



THAIANE OLIVEIRA MARCELINO

**CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAFÉ E SUAS CINZAS
NA COMPATIBILIDADE EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**

LAVRAS-MG

2022

THAIANE OLIVEIRA MARCELINO

**CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAFÉ E SUAS CINZAS NA
COMPATIBILIDADE EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Processamento e utilização de Materiais Lignocelulósicos e derivados, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

D. Sc. Saulo Rocha Ferreira

Coorientador

D. Sc. Fabrício de Campos Vitorino

LAVRAS-MG

2022

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

Marcelino, Thaianne Oliveira.

Caracterização da Casca do Café e suas Cinzas
na compatibilidade em Matrizes Cimentícias /
Thaianne Oliveira Marcelino. - 2022.

49 p. : il.

Orientador(a): Saulo Rocha Ferreira.

Coorientador(a): Fabricio de Campos Vitorino.

Dissertação (mestrado acadêmico) -
Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Cinzas da Casca do Café. 2. Material
Cimentício Suplementar. 3. Matrizes Cimentícias.
I. Ferreira, Saulo Rocha. II. Vitorino, Fabricio de
Campos. III. Título.

THAIANE OLIVEIRA MARCELINO

**CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAFÉ E SUAS CINZAS NA
COMPATIBILIDADE EM MATRIZES CIMENTÍCIAS.**

**CHARACTERIZATION OF COFFEE HUSK AND ITS ASHES IN COMPATIBILITY
IN CEMENT MATRICES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração Processamento e utilização de Materiais Lignocelulósicos e derivados, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2022.

D. Sc. Paulo Roberto Lopes Lima UEFS

D. Sc. Fabrício de Campos Vitorino UFRRJ

D. Sc. Saulo Rocha Ferreira UFLA

Prof. D. Sc. Saulo Rocha Ferreira

Orientador

D. Sc. Fabrício de Campos Vitorino

Coorientador

LAVRAS-MG

2022

Aos meus pais por todo incentivo e apoio em todas decisões em minha vida, seus exemplos é o que me impulsiona a seguir sempre adiante.

A minha irmã pelo carinho e companheirismo de sempre.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras – UFLA e ao Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos.

Aos Professores do Programa Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira por todo ensinamento compartilhado.

Ao Professor Saulo Rocha Ferreira pela orientação, paciência e dedicação. Seus ensinamentos foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao Fabrício de Campos Vitorino por todo conhecimento compartilhado em toda a elaboração deste trabalho.

Aos amigos e colegas de disciplinas e Laboratório por toda ajuda na condução dos experimentos, trabalhos em equipe e ainda no tratamento dos dados obtidos.

RESUMO

A presente pesquisa visa a investigação do potencial de aplicação das cinzas da casca do café como aditivo em matrizes à base de cimento, devido a abundância de resíduos da produção cafeeira no Brasil. Sua composição físico-química e morfológica presente desperta o interesse em investigação, já que pesquisas na Indústria do Cimento com a possibilidade de incorporação deste material como aditivos são restritas. Para tanto, combinações de cascas de café “in natura”, denominadas Endocarpo ou Pergaminho, Mesocarpo, Exocarpo foram caracterizadas, a fim de investigar características químicas, morfológicas e térmicas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Análise Termogravimétrica e Difração de Raios-X. Após a caracterização das cascas, foi selecionada a combinação em potencial para a produção das cinzas, estes componentes da casca do café passaram por tratamento térmico com temperatura de 500°C, 600°C, e 800°C, com intuito de garantir a redução de picos dos elementos cristalinos e uma consequente amorfização destes produtos. Os Ensaio de Difração de Raio-X e Fluorescência de Raio-X, foram aplicados para avaliar a composição química das cinzas produzidas e tendências de amorfismo nas cinzas produzidas encontradas nas cinzas produzidas a 600°C por 3 horas. Dessa maneira, os compósitos foram preparados, com proporções de 5, 10, 15, 20, 25% (em relação a massa de cimento) e pasta de referência (0%), para analisar o calor de hidratação, por meio do ensaio de Calorimetria Semi-Adiabática de Temperatura, com objetivo de investigar a reatividade das cinzas nas pastas, em que o maior teor de substituição, torna-se a pasta mais reativa. E por fim, visto o teor de reação, foi avaliada a fixação de Carbono, , que é a avaliação da Pozolanicidade do material, porém, o valor encontrado do Índice de Atividade Pozolânica encontrado foi de 155,08g/mg ou 15,508%, portanto as amostras não alcançaram o valor mínimo (75%) estipulado pela NBR 12653/1992. Portanto, os resultados apresentados nesta pesquisa, onde as cinzas da casca do café foram aplicadas às matrizes cimentícias, não foram possíveis comprovar a sua aplicação como Material Cimentício Suplementar.

PALAVRAS-CHAVE: Cinzas da Casca do Café. Matrizes Cimentícias. Aditivos minerais. Material Suplementar.

ABSTRACT

The present research aims to investigate the potential application of coffee husk ash as an additive in cement-based matrices, due to the abundance of residues from coffee production in Brazil. Its present physicochemical and morphological composition arouses interest in investigation, since research in the Cement Industry with the possibility of incorporating this material as additives is restricted. Therefore, combinations of "in natura" coffee husks, called Endocarp or Parchment, Mesocarp, Exocarp were characterized, in order to investigate chemical, morphological and thermal characteristics, by means of Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and X-Ray Diffraction. After the characterization of the husks, the potential combination for the production of the ash was selected, these components of the coffee husks underwent heat treatment at a temperature of 500°C, 600°C, and 800°C, in order to guarantee the reduction of peaks of the crystalline elements and a consequent amorphization of these products. X-Ray Diffraction and X-Ray Fluorescence Assays were applied to evaluate the chemical composition of the produced ash and amorphism tendencies in the produced ash found in the ash produced at 600°C for 3 hours. In this way, the composites were prepared, with proportions of 5, 10, 15, 20, 25% (in relation to the cement mass) and reference paste (0%), to analyze the heat of hydration, through the test of Semi-Adiabatic Temperature Calorimetry, with the objective of investigating the reactivity of ash in the pastes, in which the highest substitution content makes the paste more reactive. And finally, considering the reaction content, the carbon fixation was evaluated, which is the evaluation of the Pozzolanicity of the material, however, the value found for the Pozzolanic Activity Index found was 155.08g /mg or 15.508%, so the samples did not reach the minimum value (75%) stipulated by NBR 12653/1992. Therefore, the results presented in this research, where the coffee husk ash were applied to cementitious matrices, it was not possible to prove its application as Supplementary Cementitious Material.

KEYWORDS: Ash from Coffee Husk. Cement matrices . Mineral Additives. Supplementary Material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção nacional do café, por estado.....	14
Figura 2- Estrutura anatômica do fruto do café.....	15
Figura 3- Componente da casca do café: Pergaminho.....	17
Figura 4- Componente da casca do café: Casca Externa ou Mesocarpo ou Melosa.....	17
Figura 5- Cascas de café a serem utilizadas na lavoura.....	18
Figura 6- Elementos morfológicos da casca do café: (a)Exocarpo+Mesocarpo+Endocarpo, (b) Exocarpo+Mesocarpo e (c)Endocarpo/Pergaminho.....	29
Figura 7- Separação das amostras para realização do ensaio de Calorimetria semi-adiabática de temperatura.....	32
Figura 8- Análise de fluorescência de raios-X.....	34
Figura 9- Agitação do CaO, cinza da casca do café e água isenta de CO ₂ , em temperatura constante.....	35
Figura 10- Titulação em HCl em solução de Fenolftaleína.....	35
Figura 11- Microscopia eletrônica de Varredura dos componentes da casca do café "in natura": (a)exocarpo + mesocarpo + endocarpo, (b) endocarpo/pergaminho e (c) exocarpo + mesocarpo.....	37
Figura 12 - Curvas resultates da Termogravimetria.....	38
Figura 13 - Padrões de Difração de Raios-X de diferentes componentes da casca de café.....	40
Figura 14 - Resultado do DRX das cinzas da casca do café, após diferentes patamares de temperatura, estabilizado por 3 e 6 horas, de todos as partes (combinações) da casca do café.....	41
Figura 15- Curvas de Calor Acumulado, resultantes da integral do Calor de Hidratação.....	44

SUMÁRIO

1.	PRIMEIRA PARTE -ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO + ARTIGO.....	9
2.	INTRODUÇÃO.....	10
3.	OBJETIVOS.....	11
4.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
4.1.	Reações de Hidratação do Cimento Portland.....	12
4.2.	Pozolanas.....	12
4.3.	Filler.....	13
4.4.	O Ciclo Produtivo do Café.....	13
4.5.	O processamento e beneficiamento do café.....	14
4.6.	Resíduos da Produção Cafeeira.....	16
4.7.	A Casca do Café e seu Potencial.....	18
5.	METODOLOGIA E RESULTADOS.....	20
5.1.	Caracterização Morfológica, Térmica e Química de cascas de café e suas cinza.....	20
5.2.	Avaliação da Hidratação das Pastas e Teste de Chapelle Modificado.....	20
6.	CONCLUSÕES.....	22
7.	REFERÊNCIAS.....	23
8.	SEGUNDA PARTE – ARTIGO: Caracterização Morfológica, Térmica e Química da Casca de Café e suas cinzas para a aplicação em Matrizes Cimentícias.....	25
1.	INTRODUÇÃO	28
2.	METODOLOGIA.....	29
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.	CONCLUSÃO.....	45

1. PRIMEIRA PARTE -ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO + ARTIGO

Esta dissertação é organizada em 9 tópicos. A estrutura como se organiza a dissertação e os assuntos abordados em cada tópico são descritos a seguir:

1. **Introdução:** Neste capítulo será apresentada a parte introdutória da dissertação, de uma forma geral e em que se objetiva e justifica a pesquisa;
2. **Motivação:** Apresentação das contribuições e a justificativa do estudo para a área de conhecimento;
3. **Objetivos:** Aqui serão apresentados os objetivos gerais e específicos da dissertação;
4. **Planejamento:** Neste tópico será apresentado uma planilha com o planejamento das atividades que foram realizadas no ano de 2021;
5. **Revisão Bibliográfica:** Neste capítulo, será um explanado sobre o cimento e as cinzas da casca do café. No cimento, sobre as reações de hidratação e seus aditivos. Para a casca do café, primeiramente, a produção nacional, seu processamento, que gera como resíduo as cascas, e o seu potencial de aplicação;
6. **Metodologia e Resultados:** A apresentação de forma resumida dos métodos e procedimentos que foi elaborado no artigo;
7. **Conclusões:** As conclusões gerais do trabalho elaborado e os objetivos alcançados;
8. **Referências:** Este capítulo traz a lista de referências bibliográficas utilizadas na estruturação do conhecimento desta dissertação;
9. **Anexo:** Neste item encontra-se o artigo completo, que explora com metodologias e resultados de cada ensaio realizado.

2. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é a principal matéria-prima utilizada na construção civil atualmente, porém, o setor industrial deste produto tem contribuições na degradação ambiental. Neste sentido, a indústria cimenteira, faz o uso de adições ao clínquer produzido a fim de reduzir os impactos ambientais, assim como o melhoramento das características do cimento produzido. Por outro lado, o Brasil é o principal produtor de café do mundo e durante o processamento dos grãos ocorre a produção de suas cascas que são classificados como rejeito agroindustrial. Grande parte deste rejeito é subutilizado ou descartado de maneira imprópria.

Estas adições podem ser definidas como Pozolanas ou Fillers, aditivos de origem mineral, siderúrgica e as de resíduos agroindustriais, como por exemplo cinzas de Bagaço de cana de açúcar, cinzas da casca do arroz, entre outros.

O Brasil é o principal produtor de café do mundo, durante o processamento dos grãos, há a produção de resíduos, as cascas. Produto que pode ser utilizado em outros setores industriais e que são utilizadas nas próprias fazendas produtoras, como forração para plantio, como combustível para secadores mecânicos, e em alguns casos, são descartadas ao ambiente. Uma vez que há a abundância no resíduo, e destinação restrita em alguns setores, há o interesse em investigar a aplicabilidade em outro setor, o da construção civil.

Diante do exposto, a pesquisa visa investigar os impactos das cinzas da casca do café nos processos de hidratação do cimento. Busca-se com isso preencher a lacuna de conhecimento sobre este material que hoje em dia é insipiente. Não existem muitas pesquisas com esse material por outros grupos de pesquisa devido a sua alta concentração de álcalis. No entanto, seu estudo é válido uma vez que pavimentar o caminho de sua utilização em materiais cimentícios ou materiais geopoliméricos. No caso em tela, esta pesquisa poderá contribuir ainda para uma melhor destinação destas cascas de café, para a redução de emissões da indústria cimenteira, para reduções de custos de produção e para a geração de uma economia circular.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação é caracterizar as cascas de café “in natura” e produzir suas cinzas, com diferentes patamares de temperatura e tempo e então avaliar este material produzido com a finalidade investigar a aplicação em matriz cimentícia.

O primeiro objetivo específico, busca investigar cada parte da casca do café, como sua composição química e morfologia. A caracterização se faz necessária, com a finalidade de avaliar qual a Casca do café “in natura” (Endocarpo, Mesocarpo+Endocarpo ou Exocarpo+Mesocarpo+Endocarpo).

O segundo objetivo específico, é a avaliar os processos de queima com diferentes patamares de temperatura e tempo, e a investigação que cada processo interfere nos tipos de cinzas produzidas.

O terceiro objetivo, é pesquisar sobre a influência da aplicação das cinzas produzidas nas matrizes cimentícias, por meio da compreensão das reações de hidratação das pastas nas primeiras idades durante o processo de cura.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Reações de Hidratação do Cimento Portland

As reações pelas quais o cimento Portland se torna um material aglomerante acontecem na pasta, constituída por água e cimento. A presença de água, dos silicatos e dos aluminatos formam produtos hidratados que, com o tempo, resultam em uma massa firme e resistente, ou seja, a pasta do cimento hidratada.

Durante a hidratação do cimento há a ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com a água. Este grau de hidratação exhibe o que é conhecido como retração química, dependente da composição do aglutinante e da temperatura, este fenômeno se dá devido aos produtos hidratados ocuparem menos espaço em comparação com os reagentes e esta mudança de volume está associada à hidratação do C_3S (LOTHENBACH et al., 2016), no qual os silicatos C_2S e C_3S são os principais compostos existentes no cimento (NEVILLE, 2016). As reações podem ser divididas em diferentes fases, por exemplo, reações iniciais, período de indução, fase de aceleração e fase de desaceleração.

Resumidamente quando disperso em água, o sulfato de cálcio formados a alta temperatura começam a entrar em solução, e a fase líquida se torna rapidamente saturada com várias espécies de íons. Como resultado da interação entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxilas, e dentro de poucos minutos da hidratação do cimento, começam a aparecer cristais aciculares (Etringita). Poucas horas mais tarde, grandes cristais prismáticos de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrosos de silicato de cálcio hidratado começam a preencher os espaços vazios antes ocupados por água e partículas de cimento em dissolução. Depois de alguns dias, dependendo da relação alumina-sulfato do cimento Portland, a etringita pode se tornar instável e se decompor para formar o monossulfoaluminato hidratado, que tem a forma de placa hexagonal. A morfologia de placa hexagonal também é uma característica dos aluminatos de cálcio hidratados que são formados em pastas de cimentos Portland hidratadas contendo baixo teor de sulfato ou alto teor de C_3A (METHA & MONTEIRO, 2008).

4.2. Pozolanas

Pozolana é o termo atribuído aos materiais que reagem com a cal em presença de água. Os materiais pozolânicos podem ser definidos como materiais silicoso ou silicoaluminosos que, por si só possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos

e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT NBR 12653, 1992).

O termo 'atividade pozolânica' abrange todas as reações que ocorrem entre os constituintes ativos de pozolanas, clínquer e água. A evolução da reação pozolânica é comumente avaliada em termos de diminuição da cal livre no sistema ou aumento na sílica + alumina solúvel.(FILHO et al., 2017)

4.3. Filler

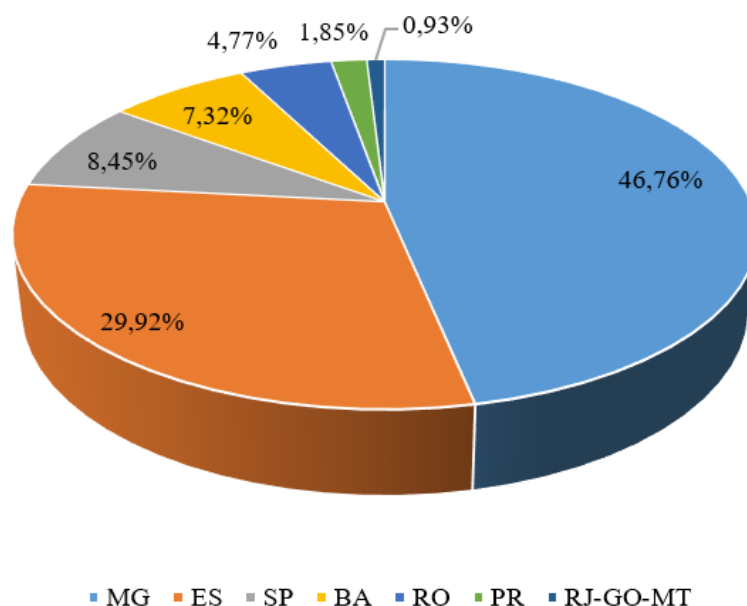
Filler é uma palavra em inglês que pode ser traduzida como enchimento ou preenchimento. Assim como as pozolanas é outro material candidato a substituir parcialmente o clínquer na formulação de cimento: o *filler* de calcário cru (pó de calcário). O efeito filler é consequência da maior compacidade conferida à mistura pela inclusão de partículas finas e ultrafinas do aditivo mineral.

Uma mistura de cimento Portland e água, por exemplo, nesta pasta suas partículas encontram-se aglomeradas em função de forças atrativas de origem eletrostática (I. R. OLIVEIRA et al., 2000) e há a formação de grandes vazios capilares e a quantidade de grãos de cimento não hidratados tende a ser significativa. Já quando há a incorporação do aditivo mineral à pasta, por sua vez, possibilita o preenchimento de vazios entre as partículas de cimento disperso das partículas de cimento disperso, o que promove aumento na compacidade da mistura e, conseqüentemente, refinamento na rede porosa.

4.4. O Ciclo Produtivo do Café

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de café do mundo, responsável por aproximadamente 30% da produção mundial. No Brasil são produzidas as espécies *Coffea Arábica*, conhecido como café arábica, e *Coffea Canephora*, conhecidos como café robusta. Minas Gerais tem destaque na produção com, aproximadamente mais da metade do quantitativo nacional (CONAB, 2020; ICO, 2020), conforme a Figura 1.

Figura 1- Produção nacional do café, por estado.

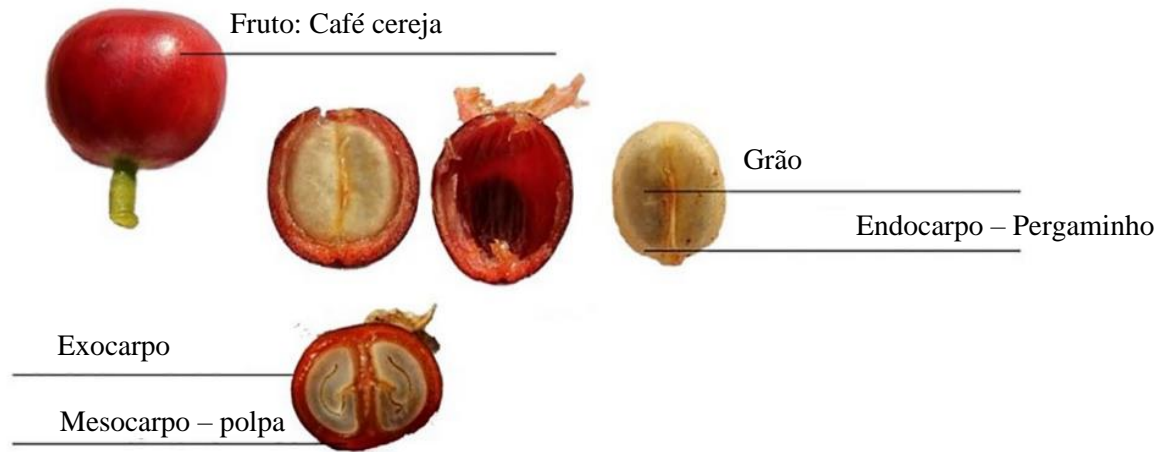


Fonte:(CONAB, 2021).

4.5. O processamento e beneficiamento do café

Após a colheita o fruto do café passa por um processo de beneficiamento, para a retirada de impurezas, bem como, a casca e pergaminho, ou seja, separar o grão que é produto comercial, das partes não utilizadas para a sua comercialização. Neste setor produtivo, a casca do café é o principal resíduo obtido nesta fase. Na figura, é exibido um esquema da estrutura do fruto do café.

Figura 2- Estrutura anatômica do fruto do café.



Fonte: RICCIARDI et al., 2020, adaptado pela autora 2021.

A secagem é outro processo de beneficiamento dos grãos, realizados em dois diferentes métodos: via úmida e via seca. Apesar de possuir a finalidade de melhorar a condição de armazenamento em temperatura ambiente, a umidade nele contido, deve ser estimada o seu período de armazenamento sem que ocorram deteriorações. A secagem também é considerada crítica por propiciar estresses térmicos, desenvolvimento de fungos indesejáveis, adição de odores de fumos ou outros contaminantes nos frutos ou nos grãos, dependendo da técnica empregada na operação (PALACIN et al., 2009).

A secagem em terreiros, com ar natural, é possível em ambientes com baixa umidade relativa do ar e pouca nebulosidade. A principal vantagem desse método é a economia de energia, porém exige extensas áreas e depende de dos fatores climáticos, que não sendo favoráveis, retardam o processo, comprometendo a qualidade do produto (JASPER et al., 2008).

A secagem artificial, por meio de secadores mecânicos, apresenta as vantagens de diminuir o tempo do processo, viabiliza-se em regiões úmidas e em períodos de chuva, reduzir a influência da variação climática sobre a qualidade dos cafés e permitir a redução da área de terreiros e da mão de obra, apesar de exigir melhor qualificação profissional. A principal desvantagem, segundo literatura, é o maior custo de secagem em relação ao gasto energético, em comparação com a secagem natural ao ar livre (SILVA, 2001).

Essa avaliação sobre o uso de secadores mecânicos é importante, pois é nessa etapa e, com a utilização desses equipamentos, que são produzidas as cinzas, resultante da queima da casca como fonte de energia para os secadores. Também a casca propriamente dita, que será realizada a queima da mesma a fim comparativo, como resíduo agroindustrial utilizado como matéria-prima base neste trabalho.

4.6. Resíduos da Produção Cafeeira

No processo de beneficiamento do café, há produção de resíduos, em que a casca do café caracterizado como subproduto é produzida em maior quantidade.

A casca do café é oriunda da limpeza do café coco, composta de epicarpo (casca), mesocarpo (polpa e mucilagem) e endocarpo (pergaminho). A quantidade de cascas produzidas em uma safra é enorme. Segundo autores, no processamento do café coco, aproximadamente, 50% é grão e 50% é casca (ROCHA et al., 2006).As Figuras 3 e 4 apresentam os dois componentes da casca do café após o seu beneficiamento.

Figura 3- Componente da casca do café: Pergaminho



Fonte: Da Autora (2020).

Figura 4- Componente da casca do café: Casca Externa ou Mesocarpo ou Melosa.



Fonte: Da Autora (2020).

A casca destina-se então nas próprias fazendas produtoras, como forração do solo para as plantas, como fonte de energia para secadores mecânicos e grande quantidade é descartada de forma inadequada. Na figura 5, apresenta a Casca de café depositada em uma lavoura que será utilizada como adubo.

Figura 5- Cascas de café a serem utilizadas na lavoura.



Fonte: Da Autora (2019).

As disponibilizações incorretas destes resíduos geram problemas ambientais como os assoreamentos e poluição dos rios, poluição do ar devido à queima para eliminação dos mesmos, que podem ser minimizados com a gestão destes resíduos produzidos e destiná-los a outros fins. (VENTURIM, 2002)

4.7. A Casca do Café e seu Potencial

As características da cinza da casca do café variam em função da composição química de cada parte de sua casca - Endocarpo ou Pergaminho, Mesocarpo ou Polpa e Exocarpo ou casca externa, devido a isso, pode-se destinar mais precisamente sua aplicação.

As cascas do café apresentam um poder calorífico de 5052Kcal/Kg que, é maior que o poder calorífico da lenha, do carvão vegetal e do bagaço de cana (LINS, 2006). A queima da casca do café por sua vez, gera cinzas como resíduos, a combustão da casca obteve 13,96% de cinzas (VALE et al., 2007).

A utilização da cinza da casca do café tem influência significativa na absorção das argamassas, quando o cimento Portland é substituído parcialmente. A temperatura de queima destas cinzas interfere também nos resultados de compressão. No qual, as cinzas calcinadas a 400 e a 600°C e também aquelas queimadas na fazenda sem controle de temperatura não apresentaram resultados satisfatórios quanto ao Índice de Atividade Pozolânica, porém, este I_{ap} aumenta à medida que a temperatura de queima aumenta. Também verifica-se que para a maior temperatura de queima (600°C) da casca do café, obteve-se um maior resultado médio de resistência à compressão (LINS, 2006), com isso o produto final com maior durabilidade.

As cinzas da casca do café, são materiais particularmente ricos em metais alcalinos e alcalinos-terrosos, e possuem potencial uso para substituir em até 10% os Feldspatos usados como fundente para matéria-prima de cerâmica natural, à base de argila (ACCHAR et al., 2013).

A composição química da Cinza da Casca de Café caracterizada por Fluorescência de Raio-X, apresenta aproximadamente 92% das cinzas da casca de café (CHA) são K_2O e CaO , acompanhadas por menores quantidades de MgO e P_2O_5 . Esses óxidos uma forte junção sob efeito de fluxo em altas temperaturas sobre alumina e sílica, particularmente quando comparado com o Feldspato potássico médio, cujo o conteúdo de K_2O é de aproximadamente 17% em massa.(ACCHAR et al., 2013).

Tabela 4-1- Composição Química (%) em massa da cinza da casca do café por FRX.

	SiO₂	Al₂O₃	K₂O	Na₂O	Fe₂O₃	CaO	MgO	TiO₂	SO₃	P₂O₅	MnO
CHA	1,24	0,58	46,46	0,14	0,56	17,70	4,51	0,08	3,75	3,85	0,06

Fonte: ACCHAR et al. (2013) adaptado.

Outra aplicação significativa da Casca do café, é sua utilização como aditivo suplementar em nutrição animal, em que a inclusão da casca do café em rações para suínos reduz a digestibilidade e desempenho no crescimento e torna-se economicamente viável em até 5% em substituição ao milho (V. de OLIVEIRA, 1999).

5. METODOLOGIA E RESULTADOS

5.1. Caracterização Morfológica, Térmica e Química de cascas de café e suas cinzas

Para tanto, as cascas de café “in natura” foram caracterizadas, a fim de investigar características químicas, morfológicas e térmicas, por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TG).

Os resultados mostraram que a casca do café possui morfologia complexa apresentando elevada quantidade de vasos, além de possível elevada porosidade e área superficial. O teste EDS indica maior quantidade de magnésio, potássio e cálcio em sua superfície. Os dados da TGA mostram que os principais componentes da casca são celulose, hemiceluloses e lignina.

A casca do café é composta por três componentes, a casca externa, denominada Exocarpo, a polpa, denominada Mesocarpo e o Pergaminho, denominada Endocarpo. A partir das caracterizações a composição de Cascas com as três partes da casca com devido potencial para uso denominado Endocarpo+Mesocarpo+Exocarpo.

Assim, as cinzas da casca do café foram preparadas por diferentes tratamentos térmicos nas temperaturas de 500, 600 e 800°C por 3 e 6 horas. Suas caracterizações foram por meios dos testes de Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raio-X (FRX). De acordo com o DRX, o tratamento térmico do endocarpo a 600°C por 3 horas promove uma redução nos picos dos elementos cristalinos.

5.2. Avaliação da Hidratação das Pastas e Teste de Chapelle Modificado

Para estas avaliações foram realizados os ensaios de Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio fixado – Método Chapelle Modificado e Ensaio de Calorimetria Semi-Adiabática.

A calorimetria é a medição da produção da taxa de um calor de material, e uma das aplicações comuns é o estudo da hidratação do cimento, para tanto, o compósito produzido foi preparado, cinzas com temperatura de queima de 600°C (caracterizações anteriores) com duração de 3 horas e cimento Portland Tipo V. O objetivo deste ensaio é avaliar a temperatura máxima alcançada nas horas iniciais da hidratação para as pastas com diferentes teores de cinzas (5, 10, 15, 20 e 25% e pasta de referência), assim como, investigar os picos de hidratação por meio de Calor acumulado e calor de hidratação pela análise de elevação semi-adiabática de temperatura. As pastas foram moldadas com proporção de água-cimento 0,4 e analisadas nas primeiras 24h. A partir do preparo da pasta, as amostras foram colocadas em uma caixa térmica e mantidas em ambiente com temperatura controlada de aproximadamente 22°C. As curvas de

temperatura foram obtidas pelo equipamento Data Logger TC-08 e software correspondente PicoLog e sensores do Tipo K (cromel/alumel) com precisão entre -40 a 350°C e resolução de 41 μ V/°C.

A Determinação do teor de hidróxido de Cálcio Fixado, denominado como Método Chapelle Modificado (ABNT, 2010) – Determinação do Índice de Atividade Pozolânica se aplica aos materiais silicosos ou sílico aluminosos, cuja a fase amorfa tenha a capacidade de fixar hidróxido de cálcio, conforme prescrito na norma NBR 15895-2010. O Ensaio consiste em manter em cozimento em banho-maria sob agitação uma mistura de 2g de CaO, 1g de Cinza da Casca do Café com queima de 600°C e 250ml de água isenta de CO₂ por 16h, logo após o teor de CaO é medido por meio de titulação da solução de HCl 0,1N e Fenolftaleína (1 g/L), e o resultado apresenta a quantidade de CaO fixado por grama de cinza, no qual quanto maior o valor da fixação mais reativo é o material. O valor encontrado do Índice de Atividade Pozolânica foi de 155,08g/mg ou 15,508%, portanto as amostras não alcançaram o valor mínimo (75%) estipulado pela NBR 12653/1992.

6. CONCLUSÕES

A avaliação Morfológica, Térmica e Química das cinzas da casca do café, se fez necessária para identificação da temperatura que apresenta a redução da cristalinidade dos componentes químicos existentes, no qual a temperatura de 600°C por 3 horas, foi a que melhor apresentou amorfismo nos seus componentes, e por 3 horas devido ao fator de res cristalização das amostras

Os padrões de DRX decorrentes dos componentes da casca de café “in natura” são típicos de materiais semicristalinos com halo amorfo e picos cristalinos, com componentes sem endocarpo apresentando picos cristalinos próximos ao nível amorfo. Nos testes térmicos, MEV e DRX, foram encontrados os três principais elementos dos materiais lignocelulósicos: celulose, hemiceluloses e lignina;

No ensaio DRX para analisar a cinza da casca sem a presença do endocarpo a uma temperatura de 600°C com duração de 3 horas, há redução da cristalinidade dos materiais, que são passíveis de amorfismo; e há também uma recristalização dos elementos cristalinos do material devido a períodos mais longos de tratamento térmico em temperaturas mais elevadas

Nos testes de DRX feitos a partir de todos os tratamentos térmicos dos componentes da casca há uma padronização do potássio decomposto demonstrando, novamente, sua abundância.

No teste de calorimetria semi-adiabática, as curvas indicam um aumento no calor acumulado e também um aumento no pico/atraso na formação de produtos hidratados de aluminatos e silicatos à medida que o nível de CHA nas amostras aumenta. Este aumento no período da hidratação há a disponibilidade de água, portanto mais espaço para o crescimento dos hidratos durante toda o processo de hidratação.

Em geral, novos estudos são recomendados para uma caracterização mais ampla deste material e tendo em vista os resultados promissores visando a popularização de diferentes usos ambientalmente corretos da cinza da casca de café. Porém de acordo com os resultados apresentados, a cinza da casca do café torna-se inviável como Matrizes Cimentícias Suplementares.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT. (2010). NBR 15895 - Pozzolanic materials - Determination of calcium hydroxide fixed - Modified Chapelle's method (in portuguese). In *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (pp. 1–10).
- ABNT NBR 12653. (1992). *NBR 12653 - Materiais pozolânicos*. 9, 6.
- ACCHAR, W., DULTRA, E. J. V., & SEGADAES, A. M. (2013). Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.009>
- CONAB. (2020). Acompanhamento da safra brasileira 2012/2013. *Acompanhamento Da Safra Brasileira de Grãos 2019/2020*, 1–29.
- CONAB. (2021). Acompanhamento da Safra Brasileira. *Boletim Da Safra 2021*, 8(Terceiro levantamento), 59. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/>
- FILHO, J. H., GOBBI, A., Pereira, E., QUARCIONI, V. A., & De MEDEIROS, M. H. F. (2017). Atividade pozolânica de adições minerais para cimento portland (Parte i): índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-x (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e chapelle modificado. *Revista Materia*, 22(3).
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620170003.0206>
- Funahashi Jr., E. I. (2018). *Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- ICO. (2020). Produção Total de Países Exportadores. *Internacional Coffee Organization*.
- JASPER, S. P., BIAGGIONI, M. A. M., & RIBEIRO, J. P. (2008). Avaliação do desempenho de um sistema de secagem projetado para os pequenos produtores rurais. *Ciência e Agrotecnologia*, 32(4), 1055–1061. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542008000400004>
- LINS, L. N. (2006). *Estudo da Aplicação da Casca de Café na Indústria da Construção*. Universidade Federal Fluminense.
- LOTTHENBACH, B., SCRIVENER, K., & SNELLINGS, R. (2016). A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. In *[Report]. Civil Aeromedical Research Institute (U.S.)* (Vol. 62, Issue 10).

- MASSAZZA, F. (1998). Pozzolana and Pozzolanic Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 471–635. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50022-9>
- METHA, P. K., & MONTEIRO, P. J. M. (2008). Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais. In *Microestrutura do Concreto* (pp. 21–202).
- NEVILLE, A. M. (2016). *Propriedades do Concreto*.
- OLIVEIRA, V. de. (1999). *Casca de café em rações Isoenergéticas para suínos em Crescimento e Terminação (Digestibilidade e Desempenho)*. Universidade Federal de Lavras.
- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., & PADOLFELLI, V. C. (2000). *Dispersão e Empacotamento de Partículas* (2nd ed.). Fazenda Arte Editorial.
- PALACIN, J. J. F., LACERDA FILHO, A. F. ., MELO, E. C. ., & TEIXEIRA, E. C. (2009). Secagem Combinada de Café Cereja Descascado. *Revista de Engenharia Na Agricultura*, 17, 244–258.
- RICCIARDI, P., CiLLARI, G., Carnevale Miino, M., & Collivignarelli, M. C. (2020). Valorization of agro-industry residues in the building and environmental sector: A review. *Waste Management and Research*, 38(5), 487–513. <https://doi.org/10.1177/0734242X20904426>
- ROCHA, F. C., GARCIA, R., FREITAS, A. W. D. P., DE SOUZA, A. L., GOBBI, K. F., VALADARES FILHO, S. D. C., TONUCCI, R. G., & ROCHA, G. C. (2006). Casca de café em dietas para vacas em lactação: Consumo, digestibilidade, produção e composição de leite. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 35(5). <https://doi.org/10.1590/S1516-35982006000700037>
- SILVA, J. de S. (2001). *Secagem e Armazenagem de Café - Tecnologias e Custos* -. 162.
- VALE, A. T. do, GENTIL, L. V., GONÇALEZ, J. C., & DA COSTA, A. F. (2007). Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), Duke. *Cerne*, 13(4), 416–420.
- VENTURIM, José Braz. (2002). *Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café.* / José Braz Venturim. Florianópolis: UFSC.

**8. SEGUNDA PARTE – ARTIGO: CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA,
TÉRMICA E QUÍMICA DA CASCA DE CAFÉ E SUAS CINZAS PARA A
APLICAÇÃO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS**

AUTORES: Thaiane Oliveira Marcelino, Eduardo Hélio de Novais Miranda, Fabricio de Campos Vitorino, Saulo Rocha Ferreira

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E QUÍMICA DA CASCA DE CAFÉ E SUAS CINZAS PARA APLICAÇÃO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS.

MORPHOLOGICAL, THERMAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF COFFEE HUNT AND ITS ASHES FOR APPLICATION IN CEMENT MATRICES

Thaiane Oliveira Marcelino

Eduardo Hélio de Novais Miranda

Fabricio de Campos Vitorino

Saulo Rocha Ferreira

RESUMO

A presente pesquisa visa a investigação do potencial de aplicação das cinzas da casca do café como aditivo em matrizes à base de cimento, devido a sua abundância de resíduos da produção cafeeira no Brasil, sua composição morfológica e propriedades químicas. Neste sentido, as cascas de café *in natura* foram preparadas, a fim de investigar características químicas, morfológicas e térmicas por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Termogravimétrica. Os componentes da casca do café *in natura* passaram por tratamento térmico com temperatura de 500°C, 600°C e 800°C com o intuito de produzir cinzas amorfizadas. Estas cinzas foram caracterizadas por meio do Ensaio de Difração de Raio-X e Fluorescência de Raio- X. Por fim, pastas de cimento foram preparadas com diferentes proporções de cinzas (0, 5, 10, 15, 20 e 25%). O calor acumulado durante as reações de hidratação destas pastas e a taxa de calor acumulado foram analisadas por meio do ensaio de Calorimetria Semi-Adiabática. O ensaio de Chappelle modificado foi realizado para se avaliar uma possível Pozolanicidade do material. novos estudos são recomendados para uma caracterização mais ampla deste material e tendo em vista os resultados promissores visando a popularização de diferentes usos ambientalmente corretos da cinza da casca de café. Porém de acordo com os resultados apresentados, a cinza da casca do café torna-se inviável como Matrizes Cimentícias Suplementares.

Palavras-chave: Cinzas da Casca do Café. Matrizes Cimentícias. Substituição. Material Suplementar.

ABSTRACT

The present research aims to investigate the application, thermal and chemical potential of research and restrictions of cement in matrices based on residues from coffee production in Brazil, its morphological composition of application, thermal and chemical of research and restricted cement in the Industry of ash Cement with the possibility of incorporating this material as additives. For this purpose, the “in natura” coffee cascades were prepared, for the purpose of characteristic, morphological and thermal tests, by means of Micro Scanning Electronics, Energy Dispersive Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and X-Ray Diffraction, The components of Scanning coffee cascade, by treatment of the crystal elements, and thermal with a temperature of 500°C, of reduction of 600°C, of reduction of peaks of 800°C, of reduction of peaks and an amorphization with the products, of intention by X-Ray Diffraction Assay X-Ray Fluorine incidence in the ash decision X, were incidents for determination of the ash and incidents of ash in the ash in the three hours. Thus, the composites were prepared, with proportions of 5, 10, 20, 25% and reference masses, to analyze the heat of hydration, by means of the Semi-Adiabatic Temperature Calorimetry test, with the objective of investigating the reactivity of the ash in the mass, in which the highest substitution content makes the most reactive paste. And finally, change in the Pozolanic activity evaluation index, however, the Pozolanic evaluation value found was modified, through the analysis of the Pozolanic activity of the Pozolanic, however, the Pozolanic evaluation value found was found, however, the value 08g /mg or 15,508%, therefore, as a model, they did not reach the minimum value (75%) stipulated by NBR 12653/1992. Therefore, the results presented in this research, where the coffee husk options were applied to cementitious matrices, were not possible to verify their gray application as Supplementary Cementitious Material.

Keywords: Ash from Coffee Husk. Cement matrices. Replacement. Supplementary Materials.

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o principal material utilizado na construção civil e está presente em inúmeros processos construtivos. A indústria cimenteira com intuito de reduzir gastos em sua produção, bem como, a reduzir emissões de gases e consumo energético adota medidas para incorporação de adições ao cimento [13]. Para este fim, estudos investigam o uso de materiais cimentícios suplementares (SCM) como substituição parcial do cimento. No Brasil, o grande potencial são os materiais provenientes das cinzas de resíduos agroindustriais que merecem destaque devido as grandes quantidades geradas anualmente. Além dos benefícios ambientais, o compósito cimentício com adição dessas cinzas poderá apresentar maior resistência e durabilidade, bem como a redução em seus custos de produção e manutenção. Além disso, foi avaliado que a substituição parcial do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares, como as cinzas agroindustriais, causam um aumento no calor acumulado devido ao efeito filler [17]. Isto ocorre devido a maior área superficial destes materiais o que facilita o aparecimento de sítios de nucleação adicionais para as fases hidratadas, proporcionando mais espaço para sua precipitação. Além disso, promove o aumento do teor a/c e a soma de todos estes efeitos acarreta em um maior grau de hidratação, que está mais relacionado a um efeito físico do que químico [11].

A casca do café, considerada um resíduo agroindustrial, é obtida durante o processamento de beneficiamento do fruto, onde há a separação dos grãos da casca. Anatomicamente, a relação entre grão beneficiado e a casca do café é de 1:1, ou seja, 50% é grão e 50% é casca. A análise da safra de 2020 teve uma produção de 62,02 milhões de sacas beneficiadas [14], portanto, a obtêm-se a mesma proporção de cascas de café. Apesar de serem aplicados em diversos setores industriais, como fertilizantes, aditivo nutricional para animais [16] e combustível em fornos [15], grande parte deste material é bastante subutilizado. Assim, as cinzas da casca de café são uma alternativa para serem em outros setores industriais, devido à sua grande disponibilidade e aos benefícios técnicos e ambientais que seu uso pode promover. Por tanto, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos de diferentes teores de cinzas de café (0, 5, 10, 15, 20 e 25%) nas reações de hidratação do cimento por meio de caracterizações morfológicas, térmicas e químicas.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

A Casca do café

Foi utilizada a casca de café da espécie Arábica. O material foi obtido na agência Inova Café da Universidade Federal de Lavras -UFLA, localizada em Lavras, Minas Gerais, Brasil, retirado após secagem pelo método natural. Os elementos da casca são apresentados na Figura 6.

Figura 6- Elementos morfológicos da casca do café: (a)Exocarpo+Mesocarpo+Endocarpo, (b) Exocarpo+Mesocarpo e (c)Endocarpo/Pergaminho



Fonte: Da Autora (2020).

Cinzas da Casca do Café

A produção das cinzas da casca do café foi realizada inicialmente com queima sem controle de temperatura com a finalidade da redução do volume e da matéria orgânica. Feita pela carbonização das cascas de café, com uso de Álcool Etílico, em fogão à lenha. Após resfriadas, as cascas incineradas, foram armazenadas.

Na sequência as cascas previamente queimadas foram levadas para o forno resistivo Tipo Mufla- com programador de Temperatura Digmec – tipo FHMP, com rampa de

aquecimento 20°C/min. duração de 3 e 6 horas nos patamares de temperatura de 500, 600 e 800°C de acordo com Cordeiro, 2009 [2].

2.2 Caracterizações

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A casca de café “in natura” e suas respectivas cinzas foram investigadas através de um microscópio eletrônico modelo Zeiss SEM EVO LS25. O microscópio foi operado sob uma tensão de aceleração de 15 kV e corrente de sonda de 2nA. Nenhum pré-revestimento foi feito. Os espécimes foram fixados em um stub de metal coberto por uma fita revestida de carbono. Elétrons secundários (Everhart-Thornley) e detectores de retroespalhamento (Solid State Detector) foram usados. Foi utilizada uma distância de trabalho de 8,5 mm. Nenhuma inclinação foi aplicada.

2.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Cascas de café foram submetidas ao ensaio. As cinzas foram testadas após trituração manual. As análises termogravimétricas foram realizadas em um instrumento Netzch STA 449 Jupiter TGA-DSC. 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). Um cadinho de alumina aberto foi utilizado.

2.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de Difração de raios-X (DRX) foram medidos com um difratômetro de raios-X (Bruker D2 Phaser 2ª Geração) com uma fonte de Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) na faixa 2 θ de 5-70 a uma taxa de varredura de 0,6 ° / min. A fração cristalina (FC) da casca de café crua foi determinada com base nas unidades de coordenadas assimétricas da celulose. As coordenadas foram extraídas de dados de informações de cristalografia (.cif) [4].

Para o cálculo da fração cristalina teórica, a simulação foi realizada com arquivos de informações de cristal contendo as coordenadas publicadas das unidades assimétricas de celulose I β por serem as mais abundantes na natureza. A fração amorfa foi criada usando um pwhm de 9,0 para o padrão de celulose II calculado com o arquivo .cif. Em seguida, o índice de cristalinidade teórico simulado foi calculado de acordo com a Eq. (1).

$$FC = \frac{A_{\text{crys}} - A_{\text{am}}}{A_{\text{am}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde A_{crys} é a área da fração cristalina teórica e A_{am} é a área da fração amorfa teórica de celulose. Para comparação, o índice cristalino de Segal foi calculado de acordo com o método de Segal.

O tamanho do cristalito de uma amostra foi calculado usando a equação de Scherrer (Eq. (2)). Esta etapa foi realizada nas curvas teóricas.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

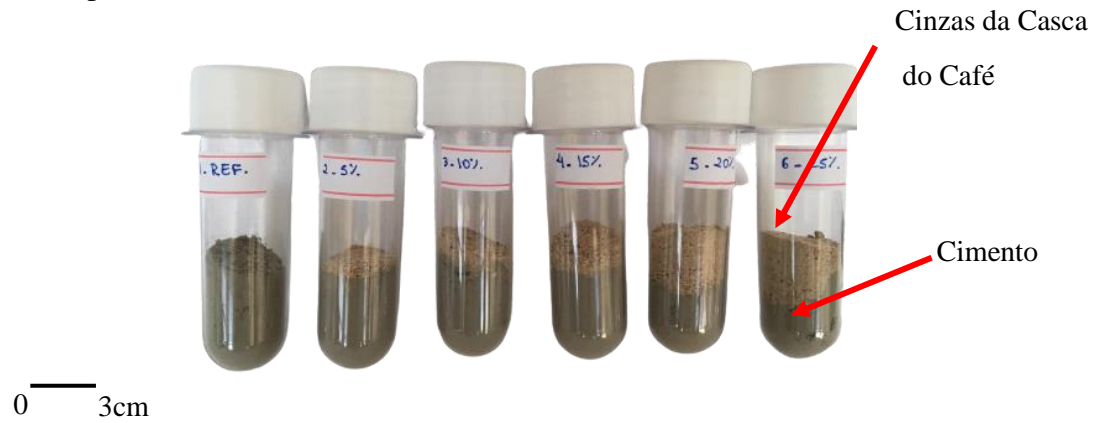
Onde τ é o tamanho perpendicular ao plano da rede representado pelo pico em questão (200), K é uma constante que depende da forma do cristal, λ é o comprimento de onda do feixe incidente no experimento de difração, β é o FWHM em radianos e " θ " é a posição do pico em radianos.

2.2.4 Calorimetria Semi-Adiabática de Temperatura

Seis pastas foram produzidas com proporção de água-cimento igual a 0,4 com diferentes teores de substituição de cimento por cinzas, sendo 0% a pasta de referência (com Cimento Portland V e água), 5%, 10%, 15%, 20% e 25% em massa e analisadas nas horas iniciais a partir da mistura até 40h. A partir do preparo da pasta, já se inicia as reações, para tanto, o tempo de preparo para cada amostra e tempo do início do ensaio são considerados no cálculo do Calor Acumulado. As amostras foram colocadas em uma caixa térmica e mantidas em sala climatizada com temperatura aproximada de 22°C durante todo o período do ensaio.

As pastas foram preparadas com 10g de cimento e cinza, as proporções de substituições de cinzas/cimento já definidas e acrescentadas 4ml de água, na relação água/cimento de 0,4. A separação dos materiais sólidos do ensaio, são apresentados na Figura 7, a Figura 8 apresenta o esquema de armazenamento das amostras dentro da caixa térmica e a Figura 9 mostra a montagem dos Cabos termopares ao Datalogger.

Figura 7- Separação das amostras para realização do ensaio de Calorimetria semi-adiabática de temperatura.



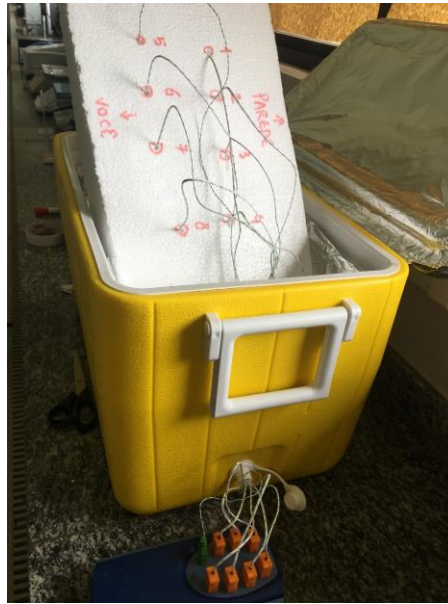
Fonte: Da Autora (2021).

Figura 8- Armazenamento em caixa térmica em ambiente com controle de temperatura.



Fonte: Da Autora (2021).

Figura 9- Montagem do ensaio, ligação entre amostras e Datalogger.



Fonte: Da Autora (2021).

As curvas de temperatura foram obtidas pelo equipamento Data Logger TC-08 e software correspondente PicoLog, registradas a cada 30 segundos. Com a finalidade de investigar os picos de hidratação por meio de Calor de Hidratação, Calor Acumulado, Fluxo de Calor e a Temperatura da Hidratação das pastas. O Calor de Hidratação foi calculado pela Eq. (3), o Fluxo de Calor, é calculado pela derivada do resultado do calor acumulado e o Calor Acumulado pela Integral dos valores de Fluxo de Calor.

$$CH = \frac{CP}{m} \times [\Delta t + (\beta \times \int \Delta t)] \quad (3)$$

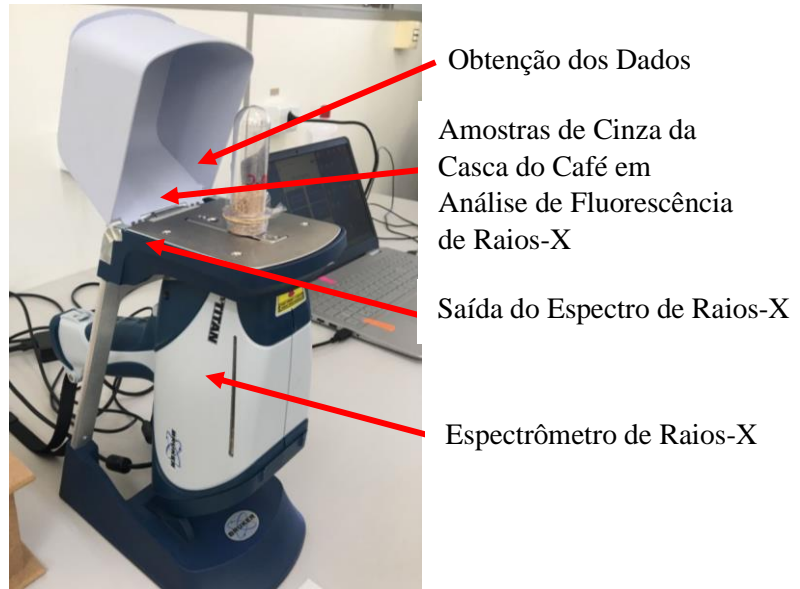
Onde o CH é o Calor de Hidratação, CP o calor específico da amostra em J/°C, m é a massa da amostra, Δ é a diferença entre a Temperatura final e inicial, β é constante.

2.2.5 Fluorescência de Raio-X

Para a determinação da composição química das Cinzas da Casca do café foi empregada a análise semi-quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, em equipamento Titan – Bruker 800N8578, as amostras secas, foram diretamente analisadas com método não destrutivo, com uso de papel filme SpetroMembrane Prolene- Thin-film Chemplex.

Os resultados do ensaio, realizado no Laboratório de Fluorescência e Raios-X, do Departamento de Ciência do Solo, na Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, são apresentados na forma percentual em massa.

Figura 10- Análise de fluorescência de raios-X.



Fonte: Da Autora (2021).

2.2.6 Ensaio de Chapelle Modificado – Fixação de CaO

No ensaio Chapelle modificado, a reatividade é determinada pela capacidade do material fixar cal quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio conforme a Figura 9. O método consiste em manter sob agitação 2g de CaO, 1g de Cinza e 250ml de água Isenta de CO₂ em temperatura constante (90°C) por 16 horas.

Figura 11- Agitação do CaO, cinza da casca do café e água isenta de CO₂, em temperatura constante.



Fonte: Da Autora (2021).

Ao final do ensaio, o teor de CaO é medido por meio de titulação da solução de HCl 0,1N e fenolftaleína.

Figura 12- Titulação em HCl em solução de Fenolftaleína.



Fonte: Da Autora (2021).

O resultado do cálculo da Índice de Atividade Pozolânica, corresponde ao teor de Hidróxido de Cálcio fixado, em miligramas (mg) de Ca(OH)_2 por grama (g) de material, apresentado pela fórmula a seguir:

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} * 1,32 \quad (4)$$

Onde:

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ é o índice de atividade pozolânica Chapelle obtido no ensaio, que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, expresso em miligramas(mg) de Ca(OH)_2 por grama (g) de material;

M_2 é massa do material pozolânico, expressa em gramas (g);

V_2 é o volume de HCl 0,1M consumido no ensaio com amostra, expresso em mililitros (mL);

V_3 é o volume de HCl 0,1M consumido no ensaio em branco, expresso em mililitros (mL);

F_c é o fator de correção do HCL para uma concentração de 0,1M;

1,32 é a relação molecular $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

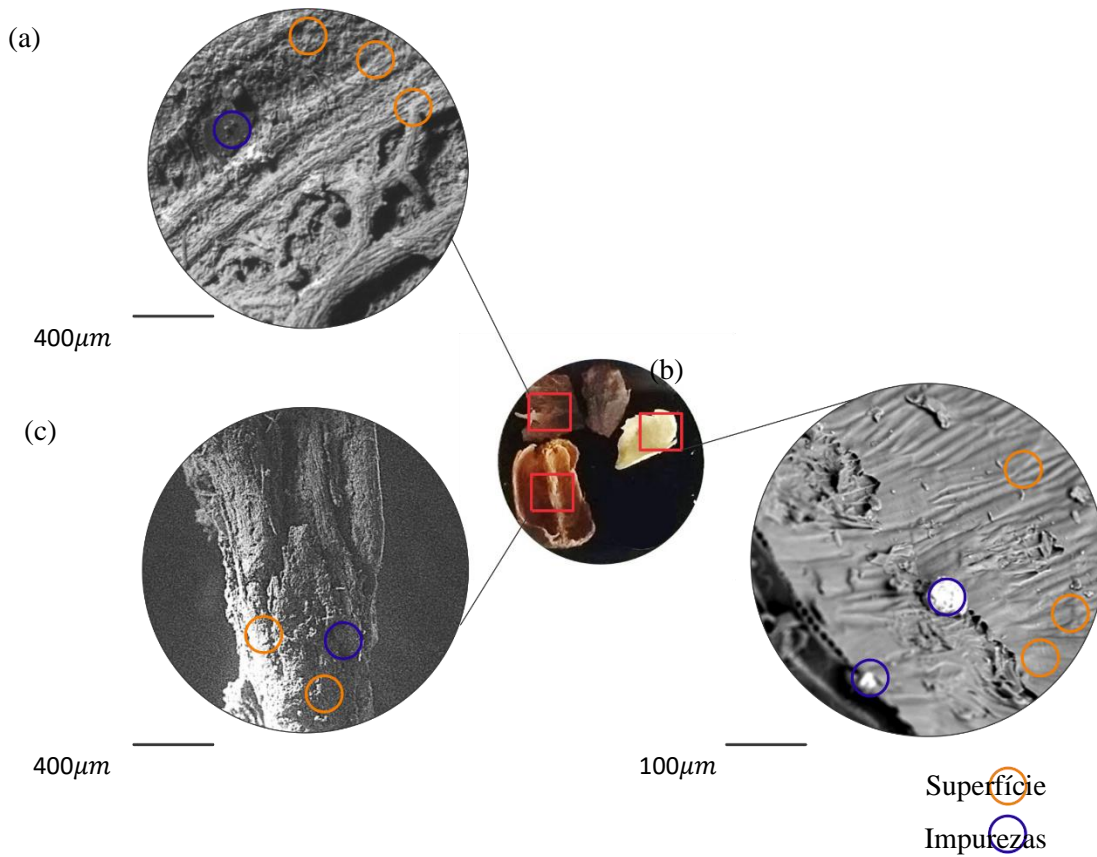
O Ensaio de Índice de Atividade Pozolânica foi realizado no Laboratório de Nanotecnologia Florestal no Departamento de Engenharia de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras, Lavras –MG.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Morfológica

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada nos componentes da casca do café “in natura”, são apresentados na Fig13.

Figura 13- Microscopia eletrônica de Varredura dos componentes da casca do café "in natura": (a)exocarpo + mesocarpo + endocarpo, (b) endocarpo ou pergaminho e (c) exocarpo + mesocarpo.



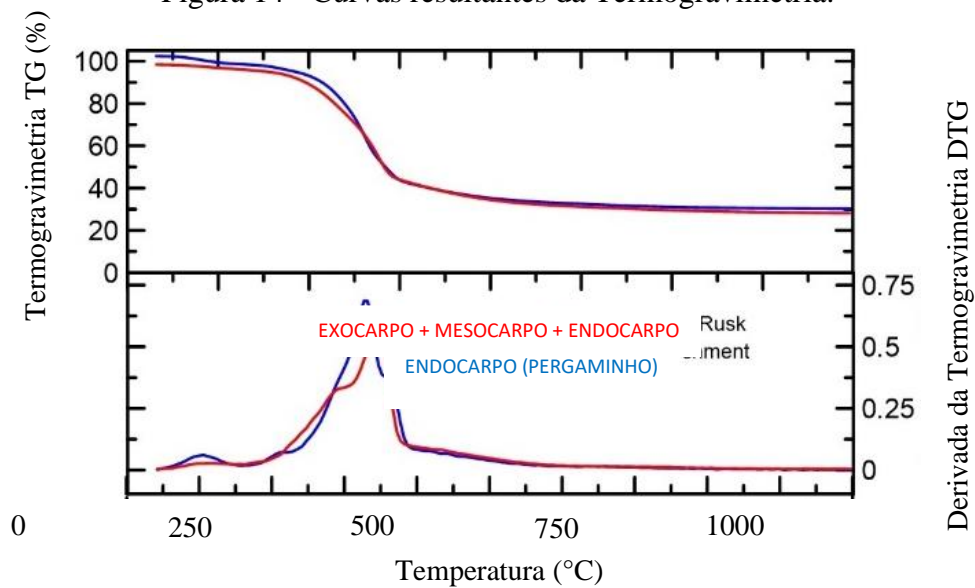
Fonte: Dos Autores (2020).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostram a estrutura heterogênea dos componentes, destacados em (a), (b) e (c) por círculos as áreas superficiais e impurezas encontradas. Em (a) Exocarpo+Mesocarpo+Endocarpo, com visibilidade para face externa, e (c) exocarpo + mesocarpo com visibilidade para face interna apresentam fibras achatadas e dobradas em hélice, fato que segundo Mbokou, Pontié, Bouchara et al. [6] é uma característica global encontrada em materiais lignocelulósicos. Em (b) endocarpo, apresentam fibras em sentido com tendência linear e estruturalmente porosa.

3.2 Caracterização Térmica das cascas in natura

Após o processamento, foram obtidas as curvas de Termogravimetria (TGA), Derivada de Termogravimetria (DTG) e Varredura de Calorimetria Diferencial (DSC) apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Curvas resultantes da Termogravimetria.



Fonte: Dos Autores (2021).

No gráfico de TG, em todas as curvas, pode-se observar uma perda de água adsorvida de 2,38% no Endocarpo e 1,38% no Exo+Meso+Endocarpo, abaixo de 120°C, resultados similares foram apresentados por Acchar, Dultra e Segadães [8]. Entre 200 e 400 °C ocorre uma banda de decomposição da hemicelulose e da celulose de 53,20% no Endocarpo e 56% no Exo+Meso+Endocarpo.

Na curva DTG, a 300°C há a formação de um pico de perda característica desses materiais. Então, a lignina se decompõe entre 400 e 500 °C, e após essa temperatura a perda de massa é desprezível [9].

3.3 Caracterização Química por EDS

A quantificação dos componentes químicos de algumas partes da casca de café “in natura” obtida pela técnica de quantitativa de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados EDS Casca do café "in natura"

Componentes Químicos	Endocarpo Superfície (%)	Endocarpo Impurezas (%)	Exocarpo	Exocarpo	Exocarpo + Mesocarpo+	Exocarpo + Mesocarpo + Endocarpo	TOTAL
			o+ Mesocarpo Superfície (%)	o + Mesocarpo Impurezas* (%)	Endocarpo Superfície (%)	Endocarpo Impurezas (%)	EM 100%
Mg	26,80	11,09	10,79	-	37,59	11,09	18,74
Al	-	-	-	1,53	-	1,53	-
P	-	-	6,25	1,23	6,25	1,23	3,12
Si	10,65	6,16	4,32	-	14,97	6,15	7,47
S	-	-	-	22,75	-	22,75	-
Cl	9,62	5,26	3,36	-	12,98	5,26	6,47
K	23,71	1,17	57,88	69,23	81,59	70,4	40,67
Ca	29,21	76,32	17,40	5,27	47,21	81,59	23,53
				TOTAL	200,59		

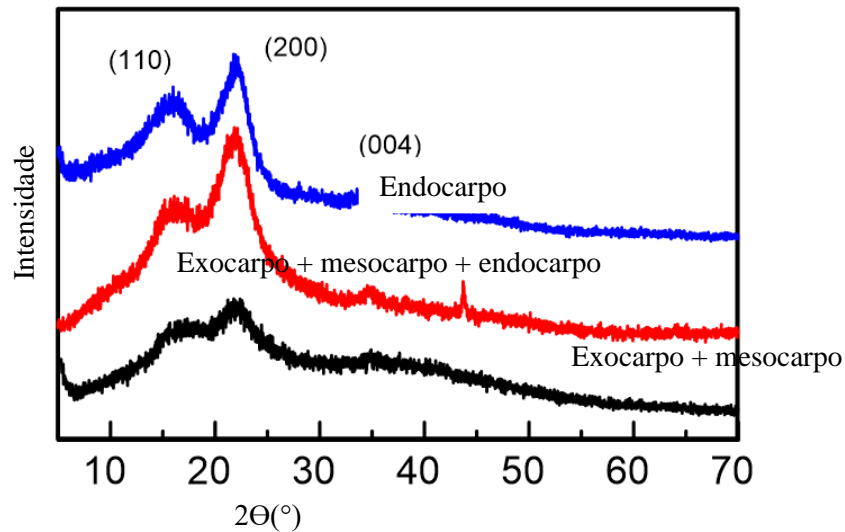
*Partículas e Cristais na superfície da casca do café.

Os elementos mais abundantes encontrados foram magnésio, potássio e cálcio. Em seus estudos sobre a pirólise da casca do café, Lima [7] encontrou esses mesmos compostos em maior quantidade. Em sua pesquisa sobre o desempenho de pastas de carbono suplementadas com cinza de casca de café, Mbokou, Pontié, Bouchara et al. [6], componentes químicos qualificados também semelhantes aos encontrados neste trabalho.

3.4 Caracterização Química por DRX

Os padrões DRX dos componentes da casca de café "in natura" são mostrados na Figura 15. Eles são típicos de materiais semicristalinos com um halo amorfo e picos cristalinos.

Figura 15 - Padrões de Difração de Raios-X de diferentes componentes da casca de café.

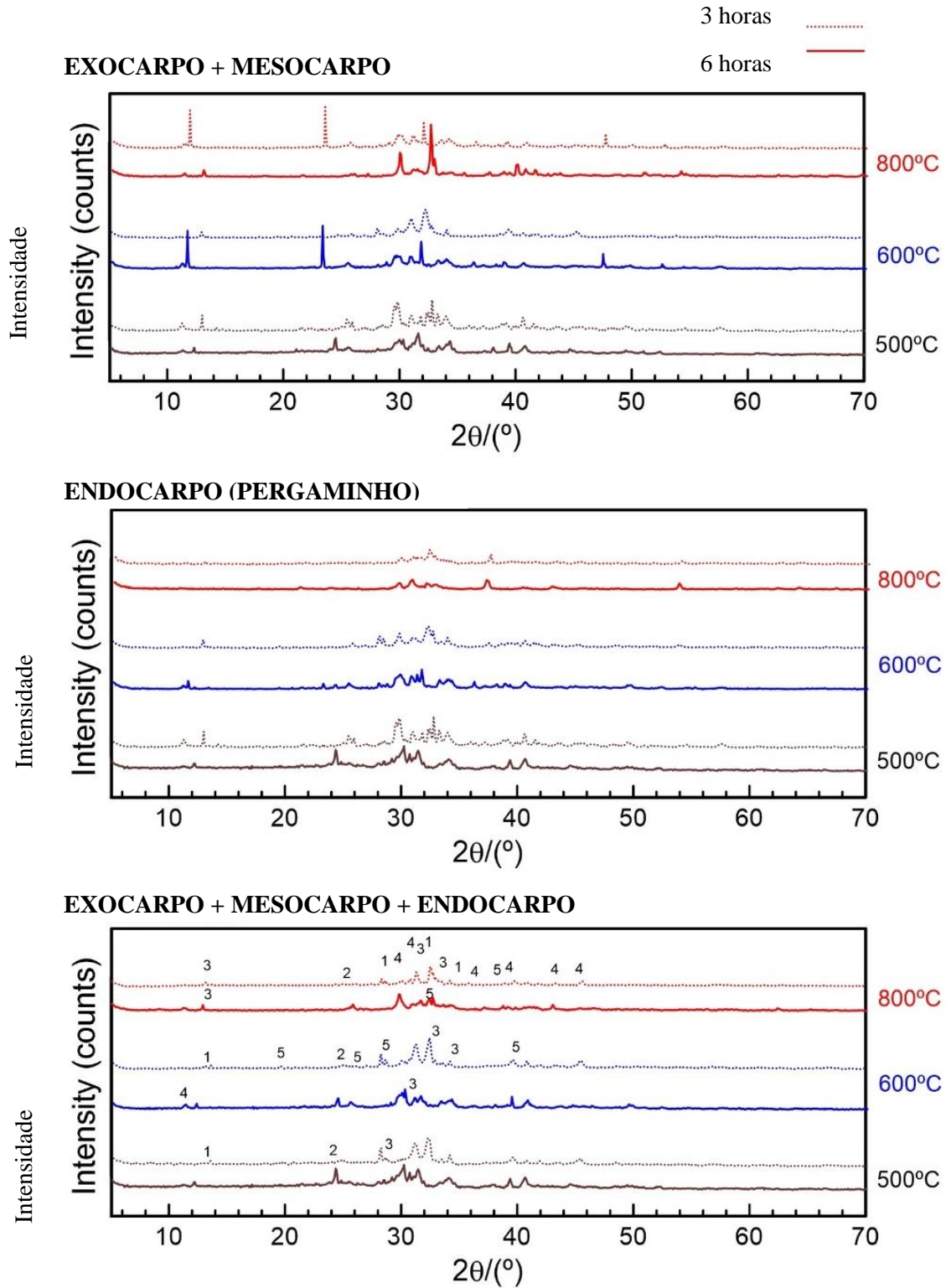


Fonte: Dos Autores (2021).

Todos os padrões apresentam pico em $2\theta = 22,6^\circ$, o qual foi atribuído ao (200) plano I da rede celulósica, corroborando testes térmicos e MEV sobre a existência de componentes lignocelulósicos fundamentais em torno de $2\theta = 20,4^\circ$ identifica os planos (110) e (004) e pode ser explicado pela falta de orientação dos cristais, ou seja, tendência ao amorfismo [10]. Os picos a $2\theta = 22,6^\circ$, entretanto, foram mais definidos nas fases que apresentavam o endocarpo, o que pode ser explicado pela maior composição de elementos cristalinos, segundo o teste EDS. Já a curva que representa o Epicarpo e o Mesocarpo, sem o componente Endocarpo, apresentava um pico cristalino menos intenso, quase no nível do halo amorfo.

A Figura 14 mostra o DRX correspondente após a queima em três diferentes níveis de temperatura: 500, 600 e 800 °C, de todos os componentes da casca do café. A diferença no tempo limite de estabilização da temperatura não provoca mudanças significativas no padrão dos elementos cristalinos, viabilizando a opção com menor gasto de energia, 3 horas de estabilização.

Figura 16 - Resultado do DRX das cinzas da casca do café, após diferentes patamares de temperatura, estabilizado por 3 e 6 horas, de todas as partes (combinações) da casca do café.



Fonte: Dos Autores (2021).

Há um aumento na frequência dos picos de acordo com o aumento da temperatura, ou seja, uma recristalização dos elementos cristalinos do material para períodos mais longos de tratamento térmico em altas temperaturas, fato corroborado por Cordeiro [2]; portanto, o tratamento a 600 e 800 ° C por 3 e 6 horas é o que apresenta maior tendência ao amorfismo, então 600 ° C por 3 horas são definidos pelo menor gasto energético e a apresentação de estrutura amorfa.

Componentes semelhantes são encontrados nas três combinações de elementos da casca de café e são compatíveis com os alcançados na pesquisa de Acchar, Dultra e Segadães [8], em que os autores trabalham com a incorporação de cinzas da casca de café na produção de materiais cerâmicos, obtido no DRX, após tratamento térmico das cascas entre 1100 e 1200°C, compostas principalmente por arcanita, hidróxido de potássio, carbonatos de potássio e magnésio e calcita.

3.5 Fluorescência de Raios-X

A quantificação dos elementos químicos da cinza da casca do café, com diferentes patameres de queima, com 500°C, 600°C e 750°C por 3horas, estão descritos na tabela 5, obtidos pela técnica não destrutiva de Fluorescência de Raios-X.

Tabela 5 – Resultados FRX cinza da casca do café, com patamares de queima de 500, 600 e 750°C. Valores em % de massa.

Componentes	500°C	600°C	750°C
Químicos	(%)	(%)	(%)
MgO	3,59	4,33	14,63
Al₂O₃	7,32	7,85	4,46
P	3,37	4,09	13,31
S	2,47	3,28	13,33
Cl	4,84	3,26	0,02
K₂O	57,35	58,17	20,24
CaO	1,78	2,27	18,42
TiO₂	-	0,19	0,01
MnO	-	-	0,02
Fe₂O₃	-	0,05	3,05
Menores	0,02	0,01	0,01
PI*	18,91	0,01	12,53

*PI – Perda de Ignição

Observa-se que em todos os tratamentos térmicos, realizados nas cascas do café, não atendem os valores descritos na norma NBR 12653 - Materiais Pozolânicos. Além disso, a quantidade de álcalis foi elevada, principalmente nos tratamentos térmicos em níveis de temperatura mais baixos, confirmando os resultados obtidos por [12]. As reações álcalis-agregado (RAA) são reações químicas que se desenvolvem entre constituintes reativos dos agregados e íons alcalinos e hidroxilos presentes na solução intersticial da pasta de cimento, podendo ter um efeito altamente prejudicial para as argamassas [18, 19].

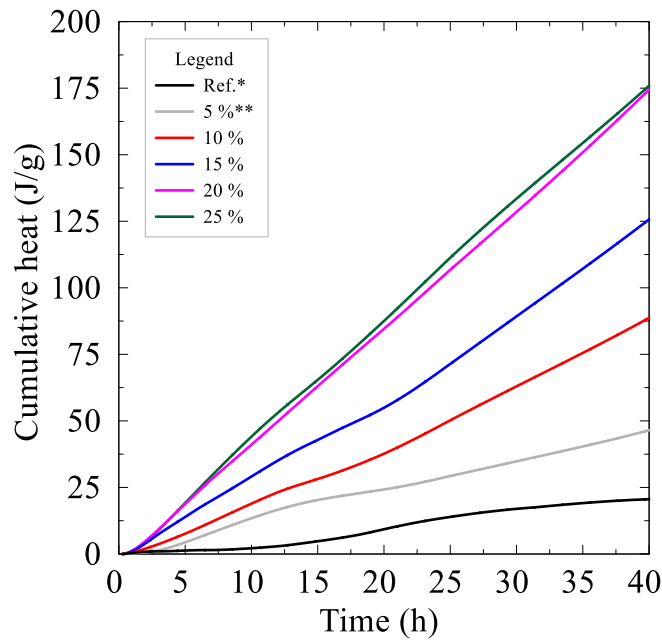
3.6 Índice de Atividade Pozolânica

De acordo com os resultados de Índice de Atividade Pozolânica – Método Chapelle Modificado, verifica-se que o resultado encontrado foi de 155,08g/mg ou 15,508%, no qual não alcançaram o valor mínimo estipulado pela NBR12653/1992 de 75% de fixação de CaO. O fato da pouca reatividade deste material, pode ser justificado pela composição química inadequada mostrada anteriormente, uma vez que ambas apresentaram baixa concentração de sílica e altos teores de Potássio, como apresentados dos ensaios químicos.

3.7 Calorimetria Semi-Adiabática de Temperatura

A Figura 17 são apresentadas as curvas de liberação do calor acumulado em função do tempo para as 6 pastas ensaiadas durante 40 horas de ensaio.

Figura 17- Curvas de Calor Acumulado, resultantes da integral do Calor de Hidratação.



Fonte: Dos Autores (2022).

Além da apresentação gráfica das curvas, foram calculados os parâmetros calorimétricos como Valores Máximos de Calor Acumulado e Taxa média de Calor Acumulado pelo método gráfico das tangentes

Tabela 6- Valores máximos de calor acumulado em cada concentração.

Concentrações	0%	5%	10%	15%	20%	25%
Valore Máximos	20,57	46,48	88,89	125,67	174,44	175,91

Fonte: Dos Autores (2022).

Tabela 7- Valores médios de calor acumulado em cada concentração.

Concentrações	0%	5%	10%	15%	20%	25%
Taxa Média de Calor Acumulado (J/g.h)	0,51	1,16	2,22	3,15	4,37	4,41

Fonte: Dos Autores (2022).

Observando a Figura 15, nota-se que as Cinzas da Casca do café, tem grande influência no comportamento das curvas, uma vez que antecipa as reações de hidratação.

(LOTHENBACH et al., 2016) avaliaram que a substituição parcial do Cimento Portland por materiais cimentícios suplementares, causam um aumento no calor acumulado devido ao efeito Filler, que fornece uma contribuição adicional ao calor de hidratação que está relacionado à sua participação nas reações de hidratação, no qual, fornece sítios de nucleação adicionais para fases de hidratos e aumenta o teor a/c, o que aumenta a grau de hidratação, proporcionando mais espaço para os hidratos precipitarem. Os mesmos autores, identificaram que este efeito está relacionado ao aumento da área superficial, e não à composição química do material.

Em relação ao calor acumulado durante as 40 horas de ensaio, o incremento deste calor está relacionado com a participação da adição nas reações de hidratação, é notável que de acordo com as Tabelas 6 e 7, o aumento do teor de cinzas influenciou as reações de hidratação das pastas, uma vez que houve aumento do calor liberado, tal influência já esperada, com o efeito Filler, que contribui fisicamente com a formação de pontos de nucleação devido a sua elevada área superficial.

4. CONCLUSÃO

A partir da pesquisa realizada, temos as seguintes conclusões sobre a casca de café:

- Possui baixa densidade e alta absorção de água e área superficial devido à alta frequência de vasos (MEV);
- Há perda de água adsorvida até 120 °C, a 300 °C, há pico de desidratação da hemicelulose e celulose e entre 400 e 500 °C há decomposição da lignina (TGA);
- Seus elementos mais abundantes são magnésio, potássio e cálcio (teste EDS);
- Os padrões de DRX decorrentes dos componentes da casca de café “in natura” são típicos de materiais semicristalinos com halo amorfo e picos cristalinos, com componentes sem endocarpo apresentando picos cristalinos próximos ao nível amorfo;
- No ensaio DRX para analisar a cinza da casca sem a presença do endocarpo a uma temperatura de 600°C com duração de 3 horas, há redução de picos cristalinos, que são passíveis de amorfismo; e há também uma recristalização dos elementos cristalinos do material devido a períodos mais longos de tratamento térmico em temperaturas mais elevadas
- No teste de calorimetria semi-adiabática, as curvas indicam um aumento no calor acumulado à medida que o nível de Cinzas da Casca do Café nas amostras aumenta. Este aumento é resultado do efeito Filler, no período da hidratação há a disponibilidade

de água, portanto mais espaço para o crescimento dos hidratos durante toda o processo de hidratação.

Em geral, novos estudos são recomendados para uma caracterização mais ampla deste material e tendo em vista os resultados promissores visando a popularização de diferentes usos ambientalmente corretos da cinza da casca de café. Porém de acordo com os resultados apresentados, a cinza da casca do café torna-se inviável como Matrizes Cimentícias Suplementares.

REFERÊNCIAS

- [1] CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). *Acompanhamento Da Safra Brasileira de Grãos 2012/2013*. (2013).
- [2] G. C. Cordeiro. Caracterização de Cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentício. *Química Nova*, v. 32(1), p. 82-86. (2009).
- [3] F. M. Borém, T. J. G. Salva, E. D. A. A. Silva. *Pós colheita de café*. Embrapa.Lavras. 1nd edition. (2007).
- [4] Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy. Crystal Structure And Hydrogen-Bonding System In Cellulose $I\beta$ From Synchrotron X-Ray And Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, p. 9074-9082. (2002).
- [5] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm et al. Mercury Csd 2.0 - New Features For The Visualization And Investigation Of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, p. 466-470. (2008).
- [6] S. F. Mbokou, M. Pontié, J. P. Bouchara, et al. 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*, v. 2016(12), p. 1-10. (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/1953278>
- [7] M. J. Lima. *PIRÓLISE DA CASCA DE CAFÉ: ESTUDO CINÉTICO E DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS*. Master Thesis Universidade Federal do Espírito Santo. (2018).
- [8] W. Acchar, E. J. V. Dultra, A. M. Segadães. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science*, v. 75-76, p. 141-147. (2013).
- [9] G. Cruz, P. M. Crnkovic. EVALUATION OF THE COMBUSTION PROCESS OF COFFEE HUSK SAMPLES IN A DROP TUBE FURNACE (DTF). *Revista de Engenharia Térmica*, v.14(2), p. 53-62. (2015). <https://doi.org/10.5380/reterm.v14i2.62135>

- [10] A. D., French. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, v. 21, p. 885-896. (2014). <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
- [11] SCRIVENER, K., SNELLINGS, R., & LOTHENBACH, B. (2016). A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. In *[Report]. Civil Aeromedical Research Institute (U.S.)* (Vol. 62, Issue 10).
- [12] LINS, L. N. (2006). *Estudo da Aplicação da Casca de Café na Indústria da Construção*. Universidade Federal Fluminense.
- [13] Battagin, A. (2011). *Concreto: Cimento Portland*. Cap. 6-48 pág.
- [14] ICO. (2020). Produção Total de Países Exportadores. *Internacional Coffee Organization*.
- [15] VALE, A. T. do, GENTIL, L. V., GONÇALEZ, J. C., & DA COSTA, A. F. (2007). Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), Duke. *Cerne*, 13(4), 416–420.
- [16] OLIVEIRA, V. de. (1999). *Casca de café em rações Isoenergéticas para suínos em Crescimento e Terminação (Digestibilidade e Desempenho)*. Universidade Federal de Lavras.
- [17] AGOSTINHO, L. B., BORGES, J. G., SILVA, E. F. da, CUPERTINO, D. V. M. R. (2020). Análise Calorimétrica de pastas de cimento Portland contend polímero superabsorvente (SAP) e nanopartículas de sílica (NS). *Revista Matéria*, ISSN 1517-7076
- [18] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, Ed. PINI, S. Paulo, Brasil (1994) p. 249.
- [19] M. O. B. Reis, A. M. S. Silva, *Reacções álcalis-sílica: recomendações gerais para prevenir a deterioração do betão*, Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil (Boletim Técnico. ITCM 23) (1997) 27 p.