (FRIAS et al., 2011; ROSSIGNOLO et al., 2018; ZEIDABADI et al., 2018).

Em matrizes cimentícias, o DRX é aplicado para o estudo das fases hidratadas, formadas no processo de hidratação, facilitando as análises relacionadas à atividade pozolânica de adições em materiais cimentícios.

Rossignolo et al. (2017) estudaram a influência da cinza de cana de açúcar em matrizes cimentícias, comparando os resultados obtidos com uma matriz referência (com sílica ativa). Nos ensaios de DRX utilizado para caracterização química dos materiais estudados foi possível identificar para a sílica ativa a presença de fase amorfa e algumas fases cristalinas, enquanto que para as cinzas de cana-de-açúcar identificou-se principalmente as fases cristalinas, e utilizaram o DRX para caracterização química do material estudado. Parte das fases cristalinas identificadas nas cinzas de cana-de-açúcar foi devido à presença de contaminação de areia colhida com resíduo de bagaço de cana-de-açúcar usado como biomassa.

Calligaris et al. (2015) utilizaram análises de DRX associadas com o método Rietveld para avaliar a atividade pozolânica de cimentos com adição de cinzas da palha da cana-de-açúcar. Esse método facilita a identificação direta de fases do

silicato de cálcio hidratado (CSH), promovidas pela reação pozolânica, em função do tempo.

3.4.2 Fluorescência de Raios X – FRX

A espectrometria de fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que faz uma análise qualitativa que permite identificar os elementos químicos presentes em uma amostra, assim como estabelecer a concentração com a qual cada elemento se encontra presente na amostra.

As normas utilizadas para a classificação de materiais pozolânicos estabelecem a quantidade mínima para a somatória dos óxidos de alumínio, sílica e ferro presentes no material testado. A NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece que o material pozolânico deve apresentar um teor mínimo de 50% da somatória dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3). Rossignolo et al. (2017) utilizaram o FRX para identificar os elementos químicos presentes em amostras de sílica ativa e cinza de cana-de-açúcar calcinada. Os resultados das análises indicaram a presença de 88,09% e 83,02% dos óxidos citados, respectivamente, indicando atividade pozolânica para a amostra estudada, conforme parâmetros da norma.

Para materiais como o biochar, a técnica de FRX, associada a determinação de perda ao fogo (PF), ajuda a identificar o teor de carbono residual do processo de pirólise. Ao realizar o ensaio de PF em amostras de biochar, verifica-se que esse material apresenta menor teor de óxidos e alta % de perda ao fogo, justificada pela presença de material orgânico residual, proveniente do processo de queima em baixa temperatura (pirólise) (ROSSIGNOLO et al., 2018).

A PF também é um parâmetro considerado na classificação de material pozolânico, que deve apresentar valor inferior a 6% (ASTM C618, 2005). Rodrigues et al. (2013) encontraram valor de perda ao fogo de 2,1% para a cinza de palha de cana-de-açúcar calcinada e 2,9% para o cimento CP-V-ARI estudados, comprovando semelhança entre os dois materiais. Já Rossignolo et. al (2018) que estudaram uma amostra de biochar de bagaço de cana-de-açúcar, encontrou valor de perda ao fogo

de 81% e somatória dos óxidos (Al_2O_3 ; SiO_2 ; Fe_2O_3) de 10,49%. Com tais resultados, não foi possível classificar o biochar estudado como material pozolânico.

3.4.3 Termogravimetria

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica que consiste em medir perdas de massa de um determinado material em função da variação da temperatura ao qual ele é submetido.

Franco Jacome (2014) e Rosseló et al. (2017) utilizaram a termogravimetria para caracterizar amostras de cinzas de palha de cana-de-açúcar. A partir das análises térmicas, foi possível determinar a decomposição química de alguns compostos típicos do material lignocelulósico. Quando o TG é aplicado em matrizes cimentícias com adição mineral é possível avaliar a hidratação da matriz, como a formação de silicatos e aluminatos, através do estudo das faixas das perdas de massa. Isso é possível com a quantificação do consumo do hidróxido de cálcio, durante as reações pozolânicas (TASHIMA et al., 2012).

Aplicando-se esta técnica na caracterização do biochar é possível determinar os teores dos compostos orgânicos presentes, como a lignina, hemicelulose e celulose, além da presença de hidrocarbonetos, devido a combustão incompleta durante o processo de pirólise (KUMAR et al., 2008; RODIER et al., 2019; SUMAN & GAUTAM, 2018).

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na caracterização da microestrutura e morfologias de materiais cimentícios é muito importante, pois é possível identificar os principais produtos de hidratação (C-S-H, aluminato de cálcio hidratado e a portlandita) (MALDONADO-GARCÍA et al., 2018; ZEIDABADI et al., 2018).

Além de contribuir para o estudo das fases de hidratação das matrizes cimentícias, esse método também pode ser utilizado na determinação da porosidade

de materiais cimentícios, principalmente aqueles com adições como o biochar (MALJAE et al., 2021). Angelin et al. (2017) estudaram os vazios encontrados em argamassas através das imagens obtidas com MEV. Com isso, os autores definiram a porosidade do material analisado utilizando algoritmos de K-Means e Watershed.

3.4.5 Microtomografia de Raios-X

A microtomografia de Raios-X é uma técnica de avaliação não destrutiva, podendo ser aplicada repetidamente na mesma amostra. Nos últimos anos é crescente o uso dessa técnica em análises qualitativas e quantitativas na área de ciência dos materiais. Esse crescimento é atribuído à disponibilidade de equipamentos e softwares para o tratamento de grandes conjuntos de dados. Entretanto, ainda há metodologias específicas para a análise de matrizes cimentícias (PLESSIS & BOSHOFF, 2019).

Uma das principais aplicações da microtomografia de Raios X é na identificação da porosidade dos materiais, a qual consiste na realização de cortes 2D equidistantes nas amostras, com os quais são geradas imagens (STROEVEN & HU, 2007; PLESSIS & BOSHOFF, 2019). O método aplicado é chamado de estereologia, o qual utiliza amostras sistemáticas, uniformes e aleatórias para fornecer um dado quantitativo. O uso desta técnica teve início com Kim et al. (2018), que realizaram um corte virtual por microCT em amostra, conseguindo eliminar erros de corte e a comparação de medidas 3D estereológicas e diretas. Os estudos destes autores também indicaram que há a necessidade de se analisar pelo menos dez fatias de imagens 2D da mesma amostra, para se obter resultados médios aceitáveis para o método estereológico.

Tekin et al. (2015) analisaram os macros vazios em argamassas, utilizando microCT, e concluíram que os resultados obtidos são mais rápidos e precisos. Entretanto, os autores ressaltam que os valores de porosidade aparente, obtidos por testes de absorção de água, são mais elevados do que a aqueles obtidos por microCT. Isso pode ser justificado pela absorção de água nos vazios capilares do material, o que não é possível identificar com a técnica de microCT. Portanto, os valores de

porosidade aparente, obtidos a partir do experimento de absorção de água, não podem ser comparados aos dados do microCT.

Thomas et al. (2019) estudaram a porosidade em concretos com agregados minerais e reciclados através do microCT e do método de saturação de água. Os autores também encontraram valores de porosidade mais elevados no método de saturação de água. Esse comportamento foi atribuído à absorção capilar e morfologia das partículas de rochas e resíduos que foram utilizados como agregado.

4 MATERIAIS

4.1 Biochar

A amostra de biochar estudada foi fornecida pelo Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas-SP (Figura 1). O material foi obtido a partir do processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar em temperaturas de 480 °C, realizado por empresa especializada da região metropolitana de Campinas, SP.

Figura 1 - Amostra de Biochar antes da moagem.



4.2 Materiais aglomerantes e pozolânicos

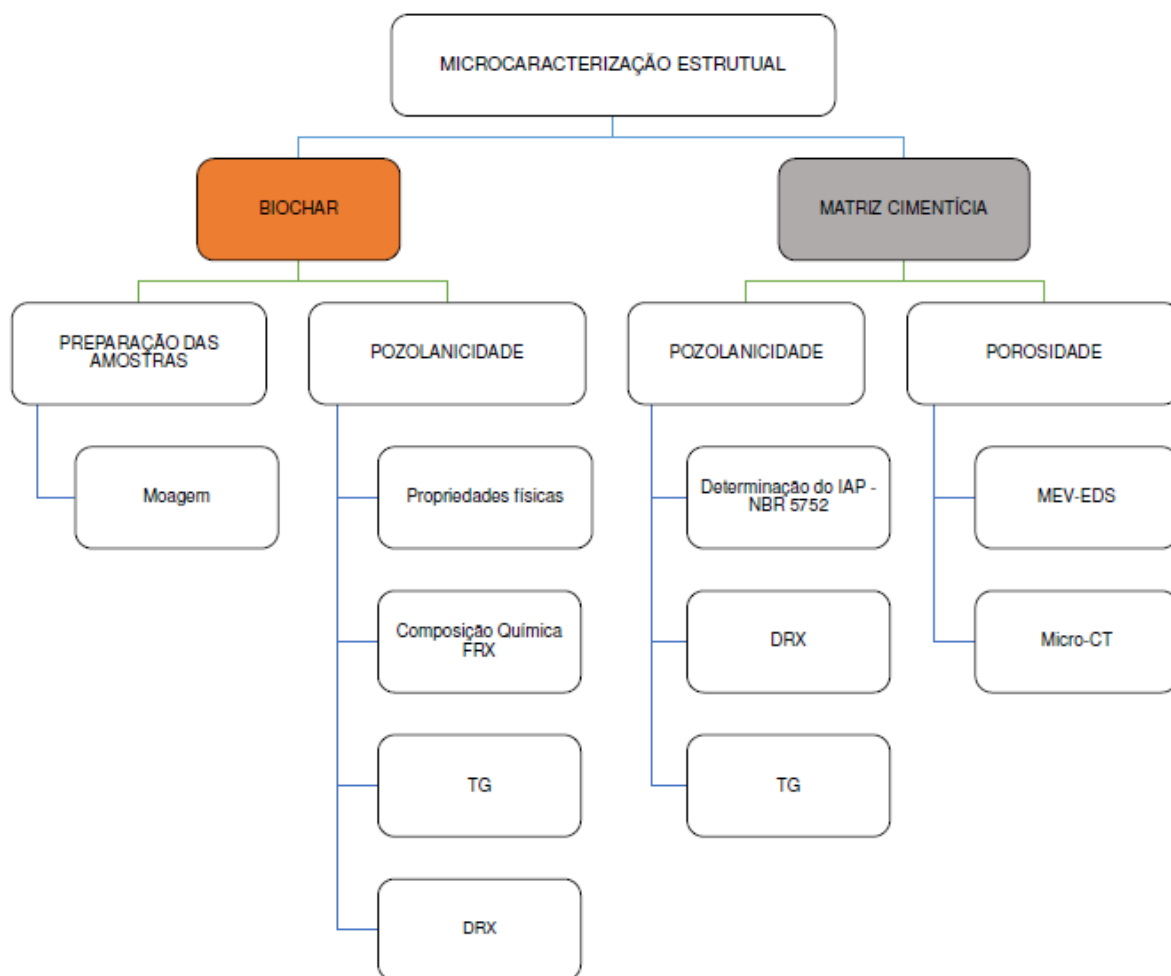
Foi utilizado o Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V - ARI, ABNT NBR 16697:2018) devido à sua composição que permite até 10% de adições minerais. Os cimentos compostos, que permitem teores maiores de adições minerais em sua composição, podem interferir nas reações químicas entre o biochar e o cimento.

Para efeito de comparação com o biochar, será utilizada a cinza de casca de arroz (sílica amorfa, Silcca Nobre®). Essa pozolana apresenta pH= 9,2 e material retido na peneira 325 igual a 4,35%, sendo comercializada como adição pozolânica para materiais cimentícios.

5 METODOLOGIA

A Figura 2 apresenta um fluxograma com as etapas do programa experimental.

Figura 2 – Fluxograma do programa experimental.



5.1 Preparação da amostra de biochar

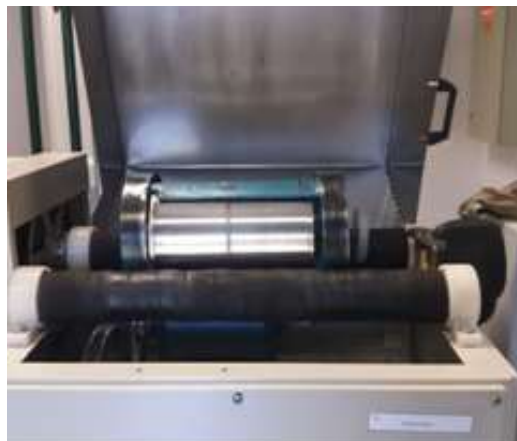
Para viabilizar a adição do biochar em matrizes cimentícias foi necessário realizar a moagem da amostra. O processo ocorreu em um moinho-de-bolas composto por cilindro e conjunto de bolas em aço inox (Figuras 3 e 4). Em virtude do pequeno volume do cilindro foram utilizados 2 kg de esferas de aço para a moagem de 200 g de biochar por ciclo, adotando-se uma relação de 10 g de esferas de aço

para cada 1 g de biochar. Para verificar a eficiência do processo de moagem, foram estabelecidos dois tempos de moagem (1 h e 24 h).

Figura 3 - Cilindro e esferas de aço inox



Figura 4 – Moinho-de-bolas



5.2 Avaliação da atividade pozolânica

5.2.1 Propriedades físicas

Seguindo as recomendações da ABNT NBR 16605:2017, que utiliza o Frasco de Le Chatelier (Figura 5) para determinação da massa específica do cimento e outros materiais finos, determinou-se a massa específica real das amostras de biochar moídas por 1 h e 24 h (B1 e B24) e da amostra de cinza de casca de arroz (CCA).

Figura 5 - Frasco de Le Chatelier para determinação da massa específica das amostras.



Para a realização do ensaio foram utilizados 32,5 g de material para gerar o deslocamento volumétrico do álcool etílico anidro até a régua graduada do frasco de Le Chatelier. Para determinação do valor da massa específica é necessário anotar o volume inicial (V_i) do líquido, que deve estar compreendido entre 0 e 1 mL Após colocar todo o material seco dentro do frasco com a ajuda de funil, aguarda-se a estabilização da mistura por cerca de 30 minutos e faz-se a leitura do volume deslocado (V_f). O valor da massa específica do material é determinado pela Equação 1.

$$\rho = \frac{M}{V_f - V_i} \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

Onde:

ρ = massa específica;

M = Massa (g);

V_f = Volume final;

V_i = Volume inicial.

Devido às características físicas do biochar (finura e densidade), utilizou-se o método a laser para se obter a curva granulométrica. Esta análise foi realizada

no equipamento Malvern Mastersizer 2000, localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo - USP. As análises foram conduzidas com álcool isopropílico (meio de dispersão), e faixa de medição do tamanho das partículas entre 0,02 a 2000 μm .

A morfologia do biochar foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (FEI Quanta 650, FEG), localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNNano-CNPEM. Para identificar as possíveis diferenças morfológicas fez-se as imagens das amostras de biochar sem moer e moídas (1 h e 24 h). A preparação preliminar das amostras incluiu a colocação do biochar sobre fita de carbono e metalização com filme de ouro para viabilizar as respectivas condutividades elétricas (Figura 6).

Figura 6 - Amostras de biochar para análise de microscopia.



5.2.2 Composição química

A análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) foi realizada com o objetivo de se obter a composição química da amostra de biochar sem moer e também da cinza de casca de arroz (CCA). O método foi aplicado em amostra prensada e calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de Raios-X, (marca PANalytical, modelo Zetium). A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020 °C por 2 h. Os valores expressos foram normalizados a 100%. O ensaio foi realizado pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP.

5.2.3 Determinação do índice de desempenho com cimento Portland – ABNT NBR 5752:2014

Conforme a NBR 5752 (ABNT, 2014), foram moldados corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, com dois tipos de argamassa:

- a) argamassa A: cimento CP II-F-32, areia normal e água;
- b) argamassa B: 25% em massa de material pozzolânico (B1, B24 e CCA), em substituição à igual porcentagem de cimento CP II-F-32, areia normal e água.

A determinação do índice de atividade pozzolânica foi calculado através da equação 2.

$$I_{\text{cimento}} = \frac{f_{c_B}}{f_{c_A}} \times 100 \quad (\text{EQUAÇÃO 2})$$

Onde :

I_{cimento} é o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (%);

f_{c_B} é a resistência aos 28 dias dos corpos de prova moldados com CP II-F-32 e 25% de material pozzolânico – 4 corpos de prova por material analisado (B1, B24 e CCA);

f_{c_A} é a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento CP-II-F32 4 corpos de prova.

5.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação de fases por difratometria de Raios-X (DRX) foi realizado o estudo através do método do pó, com detector sensível à posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data e ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. Esta análise também foi realizada no LCT (USP, SP).

5.2.5 Termogravimetria

A Termogravimetria (TGA) é uma análise onde são registradas as perdas de massa da amostra quando submetidas a diferentes temperaturas. Com os dados obtidos no ensaio traça-se a curva termogravimétrica do material que relaciona a temperatura com a perda de massa ao longo do tempo. O ensaio foi realizado no instrumento NETZSCH STA 449F3 do LNNano-CNPEM. As condições de realização adotadas para o ensaio foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C em atmosfera oxidante, com fluxo de ar de 20 mL/min.

5.3 Avaliação das pastas

5.3.1 Moldagem dos corpos de prova

O estudo das reações químicas entre o cimento Portland e o biochar foram realizados em pastas de cimento+biochar+água. Para efeito de comparação dos resultados também foram produzidas pastas referência: cimento+água e pastas com substituição do cimento por cinza de casca de arroz: cimento+CCA+água. A Tabela 1 apresenta a relação de ensaios e procedimentos necessários ao estudo citado.

Tabela 1 – Ensaios realizados nas pastas de cimento e biochar

Tipo de amostra	Ensaio realizado	Idade de ensaio (dias)
Estado fresco	Consistência normal	--
	Calorimetria	--
Corpos-de-prova (4x4x4 cm)	Compressão simples	28 e 90
Amostras fragmentadas dos corpos de prova	MEV-EDS	28 e 90
	TG	28 e 90
	DRX	28 e 90
	Microtomografia de Raios-X	28 e 90

A relação água/aglomerante + biochar das pastas foram obtidas através da Consistência normal (Figura 7), a partir dos procedimentos descritos na NBR 16606 (ABNT, 2017). A massa específica é uma propriedade física do biochar que afeta significativamente as propriedades frescas e endurecidas das matrizes cimentícias. O biochar pode apresentar uma densidade correspondente a cerca de um terço do valor de densidade do cimento Portland (ROY et al, 2017; MALJAE et al., 2021). Devido às diferenças de massa específica apresentadas entre o cimento CP V e o biochar (+/-50% menor), foi realizada a substituição de 20% em volume do cimento Portland por biochar (B1 e B24), corrigindo-se assim a proporção dos materiais das pastas consideradas neste estudo. O mesmo traço também foi utilizado para a CCA.

Figura 7 – Aparelho de Vicat para determinação da consistência normal das pastas utilizando a sonda de Tetmajer



A partir dos resultados obtidos no ensaio de consistência normal estabeleceu-se os traços descritos na Tabela 2: traço referência (R) traços com 20% de substituição em volume do cimento por biochar (B1 e B24) e traços com 20% de substituição em volume do cimento por cinza de casca de arroz (CCA).

Tabela 2 – Traços das pastas de cimento e biochar

Traço	Cimento (%)	Biochar (%)	Água/Cimento Consistência Normal
R	100	0	0,31
B1	80	20	0,38
B24	80	20	0,38
CCA	80	20	0,37

Com o objetivo de caracterização microestrutural das pastas e determinação da resistência à compressão simples foram moldados três corpos de prova cúbicos com 40 mm de aresta (Figura 9), para cada traço estudado, preenchidos em duas camadas, adensadas em mesa automática de adensamento (Figura 8) com 30 golpes cada.

Figura 8 - Mesa automática de adensamento.



Figura 9 - Molde cúbico utilizado na fabricação dos corpos de prova



Os corpos de prova moldados foram desmoldados (Figura 10) e submetidos a cura por imersão total em água até completarem as datas de cura definidas, 28 e 90 dias.

Figura 10 – Corpos de prova cúbicos de pastas referência e com biochar de bagaço de cana de açúcar.



5.3.2 Calor de hidratação

As curvas de hidratação das pastas estudadas (temperatura x tempo), foram obtidas com o equipamento apresentado na Figura 11 (FieldLogger, Novus). O ensaio consiste na determinação da liberação de calor ($^{\circ}\text{C}$) x tempo (h), o que permite a identificação das variações de temperatura durante o período de hidratação do cimento, definindo os tempos de início e fim de pega (ZUCCO, 2007). Para isso, foram utilizados termopares (tipo T), acoplados em dispositivo que realizam a conversão do sinal elétrico dos termopares em variação de temperatura. Para garantir o isolamento térmico, as pastas foram armazenadas em caixa de MDF, revestida com EPS expandido. A partir dos dados coletados, obteve-se as curvas de calor característica de cada material, para comparação das variações de temperatura que ocorreram nas pastas com biochar e referência.

Figura 11 - Equipamento FieldLogger para aquisição de dados de calorimetria.



Conforme (ROMANO et al., 2016; RODIER et al., 2019), a hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica que pode ser descrita em 5 etapas:

- 1) o período inicial, até 30 min, atribuído à dissolução do cimento resultando em uma liberação de calor;
- 2) o período de indução, entre 30 min e 1 h, este período é caracterizado por uma baixa liberação de calor;
- 3) o período de aceleração, entre 1 h e até 12 h, durante este período em que começa a pega do cimento, os hidratos de silicato de cálcio e o hidróxido de cálcio são formados resultando em uma importante liberação de calor;
- 4) o período de desaceleração, entre 12 h e 40 h, durante este período a diminuição do calor e a camada de hidratos em torno da partícula de cimento aumenta;
- 5) o estágio estável, a partir de 24 h e pode continuar por anos, durante esse período, as reações de hidratação continuam lentamente

Na fase de aceleração são possíveis de se detectar os tempos de início e fim de pega de cada material. O início de pega se dá no tempo onde se é possível

observar o início de aceleração da curva enquanto que o fim de pega se dá no tempo próximo da estabilização do pico exotérmico.

5.3.3 Características físico-químicas das pastas cimentícias

Os corpos de prova das pastas testadas moldados conforme item 5.3.1 foram submetidos aos ensaios de absorção, massa específica e resistência à compressão simples (Figura 13), após 28 e 90 dias de cura, realizado em máquina universal de ensaios (Figura 12) do Laboratório de Materias e Estruturas da Faculdade de Tecnologia (FT) da Unicamp.

Figura 12 – Máquina universal de ensaios
– FT/Unicamp



Figura 13 – Ensaio de resistência
à compressão simples



Após a realização dos ensaios nas idades estudadas, os resultados de resistência à compressão simples foram submetidos à análise Anova de variância através do software Statgraphics.

5.3.4 Difração de Raios-X – DRX nas pastas

O objetivo dessa análise foi verificar a formação dos produtos de hidratação do cimento Portland (C-S-H, etringita e Portlandita) nas pastas com substituição do cimento por biochar e, posteriormente, comparar os dados com aqueles obtidos com as pastas referência e com CCA. Para tanto foram utilizados fragmentos extraídos dos corpos de prova após o ensaio de compressão simples. Os fragmentos foram levados para secar em estufa e depois moídos com o auxílio de um almofariz. O material foi mantido em microtubos (tipo eppendorf) até o momento de realização dos ensaios de DRX, que ocorreram na mesma data de retirada do material da estufa.

5.3.5 Termogravimetria

As amostras foram preparadas com o mesmo procedimento descrito no ensaio de DRX. Os ensaios foram realizados com equipamento NETZSCH STA 449F3, disponível no LNNano-CNPEM (Campinas, SP). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min para uma faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C em atmosfera oxidante e fluxo de ar de 20 mL/min.

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da microestrutura das pastas foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 650 FEG, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNNano-CNPEM. A preparação preliminar das amostras incluiu a colocação de fragmentos extraídos dos corpos-de-prova após o ensaio de resistência mecânica sobre fita de carbono e metalização com filme de ouro para viabilizar as respectivas condutividades (Figura 14).

Figura 14 – Preparação das amostras com metalização com filme de ouro para realização de MEV



5.3.7 Microtomografia de Raios-X.

As pastas estudadas tiveram sua microestrutura analisadas através da microtomografia de Raios-X. As imagens foram realizadas no equipamento X-ray Microtomograph Skyscan 1272 do Nanostructured Soft Materials Laboratory do LNNano-CNPEN. O equipamento trabalha a partir da análise de amostras sólidas, portanto, utilizou-se fragmentos (cerca de 5 mm de comprimento e 2 mm de largura), extraídos dos corpos de prova após o ensaio de resistência à compressão (Figura 15).

Figura 15 – Amostra dentro do equipamento de Microtomografia



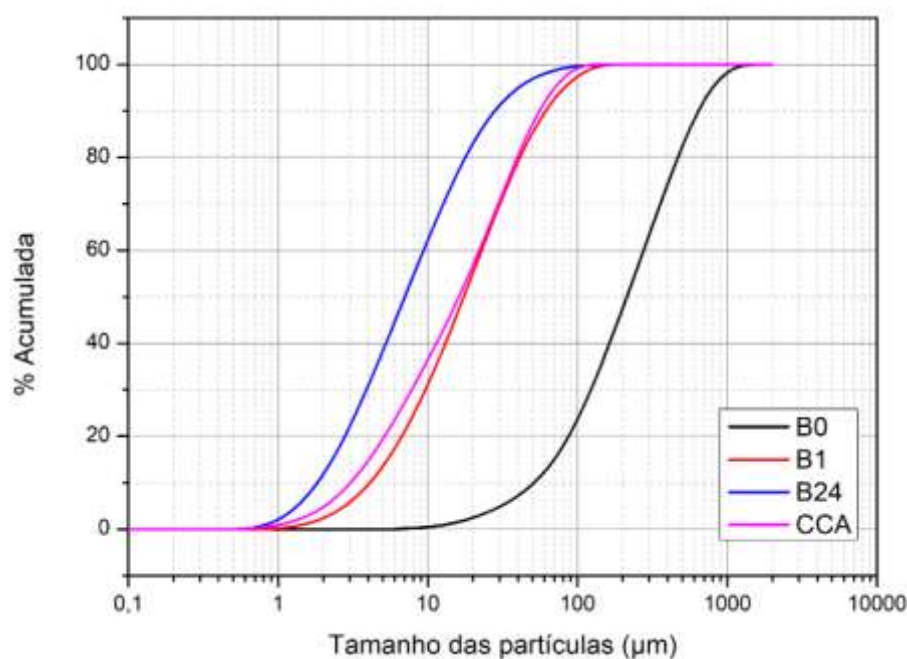
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Avaliação da atividade pozolânica do biochar

6.1.1 Propriedades físicas

Conforme já relatado, a amostra de biochar passou por processo de moagem (ciclos de 1 h e 24 h) antes do seu uso nas pastas cimentícias. Com isso, foi necessário realizar a caracterização física do biochar. Tem-se na Figura 16 os dados obtidos no ensaio de granulometria a laser da amostra de biochar antes da moagem (B0), moída por 1 h (B1) e por 24 h (B24). Para efeito de comparação, obteve-se a curva granulométrica da cinza de casca de arroz (CCA), também utilizada nesse trabalho.

Figura 16 – Curva de granulometria a laser



A partir das curvas granulométricas da amostra de biochar (B0; B1; B24), foi possível obter a área superficial específica e massa específica (Tabela 3). Os dados obtidos indicam que o processo de moagem de 24 proporcionou uma finura ao biochar praticamente igual à CCA (B1) e ainda menor que a CCA. Estas características indicam que o biochar pode ser moído por um período menor que 24 h, para atingir a finura necessária aos materiais pozolânicos.

Tabela 3 – Propriedades físicas das amostras estudadas

Amostra	Massa específica (g/cm ³)	D10 (μm)	D.M. D50 (μm)	D90 (μm)	Área superficial específica (m ² /g)
B0	--	51,43	213,30	640,29	0,06
B1	1,73	4,10	17,34	61,23	0,63
B24	1,75	1,83	7,00	27,96	1,39
CP V - ARI	3,12	2,22	14,06	36,54	0,91
CCA	2,12	3,05	16,07	55,60	0,80

D10: 10% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor encontrado;
D50: 50% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo deste valor encontrado ou diâmetro médio (D.M.);
D90: 90% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor encontrado

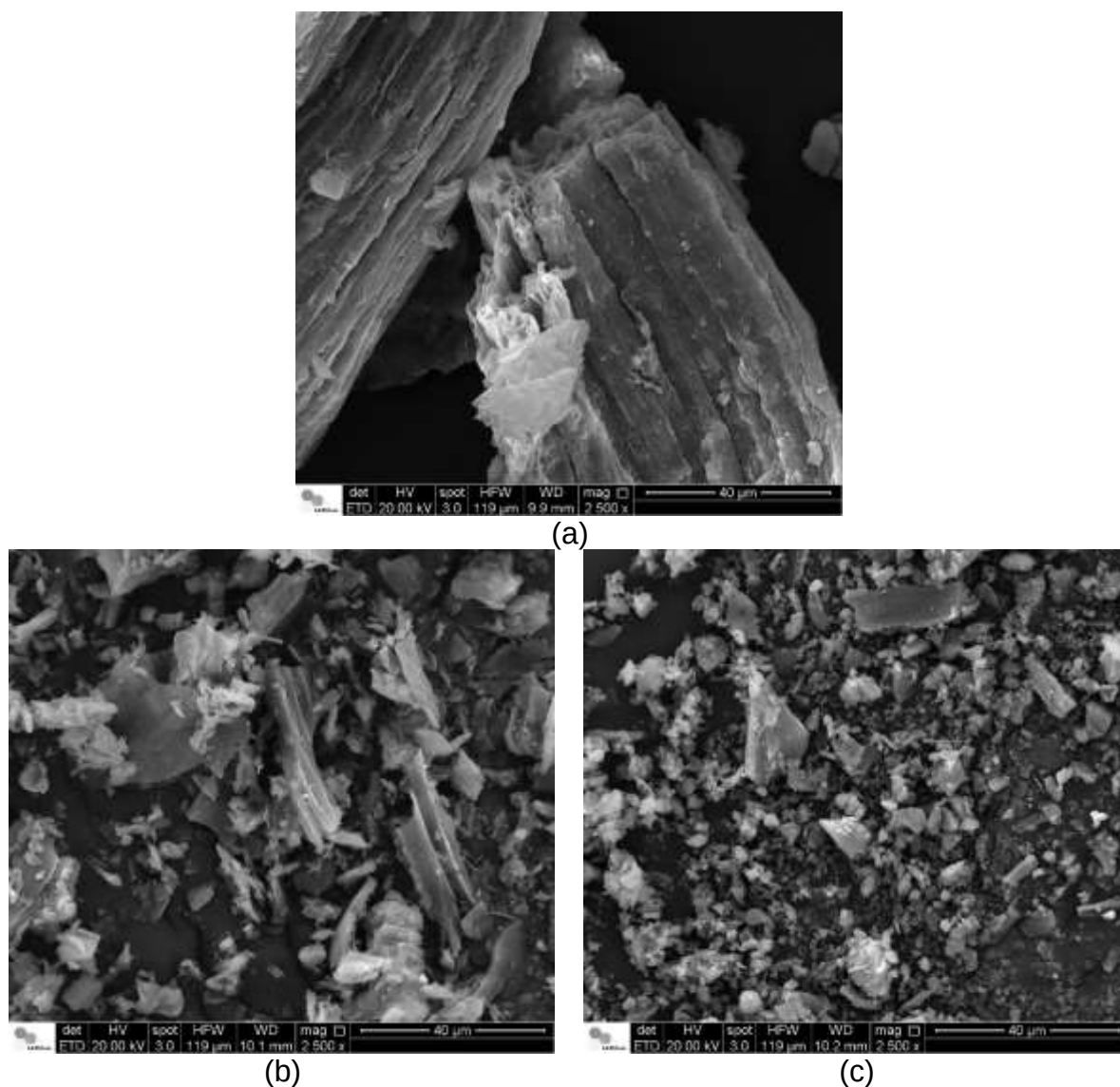
A ABNT NBR 5752 (2014) estabelece que para materiais pozolânicos beneficiados, “a amostra deve ser moída até que o resíduo na peneira com abertura de malha de 45 μm seja inferior a 20 %, preferencialmente entre 10 % e 15 %”, ou seja, cerca de 80% do material analisado deve passar por essa peneira.

A partir do gráfico observa-se que o B1 e a CCA têm valores bem próximos a 83% de material acumulado na peneira de abertura de malha de 45 μm, o que corresponde a cerca de 17% de resíduo nesta peneira. Já a amostra B24 apresentou apenas 2% de resíduo na mesma faixa granulométrica. A partir dos resultados é possível convalidar as propriedades físicas inerentes às pozolâneas das amostras de biochar (B1, B24).

Autores que caracterizaram o biochar do bagaço da cana-de-açúcar residual para o mesmo fim, concluíram que as amostras por eles analisadas apresentaram 35,4% das partículas entre 2 e 50 μm, 23,05% entre 50 e 200 μm e 41,55% entre 200 e 2.000 μm (LYRA et al., 2019). Comparando tais resultados com a amostra natural desta pesquisa (B0), verifica-se que a mesma é mais fina, pois apresentou apenas 15 % de suas partículas entre 2 e 50 μm. As Figuras 17a, 17b e 17c ilustram a morfologia (tamanho das partículas) conforme tempo de moagem,

sendo respectivamente B0, B1 e B24. As imagens foram obtidas com ampliação de 2.500 vezes e a barra de medição da figura corresponde a 40 μm .

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura: (a) B0, (b) B1, (c) B24



As imagens confirmam que o processamento da amostra de biochar (moagem) foi eficiente, comprovando a redução significativa do tamanho das partículas, também identificada nas curvas granulométricas (Figura 17 e Tabela 3). O aumento do tempo de moagem contribuiu para o aumento da área superficial

específica, ou seja, 0,63 m²/g para B1 e 1,39 m²/g para B24, respectivamente (Tabela 3). Com relação as massas unitárias e específicas, as amostras B1 e B24 tem valores inferiores aos apresentados pelas amostras de CCA e CP V – ARI, o que pode ser atribuído ao processo de obtenção do biochar por pirólise com temperatura do processo em torno de 480 °C, resultando em um material com alto teor de carbono e consequentemente de menor densidade.

6.1.2 Composição química e perda ao fogo

A análise da composição química da amostra de biochar foi realizada através da espectroscopia por FRX, o que permite determinar a composição dos possíveis óxidos presentes no material. Os resultados da análise e a perda ao fogo estão apresentados na tabela 4. Para comparação, também estão apresentados os resultados das análises de FRX das amostras de CCA e do cimento Portland (CP V-ARI), utilizados na pesquisa.

Tabela 4 - Composição química da amostra de biochar, obtida com a análise de FRX.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	PF
	(%)							
Biochar	25,40	4,78	3,13	0,81	0,63	0,05	0,56	60,80
CCA	88,90	1,30	--	1,70	1,20	--	--	5,00
CP V-ARI	17,30	4,04	2,47	61,90	2,97	0,33	2,97	5,70

Esses valores são essenciais para a classificação de materiais em relação à sua atividade pozolânica (ABNT NBR 12653:2014). A tabela 5 apresenta os requisitos desta norma em relação à presença dos óxidos de sílica, cálcio e alumínio, além do limite de PF.

Tabela 5 - Requisitos em relação à composição química e perda ao fogo, NBR 12653 (ABNT, 2014).

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% min.)	70	70	50
SO ₃ (% máx.)	4	5	5
Teor de umidade (%máx.)	3	3	3
Perda ao fogo (%máx.)	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na ₂ O (%máx.)	1,5	1,5	1,5

Classe N: Pozolanas naturais e artificiais que obedecem aos requisitos aplicáveis nesta Norma, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas; Classe C: Cinza volante produzida pela queima de carvão mineral em usinas termoeletricas que obedece aos requisitos aplicáveis nesta Norma; Classe E: Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores, conforme estabelecido nesta Norma.

Ao considerar os teores descritos na norma, verifica-se que a amostra de biochar utilizada nesta pesquisa não atende ao teor mínimo de 50% da classe E (resíduo mineral), pois apresenta apenas 33,31% dos óxidos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. O mesmo ocorreu para a perda ao fogo (60,8%), valor acima do limite descrito pela mesma norma (<6%).

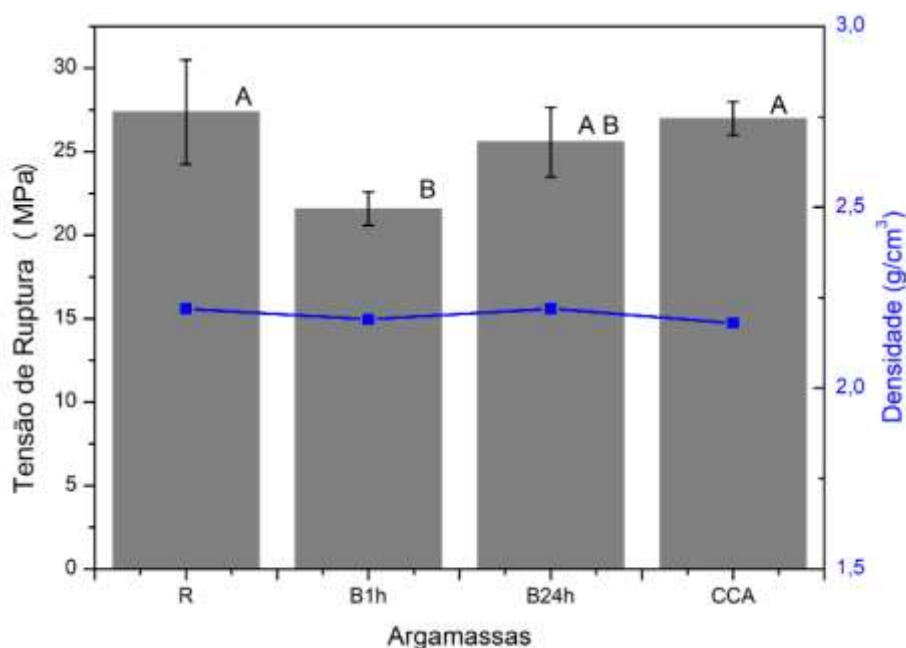
Rossignolo et al. (2018) também estudaram uma amostra de biochar de bagaço de cana-de-açúcar residual (processo de pirólise de indústria de cogeração de energia). Esses autores caracterizaram a amostra antes e após o processo de calcinação em forno de microondas, com diferentes faixas de temperatura. A somatória dos teores dos principais óxidos (Al₂O₃; SiO₂; Fe₂O₃) do biochar sem calcinar também foi insuficiente para classificá-lo como pozolana (10,49%). Entretanto, o processo de calcinação, a partir de 600 °C, proporcionou um teor >50% para os mesmos óxidos. Esse mesmo comportamento foi comprovado no valor de perda ao fogo, que passou de 81% para 6%, após o processo de calcinação com microondas. Portanto, estes resultados indicam que o biochar difere das cinzas provenientes da calcinação do bagaço de cana de açúcar, cujos valores de perda ao fogo situam-se abaixo de 6% (RODRIGUES, 2013). Isso indica que o biochar possui

alto teor de carbono residual, mesmo após o processo de pirólise, o que dificulta o seu uso como adição pozolânica.

6.1.3 Determinação do índice de desempenho com cimento Portland – ABNT NBR 5752:2014

A Figura 18 ilustra os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, obtidos para a determinação do IAP (Índice de Atividade Pozolânica) de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014). Também estão apresentados os valores médios de densidade dos corpos de prova utilizados nesta etapa.

Figura 18 - Resistência à compressão simples, conforme metodologia descrita na ABNT NBR 5752:2014, dos corpos de prova cilíndricos utilizada para a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) e densidade média.



A partir dos resultados das médias das tensões de ruptura obtidos foi possível calcular o índice de atividade pozolânica (IAP) do resíduo, conforme procedimentos descritos na ABNT NBR 5752 (2014) e os requisitos da NBR 12653 (ABNT, 2014). Conforme as normas citadas, o IAP mínimo para classificar um material

como pozolânico deve atingir 75% em relação a argamassa referência (R). Os resultados destas relações estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de Índice de atividade pozolânica (IAP), obtidos com as pastas referência, com biochar e CCA.

Amostra	Média das tensões de ruptura (MPa)	Índice de desempenho (ID %)
R	27,37	100
B1h	21,58	79
B24h	25,57	93
CCA	26,97	99

As pastas com biochar (B1e B24) apresentaram valores superiores aos especificados na norma (79% e 93%, respectivamente), porém esses resultados devem ser avaliados em conjunto com as demais exigências de características físico-químicas preconizadas pela ABNT NBR 12653 (2014). A pasta de CCA, utilizada como material pozolânico referência, apresentou ID praticamente igual ao da pasta referência (99%), o que corrobora os dados já apresentados na literatura para esse tipo de adição mineral.

Donatello & Cheeseman (2010) aplicaram vários métodos de determinação de atividade pozolânica em diferentes tipos de sílicas, incluindo o teste de atividade pozolânica. Ao analisar os resultados, os autores concluíram que a resistência mecânica das pastas com adições minerais depende da cinética das reações de hidratação, além da porosidade e índices de vazios. Dentre os materiais estudados, lodo de esgoto de incinerador, cinza volante de carvão, metacaulim e sílica ativa, apenas a amostra contendo metacaulim mostrou considerável atividade pozolânica. A sílica ativa e a cinza volante de carvão apresentaram atividade pozolânica leve enquanto o lodo de esgoto de incinerador não apresentou atividade pozolânica, quando comparados ao traço referência.

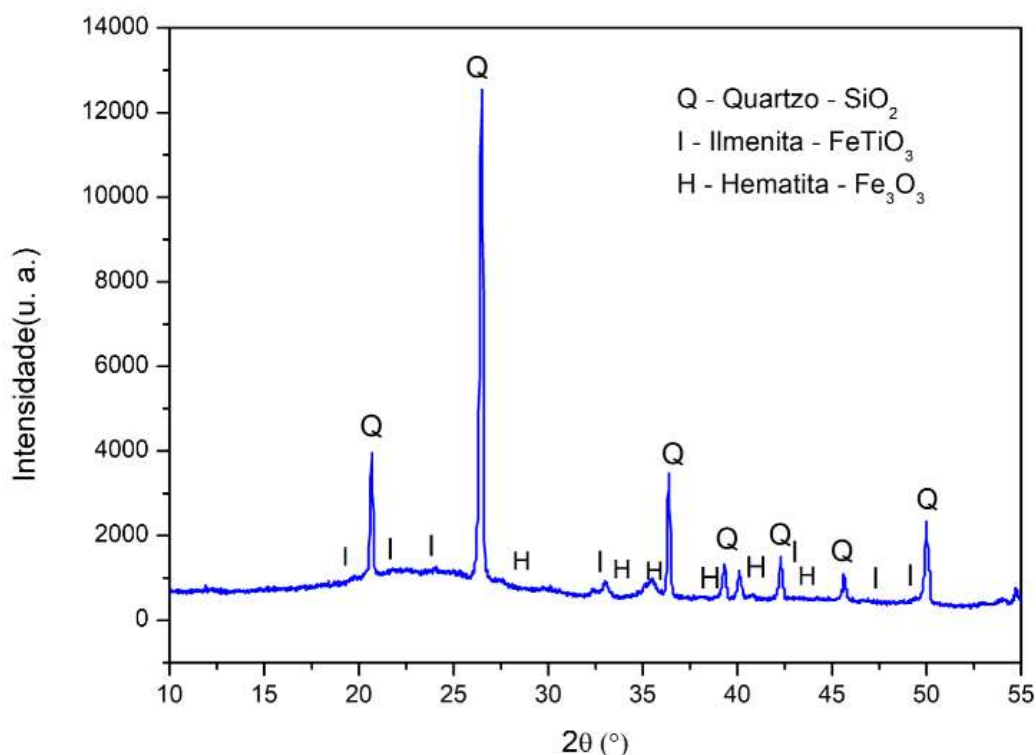
As adições minerais também podem promover um efeito físico às pastas cimentícias (“efeito fíler”), ou seja, o preenchimento de vazios que confere maior compacidade à mistura, o que contribui para o aumento da resistência mecânica (JOHN et al., 2003; CORDEIRO et al., 2016). Portanto, apesar da amostra de biochar em questão não apresentar as características químicas de um material pozolânico, sua finura pode conferir o efeito fíler aos materiais cimentícios, colaborando para a redução da porosidade e manutenção da resistência mecânica, mesmo com menor teor de cimento Portland.

A Figura 18 apresenta os resultados do teste estatístico (comparação múltipla) entre as amostras analisadas. Com isso, foi possível identificar grupos homogêneos, ou seja, os níveis que têm a mesma letra formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa. As amostras com biochar (B24), referência e com CCA não apresentaram diferença estatística significativa entre elas. Com a mesma análise também foi possível comprovar que o tempo de moagem do biochar melhorou suas propriedades como adição mineral, pois as pastas com a amostra B1 difere significativamente das pastas referência e com CCA.

6.1.4 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de Raios X da amostra de biochar sem moer (B0) está representado na Figura 19.

Figura 19 - Difratograma de Raios-X do biochar moído por 24 h



A presença de sílica amorfa é identificada por halos de quartzo formados entre 15° e 35° (2 θ) (FRIAS et al., 2011; ROSSIGNOLO et al., 2018; ZEIDABADI et al., 2018).. Deve-se salientar que a presença de dióxido de silício também pode ocorrer pela contaminação dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço ou palha) com solo, durante o processo de colheita (LYRA et al., 2019)

Frias et al. (2011) estudaram a composição mineralógica de cinzas de bagaço+folhas de cana-de-açúcar, obtidas dos processos de cogeração de energia das indústrias sucroalcooleiras (in loco) e também produzidas em laboratório (calcinação controlada). Os resultados das análises de DRX evidenciaram a presença de quartzo (20,81°, 26,61° e 50,14° (2 θ)), calcita (29,3°, 43,3°, 47,4° e 48,5° (2 θ)) e grafite (25,4° (2 θ)) como compostos cristalinos. Já as amostras produzidas em laboratório, evidenciaram a presença de quartzo (20,81°, 26,61°, 36,5° e 50,1° (2 θ))

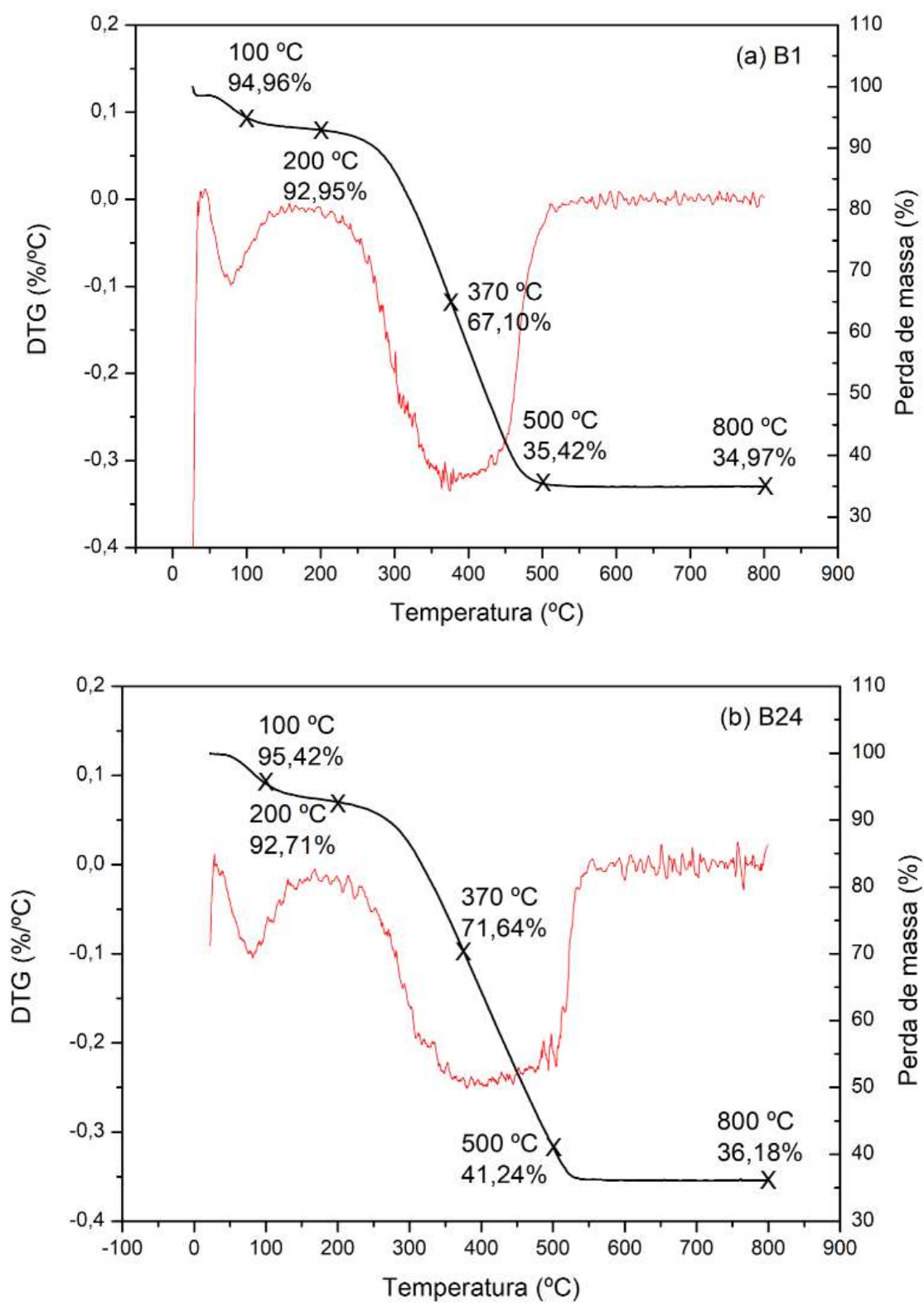
e hematita ($35,8^\circ$ (2θ)). Em ambas as cinzas foram identificados halos formados entre 15° e 35° (2θ), indicando a presença de fases amorfas. Rossignolo et al. (2018) identificaram em seu estudo a presença de quartzo (devido a contaminação do solo), calcita e anidrita na amostra de biochar de bagaço de cana-de-açúcar residual. Também identificaram a presença de halo formado entre 20° e 35° (2θ), indicando possível presença de sílica amorfa.

Zeidabadi et al. (2018) estudaram biochar de bagaço de cana-de-açúcar pirolisado a 700°C através da análise de DRX. Os difratogramas evidenciaram que as amostras de bagaço contêm compostos amorfos e fases cristalinas, sendo que uma fase de sílica cristalina (cristobalita) foi detectada pelos picos agudos que ocorreram na $22\text{-}30^\circ$ da escala 2θ . Os autores concluíram que a aplicação de pré-tratamentos aplicados nas amostras estudadas e a ausência de oxigênio do processo de pirólise diminuiu a cristalinidade do biochar de bagaço de cana-de-açúcar.

6.1.5 Termogravimetria (TG)

A Figura 20 a (B1) e b (B24) mostram as curvas da análise termogravimétrica e a derivada (DTG) para as amostras de biochar moído, B1 e B4, respectivamente.

Figura 20 – Curvas de TG e DTG das amostras B1 (a) e B24 (b).



A Tabela 7 lista as perdas de massa obtidas na termogravimetria (TG) para as amostras B1 e B24;

Tabela 7 - Perdas de massa obtidas no ensaio de TG das amostras B1 e B24

Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa B1 (%)	Perda de massa B24 (%)
30	200	7,05	7,29
200	500	57,53	51,46
500	800	0,46	5,06
Perda Total		65,03	63,82
Resíduo de cinza		34,97	36,19

Analisando os dados da Tabela 7 e DTG (Figura 20a e 20b), temos:

Zona 1: entre 30 °C e 200 °C a perda de massa está associada a evaporação de água das amostras (RODIER et al., 2019; RODRIGUES, 2012). Nesse estágio, os valores de perda de massa corresponderam a 7,04 % para a amostra B1 e 7,29 % para a amostra B24.

Zona 2: Entre 200 °C e 370 °C a perda de massa foi de 25,85 % para o B1 e 21,06 % para o B24, e é atribuída à decomposição dos compostos orgânicos presentes no biochar de bagaço de cana-de-açúcar, como a lignina, hemicelulose e celulose (KUMAR et al., 2008; MORTARI et al., 2010; ABOYADE et al., 2011; RODIER et al., 2019)

Zona 3: o último estágio de decomposição, na faixa de 400 °C a 800 °C, perda de massa de 0,46 % para o B1 e 5,06 % para o B24. Tais perdas podem ser justificadas pela decomposição dos materiais orgânicos ainda presentes e das substâncias voláteis. (RODIER et al., 2019; RODRIGUES, 2012).

Ao final, têm-se 35% da B1 e 36% da B2, considerando a massa inicial destas amostras, o que pode ser considerado como material inorgânico na forma de carvão. Esse resultado indica que a finura da amostra de biochar não interfere na sua calcinação.

A amostra de biochar estudada foi obtida à 480 °C, durante o processo de pirólise. Entretanto, ao observar a perda de 70% de massa e pico endotérmico em torno de 370 °C nas curvas de TG/DTG, verifica-se que ainda há a presença de hidrocarbonetos na amostra, devido a combustão incompleta durante o processo de pirólise (SUMAN & GAUTAM, 2018).

A eficiência da pirólise em biomassas depende diretamente da temperatura máxima utilizada no processo, o que é estabelecido em função da relação entre o consumo energético e dos compostos de hidrocarbonetos extraídos. Constantemente, as indústrias realizam análises sobre esta relação, definindo os parâmetros do processo em função das vantagens econômicas. Portanto, a qualidade do biochar (cinza resultante da pirólise) para uso em materiais cimentícios, depende dos procedimentos das indústrias que utilizam deste processo de queima.

6.2 Avaliação das pastas

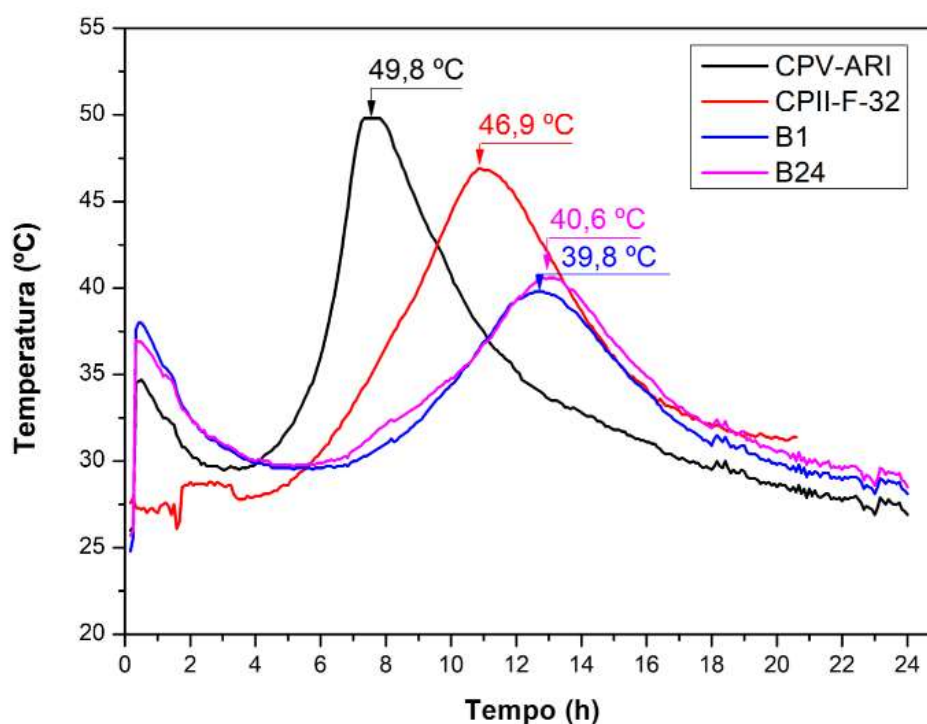
6.2.1 Calor de hidratação

Para verificar as etapas de hidratação das pastas de cimento Portland com biochar, obteve-se as curvas de calor de hidratação x tempo conforme Figura 21. Para efeito de comparação, também obteve-se as curvas para dois 2 tipos de cimento (CP V – ARI e CPII-F-32).

Ao analisar as variações de temperatura em função do tempo, observa-se que as pastas referências (CP V-ARI e CPII-F-32) apresentaram comportamento característico ao tipo de cimento (maior teor de clínquer), atingindo temperaturas máximas de 48,9 °C e 46,9 °C, respectivamente. Ao analisar o início da etapa de indução, das pastas referências (CP V - ARI e CPII-F-32) ocorre 2 h após o contato com a água. Já para as pastas com biochar (B1 e B24), apresentaram o início desta etapa após 4 h. Considerando que nesta etapa ocorrem as reações químicas responsáveis pela formação do gel de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) ao redor das partículas de cimento (ROMANO et al., 2016), pode-se concluir que a presença do biochar e redução do teor de CP nas pastas, provocou alterações na cinética das reações químicas.

Também é observado que os tempos de início da fase de aceleração foram similares para os dois tipos de cimento (4 h), e mais tardio para as pastas com biochar (6 h). Portanto, a substituição parcial do CP por biochar afetou a reatividade da pasta, retardando o processo de hidratação, comportamento semelhante ao apresentado pela pasta com CII-F-32. Dessa forma, é possível afirmar que as pastas contendo biochar tiveram seus tempos de início e fim de pega retardados em relação as pastas referência.

Figura 21 - Curvas do calor de hidratação x tempo obtidas das pastas com biochar (B1 e B24) e cimentos CP V – ARI e CII-F-32.



Entretanto, deve-se salientar que estas alterações não resultam necessariamente em prejuízos à resistência mecânica final e durabilidade dos materiais cimentícios com biochar, conforme discussão apresentada no subitem 6.2.2.

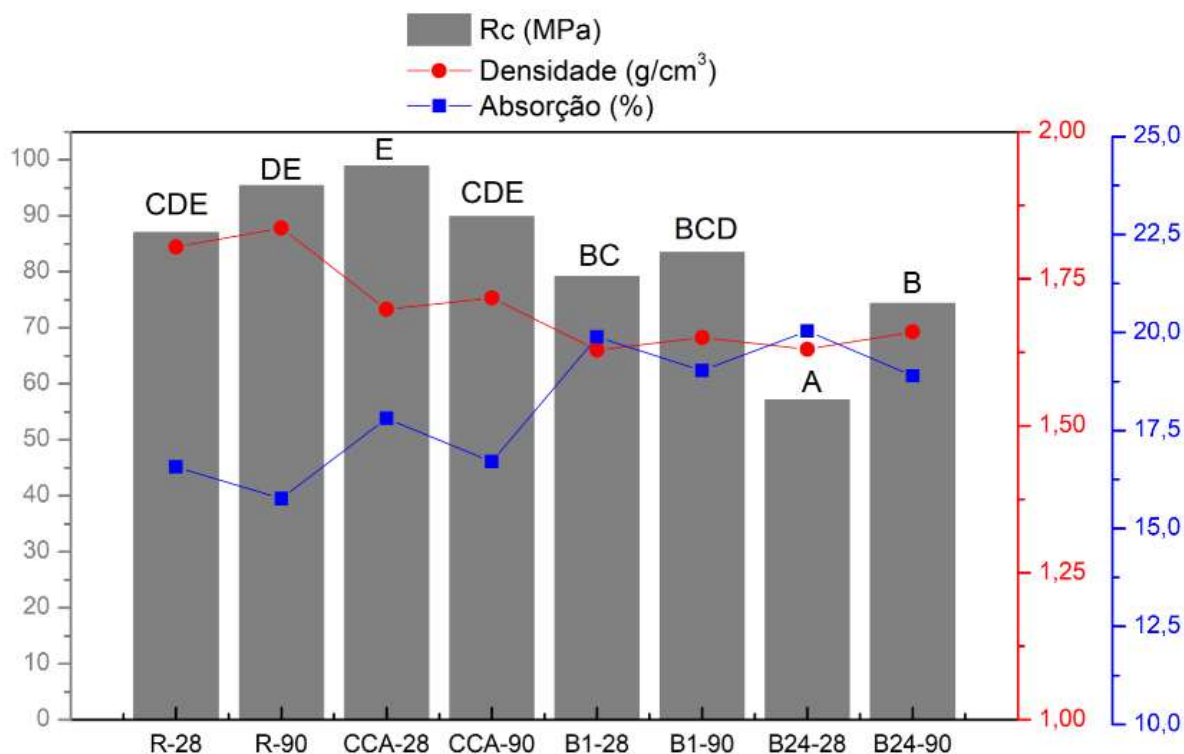
6.2.2 Características físicas e mecânicas das pastas cimentícias

Os corpos de prova das pastas foram submetidos aos ensaios de absorção, massa específica e resistência à compressão simples, após 28 e 90 dias de cura (Figura 22).

Para auxiliar na avaliação dos resultados, fez-se uma análise estatística multifatorial de variância, cuja variável dependente foi a resistência à compressão simples e os fatores avaliados foram os tipos de pastas (R, B1, B24 e CCA) e as idades de cura (28 e 90 dias). A análise indicou que todos os fatores analisados contribuíram significativamente à variável em estudo (resistência à compressão simples), assim como foi significativa a interação entre esses fatores (idade de cura e tipo de pasta), pois os p-valores foram inferiores a 0,05.

Na Figura 22, com a comparação múltipla entre as amostras analisadas, se identificam em grupos homogêneos, sendo que os níveis que têm a mesma letra formam um grupo de médias entre as quais não há diferença estatisticamente significativa.

Figura 22 – Resistência a compressão simples, densidade e absorção das pastas R, B1, B24, CCA aos 28 e 90 dias de idade.



Após teste estatístico Anova, para comparar os valores de resistência à compressão das pastas, foram identificados dois grupos homogêneos (pastas referência e com CCA; pastas referência (R) e com biochar (B1 e B24)). Também foi identificado que a pasta B24-28 apresentou diferença significativa em relação as demais pastas, quando comparamos a resistência à compressão. Esse comportamento pode ser justificado por problemas durante a moldagem e adensamento dos corpos de prova.

Zeidabadi et al. (2018) estudaram biochar de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz (pirolisadas a 700 °C) em adição ao concreto em teores de 0, 5 e 10 %. Com relação a resistência mecânica, os autores concluíram que a adição de 5% de biochar de casca de arroz e de bagaço proporcionou maior resistência à compressão em comparação ao concreto referência. Os autores também concluíram que os principais impactos do biochar estão relacionados às propriedades mecânicas

do concreto, justificados pelos valores de área superficial específica e presença de sílica amorfa.

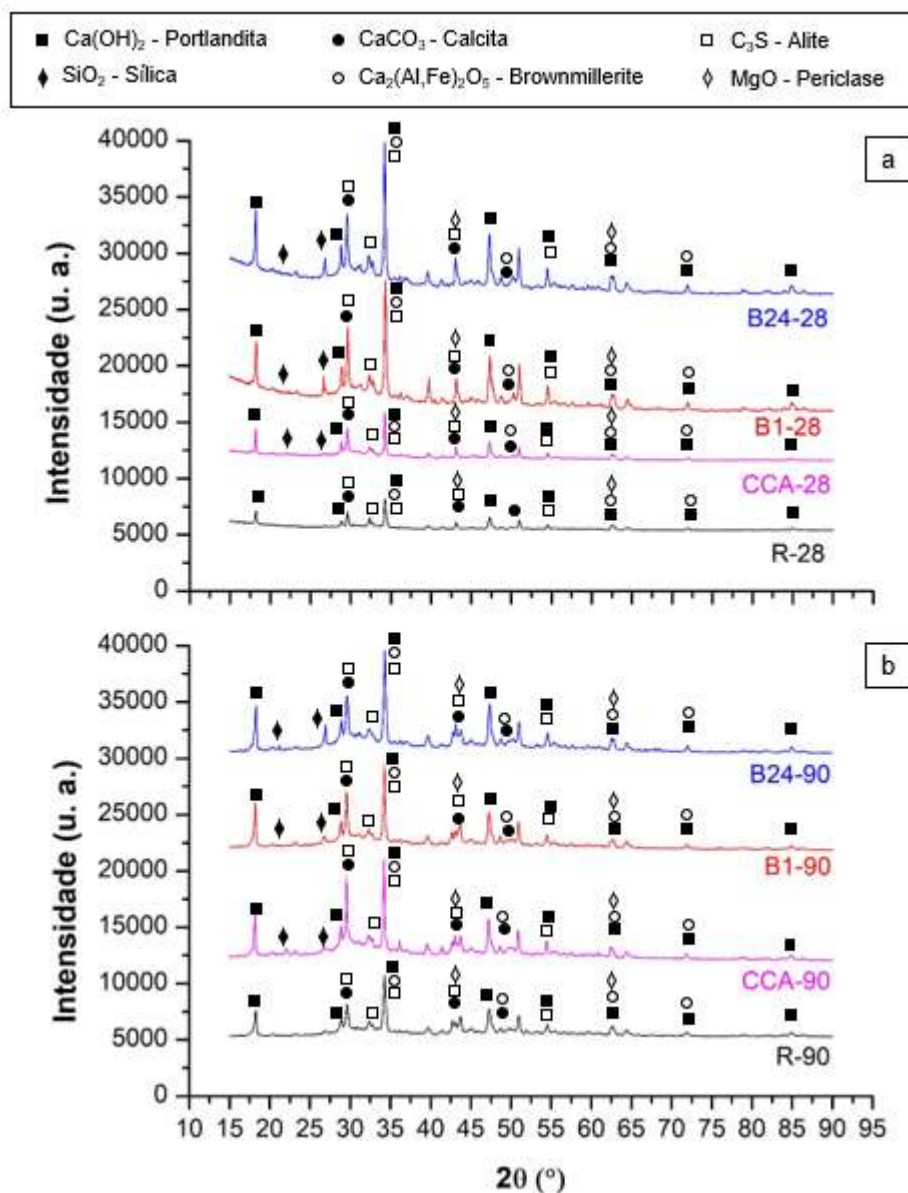
Em relação à densidade das pastas, nota-se que as pastas referência (R-28; R-90; CCA-28; CCA-90) são mais densas do que aquelas com biochar (B1-28, B1-90, B24-28 e B24-90). Isso pode ser justificado pela baixa densidade do biochar ($1,7 \text{ g/cm}^3$) em relação à do cimento ($3,12 \text{ g/cm}^3$). Estas variações podem ser atribuídas à absorção da água de amassamento pelo biochar, devido a presença de material orgânico e porosidade microestrutural (RODIER et al., 2019). Deve-se salientar que isso ocorreu mesmo com as correções do traço (relação a/c).

As pastas referência (R-28 e R-90) e as pastas com CCA (CCA-28 e CCA-90) apresentaram índices de absorção na faixa de 15 a 17,5 %, enquanto as pastas contendo biochar (B1-28, B1-90, B24-28 e B24-90) na faixa de 18 a 20%. Essa diferença, embora não significativa, pode ser justificada pela porosidade das partículas de biochar.

6.2.3 Difração de Raios-X (DRX) das pastas

As Figura 23a e 23b apresentam os difratogramas das pastas estudadas com 28 e 90 dias de cura, respectivamente. Os principais compostos encontrados foram: portlandite, calcita (CaCO_3), alite, brownmillerite, e periclasio. A sílica foi identificada nas amostras que contêm biochar e CCA.

Figura 23 – Difrátogramas das amostras estudadas R, CCA, B1 e B24 aos 28 (a) e aos 90 (b) dias de idade.



Soares et al. (2016) estudaram pastas de cimento com substituição parcial por cinza de casca de arroz (SCBA), por quartzo e por sílica ativa. Os autores compararam os difratogramas das amostras estudadas e observaram que houve redução da intensidade dos picos de hidróxido de cálcio, conforme o aumento do teor de sílica, em relação ao traço referência. Já as amostras com 20% de substituição do cimento por SCBA e quartzo, apresentaram picos de hidróxido de cálcio de alta intensidade, sugerindo baixa atividade pozolânica para esses materiais.

Du et al. (2021) também utilizaram análises de DRX para estudar pastas de cimento com substituição de cimento por pó de calcário (LF), com teores variando entre 0 e 25%. Ao analisarem os difratogramas, concluíram que quanto maior o teor de LF na pasta de cimento, maior intensidade de picos para CaCO_3 , sendo esse o produto da carbonatação de CH e C-S-H. O comportamento apresentado pode estar relacionado ao teor de CaO presente no LF que reage formando CH e C-S-H e sugere que o aumento do teor de LF na mistura contribui para a diminuição da atividade pozolânica do material.

Comparando-se as amostras com a idade de 28 dias, é possível observar o aumento da intensidade dos picos nas amostras que contêm biochar (B1-28 e B24-28) em relação aos picos apresentados pelas amostras R-28 e CCA-28, tanto para o Ca(OH)_2 quanto para o CaCO_3 . Já para a idade de 90 dias de cura, observa-se que as amostras contendo biochar (B1-90 e B24-90) mantiveram os mesmos compostos identificados nas amostras com 28 dias, porém houve uma pequena diminuição na intensidade dos picos de Ca(OH)_2 . Também se observa que a amostra CCA-90 apresentou similaridade nas intensidades dos picos com as amostras de biochar, enquanto na amostra R-90, embora tenham sido identificados os mesmos compostos, apresentou as menores intensidades de pico.

Gupta et al. (2018) estudaram a adição de biochar produzidos a partir de resíduos de alimentos, de arroz cozido e de madeira, na adição de matrizes cimentícias. Ao analisarem os resultados do DRX das pastas produzidas, com até 2% de substituição em massa de cimento por biochar, verificaram que as pastas que continham a adição de biochar apresentaram maior quantidade de CH (Ca(OH)_2), ou seja, maior intensidade nos picos, sugerindo a geração de mais produtos de hidratação devido à adição de biochar em relação a pasta referência.

Esse comportamento pode ser atribuído ao maior tempo de cura imersa, o que pode garantir a continuidade das reações de hidratação do cimento.

Ao comparar as amostras com as diferentes idades de cura (28 e 91 dias), observa-se que os compostos identificados foram os mesmos, porém a intensidade dos picos diminuiu para as pastas contendo biochar. Já para as amostras contendo

CCA e referência (R), ocorreram aumentos na intensidade dos picos, com o aumento do tempo de hidratação.

Através das análises de DRX foi possível verificar que a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), é o composto mineral mais presente em todas as amostras. Já os picos de sílica (SiO_2) foram observados somente nas amostras contendo biochar e CCA, em ambas idades de cura. Isso pode ser justificado devido à presença dessa fase na composição das amostras, conforme análise de FRX (Tabela 4). O composto Etringita não foi identificado em nenhuma das amostras estudadas através desse ensaio.

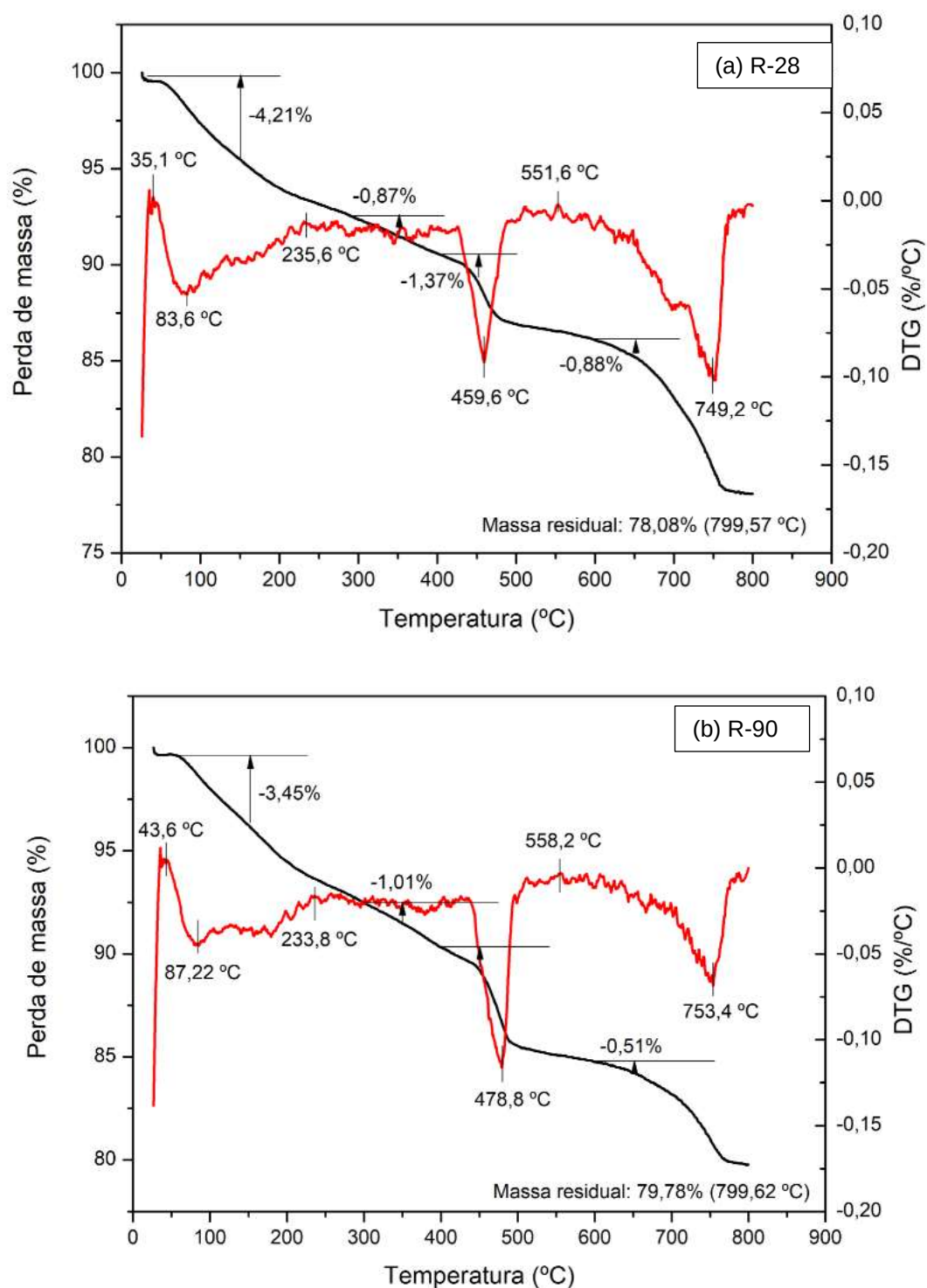
6.2.4 Termogravimetria (TG) das pastas

As análises de termogravimetria foram realizadas nas amostras de pastas produzidas com biochar (B1 e B24), com cinza de casca-de-arroz (CCA) e com cimento CPV-ARI (R), para as idades de 28 e 90 dias. O objetivo principal destas análises foi avaliar a reatividade química do biochar, presente nas pastas cimentícias, além de compará-la às pastas referência (R) e com CCA.

Em estudos de matrizes cimentícias com biochar os autores identificaram três picos endotérmicos característicos nas curvas de DTG que ocorrem próximos das temperaturas de 100 °C, 450 °C e 750 °C. Os picos correspondem, respectivamente, às desidratações do C-S-H (com consumo da água livre), à desidroxilação do CH (Portlandita) e a descarbonatação da calcita (CaCO_3) (SOARES et al., 2016; FRIAS et al., 2017; ROSSIGNOLO et al., 2018; DU et al., 2021).

Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de TG/DTG das pastas referência, R-28 (a) e R-90 (b), aos 28 e 90 dias de idade. Ao longo da idade, observa-se um aumento de 2,1 % da massa residual e também um aumento de 4,0 % na intensidade do pico de CH e um pequeno acréscimo de menos de 1,0 % na intensidade do pico de CaCO_3 , evidenciando um aumento na produção dos compostos de hidratação

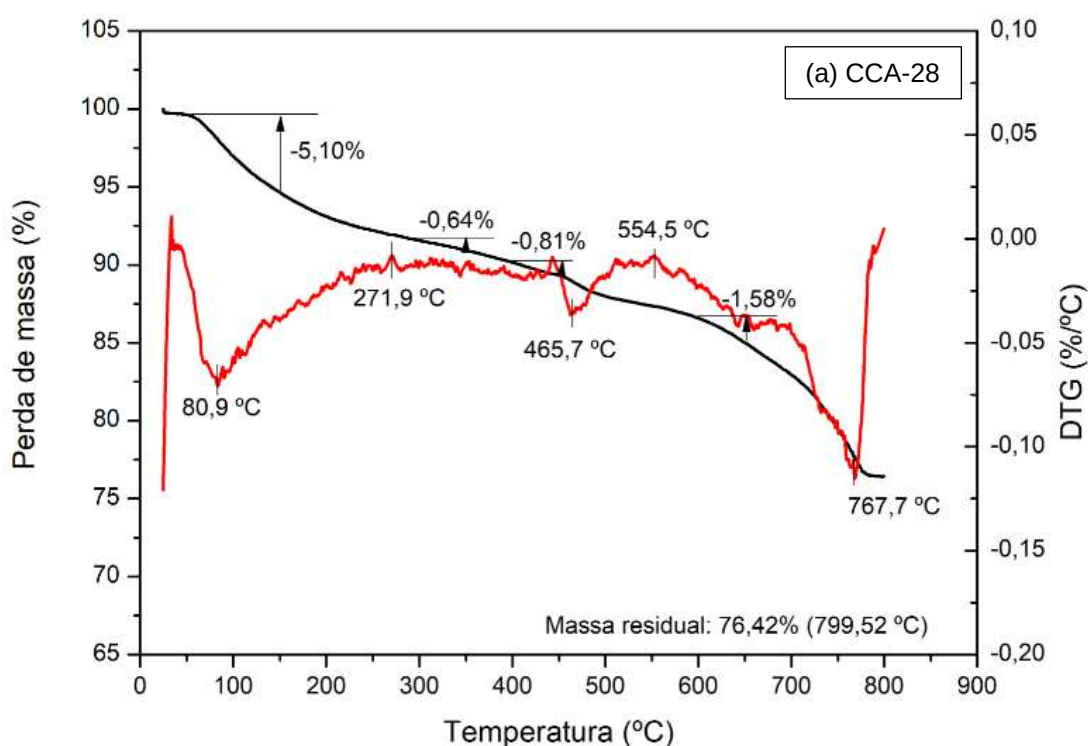
Figura 24 - Curvas de TG e DTG das amostras R-28 (a) e R-90 (b)

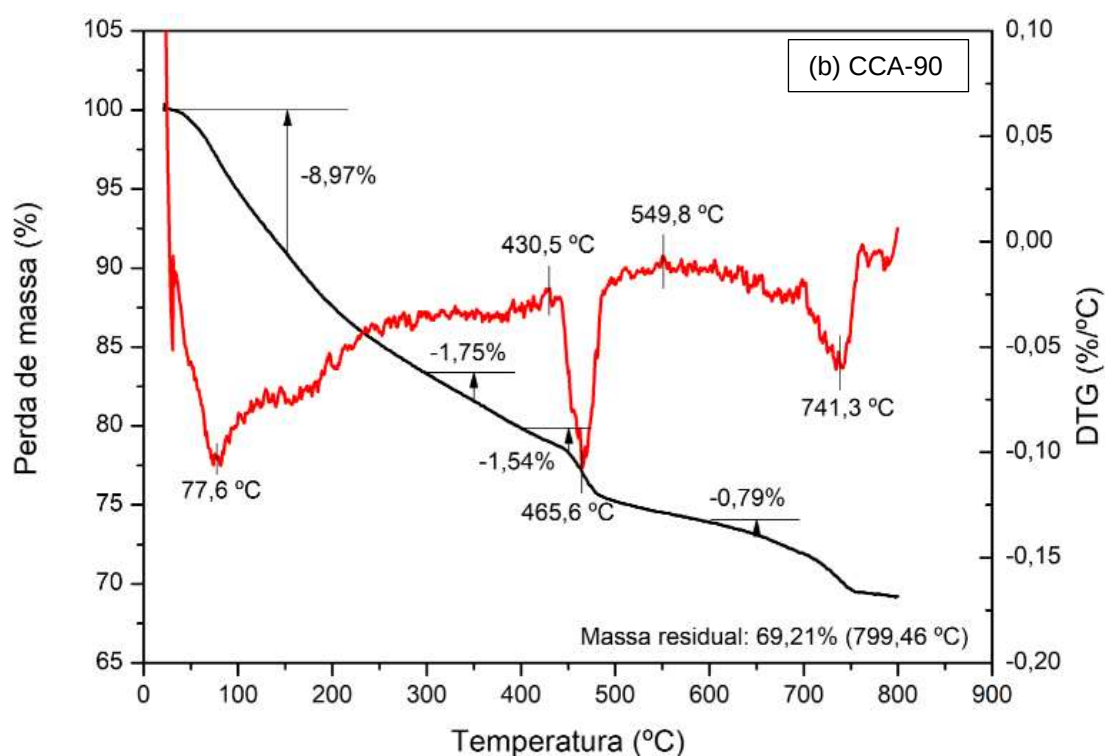


Na Figura 25 estão apresentadas as curvas de TG/DTG das pastas com substituição de cimento por 20 % de CCA, CCA-28 (a) e CCA-90 (b), aos 28 e 90 dias de idade, respectivamente. Observa-se uma diminuição de 9,4 % da massa residual,

ao comparar as duas idades de cura (28 e 90 dias). Além disso, observa-se que as intensidades dos picos de CH foram iguais (465,7 °C e 465,6 °C), respectivamente, enquanto as intensidades dos picos de CaCO_3 apresentaram decréscimo de 3,4 %. A curva de TG evidencia uma maior perda de massa, na faixa de temperatura de 150 °C, para a amostra CCA-90, evidenciando um maior teor de água adsorvida. Isso pode ter sido causado por uma falha no adensamento dos corpo-de-prova ocasionando a formação de maior número de poros na amostra. O maior teor de porosidade da amostra CCA-90 também foi observado no ensaio de microTC apresentado na Figura 33.

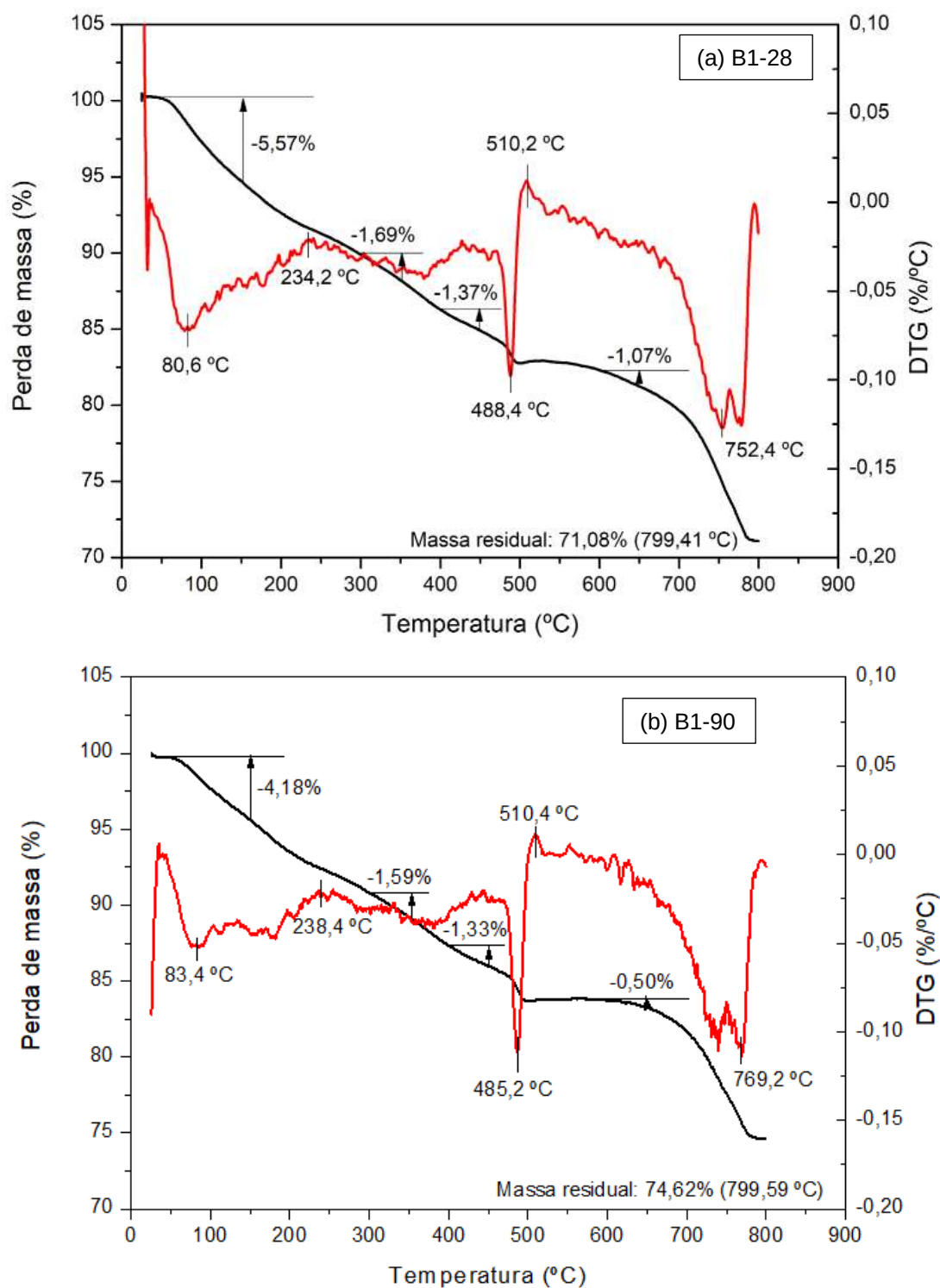
Figura 25 - Curvas de TG e DTG das amostras CCA-28 (a) e CCA-90 (b)





Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de TG/DTG das pastas com substituição de cimento por 20 % de biochar moído por 1 h, B1-28 (a) e B1-90 (b), aos 28 e 90 dias de idade, respectivamente. Observa-se um aumento de 4,7 % da massa residual ao longo da idade. Também observa-se um decréscimo de menos de 1,0 % na intensidade do pico de CH e um pequeno acréscimo de menos de 2,2 % na intensidade do pico de CaCO_3 . O comportamento similar entre as duas amostras demonstra que os produtos de hidratação gerados na primeira idade se mantiveram ao longo da idade.

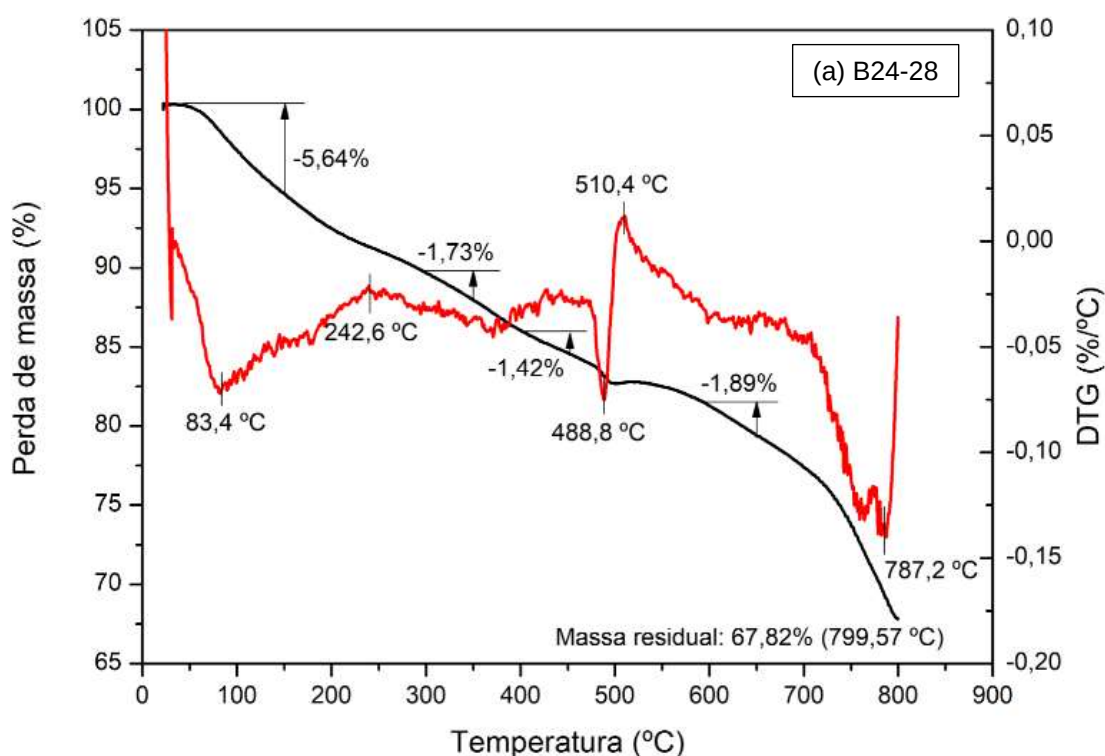
Figura 26 - – Curvas de TG e DTG das amostras B1-28 (a) e B24-90 (b)

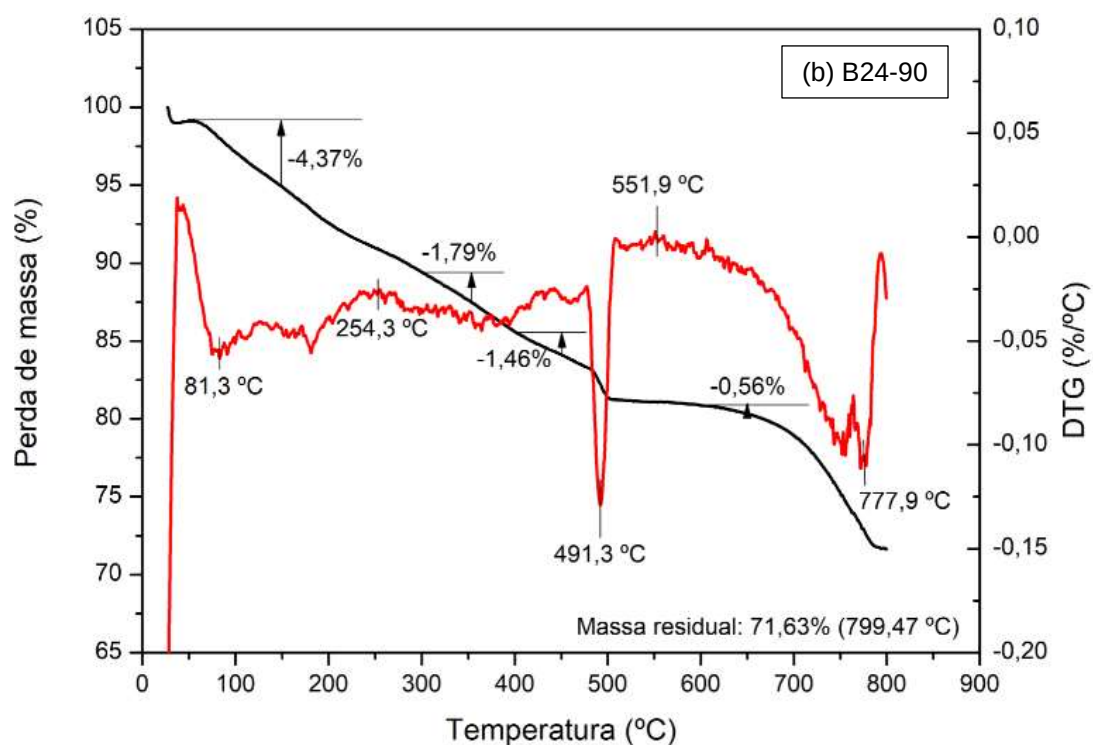


Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de TG/DTG das pastas com substituição de cimento por 20 % de biochar moído por 24 h, B24-28 (a) e B24-90 (b), aos 28 e 90 dias de idade, respectivamente. Observa-se um aumento de 5,3 % da massa residual ao longo da idade. Também observa-se um acréscimo de menos de 1,0 % na intensidade do pico de CH e um pequeno acréscimo de menos de 1,5 % na intensidade do pico de CaCO_3 . O comportamento similar entre as duas amostras demonstra que os produtos de hidratação gerados na primeira idade se mantiveram ao longo da idade.

Comparando-se as amostras que contém biochar moído por 1 h ou 24h, verifica-se que apresentaram comportamento parecido e não tiveram variações significativas na intensidade dos picos de CH e CaCO_3 ao longo da idade.

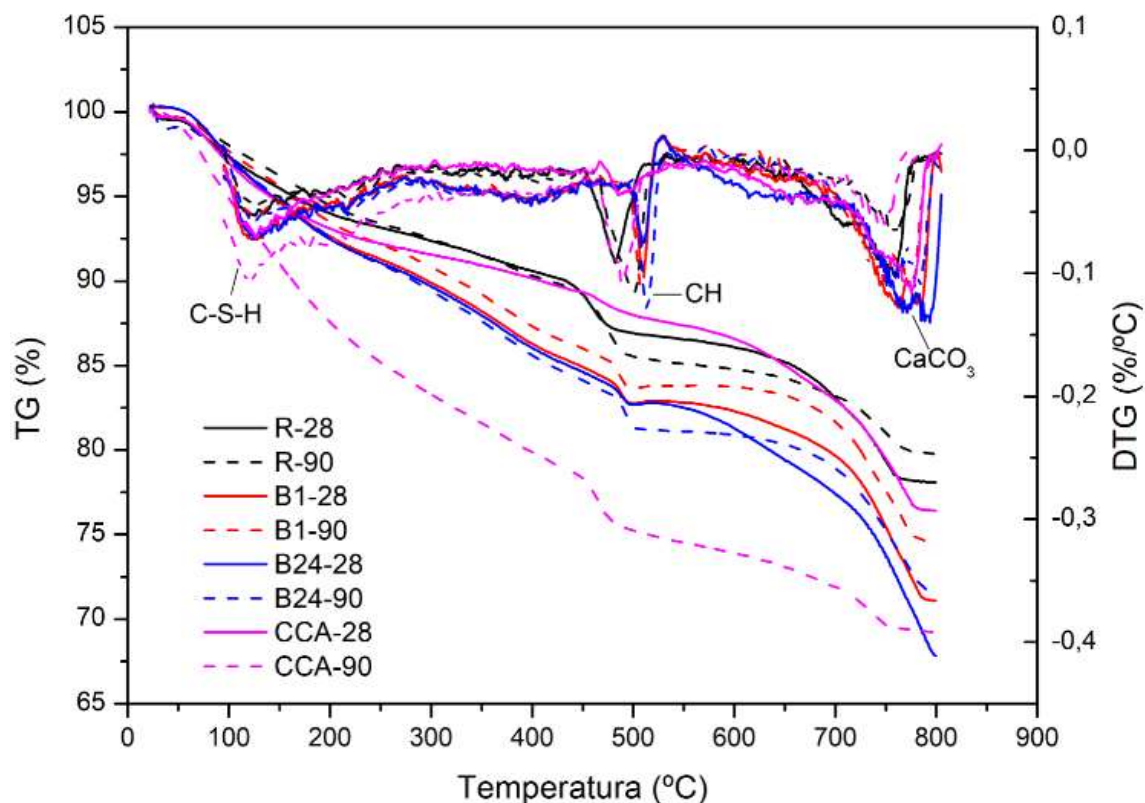
Figura 27 - – Curvas de TG e DTG das amostras B24-28 (a) e B24-90 (b)





Na Figura 28 estão apresentadas, comparativamente, as curvas de TG e DTG obtidas em análises de termogravimetria com as amostras estudadas (R, CCA, B1 e B24) nas diferentes idades de 28 e 90 dias. Na análise comparativa observa-se os três picos endotérmicos identificados nas temperaturas próximas a 100 °C, 450 °C e 700 °C. Esses picos foram identificados como sendo correspondentes às desidratações do C-S-H (com consumo da água livre), à desidroxilação do CH (Portlandita) e a descarbonatação da calcita (CaCO_3).

Figura 28 – Curvas de TG e DTG, obtidas em análises de termogravimetria, com amostras das pastas estudadas (R; CCA; B1; B24).



A Tabela 8 apresenta as perdas de massa do ensaio de TG das amostras estudadas em diferentes faixas de temperatura, os valores de massa residual e os picos de temperatura da identificados nas curvas de DTG.

Tabela 8 - Perdas de massa do ensaio de TG das amostras estudadas

Descrição	R-28	R-90	CCA-28	CCA-90	B1-28	B1-90	B24-28	B24-90
Perda de massa (0 - 150 °C)	4,21%	3,45%	5,10%	8,97%	5,57%	4,18%	5,65%	4,37%
Perda de massa 400 - 450 °C	1,39%	1,12%	0,81%	1,54%	1,37%	1,33%	1,42%	1,48%
Perda de massa 650 - 800 °C	7,12%	4,47%	8,58%	3,89%	10,15%	8,60%	11,56%	8,67%
Massa residual	78,08%	79,78%	76,43%	69,21%	71,09%	74,62%	67,82%	71,64%
DTG - C-S-H (°C)	83,6	87,22	80,9	77,6	80,6	83,4	83,4	81,3
DTG - C-H (°C)	459,6	478,8	465,7	465,6	488,4	485,2	488,8	491,3
DTG - CaCO ₃ (°C)	749,2	753,4	767,7	741,3	752,4	769,2	787,2	777,9

Analisando a curva DTG da Figura 28 e os valores dos picos da DTG apresentados na Tabela 8, observa-se que as amostras que contem biochar (B1-28, B1-90, B24-28 e B24-90) apresentaram intensidade de picos maiores para as fases identificadas de C-S-H, CH e CaCO_3 , em relação as pastas R-28, R-90, CCA-28 e CCA-90, usadas como referência. Esse aumento na intensidade dos picos referentes a esses compostos também foi identificado no DRX e pode estar associado a formação de produtos de hidratação adicionais na pasta de cimento. Portanto, apesar do biochar não apresentar as características químicas necessárias às pozolanas (SOARES et al., 2016), o comportamento das pastas com biochar sugere que o mesmo apresenta função de fíler na matriz cimentícia (DU et al., 2021), sugerindo baixa atividade pozolânica para esses materiais.

Ao observar as curvas de DTG x temperatura das amostras de pastas cimentícias com biochar (B1-28, B1-90, B24-28 e B24-90), verifica-se uma maior perda de massa na faixa de temperatura entre 480°C e 520°C. Conforme literatura, sabe-se que nesta faixa, ocorrem alterações morfológicas na estrutura dos compostos de hidróxido de cálcio (portlandita), ou seja, a sua descarbonatação e formação de óxidos de cálcio (AKHTAR & SARMAH, 2018; GUPTA et al., 2018; MALJAEI et al., 2021).

Também deve-se destacar que os materiais cimentícios com incorporação de biochar apresentam maior densificação da sua pasta, devido o efeito fíler que esse tipo de cinza proporciona.

Maljaee et al. (2021) citam que a substituição parcial do CP por biochar pode provocar um maior teor de água livre, quando a amostra de biochar apresenta maior quantidade de cinzas na sua composição, devido a porosidade característica da formação do material por processo de pirólise. Outra conclusão dos autores citados nesse artigo é que o biochar oriundo de resíduos orgânicos (biomassa), quando em contato com o cimento Portland, provam um aumento do calor de hidratação durante as etapas de reação do CP com biochar.

Os resultados apresentados na termogravimetria das pastas com adição de biochar, corroboram os resultados apresentados nos ensaios de DRX,

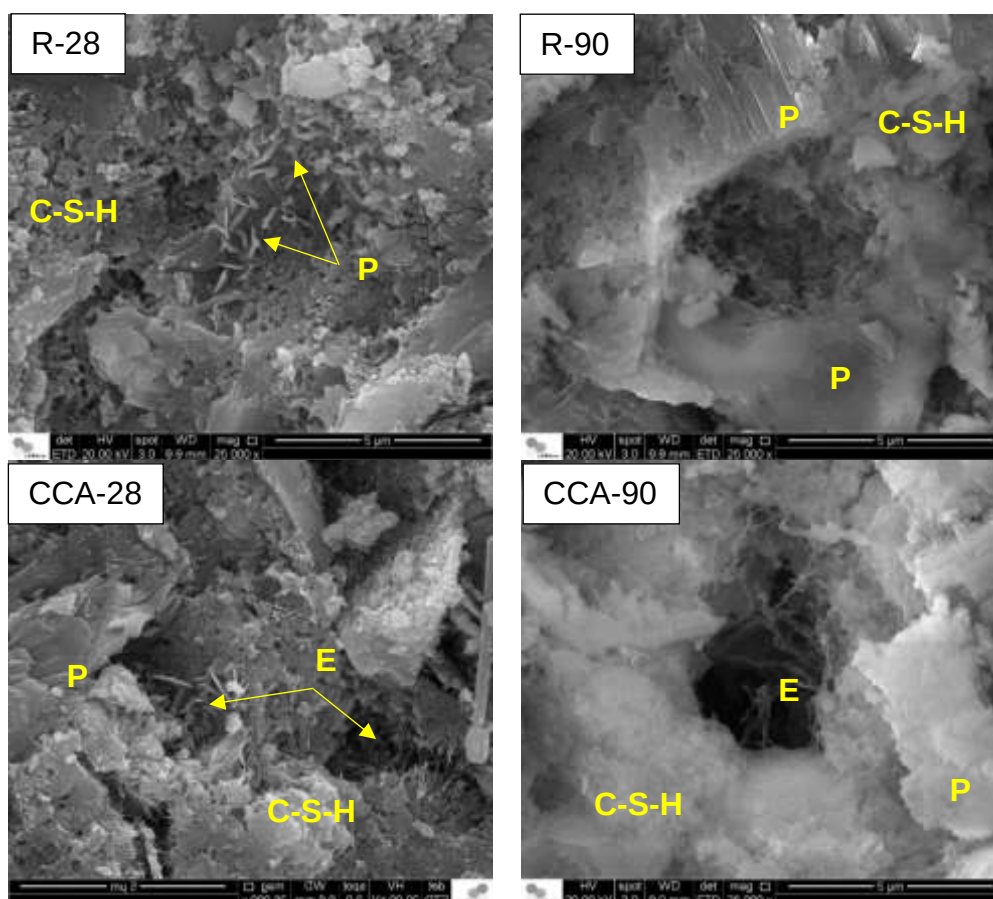
apresentando a formação de mais compostos de hidratação em relação as pastas usadas como referência (R-28, R-90, CCA-28 e CCA-90).

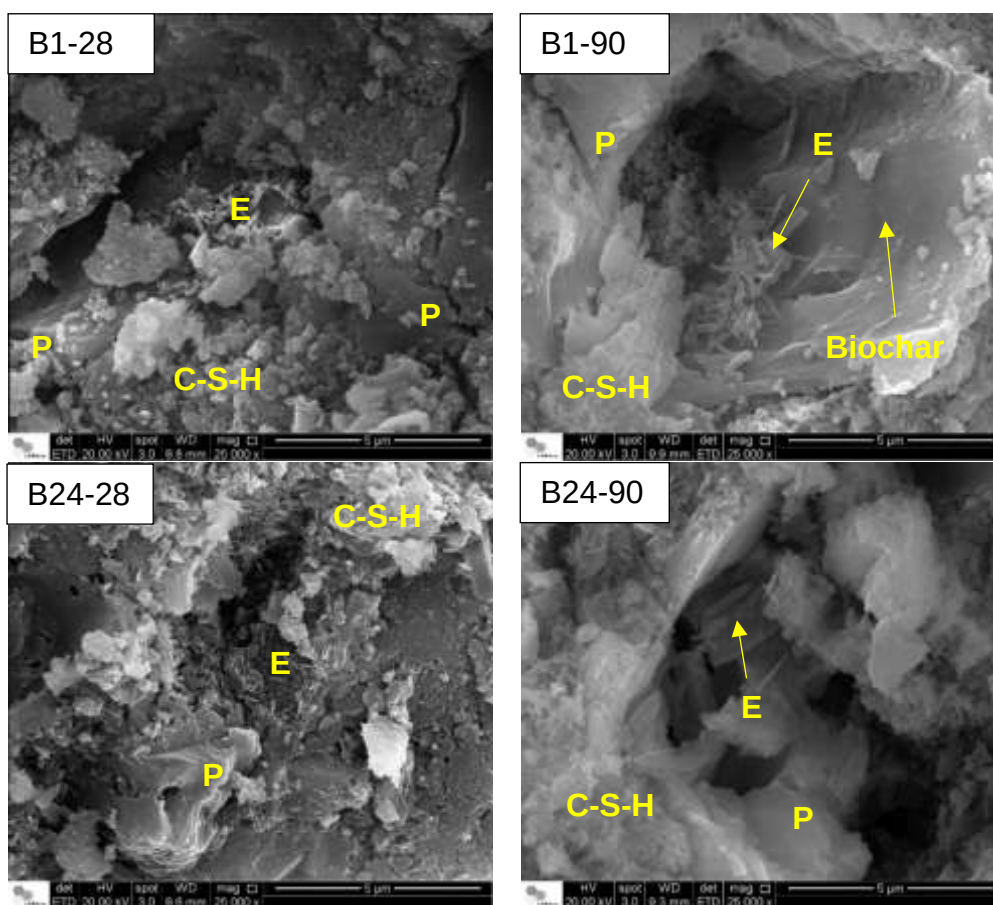
6.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens obtidas por MEV foi possível observar a formação dos compostos de hidratação das pastas, conforme idades analisadas (28 e 90 dias). A análise destas imagens ajudou o entendimento dos resultados de FRX, DRX e TG.

Na Figura 29, têm-se as imagens representativas da microestrutura das pastas aos 28 e 90 dias de idade de cura, com ampliação de 25.000 vezes e escala de 5 μm

Figura 29 - Microscopias eletrônicas de varredura das pastas





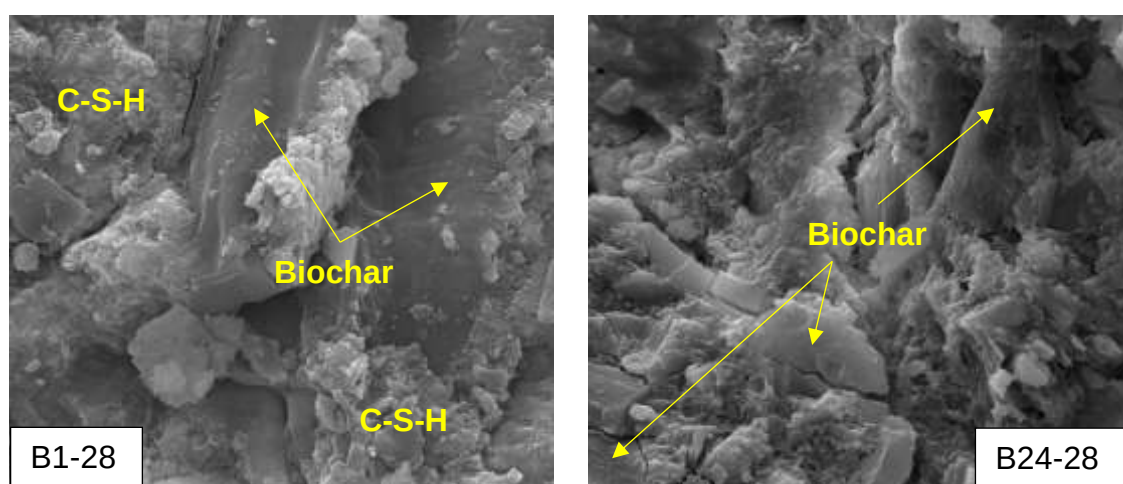
A partir das imagens é possível observar a formação de produtos de hidratação, como o C-S-H e também placas de aluminatos de cálcio hidratados (portlandita - P) ilustradas em todas as amostras estudadas. Nas amostras que contém substituição do cimento por 20 % de CCA e biochar (B1 e B24), observa-se a formação de etringita nos poros, o que demonstra que tanto a adição de CCA quanto a adição de biochar moído provocam um refinamento nos poros, obtendo-se uma matriz mais densa do que a da pasta referência (MALDONADO-GARCÍA et al., 2018).

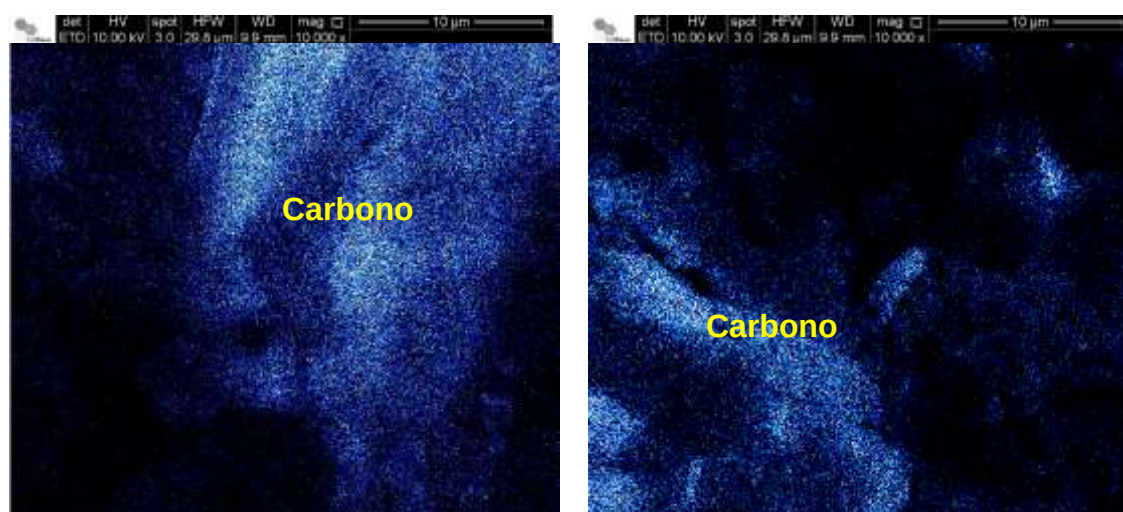
Zeidabadi et al. (2018) aplicaram MEV para análise de amostras de concreto com adição de bagaço de cana-de-açúcar e observaram que na presença de água, a sílica amorfa do biochar reage quimicamente com a portlandita (CH) para formar mais silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o que melhora a resistência mecânica da matriz.

Gupta et al. (2018) aplicaram MEV nas amostras estudadas de argamassa com adição de biochar produzidos a partir de resíduos alimentares e de madeira. Os autores observaram que pelo fato do biochar possuir uma fração significativa de partículas mais finas do que o cimento, a adição desse material na matriz cimentícia, pode gerar efeito de enchimento. Além disso, os poros do biochar absorvem e retêm umidade, o que fornece um ambiente propício para o crescimento de produtos de hidratação. A melhor hidratação resultou em mais preenchimento de poros e uma matriz mais densa, o que contribuiu também para bons valores de resistência da argamassa contendo biochar com teores de substituição do cimento abaixo de 5%, que se apresentaram próximos dos valores da argamassa controle.

A Figura 30 mostra o EDS realizado nas amostras B1-28 e B24-28 onde identificou-se partículas de biochar envoltas por C-S-H. O elemento químico identificado no EDS foi o carbono. As imagens tem ampliação de 10.000 vezes e escala de 10 μm . A partir das imagens é possível observar a diferença granulométrica das partículas de biochar moído por 1 h (maiores do que 10 μm) e 24 h (menores do que 10 μm).

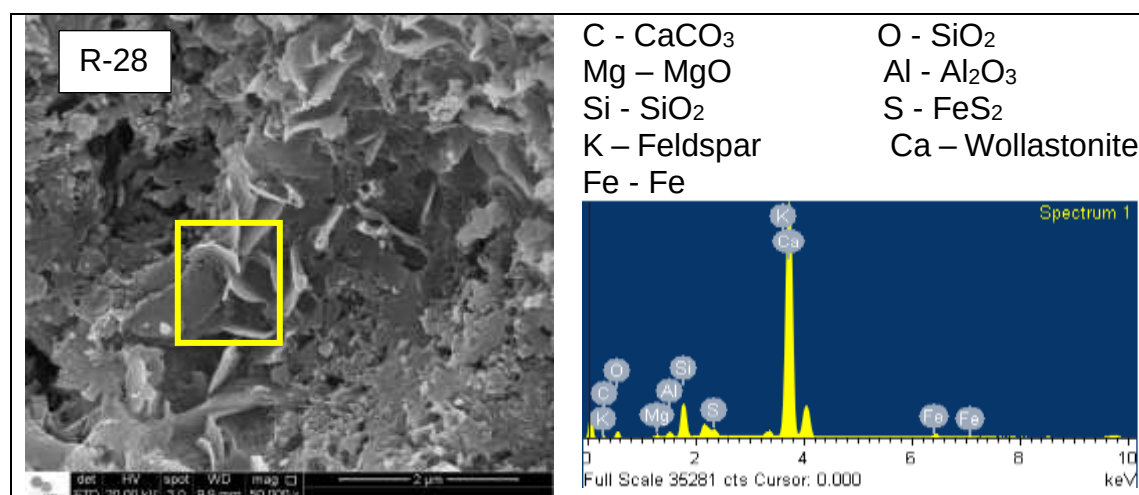
Figura 30 – MEV-EDS das amostras B1 e B24 aos 28 dias de idade com identificação do elemento químico carbono

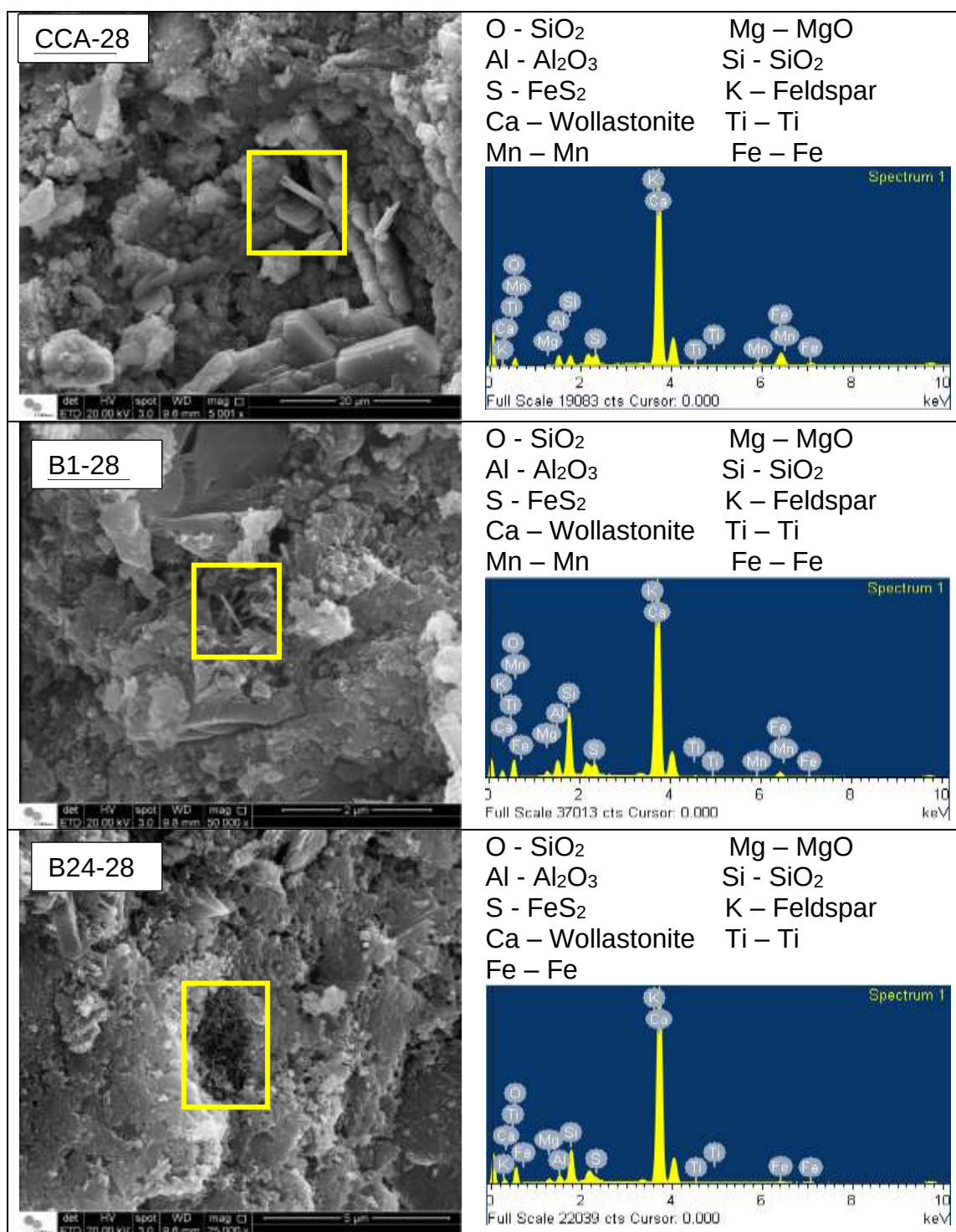




Também foi realizado EDS nas amostras aos 28 dias visando identificar os compostos formados pela hidratação do cimento (Figura 31)

Figura 31 – MEV-EDS das amostras R, CCA, B1 e B24 aos 28 dias de idade com identificação dos compostos químicos encontrados





A Tabela 9 mostra os percentuais encontrados para cada composto formado nas diferentes amostras.

Tabela 9 - MEV-EDS – identificação dos compostos químicos encontrados

Elemento	C K	O K	Mg K	Al K	Si K	S K	K K	Ca K	Ti K	Mn K	Fe K
Peso (%)											
R-28	3,69	29,21	1,01	1,30	7,36	0,69	0,89	54,30	0,00	0,00	1,54
CCA-28	0,00	35,27	0,19	3,08	2,50	1,65	0,32	49,08	0,22	0,58	7,11
B1-28	0,00	45,45	1,16	2,96	11,14	1,34	0,35	35,79	0,14	0,13	1,84
B24-28	0,00	49,62	1,29	1,57	6,50	0,08	0,39	39,57	0,12	0,00	0,86

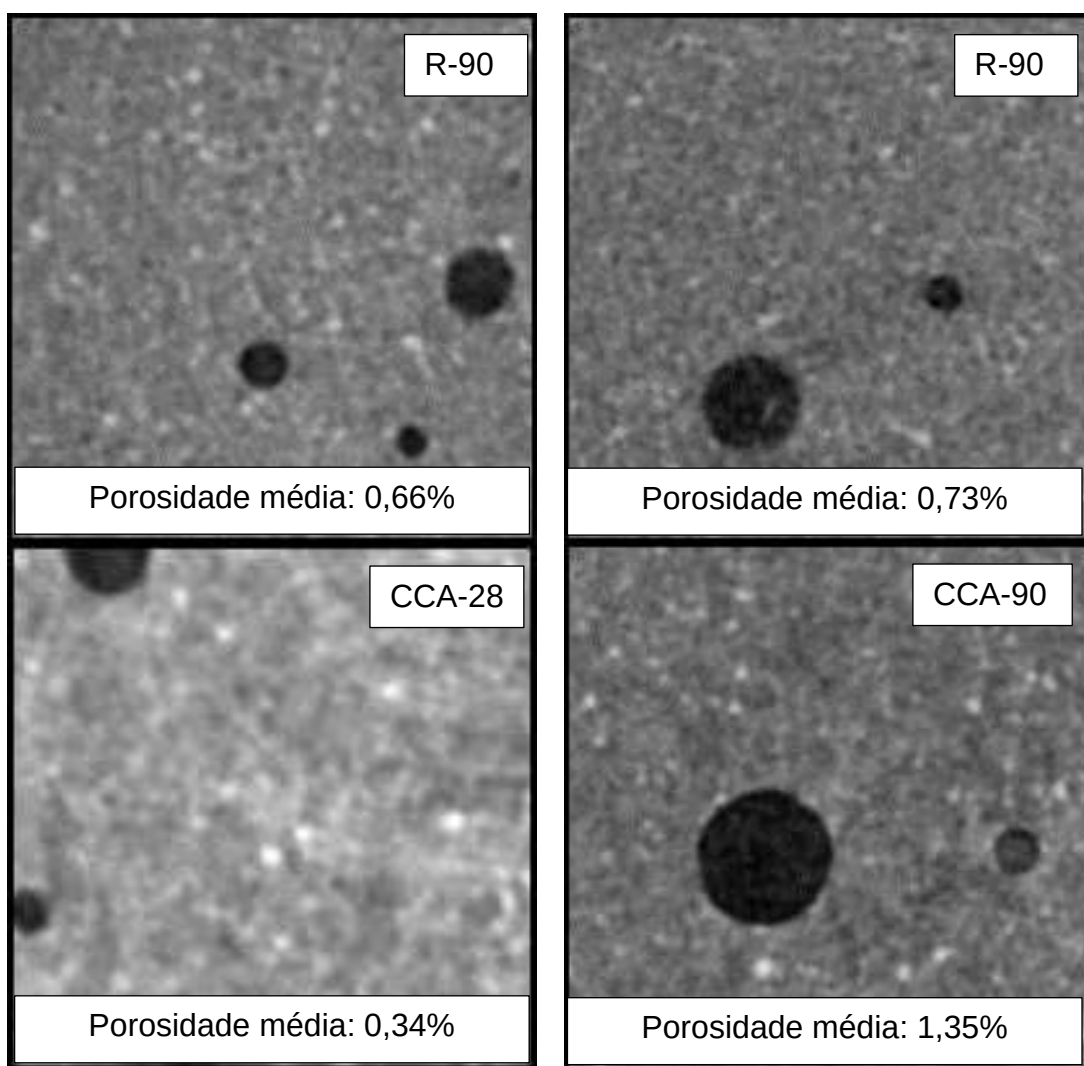
O elemento K identificado no EDS como feldspato é o composto químico $(K, Na Ca) (Si, Al)_4 O_8$. Comparando-se as amostras estudadas os compostos mais presentes foram o O K (sílica + feldspar) e o Ca k (calcita + feldspar). As amostras R-28 e CCA-28 apresentaram maiores concentrações de Ca K, evidenciando a maior presença da calcita. Enquanto as amostras B1-28 e B24-28 tiveram maiores concentrações de O K, com maiores teores de sílica.

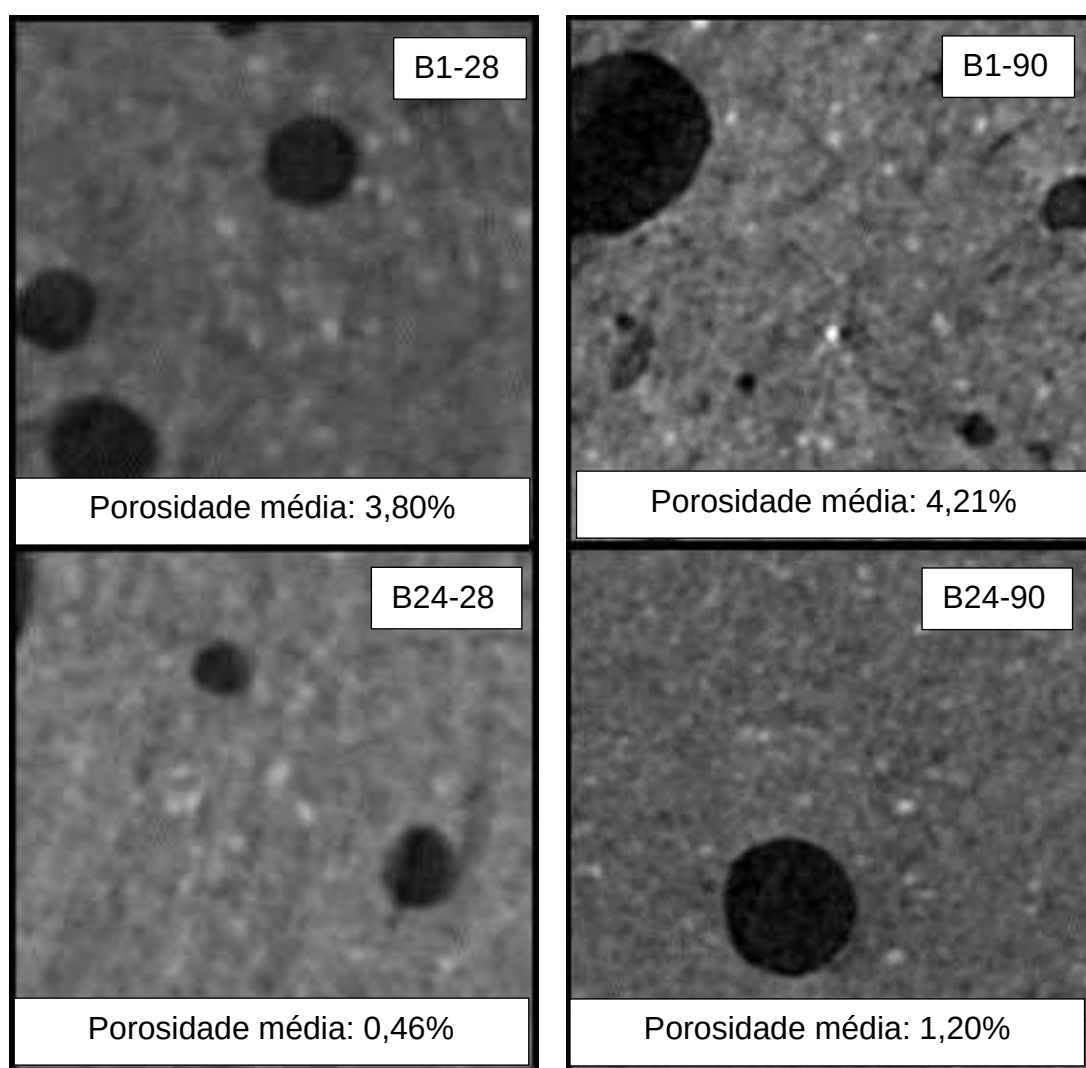
6.2.6 Microtomografia de Raios-X - MicroTC

O microTC é amplamente aplicado para análise de porosidade através da identificação de poros ou vazios no material, dando condições de se realizar avaliações qualitativas e quantitativas de amostras cimentícias. A visualização qualitativa da porosidade pode ser obtida através das imagens 2D. Enquanto a análise quantitativa requer a seleção dos poros por segmentação de imagem, sendo necessário delinear na imagem a borda entre o espaço dos poros e o material. Uma vez que a segmentação é feita, a análise quantitativa permite a medição de volume dos poros, área superficial, esfericidade e outros parâmetros para cada espaço vazio identificado (PLESSIS & BOSHOF, 2019).

As Figura 32 mostra imagens extraídas do microTC, representadas em 2D, de um corte na seção transversal das pastas. Os pontos mais escuros foram identificados como poros (codificados por cor), para medição do percentual de porosidade em relação ao volume escaneado (VOI). Para obtenção dos valores de porosidade média foram considerados a varredura de 10 volumes (VOI), aleatórios ao longo da seção transversal das amostras, de acordo com o método estereológico aplicado por Kim et al. (2018). As imagens da figura 32 foram selecionadas de forma que os pontos de porosidade fossem representativos da porosidade média encontrada para os 10 volumes analisados em cada amostra.

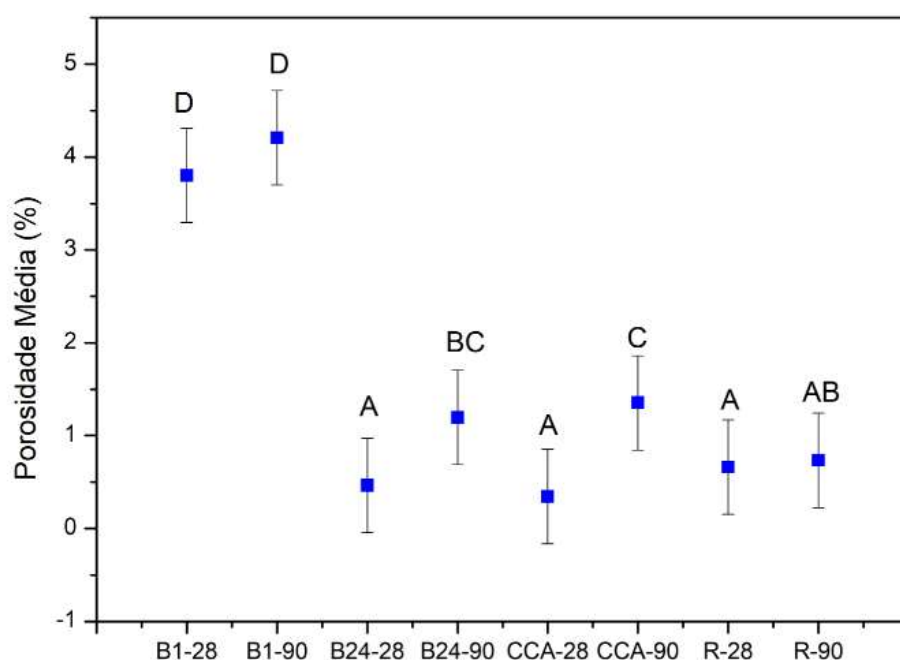
Figura 32 – Imagens de microtomografia de Raios-X das pastas estudadas





A partir da medição da porosidade dos dez VOIs aleatórios determinou-se a porosidade média para cada amostra estudada (Figura 33).

Figura 33 – Porosidade média das amostras de pastas estudadas



Através da análise estatística Anova aplicada, foram identificados os grupos homogêneos, ou seja, grupos de médias dentro das quais não há diferenças estatisticamente significativas, os quais estão identificados por letras (A; B; C). Ao analisar os grupos homogêneos, pode-se afirmar que:

- A pasta com biochar B24-90 apresenta uma média da porcentagem de porosidade estatisticamente igual à apresentada pela pasta com CCA-90. Esse mesmo comportamento também ocorreu com as mesmas pastas, porém com 28 dias de cura. Isso indica, que apesar da amostra de biochar em questão não apresentar a composição química necessária às pozolanas, a sua incorporação resultou em maior densificação da microestrutura, apresentando a mesma porosidade que a pasta com pozolana (CCA). Esse comportamento pode ser justificado pelo efeito fíler, também obtidos com adições minerais;
- As pastas com biochar moído por 1 h (B1-24 e B1-90) são distintas das demais, conforme análise estatística. Isso comprova a importância da finura do biochar para proporcionar as reações químicas entre esse tipo de adição e o cimento Portland, além do efeito fíler.

7 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios de granulometria a laser e das imagens obtidas por MEV foi possível constatar que o processamento da amostra de biochar (moagem) foi eficiente. A finura alcançada pelos tempos de moagem contribuiu para os resultados de resistência mecânica das pastas com biochar e para as amostras B24-28 e B24-90 promoveram a diminuição da porosidade da matriz cimentícia comprovada pela microtomografia de Raios-X.

O maior consumo de CH demonstrado nas análises de DRX, TG e MEV mostrou que as reações de hidratação do cimento foram potencializadas com a presença do biochar nas matrizes. A densificação da microestrutura das pastas B24-28 e B24-90, com o aumento dos compostos de hidratação (CH) foi constatado pelo MEV e microCT, comprovando a importância da finura do biochar para proporcionar as reações químicas entre esse tipo de adição e o cimento Portland, além do efeito fíler.

As pastas com adição de biochar apresentaram resultado de IAP dentro do estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2014). Porém, devido as características químicas do material, somatória dos teores de óxidos e valores de perda ao fogo, não foi possível atribuir esse comportamento a atividade pozolânica e sim ao efeito fíler alcançado com o processo de moagem do material.

As pastas produzidas com adição de biochar apresentaram redução significativa nas características físicas e mecânicas, quando comparadas com as pastas referência (R e CCA). Esse comportamento pode ser atribuído a nano porosidade das partículas do biochar, que aumentam a retenção da água de amassamento e, conseqüentemente, aumenta a porosidade da matriz.

As conclusões descritas indicam a viabilidade do uso do biochar de bagaço de cana de açúcar (processo de pirólise a 480 °C), como adição mineral em materiais cimentícios (efeito fíler). Portanto, o aproveitamento desse resíduo agroindustrial, apresenta viabilidade técnica, o que pode contribuir para o alcance da sustentabilidade dos setores produtivos envolvidos.

8 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Estudar o biochar obtido através de diferentes faixas de temperatura do processo de pirólise superiores a 500 °C;
- Avaliar pastas com diferentes teores de substituição do cimento Portland por biochar;
- Estudar processos de tratamento do biochar após o processo de pirólise visando obter características pozolânicas;
- Avaliar a padronização das amostras de pastas para realização de análises microestruturais de MEV e microtomografia.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere, **Thermochim. Acta.** 517 (2011) 81–89, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035>.

AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.

AKHTAR, A.; SARMAH, A. K. Novel biochar-concrete composites: Manufacturing, characterization and evaluation of the mechanical properties. **Science of the Total Environment**. 616–617, 408–416, 2018.

ALI ZAHED, M.; SALEHI, S.; MADADI, R.; HEJABI, F. Biochar as a sustainable product for remediation of petroleum contaminated soil, **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, (2021), <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100055>.

ANGELIN, A. F.; SILVA, F. M.; BARBOSA, L. A. G.; LINTZ, R. C. C.; CARVALHO, M. A. G.; FRANCO, R. A. S. Voids identification in rubberized mortar digital images using K-Means and Watershed algorithms. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, 455 a 464, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (2014) **NBR 5752** Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, 3 p., Rio de Janeiro-RJ. 2014.

_____. ABNT (2014) **NBR 6118**. Projeto de estruturas de concreto — Procedimento, 238 p., Rio de Janeiro-RJ. 2014.

_____. ABNT (2014) **NBR 12653**. Materiais pozolânicos - Especificação, 3 p., Rio de Janeiro-RJ. 2014.

_____. ABNT (2017) **NBR 16605**. Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica, 4 p., Rio de Janeiro-RJ. 2017.

_____. ABNT (2017) **NBR 16606**. Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal, 8 p., Rio de Janeiro-RJ. 2017

_____. ABNT (2018) **NBR 16697**. Cimento Portland -, 12 p., Rio de Janeiro-RJ. 2018.

ASTM - American Society for Testing and Materials: **ASTM C618** - Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. West Conshohocken: ASTM, 3p. 2012.

CALLIGARIS, G. A.; FRANCO, M. K. K. D.; ALDRIGE, L. P.; RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L.; YOKAICHIYA, F.; TURRILLAS, X.; CARDOSO, L. P. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. **Construction and Building Materials**, v. 98, 44–50, 2015.

CINCOTTO, M. A.; KAUPATEZ, R. M. Z. **Seleção de materiais quanto à atividade pozolânica**. In: Tecnologia de Edificações. São Paulo: IPT – PINI, p. 23-26, 1988.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA - CANA-DE-AÇÚCAR. V. 6 - SAFRA 2019/20** N.4 - Quarto levantamento: ABRIL 2020, 62 p., 2019.

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**, v. 89, p. 269–275, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020>.

DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 121-127, 2010.

DU, V.; YANG, W.; GE, V.; WANG, S.; LIU, P. Thermal conductivity of cement paste containing waste glass powder, metakaolin and limestone filler as supplementary cementitious material.

Journal of Cleaner Production, v. 287 (2021) 125018.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125018>

FALCÃO BAUER, L. A. **Materiais de Construção I**. 5^a. Ed. Revisada, Rio de Janeiro-RJ: LTC, 488p. 2008.

FRANCO JACOME, D. L. **Caracterização física química das cinzas de palha de cana-de-açúcar através de análises térmicas simultâneas (STA)**. Dissertação de Mestrado – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP, 2014.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement & Concrete Composites**, v. 33 (2011) 490–496, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.02.003

FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; ROJAS, M. I. S.; VILLAR, E.; RODRIGUES, M. S; SAVASTANO, H. Advances on the development of ternary cements elaborated with biomass ashes coming from different activation process. **Construction and Building Materials**, v. 136, 73–80. 2017.

GUPTA, S.; KUA, H. W. Effect of water entrainment by pre-soaked biochar particles on strength and permeability of cement mortar, **Construction and Building Materials**, v. 159 (2018) 107–125, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.095>.

GUPTA, S.; KUA, H. W.; KOH, H. J. Application of biochar from food and wood waste as green admixture for cement mortar, **Science of the Total Environ**, v. 619–620 (2018) 419–435, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.044>.

ISAIA, G. A.; RIZZATTI, E. **O Filer Calcário no Concreto: Uma Revisão**. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 05, Ed. 12, Vol. 15, pp. 132-172. Dezembro de 2020. ISSN: 2448-0959, DOI: 10.32749/nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-civil/calcario-no-concreto.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: WESLEY JORGE FREIRE e ANTONIO LUDOVICO BERALDO. **Tecnologias e materiais alternativos de construção**. Campinas: Editora UNICAMP, p. 145-190, 2003.

KIM, K.Y.; YUN, T.S.; CHOO, J.; KANG, D.H.; SHIN, H.S. Determination of air-void parameters of hardened cement-based materials using X-ray computed tomography, **Construction and Building Materials**, v. 37 (2012) 93–101, <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.07.012>.

KUMAR, A.; WANGA, L.; DZENISC, Y. A.; JONESA, D. D.; HANNA, M. A. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and bioenergy**, v. 32 (2008) 460 – 467. doi:10.1016/j.biombioe.2007.11.004

LYRA, G. P.; SANTOS, V.; SANTIS, B. C.; RIVABEN, R. R.; FISCHER, C.; PALLONE, E. M. J. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Reuse of sugarcane bagasse ash to produce a lightweight aggregate using microwave oven sintering. **Construction and Building Materials**, v. 222 (2019) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.150>

MALDONADO GARCÍA, M. A., HERNÁNDEZ TOLEDO, U. I., MONTES GARCÍA, P. e VALDEZ TAMEZ, P. L. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. **Materiales de Construcción**, Vol. 68, Issue 329, e148, January–March de 2018: 13p.

MALJAE, H.; MADADI, R.; PAIVA, H.; TARELHO, L.; FERREIRA, V. M. Incorporation of biochar in cementitious materials: A roadmap of biochar selection. **Construction and Building Materials**, v. 283 (2021) 122757. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122757>

MARIN MESA, L. R. **Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP: 102p. 2011.

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

MME – Ministério de Minas e Energia. **Resenha energética brasileira – Exercício 2019**. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/publicacoes/resenha-energetica-brasileira>>. Acesso em: Agosto/2020.

MORTARI, D. A.; AVILA, I.; DOS SANTOS, A. M.; CRNKOVIC, P. M. Study of thermal decomposition and ignition temperature of bagasse, coal and their blends, **Rev. Eng. Térmica**, v. 9 (2010) 81, <https://doi.org/10.5380/reterm.v9i1-2.6193>

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

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

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

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

PLESSIS, A. D.; BOSHOF, W. P. A review of X-ray computed tomography of concrete and asphalt construction materials. **Construction and Building Materials**, v. 199 (2019) 637–651. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.049>

RIDI, F.; FRATINI, E.; BAGLIONI, P. Cement: A two thousand year old nano-colloid. **J. Colloid Interface Sci**, v.357, 255–264, 2011

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. Mesa; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso Energia na Indústria de Açúcar e Alcool, UNIFEI, Itajubá, 2004.

RODIER, L.; BILBA, K. ; ONÉSIPPE, C.; ARSÈNE, M.-A. Utilization of bio-chars from sugarcane bagasse pyrolysis in cement-based composites. **Industrial Crops & Products**, v. 141 (2019) 111731. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111731>

RODRIGUES, M. S. **Avaliação de cinzas de palha 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, M. S.; BERALDO, A. L.; SAVASTANO JR., H.; SANTOS, S. F. Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola**, v. 17, n. 12, p. 1347-1354, 2013.

ROMANO, R. C. O.; FUJII, A. L.; SOUZA, R. B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxite. **Cerâmica**, v. 62 (2016) 215-223. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132016623632039>

ROSSIGNOLO, J. A.; RODRIGUES, M. S.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. **Cement and Concrete Composites**, V. 80, P. 157-167, 2017.

ROSSIGNOLO, J. A; BORRACHERO, M. V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Influence of microwave oven calcination on the pozzolanicity of sugar cane bagasse ashes (SCBA) from the cogeneration industry. **Construction and Building Materials**, 187 (2018) 892–902. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.016>

ROY, K.; AKHTAR, A.; SACHDEV, S.; HSU, M.; LIM, J.; SARMAH, A. Development and characterization of novel biochar-mortar composite utilizing waste derived pyrolysis biochar, **International Journal of Scientific and Engineering Research**, v. 8 (12), 2017.

SANTHIAGO, M.; GARCIA, P. S; STRAUSS, M. Bio-based nanostructured carbons toward sustainable Technologies. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Volume 12, August 2018, Pages 22-26, 2018.

SANTOS, T. A., R.A. Argolo, H. M. C. Andrade, e D. V. Ribeiro. **Influência da temperatura de calcinação na pozolanicidade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 06 a 10 de Novembro de 2016: 12.

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

SHAABAN, A.; SE, S.-M.; DIMIN, M.F.; JUOI, J.M.; MOHD HUSIN, M.H.; MITAN, N.M.M. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 107 (2014) 31–39, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.021>.

STROEVEN, P.; HU, J. Review paper – stereology: historical perspective and applicability to concrete technology, **Mater. Struct**, v. 39 (2007) 127–135, <https://doi.org/10.1617/s11527-005-9031-6>.

SUMAN, S.; GAUTAM, S. Biochar Derived from Agricultural Waste Biomass Act as a Clean and Alternative Energy Source of Fossil Fuel Inputs. **Energy Systems and Environment**, Chapter 12, 208-220, 2018, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73833>.

TASHIMA, M. M., FIORITI, C. F., AKASAKI, J. L., PAYÁ, J. B., SOUSA, L. C. e MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, abr./jun. de 2012: 151-163.

TEKIN, I.; BIRGUL, R., YAMAN, I. O., GENCEL, O.; ARUNTAS, H. Y. Monitoring macro voids in mortars by computerized tomography method. **Measurement**, v. 63, 299–308, 2015.

THOMAS, C.; SETIÉN, J.; POLANCO, J.A.; BRITO, J.; FIOL, F. Micro- and macro-porosity of dry- and saturated-state recycled aggregate concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 211 (2019) 932-940. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.243>

ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S. **Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento**. In: I Conferência Latino-americana de construção sustentável & X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 18-21 julho, 2004.

ZEIDABADI, Z. A.; BAKHTIARI, S.; ABBASLOU, H.; GHANIZADEH, A. R. Synthesis, characterization and evaluation of biochar from agricultural waste biomass for use in building materials. **Construction and Building Materials**, v. 181 (2018) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.271>

ZUCCO, L. L. **Avaliação do comportamento físico-químico mecânico de misturas cimento-cinza-casca de arroz por meio de corpos-de-prova cilíndricos e placas prensadas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 381 p, 2007.