



EDUARDO HÉLIO DE NOVAIS MIRANDA

**CINZAS DA CASCA DO CAFÉ COMO MATERIAL
CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR**

LAVRAS – MG

2021

EDUARDO HÉLIO DE NOVAIS MIRANDA

CINZAS DA CASCA DO CAFÉ COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

D.Sc. Saulo Rocha Ferreira
Orientador

D.Sc. Fabrício de Campos Vitorino
Coorientador

LAVRAS - MG

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Miranda, Eduardo Hélio de Novais.

Cinzas da Casca do Café como Material Cimentício
Suplementar / Eduardo Hélio de Novais Miranda. - 2021.
46 p.

Orientador(a): Saulo Rocha Ferreira.

Coorientador(a): Fabrício de Campos Vitorino.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal
de Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. CCC. 2. Cinzas de resíduos agroindustriais. 3. Adições.
I. Ferreira, Saulo Rocha. II. Vitorino, Fabrício de Campos.

EDUARDO HÉLIO DE NOVAIS MIRANDA

CINZAS DA CASCA DO CAFÉ COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

COFFEE HUSK ASHES AS SUPPLEMENTARY CEMENT MATERIAL

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11/06/2021

D.Sc. Saulo Rocha Ferreira – Universidade Federal de Lavras (UFLA)

D.Sc. Fabrício de Campos Vitorino - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

D.Sc. Gustavo Henrique Denzin Tonoli – Universidade Federal de Lavras (UFLA)

D.Sc. Conrado de Souza Rodrigues – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG)

D.Sc. Saulo Rocha Ferreira
Orientador

D.Sc. Fabrício de Campos Vitorino
Coorientador

LAVRAS - MG

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por me capacitar a realizar este mestrado.

A minha família pelo apoio incondicional.

Aos meus amigos, colegas e a todos que tive o prazer de conhecer em Lavras.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Biomateriais pela oportunidade.

A meus orientadores pela disponibilidade e ajuda na construção do trabalho.

Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo custeio financeiro da pesquisa que me proporcionou dedicação total ao mestrado.

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

RESUMO

A utilização de materiais não convencionais na indústria da construção civil apresenta constante evolução devido, primordialmente, à alta poluição originada no processo de fabricação do cimento. Neste contexto, ascendem-se os Materiais Cimentícios Suplementares (MCS), como, as cinzas dos resíduos agroindustriais, sobras do processamento das culturas agrícolas que vem sendo estudados como substituintes ao cimento visando a diminuição de seu consumo. Neste conceito, o objetivo deste estudo é a caracterização térmica de matrizes cimentícias com substituição em massa do cimento Portland pelas Cinzas de Casca de Café (CCC). Para atingir esta meta, a técnica de termogravimetria (TGA) foi usada para caracterização de pastas com proporção de água e cimento de 0,4 e diferentes níveis de substituição em massa de cimento por CCC. As curvas termogravimétricas das pastas resultantes demonstraram que houve uma redução na cinética de formação e um aumento na quantidade de produtos hidratados e de materiais carbonatados. Os resultados foram inconclusivos e, portanto, diante da tendência amplamente apresentada literatura, não foi possível comprovar a viabilidade do uso de CCC como MCS. Recomenda-se, neste sentido estudos com a aplicação deste resíduo em novas linhas de pesquisa, como geração de energia, adubação do solo bem como matrizes álcali-ativadas visando a diversificação e popularização de diferentes e ambientalmente corretos usos da CCC.

Palavras-Chave: CCC. Cinzas de resíduos agroindustriais. Adições minerais em matrizes.

ABSTRACT

The use of non-conventional materials in the construction industry is constantly evolving, primarily due to the high pollution originating from the cement manufacturing process. In this context, there are the Supplementary Cementitious Materials (SCM), such as ash from agroindustrial waste, leftovers from the processing of agricultural crops, which have been studied as a substitute for cement aiming to reduce its consumption. In this concept, the objective of this study is the thermal characterization of cementitious matrices with mass replacement of Portland cement by Coffee Husk Ash (CHA). To achieve this goal, the thermogravimetric technique (TGA) was used for characterization of pastes with water-cement ratio of 0.4 and different levels of mass replacement of cement by CHA. The thermogravimetric curves of the resulting pastes showed that there was a reduction in the formation kinetics and an increase in the number of hydrated products and carbonate materials. The results were inconclusive and, therefore, in view of the widely presented literature trend, it was not possible to prove the feasibility of using CHA as SMC. In this sense, studies with the application of this residue in new lines of research, such as energy generation, soil fertilization as well as alkali-activated matrices describe the diversification and popularization of different and environmentally correct uses of CHA.

Keywords: CHA. Ashes from agro-industrial residues. Additions. Mineral additions in matrices.

SUMÁRIO

1ª PARTE - INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS, PLANEJAMENTO, REFERENCIAL TEÓRICO E ESTADO DA ARTE DA DISSERTAÇÃO	1
1 INTRODUÇÃO	1
2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
3 MOTIVAÇÃO	3
4 OBJETIVOS	3
5 PLANEJAMENTO	3
6 REFERENCIAL TEÓRICO	5
6.1 Cinzas de resíduos agroindustriais	5
6.2 Cinzas de Casca de Café (CCC)	8
6.3 Material cimentício suplementar (MCS)	11
6.4 Problemas com adição de álcalis em matrizes cimentícias	12
7 ESTADO DA ARTE	12
2ª PARTE - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZAS DE CASCA DO CAFÉ	20
1 RESUMO	20
1 ABSTRACT	21
2 INTRODUÇÃO	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais	23
3.2 Métodos	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5 CONCLUSÕES	31
3ª PARTE - Sugestões de estudos futuros:	32
REFERÊNCIAS	33

1ª PARTE - INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS, PLANEJAMENTO, REFERENCIAL TEÓRICO E ESTADO DA ARTE DA DISSERTAÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais não convencionais na indústria da construção civil apresenta constante evolução devido, primordialmente, à demanda da sociedade moderna pela ampliação de processos sustentáveis nos diversos ramos das atividades humanas (BORGES; MOTTA; PINTO, 2019; COPETTI, 2017).

Neste contexto ascendem-se o Material Cimentício Suplementar (MCS), como as cinzas de resíduos agroindustriais. No caso de possuírem propriedades pozolânicas, quando finamente moídas, podem reagir com hidróxido de cálcio, em meio aquoso, para formar gel de silicatos de cálcio hidratados sem estequiometria definida, nos quais possuem propriedades aglomerantes (TAYLOR, 1990).

As cinzas de resíduos agroindustriais são produzidas em grande escala no Brasil, um país de economia baseada na comercialização de *commodities* agrícolas. O emprego das cinzas desses resíduos em matrizes cimentícias atende aos quesitos de sustentabilidade, economia e ecologia requeridos pela atual sociedade tanto na indústria da construção civil quanto na indústria agrícola (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020; LINS, 2006).

Diversas cinzas de resíduos agroindustriais vem, diante desse assunto, sendo objeto de estudos por pesquisadores que visam incorporá-las em matrizes cimentícias, como: cinzas de biomassa do cacau (SILVA et al., 2015), de folha de bananeira (KANNING et al., 2014), de bagaço de cana (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009), de cama de palha de trigo (AL-AKHRAS, 2013), de casca de arroz (GIVI et al., 2010), de Casca de Café (CCC) (LINS, 2006; MIRANDA et al., 2018), dentre outros.

As CCC destacam-se dentre tais cinzas, pois são geradas e descartadas, na maioria das vezes, de forma ambientalmente incorreta. A safra de café de 2020 prevê a geração de 3,72 milhões de toneladas de grãos, comprovando a grande quantidade desse resíduo agroindustrial, principalmente no Brasil (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020). Segundo Giomo (2006), os resíduos da produção de café são comumente usados para adubação do solo, porém, grande parte desses materiais residuais ainda são descartadas de forma incorreta. Portanto, novas formas de aproveitamento sustentável das CCC precisam ser estudadas devido a sua grande disponibilidade e aos

benefícios técnicos e ambientais que sua aplicação pode promover (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020; LINS, 2006).

Neste conceito, o objetivo deste estudo é a avaliação da utilização deste resíduo agroindustrial como substituinte ao cimento Portland em matrizes cimentícias, ou seja, seu potencial como MCS, através da análise de curvas advindas da técnica de termogravimetria (TGA) de pastas com proporção de água e cimento de 0,4 e diferentes níveis de substituição em massa de cimento por CCC.

2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação será organizada em quatro partes. A ordem de apresentação e o conteúdo abordado em cada capítulo são os que seguem:

- **1ª parte - Introdução, Motivação, Objetivos, Planejamento, Referencial Teórico e Estado da arte da dissertação:** Nesta seção será apresentada a parte introdutória da dissertação, as contribuições da pesquisa, os objetivos principais do estudo, as referências na qual a pesquisa se baseou, além das principais pesquisas recentes desenvolvidas relacionadas ao tema encontradas na literatura existente;
- **2ª parte - Caracterização química de pastas de cimento Portland com adição de cinzas de casca do café (Artigo):** Nesta segunda seção será apresentado o artigo desenvolvido. Este artigo está baseado na caracterização química a partir de termogravimetria (TGA) de pastas de cimento Portland contendo adições de cinzas de casca de café visando-se analisar o efeito na hidratação do cimento causado pela presença do resíduo;
- **3ª parte – Sugestões de estudos futuros:** Nesta terceira seção serão apresentados possíveis temas de trabalhos futuros de acordo com os resultados demonstrados na seção anterior;
- **Referências Bibliográficas:** Por fim serão apresentadas as referências bibliográficas correspondentes a todo o trabalho. Devido ao uso da ferramenta Mendeley (v. 1.19.8), não foi possível realizar uma separação das referências em função das respectivas partes mencionadas anteriormente.

3 MOTIVAÇÃO

Diante da crescente demanda da atual sociedade pela ampliação de processos sustentáveis, econômicos e ecológicos nos diversos ramos das atividades humanas, a presente pesquisa se justifica pela tentativa do reuso de Cinzas da Casca do Café (CCC) - um resíduo agroindustrial - como aditivo em matrizes cimentícias com o objetivo de se reduzir o consumo de cimento, um dos materiais que mais causam danos ambientais durante seu processo de fabricação. Frise-se ainda que, majoritariamente, tais cinzas são descartadas de forma ambientalmente incorreta (BORGES; MOTTA; PINTO, 2019; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020; COPETTI, 2017; LINS, 2006).

No entanto, tais cinzas são ricas em álcalis que pode acarretar em problemas de expansão e consequente falha de materiais cimentícios (JAWED; SKALNY, 1977, 1978). Ainda assim, alguns autores utilizaram essas cinzas em suas pesquisas e notou-se que, dependendo do teor utilizado, podem haver pouca – ou até mesmo nenhuma – perda de resistência, tendência oposta ocorre quando se acrescentam maiores teores de CCC, as quais afetam significativamente as propriedades mecânicas das amostras (LINS, 2006; OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA; SOUZA, 2017). Neste sentido, percebe-se insipientes as pesquisas sobre os impactos da CCC nos processos de hidratação de compósitos cimentícios e, portanto, necessitam de mais estudos para melhor se compreender estes comportamentos e se verificar se há ou não viabilidade em sua utilização, de forma eficiente, nestes materiais (ACCHAR; DULTRA; SEGADÃES, 2013; COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020; LIMA, 2018; LINS, 2006).

4 OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é a avaliação do emprego de cinzas da casca do café como material cimentício suplementar o qual será alcançado através do objetivo secundário de avaliação dos efeitos da substituição de cimento Portland por diferentes teores de CCC nos produtos hidratados de pastas cimentícias.

5 PLANEJAMENTO

O cronograma utilizado para a realização da dissertação pode ser encontrado na Tabela 1. Já o fluxograma, correlacionando as etapas de confecção do artigo desenvolvido, está exposto na Figura 1.

Tabela 1 – Cronograma para realização da dissertação.

Atividade	Mês (2021)					
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maior	Junho
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Realização dos Ensaio		X	X			
Processamento de Dados		X	X	X		
Escrita da Dissertação	X	X	X	X	X	X
Qualificação			X			
Revisão da Dissertação					X	X
Defesa da Dissertação						

Fonte: Do autor.

Figura 1 – Ensaio desenvolvido em função do artigo desenvolvido.

Avaliação dos efeitos da substituição do cimento por CCC em pastas de cimento Portland

- Coleta das cascas de café e compra do cimento CP V



- Tratamento térmico das cascas de café



- Preparação e cura de pastas de cimento, água e CCC



- Ensaio de Termogravimetria (TGA)



- Análise de dados

Fonte: Do autor.

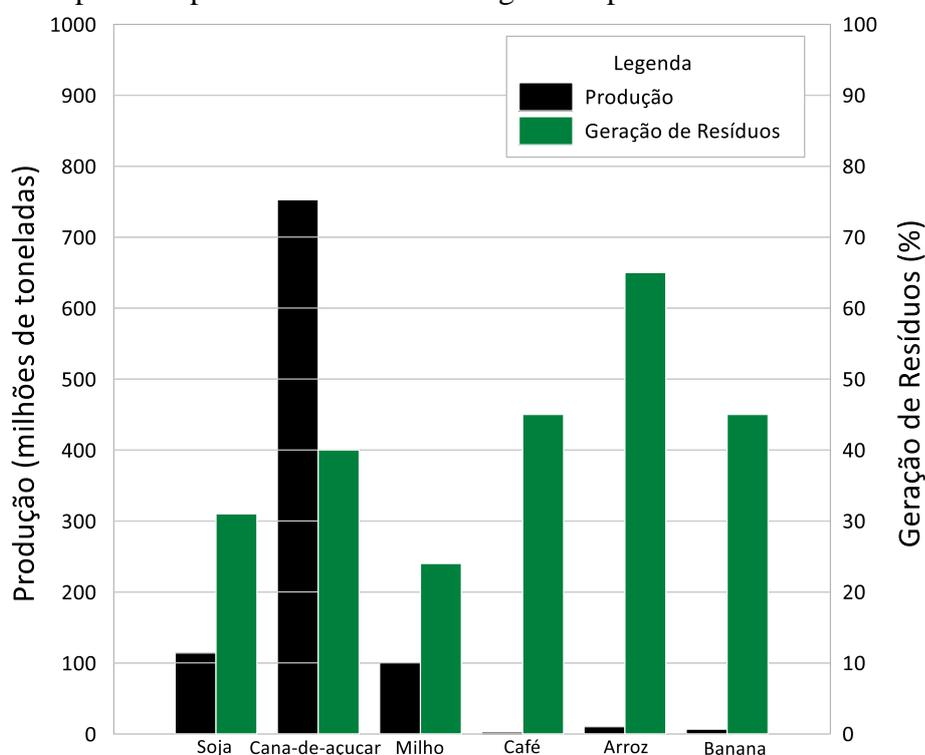
6 REFERENCIAL TEÓRICO

6.1 Cinzas de resíduos agroindustriais

Dentre os materiais classe N da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12653, 1992), têm-se as cinzas dos resíduos agroindustriais, que são parte das matérias-primas não utilizadas no processamento dos produtos principais da agricultura. Esses produtos são largamente produzidos no Brasil, um país de economia baseada na comercialização de *commodities* agrícolas. Somente em 2019, por exemplo, a soma de bens e serviços gerados no agronegócio chegou a R\$ 1,55 trilhão ou 21,4 % do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro segundo dados do Censo Nacional do Agronegócio em parceria com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada da Universidade de São Paulo (CEPEA / USP) (INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICAS E CENSOS - INDEC, 2019).

Algumas das principais culturas agrícolas brasileiras que contribuem para esses números econômicos expressivos são as de soja, cana-de-açúcar, milho, café, arroz e banana (Figura 2) (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020).

Figura 2 – Comparação entre a produção das principais culturas agrícolas do Brasil em 2019 e os respectivos percentuais de resíduos gerados por cada material.



Fonte: COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020.

Entretanto, diante dessa grande produção industrial, há também a geração de resíduos, sobras do processamento dessas diversas culturas agrícolas; estes resíduos podem ser cascas, caroços, bagaços, etc., e são, na maioria das vezes, descartados de forma ambientalmente errônea. Portanto, o emprego desses resíduos em compósitos de cimentícios, seja como substitutos parciais ou como aditivos normatizados nestas misturas, atende aos anseios requeridos pela atual sociedade de sustentabilidade, economia e ecologia tanto na indústria da construção civil, altamente poluidora ambiental, quanto na agroindústria, geradora de resíduos, majoritariamente, descartados inadequadamente (KANNING et al., 2014).

Diversos desses resíduos, neste sentido, foram avaliados por pesquisadores a fim de se avaliar suas propriedades como aditivos em matrizes cimentícias, tais como: cinzas de biomassa do cacau (SILVA et al., 2015), de folha de bananeira (KANNING et al., 2014), de bagaço de cana (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009), de cama de palha de trigo (AL-AKHRAS, 2013), de casca de arroz (GIVI et al., 2010), de Casca de Café (CCC) (LINS, 2006; MIRANDA et al., 2018), dentre outros.

A caracterização química encontrada na literatura de alguns dessas cinzas industriais pode ser observada na Tabela 2.

As cinzas de casca de arroz e bagaço de cana possuem a maior concentração de sílica, elemento essencial para a reação pozolânica em seu estado amorfo - estrutura facilmente identificada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). As CCC, por outro lado, não apresentam os requisitos mínimo para serem consideradas materiais pozolânicos de acordo com as normas - Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12653, 1992) e American Society for Testing and Materials (ASTM C618-19, 2019). Além disso, a grande presença de álcalis neste resíduo pode ocasionar danos às matrizes cimentícias, como expansão e fissuras indesejadas. Entretanto, as CCC necessitam de um maior estudo dentro desta área pois há variações nas condições de clima e produção das lavouras de café no país e por isso a quantidade destes produtos podem variar. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020; LINS, 2006; JAWED; SKALNY, 1977, 1978).

Tabela 2 – Caracterização química de algumas cinzas de resíduos agroindustriais.

Componentes	Cinzas					
	Casca de Café	Casca de Arroz	Bagaço de Cana	Folha de Bananeira	Palha de Trigo	Biomassa de Cacau
SiO₂ (%)	0,60 - 15,10	87,86	60,96	48,70	52,70	10,20
Al₂O₃ (%)	0,00 - 0,58	0,68	8,60	0,09	2,70	1,60
Fe₂O₃ (%)	0,43 - 0,56	0,93	3,60	5,97	1,30	2,80
CaO (%)	1,06 - 20,27	1,30	2,20	17,80	5,97	8,30
MgO (%)	3,16 - 4,51	0,35	0,10	9,30	8,65	15,80
MnO (%)	0,00 - 0,06	-	-	1,00	0,48	0,13
Na₂O (%)	0,00 - 0,14	0,12	0,10	0,20	0,70	0,93
K₂O (%)	10,42 - 72,33	2,37	3,50	7,50	9,02	32,20
P₂O₅ (%)	1,66 - 3,85	-	1,10	3,70	8,34	11,30
SO₂ (%)	-	-	-	-	-	-
SO₃ (%)	1,41 - 3,75	-	-	1,60	-	1,30
ZnO (%)	-	-	-	<0,10	-	0,03
Rb₂O (%)	-	-	-	<0,10	-	0,08
TiO₂ (%)	0,00 - 0,08	-	-	0,20	-	0,29
Cl (%)	-	-	-	0,30	-	-
BaO (%)	-	-	-	0,20	-	-
SrO (%)	0,00 - 0,09	-	-	0,10	-	-
CuO (%)	-	-	-	<0,10	-	-
Perda ao fogo (%)	8,60	3,21	5,70	5,06	5,70	15,30
Referências	ACCHAR; DULTRA; SEGADÃES, 2013; DULTRA, 2013; LIMA, 2018	GIVI et al., 2010	CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009	KANNING et al., 2014	AL- AKHRAS, 2013	SILVA et al., 2015

6.2 Cinzas de Casca de Café (CCC)

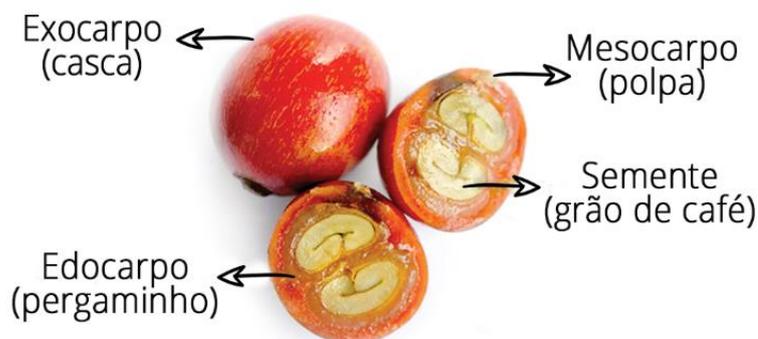
As Cinzas de Casca de Café (CCC), geradas experimentalmente através de um processo de queima controlada, se destacam dentre os resíduos agroindustriais nacionais, pois, assim como a maioria destes resíduos, são geradas e descartadas, na maioria das vezes, de forma ambientalmente incorreta, e, se originam dos grãos de café, uma das culturas agrícolas de mais abundante produção e consumo no Brasil e no mundo.

Somente a safra nacional do país de 2020 alcançou a produção de 3,72 milhões de toneladas de grãos sendo que, o estado de Minas Gerais, foi responsável por 66 % de toda essa colheita. A relação de origem de cascas é de 0,45:1 para produção total de grãos de café, fato que comprova a grande quantidade gerada no país desse resíduo agroindustrial (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020).

Giomo (2006) informa que os resíduos de café são comumente usados para adubação, melhorando propriedades do solo, liberando nutrientes, retendo umidade, auxiliando no controle da erosão e atuando na diminuição da temperatura do solo. Porém, grande parte desses materiais residuais ainda são descartados de forma incorreta na natureza ou armazenados, sem utilização, em grandes silos.

Segundo Borém, Salva e Silva (2007), em seus estudos sobre os procedimentos e processos durante a pós-colheita do café, os elementos da casca de café são divididos, conforme sua respectiva localização apresentada no resíduo, em: exocarpo ou casca (parte externa da casca de café), mesocarpo ou polpa (parte intermediária) e endocarpo ou pergaminho (parte interna). Esta ordenação comentada está melhor ilustrada na Figura 3.

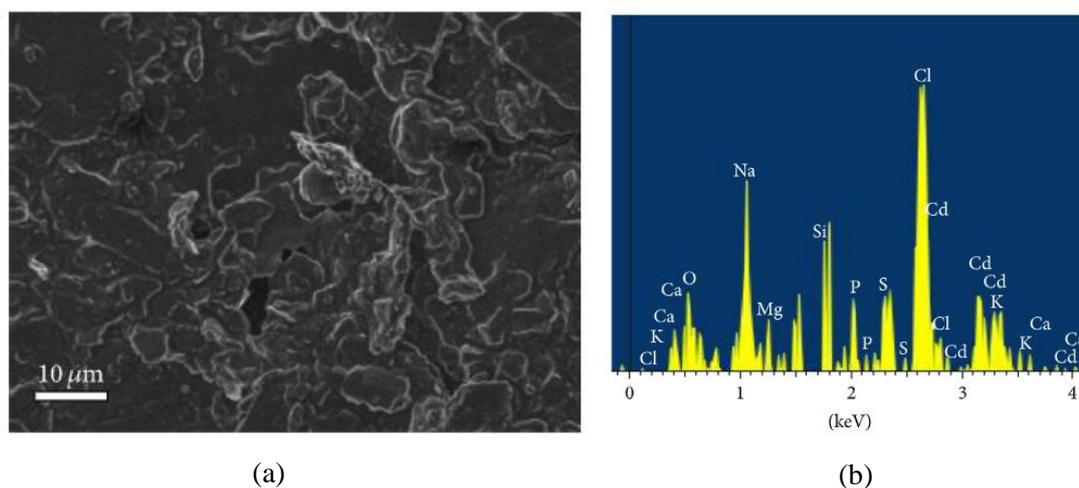
Figura 3 – Representação do grão de café com os respectivos elementos da casca de café.



Fonte: CLUBE DO BARMAN, 2018.

De acordo com a literatura, estudos já utilizaram as CCC em aplicações relevantes e sustentáveis. Mbokou et al. (2016), por exemplo, estudaram com sucesso o uso de CCC como resíduos modificantes em pastas de carbono visando a determinação eletroquímica de acetaminofeno em comprimidos farmacêuticos e o consequente controle de qualidade destes elementos comercializados. De acordo com os resultados, as fibras encontradas no ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 4a) provavelmente são formadas por celulose, hemiceluloses e lignina. Já o espectro obtido pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (Figura 4b) revelou a presença de alcalinizantes como cálcio e sódio. Assim, os autores concluíram que este novo sensor, possivelmente, inicia o caminho para o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo e confiáveis para a eletroanálise de medicamentos formulados nos países em desenvolvimento.

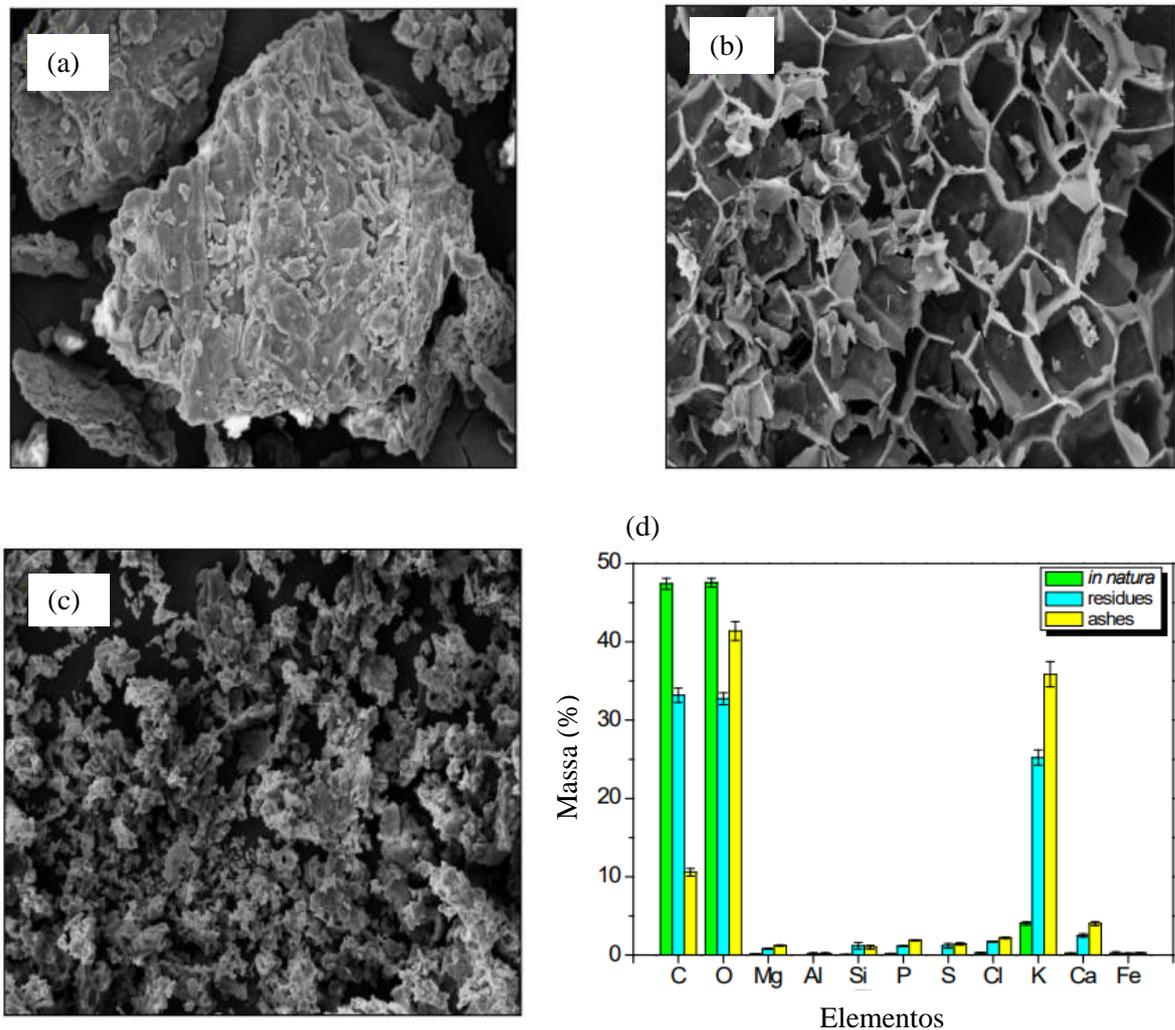
Figura 4 – Imagens do MEV (a) e EDS (b) para a casca de café “*in natura*”.



Fonte: MBOKOU et al., 2016.

Por outro lado, Cruz e Crnkovic (2015), utilizaram amostras de CCC para mensuração da eficiência do processo de combustão dentro de um forno de tubo gota a gota. As imagens do MEV (Figura 5a, 5b e 5c) resultantes das cascas “*in natura*” e das cinzas e resíduos resultantes após queima controlada à 950 °C demonstraram estruturas densas, grãos alongados, com alta rugosidade e superfícies de fissuras, enquanto que a microanálise pela técnica EDS (Figura 4d) identificou possíveis alcalinizantes como potássio e magnésio.

Figura 5 – Imagens do MEV, com magnitude de 1000 vezes, resultantes das cascas “*in natura*” (a) e dos resíduos (b) e cinzas (c) resultantes após queima controlada à 950 °C e EDS (d) para todos estes componentes.



Fonte: CRUZ; CRNKOVIC, 2015.

Outra pesquisa de destaque que fez uso das CCC é a de Lima (2018), que avaliou, através do processo de pirólise, o potencial de tal resíduo na geração de energia e encontrou como resultados, elevadas propriedades de poder calorífico (18172 J/g), teor de voláteis (73,64 %) e teor de cinzas (6,01 %) e baixa umidade (11,33 %), fatores que indicam para a formação de bons produtos líquidos no processo de pirólise. Foi determinado por análise termogravimétrica ainda o intervalo de temperatura mais apropriado para a pirólise da casca de café (400 – 500°C) e através dos modelos cinéticos, que descreveram o processo de reação de pirólise, foi possível determinar a energia cinética para a casca de café (124,10 – 133,27 kJ/mol).

Portanto, devido principalmente a sua disponibilidade nacional associada a produtividade dos grãos de café e aos benefícios técnicos e ambientais que sua aplicação pode promover, novas pesquisas de caracterização destes elementos e aplicações sustentáveis precisam ser desenvolvidas.

É esperado que as CCC, nos resultados destas novas investigações, apresentem moderada compatibilidade química com a matriz cimentícia. Além disso, devido a presença de potássio, sódio e fósforo nas CCC, é esperada uma expansão indesejada da matriz de cimento contendo CCC (JAWED; SKALNY, 1977, 1978). Porém, existem diversos métodos para obtenção de uma redução desses elementos químicos. Nakanishi et al. (2014), por exemplo, utilizaram o método de lavagem com água quente em cinzas de capim elefante e alcançaram uma diminuição de 19,54 % dos alcalinizantes.

6.3 Material cimentício suplementar (MCS)

Uma importante linha de pesquisa sustentável na construção civil é o estudo sobre o MCS, principalmente, de cinzas de resíduos agroindustriais. Estes MCS's têm composição química rica em silicatos e aluminatos amorfos que podem reagir em água formando hidróxido de cálcio e um gel de silicatos de cálcio sem estequiometria definida; estes são os dois principais elementos hidratados formados durante a hidratação do cimento Portland; essas e outras fases importantes para o presente trabalho formadas no processo hidratação do cimento e suas respectivas abreviações estão expostas na Tabela 3; portanto, o MCS propicia o surgimento de apreciáveis produtos aglutinantes (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS - ASTM C1709, 2010; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS - ASTM C1897-20, 2005; TAYLOR, 1990).

Tabela 3 – Algumas fases do cimento e suas respectivas abreviações a serem utilizadas.

Fases do Cimento	Abreviação
Silicatos de Cálcio Hidratados	C-S-H
Sulfoaluminatos de Cálcio Hidratados	Afm
Monossulfatos	-
Etringita	Aft
Hidróxido de Cálcio / Portlandita	CH
Outros Hidratos	-
Carbonatos	-

Fonte: TAYLOR, 1990.

O estudo sobre MCS vem se acentuando em relevância sobretudo devido o processo de produção envolvendo o cimento Portland, um aglomerante hidráulico que apresenta composição básica de silicatos e aluminatos de cálcio e é fabricado pela mistura homogênea de clínquer, gesso e adições normatizadas. Somente as cimenteiras são responsáveis pela emissão de 5 a 7 % de todo dióxido de carbono gerado no mundo no processo de geração do clínquer, fato que contraria aos anseios sociais por atividades menos agressivas ao meio ambiente. (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS - ASTM C1709, 2010; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS - ASTM C1897-20, 2005; TAYLOR, 1990; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAIS - ASTM C150, 2019; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2002).

Visando, portanto, minimizar os impactos nocivos ao meio ambiente decorrentes da produção de cimento, diversas cinzas de resíduos agroindustriais têm sido estudadas como candidatas a MCS, ou seja, qualificadas quanto ao seu potencial como aditivos em compósitos cimentícios.

6.4 Problemas com adição de álcalis em matrizes cimentícias

Diante da hipótese de uso de cinzas de resíduos agroindustriais em matrizes cimentícias, cuidados necessitam ser observados visando a qualidade e durabilidade de tais compósitos. Neste contexto, torna-se fundamental a mensuração dos componentes químicos – como, por exemplo, por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) - destes resíduos para aferição da quantidade de álcalis, como potássio, sódio e fósforo, elementos que podem ser prejudiciais as matrizes de cimento (JAWED; SKALNY, 1977, 1978).

A ocorrência de álcalis nestes compostos atua no sentido de aumento das hidroxilas, e consequente, aumento do pH do meio. Além disso, ocorrem-se reações alcalinas entre tais elementos, as quais, geralmente, propiciam a formação de um gel expansivo que absorve água por osmose e causa expansão nos poros da matriz cimentícia. Este processo resulta em um aumento das tensões internas nos compósitos, são a principal causa de degradação destes elementos e devem ser evitados (JAWED; SKALNY, 1977, 1978).

7 ESTADO DA ARTE

De acordo com a literatura, estudos já mensuraram as propriedades de cascas de café e suas cinzas como MCS no ramo da construção civil. No trabalho de Lins (2006), por exemplo,

as cascas de café foram queimadas com patamares de estabilização de temperatura à 400 e 600 °C por 6 horas (Figura 6). A mesma autora, mensurando as propriedades pozolânicas de tal resíduo, através do resultado de ensaios mecânicos de corpos de prova de argamassas contendo adições de CCC, concluiu que as CCC não apresentaram pozolanicidade.

Figura 6 – Casca de café utilizadas para a pesquisa de Lins (2006).



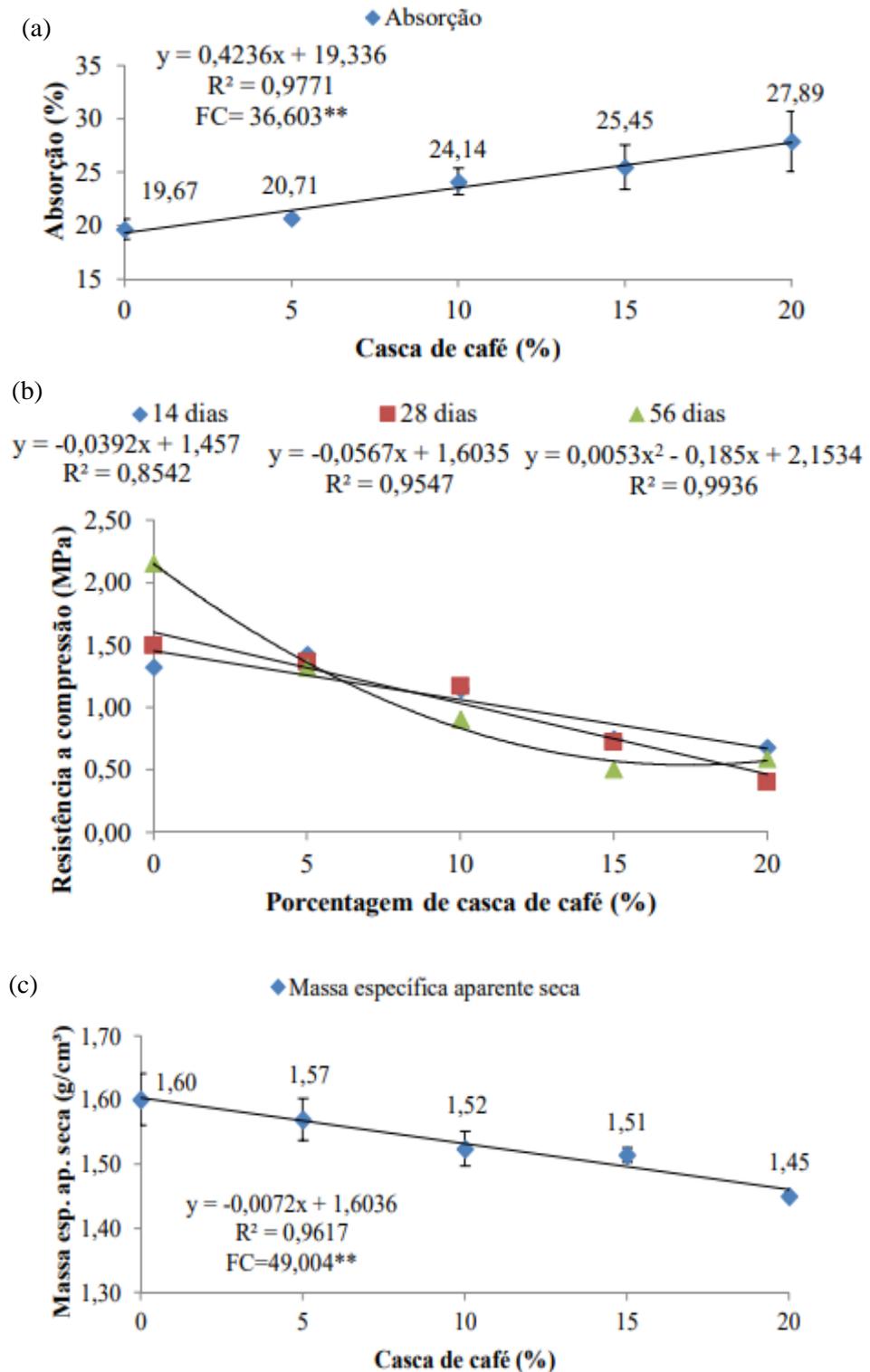
Legenda: (a) Antes e (b) após o tratamento térmico em mufla.

Fonte: LINS, 2006.

Entretanto, observou-se na pesquisa uma melhora na atividade pozolânica das CCC proporcional ao aumento do patamar de estabilização de temperatura, por isso a pesquisadora recomendou a realização de novos estudos envolvendo esse tema com outros patamares térmicos e também com novos tempos de estabilização de temperatura, a fim da verificação de uma possível pozolanicidade das CCC que atendam as especificações mínimas normativas. (LINS, 2006).

Castro (2017), todavia, analisou a aplicação de casca de café nas propriedades de tijolos de solo-cimento. Foram inseridos percentuais de casca de café, em relação ao cimento, iguais a 5, 10, 15 e 20 %. Os resultados encontrados demonstraram que conforme o aumento no teor de casca, maiores foram os valores obtidos de absorção de água (Figura 7a), variação de volume e perda de massa no ensaio de durabilidade, ao passo que menores foram os resultados da resistência à compressão (Figura 7b) e massa específica aparente seca (Figura 7c). Concluiu-se, portanto, que a substituição de cimento por casca de café em tijolos de solo-cimento não apresentou resultados satisfatórios conforme requisitos normativos.

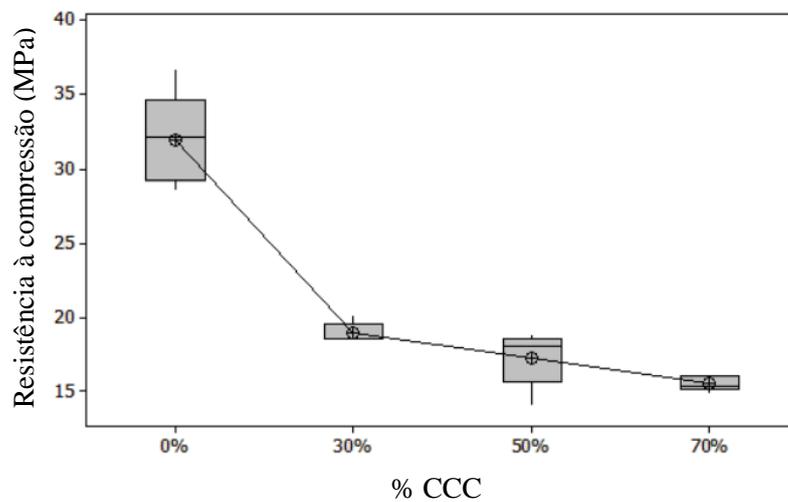
Figura 7 – Resultados dos ensaios de absorção (a), resistência à compressão (b) e massa específica aparente seca (c) de tijolos de solo-cimento com adição de CCC.



Fonte: CASTRO, 2017.

Oliveira et al. (2019), por outro lado, avaliaram a adição de CCC em concretos como substituintes ao agregado miúdo (areia). Foram feitas substituições parciais em massa de respectivamente 30, 50 e 70 % de areia pelas cinzas. As conclusões deste estudo foram que o material alterou as propriedades dos compósitos (Figura 8) negativamente e as amostras apresentaram maiores perdas de resistência mecânica dos corpos de prova concomitante ao aumento da porcentagem de CCC nas amostras.

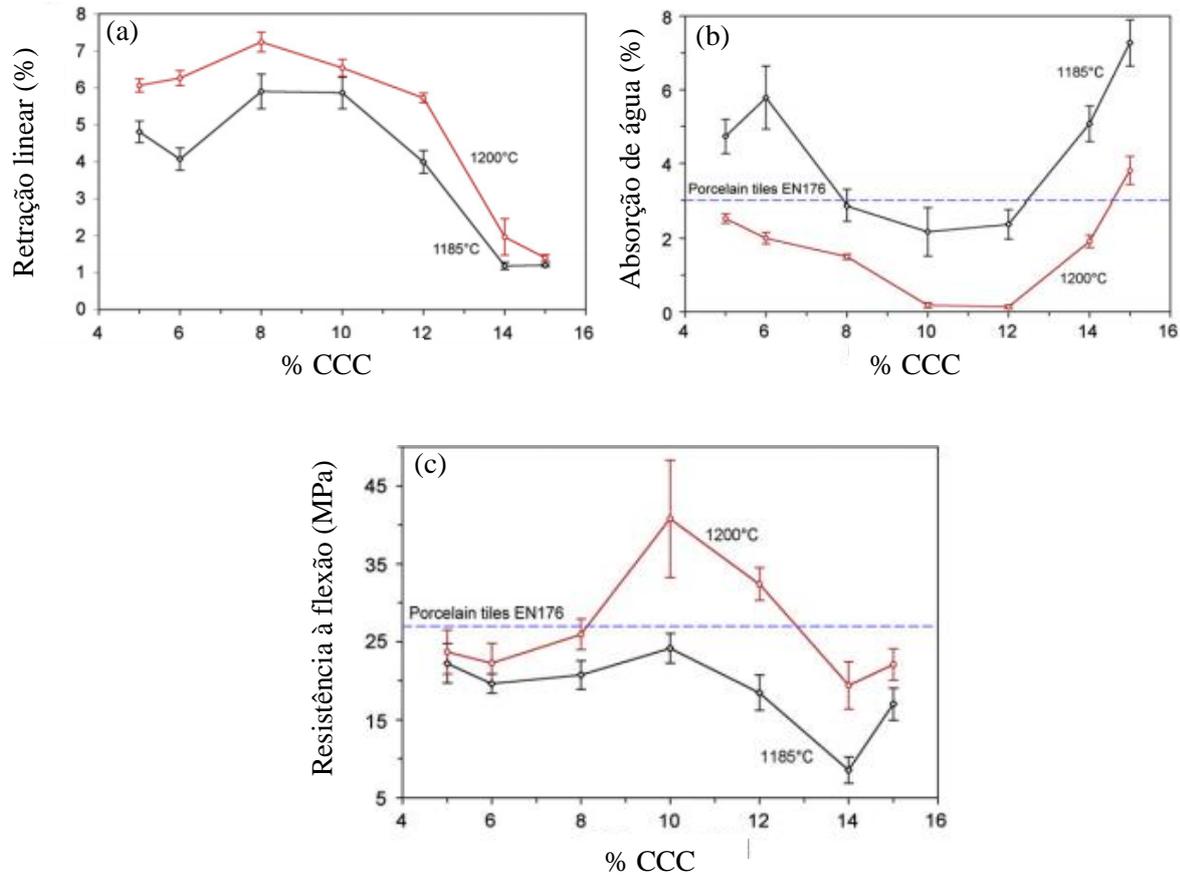
Figura 8 – Resultados do ensaio de resistência à compressão concretos cimento com adição de CCC em substituição à areia.



Fonte: OLIVEIRA et al., 2019.

Outros autores também já estudaram a presença deste resíduo em outros materiais de construção. Acchar, Dutra e Segadães, 2013, por exemplo, avaliaram o efeito de fluxo das adições de CCC à cerâmicas tradicionais e os dados obtidos demonstraram que à temperaturas de queima superiores à 1000 °C a adição do resíduo agroindustrial à esses elementos de argila resultaram em maiores valores de retração linear (Figura 9a) e absorção de água (Figura 9b), além de números de resistência à flexão (Figura 9c) compatíveis às normas para uso de tais materiais em ladrilhos de pavimento.

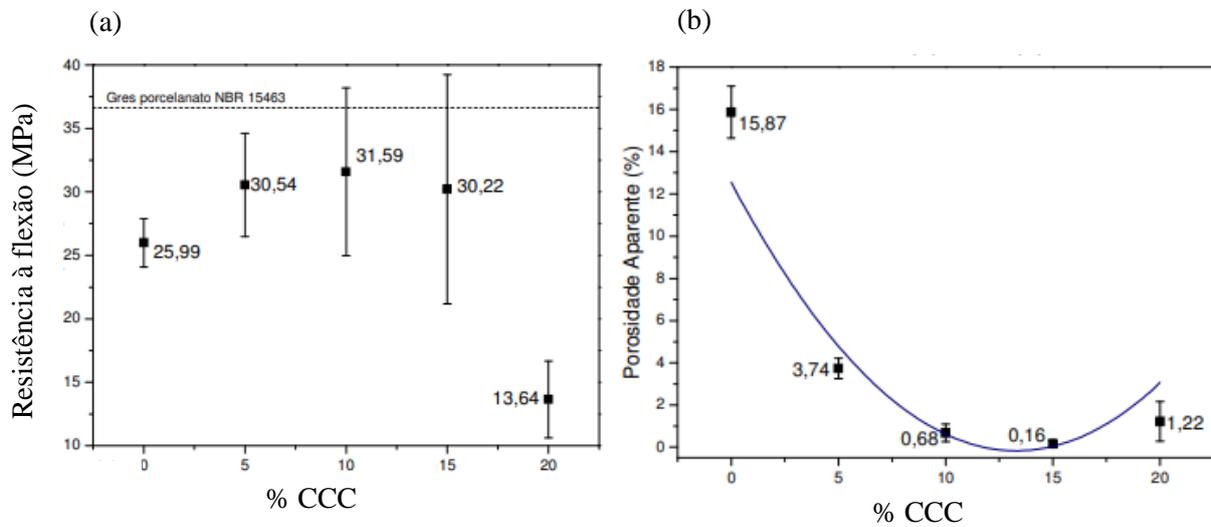
Figura 9 – Resultados dos ensaios de retração linear (a), absorção de água (b) e resistência à flexão (c) de cerâmicas com adição de CCC.



Fonte: ACCHAR; DULTRA; SEGADÃES, 2013.

Outra pesquisa também já promoveu o uso de adições de CCC ao porcelanato visando a diminuição do consumo de feldspato e as conclusões do estudo mostraram que a adição de 5 % de resíduo, queimados à 1200 °C por 8 minutos, contribuiu para diminuição da absorção de água e porosidade aparente (Figura 10a), concomitante ao aumento da resistência mecânica à flexão (46 MPa) (Figura 10b), atendendo aos parâmetros normalizados para fabricação de porcelanatos (DULTRA, 2013).

Figura 10 – Resultados dos ensaios de porosidade aparente (a) e resistência à flexão (b) de porcelanatos com adição de CCC.

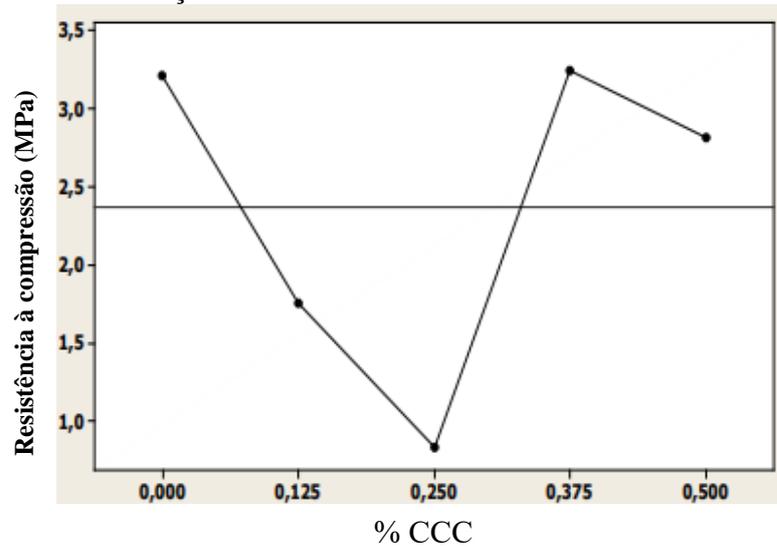


Fonte: DULTRA, 2013.

Na pesquisa de Gonçalves (2015), porém, foi realizada a substituição parcial do feldspato pelo resíduo de cinza da queima da casca de café conilon, queimada sem controle de temperatura em fornalha, visando a obtenção de isolador elétrico cerâmico. A composição das misturas que apresentou os melhores resultados foi a de adição de 7,08 a 9,2 % de CCC que resultou nos seguintes valores de propriedades físicas e mecânicas: porosidade 0,2 a 1,4%, absorção de água de 0,1 a 0,7% e resistência mecânica à flexão de 35 a 45 MPa; atendendo aos parâmetros normativos para fabricação de isoladores elétricos cerâmicos de baixa e média tensão.

Já Oliveira e Souza (2017) estudaram o efeito da introdução de CCC em substituição ao cimento na fabricação de bloquetes de concreto verde. As conclusões deste estudo foram que o material apresentou queda da resistência à compressão (Figura 11), entretanto, seu baixo custo, ocasionado pela economia de cimento tornaria viável a produção de tais bloquetes sustentáveis à nível industrial.

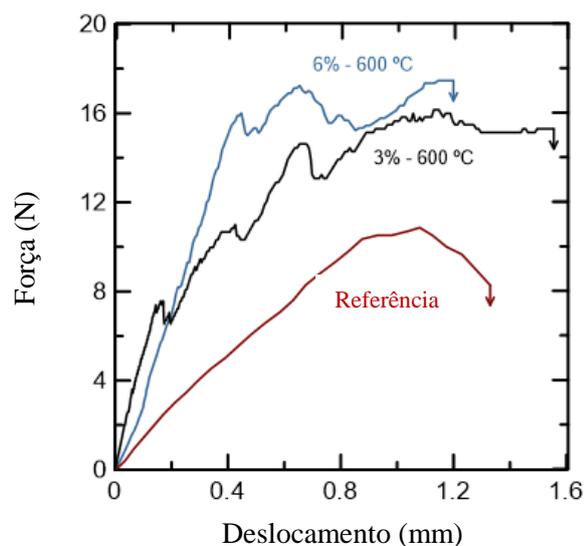
Figura 11 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão de concretos com adição de CCC em substituição ao cimento.



Fonte: OLIVEIRA; SOUZA, 2017.

Por outro lado, Miranda et al. (2018), mensuraram as propriedades mecânicas em corpos de prova de gesso contendo 0, 3 e 6 % de adições de CCC, queimadas em mufla à 600 °C por 6 horas, através de ensaios de compressão e obtiveram em seus resultados (Figura 12) uma melhora mecânica ocasionada pela presença da casca de café em comparação à amostra contendo apenas gesso.

Figura 12 – Resultados do teste de tração para corpos de prova de gesso contendo 0, 3 e 6 % de adições de CCC.



Fonte: MIRANDA et al., 2018.

De um modo geral, portanto, a adição de CCC é recomendada na geração de energia e na adubação do solo. Em matrizes cimentícias, porém, esse resíduo influencia negativamente as propriedades físicas e mecânicas das amostras ensaiadas. Outros estudos, entretanto, estão sendo desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Resíduos Sólidos, Materiais e Tecnologias Sustentáveis (GREEN) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), buscando melhorar a produção e caracterização das cinzas de casca de café como material cimentício suplementar para reforçar a tendência encontrada na literatura e demonstrada anteriormente.

2ª PARTE - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE CINZAS DE CASCA DO CAFÉ

1 RESUMO

O objetivo desta pesquisa é a caracterização química da cinza da casca do café a fim da avaliação de seu potencial para possíveis aplicações em matrizes cimentícias. Para tanto, a técnica da termogravimetria (TGA) foi utilizada a fim de mensurar a influência de diferentes conteúdos de cinzas (5, 10, 15, 20 e 25 %) sobre a cinética de hidratação e formação de produtos de cimento. Pastas com proporção de água e cimento de 0,4 foram moldadas e as análises foram realizadas nas idades de cura de 1, 3, 6 e 9 dias usando o equipamento Jupiter STA 449 TGA-DSC. As curvas termogravimétricas das pastas resultantes desses testes foram confeccionadas de acordo com a perda de massa efetiva de cada pasta. Os resultados mostraram que houve uma redução na cinética de formação e um aumento na quantidade de produtos hidratados com uma significativa redução na quantidade de hidróxido de cálcio (CH). Observou-se também um aumento na quantidade de carbonatos, que está relacionado à substituição de cimento por cinzas.

Palavras-chave: Cinzas de resíduos agroindustriais. Termogravimetria. Materiais suplementares.

1 ABSTRACT

The objective of this research is the chemical characterization of the coffee husk ash to evaluate its potential in possible applications in cementitious matrix. For this, the thermogravimetry technique was used in order to assess the influence of different content of ashes (5, 10, 15, 20 and 25 %) on the hydration kinetics and formation of cement products. Pastes with a water and cement ratio of 0.4 were molded and the analysis were performed at the ages of 1, 3, 6 and 9 days using the STA 449 Jupiter TGA-DSC equipment. The thermogravimetric curves of the pastes resulting from these tests were normalized according to the effective mass loss of each paste. The results showed that there was a reduction in formation kinetics and an increase in the amount of hydrated products with a significant reduction in the amount of calcium hydroxide (CH). An increase in the amount of carbonates was also noted, which is related to the replacement of cement by ash.

Keywords: Agroindustrial waste. Thermogravimetry. Supplementary materials.

2 INTRODUÇÃO

Cinzas de resíduos agroindustriais pozolânicas, advindas de fontes naturais ou de rejeitos de subprodutos, comumente, são conceituadas como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). Estes elementos são ricos em silicatos e / ou aluminatos de sílica e quando finamente moídos podem reagir com hidróxido de cálcio (CH) em um meio aquoso para formar gel de silicatos de cálcio hidratado sem estequiometria definida (C-S-H) e com propriedades de aglomeração (TAYLOR, 1990). C-S-H e CH são os principais produtos hidratados formados durante a hidratação do cimento Portland, embora a produção de clínquer seja responsável por grande parte das emissões mundiais de dióxido de carbono.

Com o objetivo de minimizar os impactos nocivos ao meio ambiente decorrentes da produção de cimento, vários resíduos naturais têm sido estudados como candidatos a aditivos em matrizes cimentícias, como: cinza de biomassa de cacau (SILVA et al., 2015), de folha de bananeira (KANNING et al., 2014), de bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009), de palha de trigo (AL-AKHRAS, 2013), de Casca do Café (CCC) (LINS, 2006; MIRANDA et al., 2018), dentre outros.

As CCC se destacam neste contexto porque se originam do café, uma das plantas mais consumidas no mundo. No Brasil, a produção de 2020 prevê a geração de 3,72 milhões de toneladas de grãos, sendo a relação entre produção de grãos de café para casca de 1:0,45, confirmando a abundância das CCC no país. No entanto, este subproduto da casca do café é, na maioria das vezes, descartado de forma inadequada no meio ambiente (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTACIMENTO - CONAB, 2020).

Estes resíduos também são ricos em álcalis, produtos que podem causar efeitos indesejáveis na matriz cimentícia, como expansão (JAWED; SKALNY, 1977, 1978). Ainda assim, alguns autores utilizaram as CCC em compósitos de cimento e, dependendo dos níveis de adição do resíduo, propriedades mecânicas não foram significativamente afetadas (OLIVEIRA et al., 2019; OLIVEIRA; SOUZA, 2017). Nesta perspectiva, poucos são os estudos encontrados na literatura sobre o impacto das CCC na hidratação de compósitos cimentícios e, portanto, novas pesquisas são necessárias para verificar se há ou não viabilidade em sua utilização, de forma eficiente, nestes materiais (LINS, 2006)

Diante dessas questões, este trabalho apresenta o estudo da influência da cinza da casca do café como um substituinte do cimento Portland na hidratação de pastas de cimento. Para isso, a técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi usada para avaliar a influência de diferentes níveis de CCC (5, 10, 15, 20 e 25 %) nos produtos formados em pastas de cimento hidratadas.

A pasta que alcançou maior atividade pozolânica foi escolhida para estudar sua cinética de hidratação, também usando TGA para rastrear a formação de fases hidratadas.

Os resultados mostraram que o consumo de CH e a formação de produtos hidratados são afetados pelo conteúdo CCC sua presença também impactou na cinética de hidratação da pasta de cimento, tanto na aceleração da formação de produtos hidratados, quanto na redução do conteúdo de CH.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A casca de café utilizada nesta pesquisa foi da espécie Arábica. O material foi obtido no Inova Café, uma agência da Universidade Federal de Lavras (UFLA), localizada em Lavras, Minas Gerais. Esse material foi coletado após secagem natural ao ar livre e submetido a um tratamento térmico a 600 °C por 3 horas em uma mufla, localizada no Departamento de Engenharia (DEG) da UFLA, de acordo com adaptação às orientações do trabalho de Lins, 2006. A taxa de aquecimento deste processo foi de 10 °C / min e o resfriamento ocorreu de forma natural com a porta da mufla sendo aberta somente após 24 horas após o tratamento. A representação das cascas de café antes e depois do tratamento térmico podem ser analisadas na Figura 1.

Figura 1 – Parte das cascas de café utilizadas na pesquisa.

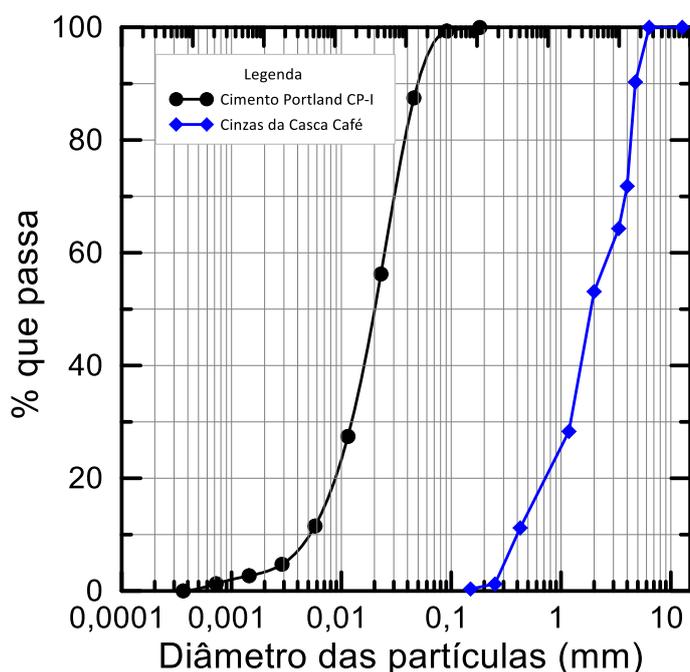


Legenda: (a) Antes e (b) após o tratamento térmico em mufla.

Fonte: Do autor, 2021.

Já o cimento utilizado foi o Portland tipo CP V (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT NBR 16697, 2018). Esses dois materiais apresentaram, através do uso de um analisador de tamanho de partícula a laser do tipo HORIBA LA-950V2 (RETSCH), partículas com granulometria contínua e valores médios de D_{10} , D_{50} e D_{90} de 3,87; 10,25 e 16,68 μm , respectivamente, para o cimento e D_{10} , D_{50} e D_{90} de 7,43; 12,45 e 22,45 μm , respectivamente, para as CCC após moagem manual (Figura 2).

Figura 2 – Granulometria do cimento e CCC, pós moagem, utilizados.



Fonte: Do autor, 2021.

A influência das CCC usadas como aditivos nas pastas de cimento com uma relação água / cimento (a / c) de 0,4 também foi mensurada e discutida. Para tanto, confeccionou-se seis misturas, uma com 100 % de cimento e água (referência) e as demais com níveis de substituição de massa de cimento de 5, 10, 15, 20 e 25 % por CCC mantendo a mesma relação de a / c ; os tempos de cura avaliados para os corpos de prova foram de: 1, 3, 6 e 9 dias.

3.2 Métodos

As análises termogravimétricas foram realizadas em um NETZCH STA 449 instrumentos JUPITER TGA-DSC (Figura 3).

Um cadinho de alumina aberto foi usado e as amostras foram aquecidas de 25 a 1000 °C em nitrogênio fluído a 20 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura

de degradação foi determinada a partir da inflexão da linha de base na curva termogravimétrica diferencial (DTG).

Figura 3 – Equipamento utilizado nos ensaios térmicos.



Fonte: TENNESSINE - INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA, 2020.

Para fins comparativos, as curvas termogravimétricas (TGA) obtidas a partir das matrizes cimentícias foram convertidos para a base de massa de cimento inicial (Equação 1) (DWECK et al., 2009, 2013, 2017).

$$M_{icb} = \frac{M_{ip} \cdot M_{cc}}{f \cdot M_c} \quad (1)$$

Onde:

M_{icb} : é a % da massa residual da pasta a uma dada temperatura com base na massa inicial do cimento;

M_{ip} : é a % de massa residual da pasta a uma dada temperatura em sua base de massa inicial;

M_c : é a % da massa calcinada da amostra de pasta a 1000 °C em sua base de massa inicial;

M_{cc} : é a % da massa calcinada do cimento não hidratado a 1000 °C, em sua base de massa inicial;

f: é a fração de massa dos óxidos de cimento em M_c , onde f é dado pela Equação 2 (DWECK et al., 2009, 2013, 2017).

$$f = M_{\text{cim}} \cdot \frac{M_{\text{cc}}}{\sum_0^n M_n \cdot M_{\text{cn}}} \quad (2)$$

Onde:

M_{cim} : é a massa de cimento utilizada no preparo da pasta;

n: é o número de componentes utilizados na preparação da pasta (incluindo o cimento e excluindo a água);

M_n : é a massa do componente n utilizado no preparo da pasta;

M_{cn} : é a porcentagem da massa calcinada do componente a 1000 °C, com base na sua massa inicial.

A última etapa para avaliar apenas o que aconteceu nas reações de hidratação do cimento foi o cálculo das perdas efetivas de massa dos produtos formados neste processo.

Para tanto, os valores de perda de massa em cada estágio da decomposição, calculados anteriormente, foram subtraídos das perdas de massa de cada material constituinte das pastas e multiplicados pela fração de massa de cada componente em relação à massa inicial do cimento (Equação 3) (DWECK et al., 2009, 2013, 2017).

$$M_{\text{ef}} = M_{\text{icb}} - \sum_0^n M_{\text{in}} \cdot \frac{M_n}{M_{\text{cim}}} \quad (3)$$

Onde:

M_{ef} : é a perda efetiva de massa;

M_{in} : é a perda de massa do componente na uma determinada temperatura.

Essa metodologia foi adotada para se ter uma boa base de comparação, uma vez que a massa volumétrica dos constituintes de cada pasta varia, o que pode levar a interpretações errôneas dos resultados. O problema principal de não adotar uma boa base de comparação é o efeito de diluição causado por diferentes frações de substituições em massa do cimento (VITORINO, 2017).

Após o cálculo das perdas de massa efetivas e das curvas DTG correspondentes, as faixas de decomposição de temperatura dos principais compostos de cimento foram definidas

graficamente, com base em adaptações à pesquisa de Gonçalves, Filho e Fairbairn (2008). No presente estudo, as seguintes fases foram quantificadas para cada pasta contendo diferentes conteúdos de CCC:

- (1) C-S-H + etringita + monossulfatos – de ~ 35 - 200 °C;
- (2) Outros hidratos – de 200 - 400 °C;
- (3) CH – de 400 - 500 °C;
- (4) Carbonatos – de 600 - 700 °C.

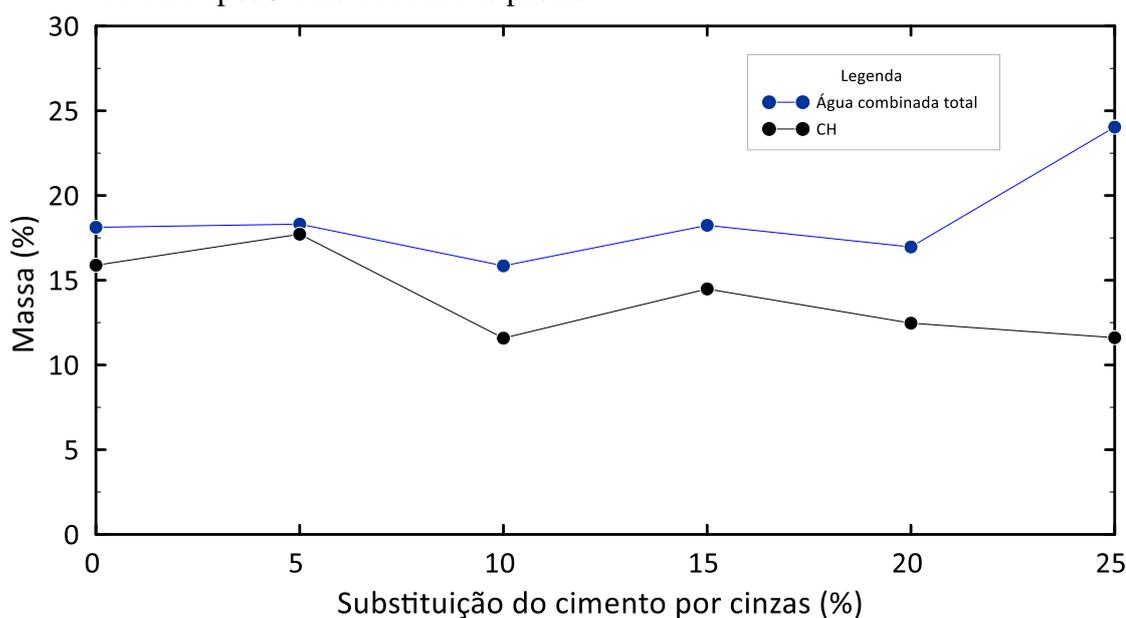
A diferença entre os valores de perda de massa no final do processo de desidratação CH e no valor de perda de massa no início do teste também foi calculada para se encontrar o teor de água total combinada dos corpos de prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As pastas de cimento Portland são formadas por misturas heterogêneas nas quais o processo de hidratação ocorre com reações simultâneas das fases do clínquer. Diferentes níveis de substituição de cinzas (5, 10, 15, 20 e 25 %) foram realizadas para compreender o efeito das adições de CCC nas pastas através do rastreamento de CH e água combinada nas pastas.

Dentro deste contexto, a Figura 4 mostra a variação do CH e da água combinada formados em pastas de cimento em função do nível CCC em amostras com 9 dias de cura.

Figura 4 – Água combinada e hidróxido de cálcio (CH) em função do teor de cinzas de casca de café após 9 dias de cura das pastas.



Fonte: Do autor, 2021.

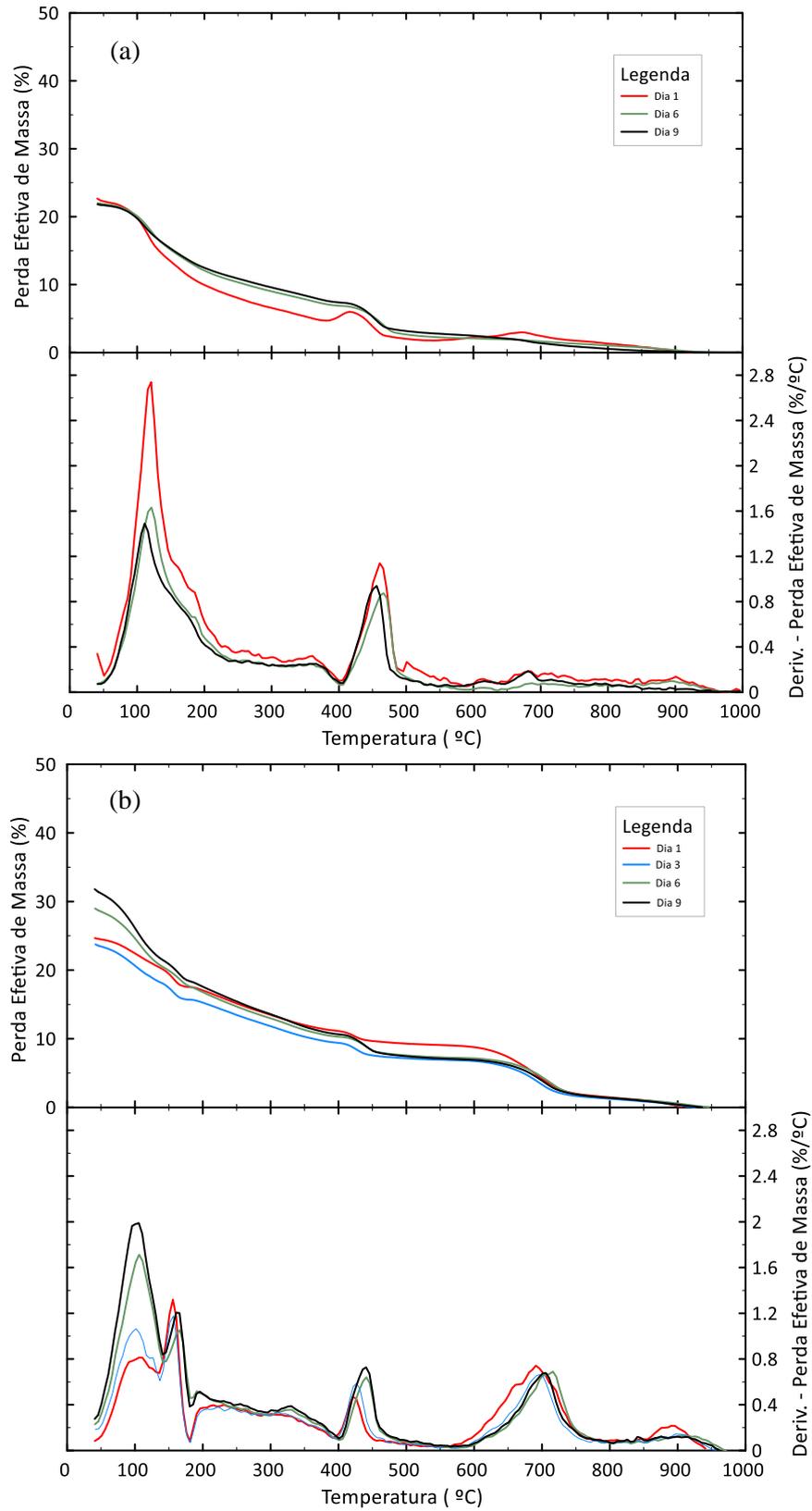
Globalmente, os resultados mostraram que, à medida que o conteúdo de CCC nas amostras aumenta há uma redução do teor de CH concomitante a um aumento do teor de água combinada nas pastas estudadas. No caso da pasta de referência o teor de CH foi de 15,88 % enquanto que para a amostra com as cinzas mais elevadas o nível de substituição atingiu 11,60 % (redução de 27 % no conteúdo de CH). Concomitantemente, existe um aumento do conteúdo total de água combinada nas pastas, passando de 18,12 % na pasta de referência para 24,03 % na amostra com o nível de substituição mais elevado (aumento de 33 % de água combinada).

Já a Figura 5 mostra a perda de massa efetiva e as suas curvas derivadas das pastas de referência (a) e da pasta com 25 % de CCC (b) a 1, 3, 6 e 9 dias de cura, enquanto Tabela 1 mostra o resumo da quantificação dos principais produtos formados em cada momento respectivo da hidratação das pastas. Nota-se que os resultados da cura a 3 dias da pasta de referência não são apresentados devido a problemas ocorridos durante o teste.

À primeira vista, os resultados indicam que a hidratação das pastas foi significativamente afetada pela adição da CCC. É evidente que, no caso de pastas com adições de CCC, há um aumento do pico entre 120 e 180 °C, que é normalmente identificado para etringita e monossulfatos. Também se nota o aparecimento do pico do carbonato de cálcio entre 580 e 780 °C em tais pastas.

Da Figura 5 (a) e (b) e Tabela 1 é possível ver que, a quantidade de C-S-H, etringita e monossulfatos - produtos não individualizados devido a limitações do ensaio - variam de acordo com o tempo de hidratação das pastas. Para a pasta de referência, a quantidade destes produtos permanece estável até 9 dias de cura, ou seja, pode-se dizer que, estes produtos são formados durante o período inicial de cura para a referência pasta. Por outro lado, para a pasta com 25 % de CCC a quantidade destes produtos aumentou até 9 dias de cura. Em comparação com o caso de referência, a variação de conteúdos de C-S-H, etringita e monossulfatos foram - 44, - 11 e + 31 % a 1, 6 e 9 dias de cura, respectivamente.

Figura 5 – Curvas de TGA e DTG obtidas.



Legenda: (a) pasta de referência, (b) pasta com 25 % de CCC.

Fonte: Do autor, 2021.

Tabela 1 – Decomposição em massa dos produtos de cimento encontrados.

Produtos Hidratados	Amostras	Dias			
		1	3	6	9
C-S-H + Etringita + Monossulfato (%)	Referência	12,65	15,21	12,49	10,33
	25 %*	7,13	8,06	11,09	13,56
Outros Hidratos (%)	Referência	3,43	4,78	2,70	3,93
	25 %*	6,43	6,31	7,33	7,65
CH (%)	Referência	16,23	21,67	14,54	15,88
	25 %*	5,72	7,77	10,23	11,61
Carbonatos (%)	Referência	2,69	2,53	1,30	1,84
	25 %*	10,72	8,13	11,54	6,89
Água total combinada (%)	Referência	19,39	25,26	18,73	18,12
	25 %*	14,95	16,26	20,91	24,04

Legenda: *Pasta com 25 % de CCC.

Fonte: Do autor, 2021.

Como se pode ver da mesma forma na Figura 5 (a) e (b) e Tabela 1, a quantidade de CH varia em função do tempo de cura. No caso da pasta de referência, não há uma tendência evidente na formação do CH em função do tempo, o que sugere que todo o conteúdo de CH foi formado nos primeiros dias e depois estabilizado. Já no caso da pasta com 25 % CCC, a formação de CH é retardada, atingindo o seu máximo de cura apenas após 9 dias. Em comparação com a pasta de referência, para 1, 6 e 9 dias de cura, a redução do conteúdo de CH promovido por 25 % de CCC eram 65, 30 e 27 % respectivamente.

Também é possível ver na Figura 5 (a) e (b) e na Tabela 1 que, a fase dos outros hidratos aumenta em função do tempo para ambas as pastas; contudo, para a pasta CCC a 25 %, a quantidade de outros hidratos é mais evidente. Em comparação com a pasta de referência, o aumento nesta fase observado para a pasta com 25 % de CCC foi de 87, 171 e 95 % a 1, 6 e 9 dias, respectivamente.

Os carbonatos em geral, entretanto não têm tendência definida de redução ou aumento em função do tempo de cura para as pastas estudadas. Na pasta de referência, por exemplo, pode-se observar uma ligeira diminuição destes componentes de 1 para 9 dias de cura, o que pode ser atribuído, contudo, à maior reatividade das pastas de cimento em idades precoces que facilitam a carbonatação ambiental dessas pastas (HEWLETT; LISKA, 2019).

No caso da pasta com 25 % de CCC, há um notável o aumento do conteúdo de carbonatos em comparação com a pasta de referência. Sua perda sobre o valor de ignição é de 9,9 % indicando que alguns materiais carbonáceos ainda estão presentes nas CCC depois de 3 horas a 600 °C em mufla. Este material carbonáceo pode fornecer algum CO₂ livre para reagir com Ca²⁺ nos meios da pasta de cimento que originam aos carbonatos de cálcio extra observados nos resultados da TGA.

Em comparação com a pasta de referência, o aumento máximo de carbonatos observado foi de 8,9 vezes (aos 6 dias cura) e o mínimo foi de 3,7 vezes (aos 9 dias de cura).

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- Houve uma redução na quantidade e cinética na formação de hidróxido de cálcio concomitante ao aumento de água combinada total nas pastas em função do aumento de adições de CCC;
- A substituição de 25 % do cimento por cinzas da casca de café em pastas hidratadas apresentou a menor quantidade de hidróxido de cálcio e o maior teor de água combinada;
- Um aumento na quantidade de carbonatos foi notado nas pastas com a presença de cinzas da casca do café e foi atribuído à presença de materiais carbonatados nas cinzas, os quais podem fornecer CO₂ livre para reagir com íons de Ca e formar os carbonatos extras observados.

Diante dos resultados, ainda inconclusivos sobre o uso de CCC como MSC, apresentados nesta pesquisa, não foi possível comprovar sua viabilidade em matrizes cimentícias a base de cimento Portland. Estudos complementares estão em andamento e serão publicados em periódicos e/ou outros eventos científicos. Todavia, o alto teor de potássio em sua composição poderá acarretar em problemas de expansão e conseqüente falhas desse tipo de material. Ainda assim, existe um alto potencial de sua utilização em matrizes a base de geopolímeros, podem utilizar este material como ativadores químicos.

3ª PARTE - SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS:

Tendo em vista os resultados inconclusivos demonstrados anteriormente e à tendência observada na literatura de incompatibilidade de CCC como MCS, novos estudos, em outras áreas de atuação, necessitam ser desenvolvidos.

Para tanto, estudos visando, por exemplo, a interação das CCC no solo como elementos de adubação, poderiam gerar uma resposta mais ampla das propriedades do solo com a adição deste resíduo. Além disso, este material apresenta grande potencial para geração de energia e por isso, poderia ser melhor caracterizado no processo de pirólise.

Por fim, sugere-se também a aplicação das CCC em geopolímeros e também em sistemas de solo compactado, visando uma utilização ecologicamente correto no âmbito da construção civil.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. ABCP. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland. Boletim Técnico 106.** São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 12653. **Materiais pozolânicos.** Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 16697. **Cimento Portland — Requisitos.** Rio de Janeiro, 2018.

ACCHAR, Wilson; DULTRA, Eduardo Jorge Vidal; SEGADÃES, Ana Maria. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. **Applied Clay Science**, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.03.009.

AL-AKHRAS, Nabil M. Durability of wheat straw ash concrete to alkali-silica reaction. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, 2013. DOI: 10.1680/coma.11.00005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C618-19. **Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.** West Conshohocken, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1697-10. **Standard Specification for Blended Supplementary Cementitious Materials.** West Conshohocken, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C150/C150M-17. **Standard Specification for Portland Cement.** West Conshohocken, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1897-20. **Standard Guide for Evaluation of Alternative Supplementary Cementitious Materials (ASCM) for Use in Concrete.** West Conshohocken, 2020.

BORÉM, Flávio Meira; SALVA, Simone Miranda Fernandes Terezinha de Jesus Garcia; SILVA, Edvaldo Aparecido Amaral da. **Pós colheita de café.** 1ª ed. Lavras: Embrapa, 2007.

BORGES, Ana Paula Silva Nascentes; MOTTA, Leila Aparecida de Castro; PINTO, Eliane Bernardes. Estudo das propriedades de concretos com adição de fibras vegetais e de polipropileno para uso em paredes estruturais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 2019. DOI:

10.1590/s1517-707620190002.0679.

CASTRO, Eliziane Denize. **Aplicação de Café Nas Propriedades De Tijolos De Solo-Cimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

CLUBE DO BARMAN. **Mini manual de barismo para bartenders – parte I**. 2018. Disponível em: <https://clubedobarman.com/mini-manual-barismo/>.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2019/2020**. Brasília, 2020.

COPETTI, Cauana Melo. **Avaliação das propriedades do concreto com adição de resíduo do processo de recapagem de pneu**. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande Do Sul, Ijuí, 2017.

CORDEIRO, Guilherme Chagas; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; FAIRBAIRN, Eduardo De Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000100016.

CRUZ, Glauber; CRNKOVIC, Paula Manoel. Evaluation of the combustion process of coffee husk samples in a drop tube furnace (DTF). **Revista de Engenharia Térmica**, v. 14, n. 2, p. 9, 2015.

DULTRA, Eduardo Jorge Vidal. **Adição de subprodutos da cinza da casca de café (*Coffea canephora*) em massa cerâmica para porcelanato**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

DWECK, Jo; CUNHA, Cherem da; PINTO, Carolina Afonso; GONÇALVES, Pereira; BÜCHLER, Pedro. Thermogravimetry on calcined mass basis - Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2009. DOI: 10.1007/s10973-008-9761-0.

DWECK, Jo; MELCHERT, Maura Berger Maltez; VIANA, Marcelo; CARTLEDGE, Frank; BÜCHLER, Pedro. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2013. DOI: 10.1007/s10973-013-3112-5.

DWECK, Jo; MELCHERT, Maura Berger Maltez; CARTLEDGE, Frank; LEONARDO,

Rosangela Silva; TOLEDO FILHO, Romildo Dias. A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], 2017. DOI: 10.1007/s10973-016-6080-8.

GIOMO, Gerson Silva. Informações eletrônicas. *In*: Instituto Agronômico De Campinas, 2006, Campinas. **Anais [...]**. Campinas, 2006.

GIVI, Alireza Naji; RASHID, Suraya Abdul; AZIZ, Farah Nora A.; SALLEH, Mohamad Amran Mohd. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction and Building Materials**, 2010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.045.

GONÇALVES, Jardel Pereira; FILHO, Romildo Dias Toledo; FAIRBAIRN, Eduardo de Moraes Rego. Study of the hydration of Portland cement pastes containing ceramic waste by thermal analysis. **Ambiente Construído**, 2008.

GONÇALVES, Joel Nogueira. **Uso de resíduos de queima de casca de café e argila da região sul da Bahia na obtenção de isolador elétrico cerâmico**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

HEWLETT, Peter Clive; LISKA, Martin. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 5^a ed, 2019. DOI: 10.1016/C2013-0-19325-7.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICAS E CENSO. INDEC. **Censo Nacional Agropecuário**. 2018.

JAWED, Inam; SKALNY, Jan. Alkalies in cement: A review I. Forms of Alkalies and their effect on clinker formation. **Cement and Concrete Research**, 1977. DOI:10.1016/0008-8846(77)90056-4.

JAWED, Inam; SKALNY, Jan. Alkalies in cement: A review. **Cement and Concrete Research**, 1978. DOI:10.1016/0008-8846(78)90056-x

KANNING, Rodrigo; PORTELLA, Kleber; BRAGANÇA, Mariana; BONATO, Marcelle; DOS SANTOS, Jeannette. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Construction and Building Materials**, 2014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.12.030.

LIMA, Mariana de Jesus. **Pirólise da casca de café: estudo cinético e de condições operacionais**. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo,

São Mateus, 2018.

LINS, Luciana Nascimento. **Estudo da aplicação da casca de café na indústria da construção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

MBOKOU, Serge Foukmeniok; PONTIÉ, Maxime; BOUCHARA, Jean-Philippe; TCHIENO, Francis Merlin Melataguaia; NJANJA, Evangeline; MOGNI, Assad; PONTALIER, Pierre Yves; TONLE, Ignas Kenfack. Electroanalytical Performance of a Carbon Paste Electrode Modified by Coffee Husks for the Quantification of Acetaminophen in Quality Control of Commercialized Pharmaceutical Tablets. **International Journal of Electrochemistry**, [S. l.], 2016. DOI: 10.1155/2016/1953278.

MIRANDA, Eduardo Hélio de Novais; RABELO, Raoni Oliveira; SILVA, Alexandre Luis Costa; CRUZ, Felipe Alves. Avaliação do potencial pozolânico de cinzas de casca de café para substituição parcial do cimento Portland. *In*: Congresso de Engenharias da Universidade Federal de São João del Rei, 2018, São João del Rei. **Anais [...]**. São João del Rei, 2018.

NAKANISHI, Erika; VILLAR-COCIÑA, Ernesto; SANTOS, Sérgio; RODRIGUES, Michelle; PINTO, Pedro; SAVASTANO, Holmer. Tratamentos térmico e químico para remoção de óxidos alcalinos de cinzas de capim elefante. **Química Nova**, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140123.

OLIVEIRA, Dione da Costa; INÁCIO, Jéssica de Castro; DINIZ, Mariana de Faria Gardingo; BIFANO, Renata Pessoa. Compósitos em Concreto Verde com Adição de Cinzas de Casca de Café. *In*: 2º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, 2019, Foz do Iguaçu. **Anais.Foz do Iguaçu**, 2019.

OLIVEIRA, Dione da Costa; SOUZA, Rafael Eler de. Produção de bloquetes em concreto verde com adição de palha de café. **Revista Pensar Acadêmico**, v. 15, n. 1, p. 109–119, 2017.

SILVA, Rebeca Bastos; FONTES, Cintia Maria Ariani; LIMA, Paulo Roberto Lopes; GOMES, Otavio da Fonseca Martins; LIMA, Lilian Graicy Lima Morais; MOURA, Ruan Carlos de Araujo; TOLEDO FILHO, Romildo Dias. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, 2015. DOI: 10.1590/s1678-86212015000400053.

TAYLOR, Harold. **Cement chemistry**. Academic Press, 1ª ed., Londres, 1990.

TENNESSINE - INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA. **Analizador Térmico Simultâneo NETZSCH STA 449 F3 JUPITER**. 2020. Disponível em: <https://tennessine.com.br/analizador-termico-simultaneo-netzsch-sta-449-f3-jupiter>.

VITORINO, Fabrício de Campos. **Influência de copolímeros de estireno-butadieno e de fibras de wollastonita na hidratação, reologia e comportamento mecânico a altas temperaturas de pastas dúcteis de cimento Portland**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.