

**INFLUÊNCIA DA FINURA DO RESÍDUO DE BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR NA ATIVIDADE POZOLÂNICA COM A CAL****M. A. S. dos ANJOS<sup>1</sup>, D. F. FERREIRA<sup>2</sup>, E. V. BORJA<sup>3</sup>**<sup>1,3</sup> Professores do Departamento de Tecnologia da Construção/IFRN, Av. Senador Salgado Filho, 1559, Tirol, CEP: 59015-000, Natal, RN<sup>2</sup> Aluna do curso de tecnologia da construção de edifícios, Bolsista PIBITI – CNPq, DIACON/IFRN  
E-mail: marcos.anjos@ifrn.edu.br<sup>1</sup>; edilberto.borja@ifrn.edu.br<sup>3</sup> e dani\_dff@hotmail.com<sup>2</sup>

Artigo submetido em dezembro/2011 e aceito em abril/2012

**RESUMO**

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool, esta atividade utiliza o bagaço da cana-de-açúcar como biomassa para gerar energia, o que acarreta a produção de grandes quantidades de resíduos, os quais podem ser fonte para a produção de aditivo mineral com utilização em compósitos cimentícios. Este trabalho apresenta os resultados da avaliação da atividade pozolânica do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar com a cal, para tanto o resíduo foi utilizado após peneiramento, moagem por 1 hora e 30 minutos e moagem por 3 horas

e 30 minutos, com o intuito de adequar os resíduos para serem utilizadas como aditivos minerais em materiais cimentícios. As técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios-X e resistência à compressão foram utilizadas para avaliar a pozolanicidade dos resíduos. Os resultados indicam que os resíduos podem ser classificados como pozolanas classe E. A atividade pozolânica foi verificada pela formação de silicato de cálcio hidratado através da análise de difração de raios-X realizada na pasta com resíduo moído por 3 horas e 30 minutos.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduo de biomassa da cana-de-açúcar, atividade pozolânica, fluorescência de raios X, difração de raios-X.**INFLUENCE OF FINENESS IN SUGARCANE BIOMASS WASTE ON POZZOLANIC ACTIVITY WITH LIME****ABSTRACT**

Brazil holds the world leader production of sugarcane, this activity uses the bagasse of sugarcane as biomass to generate energy, which results in the production of large quantities of waste which can be a source for production mineral additive used in cementitious composites. This paper presents the results of evaluation pozzolanic activity of the sugarcane biomass waste and lime. Waste went through three different processes: screening, grinding for 1 hour and 30 minutes and grinding for 3 hours and 30

minutes, in order to generate ash to be used as mineral additives in cementitious materials. The techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and compressive strength were used to evaluate the pozzolanic ash. The results indicate that the waste may be classified as Class E pozzolans. The pozzolanic activity was verified by formation of calcium silicate hydrate through the analysis of X-ray diffraction performed in the paste with waste milled for 3 hours and 30 minutes.

**KEY-WORDS:** sugarcane bagasse waste, pozzolanic activity, X-ray fluorescence, X-ray diffraction.

## INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, atividade datada historicamente como uma das primeiras a terem sido desenvolvidas no Brasil, possuindo o Sudeste e Nordeste como as principais regiões de cultivo.

Recentemente, os resíduos de biomassa da cana-de-açúcar da indústria sucroalcooleira têm despertado interesse devido a sua disponibilidade crescente, visto a expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e energias renováveis como as geradas pela biomassa.

O resíduo de biomassa da cana-de-açúcar apresenta em sua composição alto teor de sílica, o que o torna uma fonte suplementar para uso como aditivo mineral ou pozolana para a produção de materiais cimentícios (ANJOS, 2009).

Os materiais pozolânicos reagem com o hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), através da reação apresentada na equação 1, onde o C-S-H é o silicato de cálcio hidratado. O C-S-H aparece nesta equação com hífen, pois não é um composto bem definido, podendo assumir variadas estequiometrias (RICHARDSON, 2008). Esta variação depende da relação  $CaO/SiO_2$  da mistura, dos aditivos empregados, do teor de água quimicamente combinada, da temperatura e pressão imposta durante a hidratação.



Devido à grande produção de resíduos sólidos, as novas tecnologias se tornam fundamentais para que se possa explorar e avaliar as características desses resíduos (PAYA, *et al*, 2003).

Os aditivos minerais em compósitos cimentícios promovem melhorias no desempenho no estado fluido quanto à diminuição da exsudação e diminuição do calor de hidratação, o que resulta numa diminuição da fissuração por retração, além de melhorar as propriedades de durabilidade, devido ao refinamento da rede porosa das pastas de cimento, proporcionada pelo preenchimento do espaço entre as partículas de cimento pelo aditivo mineral, este fenômeno é comumente denominado de efeito *filler* (AITCIN, 2000).

O resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é uma cinza com diferentes colorações e variados teores de matéria orgânica, que são dependentes da temperatura e tempo de queima nos fornos da indústria sucroalcooleira. Este resíduo não tem utilidade para indústria, no entanto quando adequadamente tratado por peneiramento ou moagem, pode ser utilizada para a produção de aditivo mineral com usos em concretos convencionais (CORDEIRO *et al*, 2003), concretos auto-adensáveis (ANJOS *et al*, 2010), argamassas de assentamento, revestimento e colante e pastas para cimentação de poços de petróleo (ANJOS & MARTINELLI, 2008), as Figuras 1 e 2 apresentam o ciclo de produção da cana-de-açúcar e o usos possíveis para o resíduo da biomassa da cana-de-açúcar.



Figura 1 – Ciclo de geração do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar.



Figura 2 - Processo de geração do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar com proposta de utilização.

Além do aumento contínuo da disponibilidade do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar (RBC), outro fator que alimenta o interesse por esse resíduo é a preocupação com o meio ambiente, já que o emprego de resíduos na produção de materiais cimentícios pode reduzir o uso

de cimento e, conseqüentemente, o consumo de energia e emissão de gases poluentes, como o CO<sub>2</sub>, oriundo da fabricação do aglomerante citado.

Outra possível utilização do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é como agregado miúdo (ANJOS *et al*, 2010; SALES e LIMA, 2010), neste caso é possível utilizar este resíduo na forma mais bruta, ou seja, apenas com peneiramento, eliminando a etapa de moagem.

O aproveitamento do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é uma forma de diminuição do impacto ambiental e dos custos na produção de misturas de argamassas e concretos, desta forma este trabalho avalia a atividade pozolânica de argamassas e pastas com a inclusão de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar após peneiramento e moagem.

## METODOLOGIA

### Materiais

A Tabela 1 descreve todos os materiais que foram utilizados na produção das pastas e argamassas para avaliação da atividade pozolânica com a cal. A composição química da cal, utilizada na produção das argamassas, é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 1: Materiais utilizados**

Material	Descrição
Aglomerante	<b>Cal hidratada (CH)</b>
Agregado miúdo	<b>Areia Normal</b>
Aditivo mineral	<b>Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar (RBC)</b>
Aditivo mineral	<b>Metacaulim (MK)</b>

**Tabela 2: Composição química da cal hidratada determinada por fluorescência de raios X**

Composição	CaO	SrO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CuO
Teor (%)	<b>98,65</b>	<b>0,05</b>	<b>0,28</b>	<b>0,63</b>	<b>0,36</b>	<b>0,02</b>

A areia normal foi utilizada como agregado miúdo, como prescrito pela NBR 5751 (ABNT, 1992), já o metacaulim foi utilizada como material pozolânico de referência.

### **Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar (RBC)**

O resíduo da biomassa da cana-de-açúcar (RBC) foi coletado após a limpeza dos fornos de queima da biomassa para cogeração de energia em uma usina localizada no município de Arez no Estado do Rio Grande do Norte. O resíduo coletado apresentava forma de cinza com elevado teor de matéria orgânica não queimada. Portanto, para melhorar as propriedades do resíduo, o mesmo foi seco em estufa a temperatura de 100°C e em seguida passou por processos de beneficiamento que consistiu em peneiramento ou moagem:

- (1) peneiramento na peneira de abertura de malha 0,15 mm – RBC-SM
- (2) moagem por 1h30min em moinho de bolas, seguida de peneiramento na peneira de abertura de malha 0,075 mm – RBC-1:30H
- (3) moagem por 3h30min em moinho de bolas, seguida de peneiramento na peneira de abertura de malha 0,075 mm – RBC-3:30H

A moagem foi realizada em um moinho de bolas com cargas esféricas (Figura 3), tendo sido utilizada uma razão de 1 kg de RBC para 10 kg de corpos moedores nas duas moagens.



**Figura 3 - Moinho utilizado**

Foram determinadas as composições químicas dos resíduos de biomassa da cana-de-açúcar, após o peneiramento e as moagens, através de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento EDX 7000 da Shimadzu, equipamento disponível no Laboratório de Ciências Naturais do IFRN.

### Métodos

As determinações das massas específicas necessárias para a determinação das composições das argamassas foram realizadas em acordo com as normas NBR NM 52 (ABNT, 2009) e NBR NM 23 (ABNT, 2001) sendo apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3: Massa específica dos materiais constituintes das argamassas**

Ensaio	Areia	Cimento	RBC-SM	RBC-1:30H	RBC-3:30H	MK
Massa específica (kg/dm <sup>3</sup> )	<b>2,62</b>	<b>3,09</b>	<b>2,34</b>	<b>2,48</b>	<b>2,49</b>	<b>2,56</b>

### *Preparação das argamassas e pastas*

As argamassas foram preparadas em um misturador de argamassas, seguindo as proporções estabelecidas na NBR 5751 (ABNT, 1992), conforme descrito na Tabela 4. As pastas foram produzidas a partir dos traços das argamassas retirando-se a areia, este procedimento foi realizado para facilitar a identificação da formação de C-S-H através de difração de raios X.

**Tabela 4: Argamassas produzidas com Cal Hidratada**

Material	Massa necessária (g)			
	Argamassa com RBC-SM (ArgSM)	Argamassa com RBC-1:30H (Arg1:30H)	Argamassa com RBC-3:30H (Arg3:30H)	Argamassa com Metacaulim (ArgMK)
Cal Hidratada	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>104</b>	<b>104</b>
RBC	<b>200,0</b>	<b>215,8</b>	<b>216,7</b>	-
Metacaulim	-	-	-	<b>222,8</b>
Areia	<b>936</b>	<b>936</b>	<b>936</b>	<b>936</b>
Água	<b>170</b>	<b>194</b>	<b>196</b>	<b>294</b>
Espalhamento (mm)	<b>228</b>	<b>225</b>	<b>230</b>	<b>230</b>

Para a produção das argamassas, os materiais foram misturados em argamassadeira, acrescentando-se água aos poucos a fim da obtenção do fator água/cimento necessário para um espalhamento de  $225 \pm 5$  mm. Após o amassamento, moldaram-se três corpos de prova (50 mm x 100 mm) de cada traço, que ficaram no interior dos moldes durante 24h. Decorrido este período, as argamassas foram colocadas em cura a 55°C por 6 dias. Após tal procedimento, a atividade pozolânica das argamassas foi determinada por resistências à compressão.

O procedimento para a produção e cura das pastas foi o mesmo utilizado na produção das argamassas, porém as pastas foram moldadas em moldes plásticos cúbicos de 50 mm de aresta, com vedação para evitar a carbonatação das mesmas. Após a cura as pastas foram quebradas e moídas com o auxílio de almofariz e mão de gral. Em seguida as pastas foram caracterizadas por difração de raios X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de CuK $\alpha$  com voltagem de 30kV, equipamento disponível no Laboratório de Ciências Naturais do IFRN.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos resíduos de biomassa da cana-de-açúcar (RBC) determinados por fluorescência de raios X estão discriminados na Tabela 5, onde é possível verificar que os resíduos analisados neste trabalho atendem aos requisitos da NBR 12653 (ABNT, 1992), quanto a composição química, para um material pozolânico, sendo classificada, quanto a este requisito, na classe E.

Os elevados teores de dióxido de silício dos resíduos são provenientes da absorção do ácido de monossilício ( $H_4SiO_4$ ) juntamente com a água e se acumula nas áreas de máxima transpiração, depositando-se na parede externa das células, após a transpiração da planta, na forma de sílica (BARBOSA FILHO e PRABHU, 2002).

No entanto, é importante salientar que este não é o único requisito da citada norma para classificação do material como pozolana. Existem ainda as exigências físicas, onde os principais parâmetros são os índices de atividade pozolânica (IAP) com a cal e o cimento.

**Tabela 5: Composição química por fluorescência de raios X das cinzas e classificação de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992).**

Composição	RBC-SM	RBC-3:30H	RBC-1:30H	MK	Requisitos NBR 12653: pozolana classe E
SiO <sub>2</sub>	<b>68,6</b>	<b>80,5</b>	<b>72,7</b>	<b>52,9</b>	<b>&gt; 50%</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>8,1</b>	<b>11,6</b>	<b>9,6</b>	<b>6,9</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	<b>5,4</b>	<b>6,9</b>	<b>32,8</b>	
K <sub>2</sub> O	<b>10,9</b>	<b>3,0</b>	<b>4,7</b>	<b>1,6</b>	-
CaO	<b>4,5</b>	<b>1,7</b>	<b>2,8</b>	<b>0,3</b>	-
SO <sub>3</sub>	<b>3,1</b>	<b>1,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>&lt; 5%</b>
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	<b>&lt; 1,5%</b>

As análises de DRX feitas nos resíduos de biomassa da cana-de-açúcar e no metacaulim são apresentadas nas Figuras 4 a 7. Com essas análises verificou-se que os três resíduos são materiais cristalinos, diferentemente do metacaulim que é um material amorfo. Verifica-se ainda que os resíduos RBC-3:30H e RBC-1:30H apresentam picos elevados de sílica ( $SiO_2$ ).

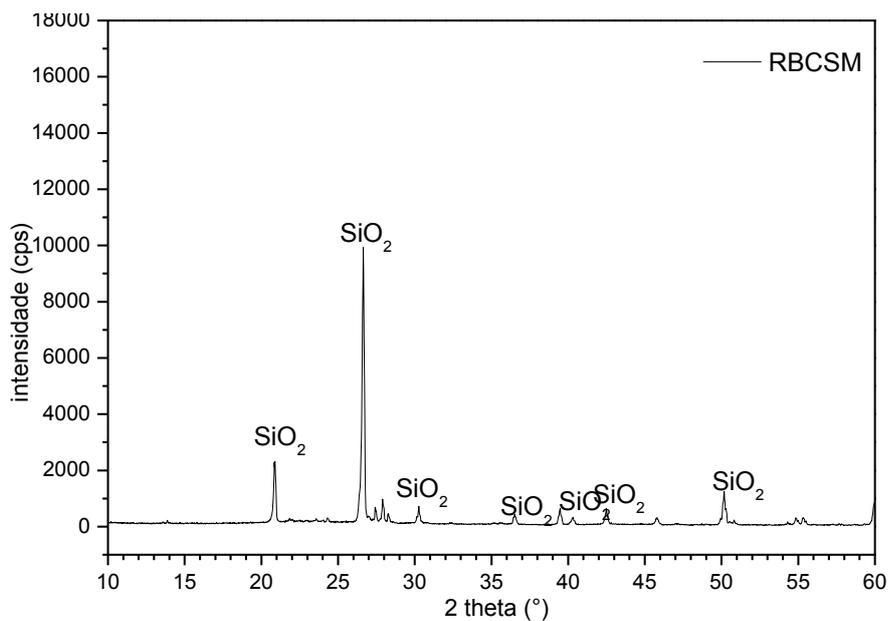


Figura 4 – DRX do Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar peneirado e sem moagem.

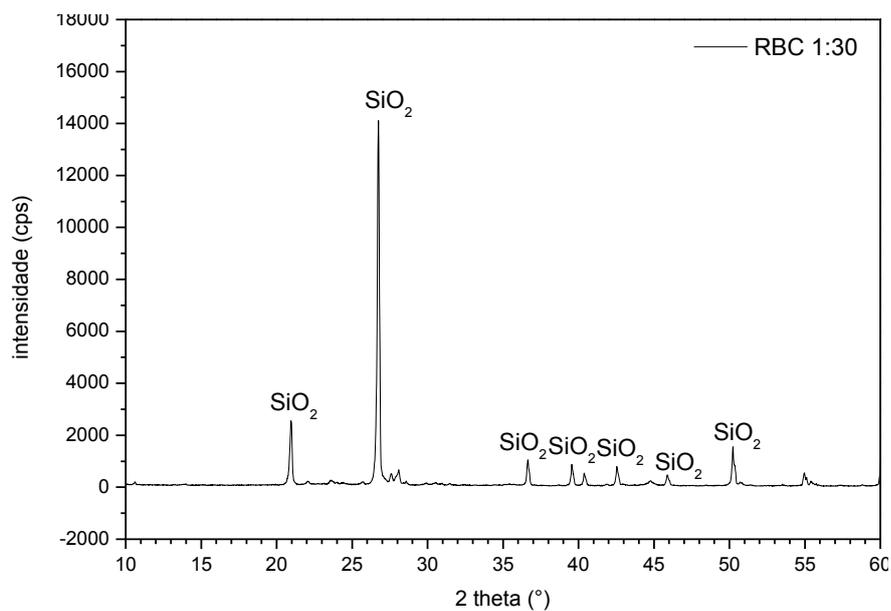


Figura 5 – DRX do Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar com moagem de 1:30H.

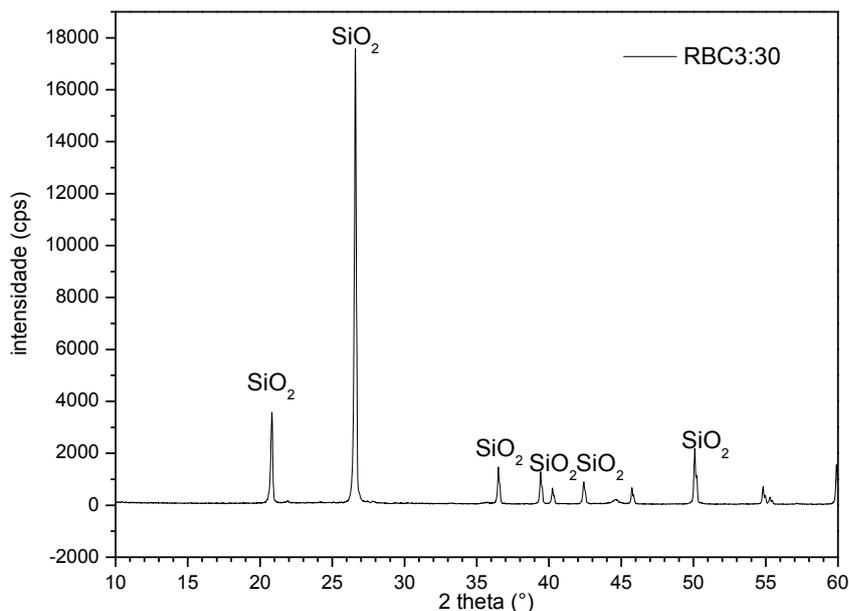


Figura 6 – DRX do Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar com moagem de 3:30H.

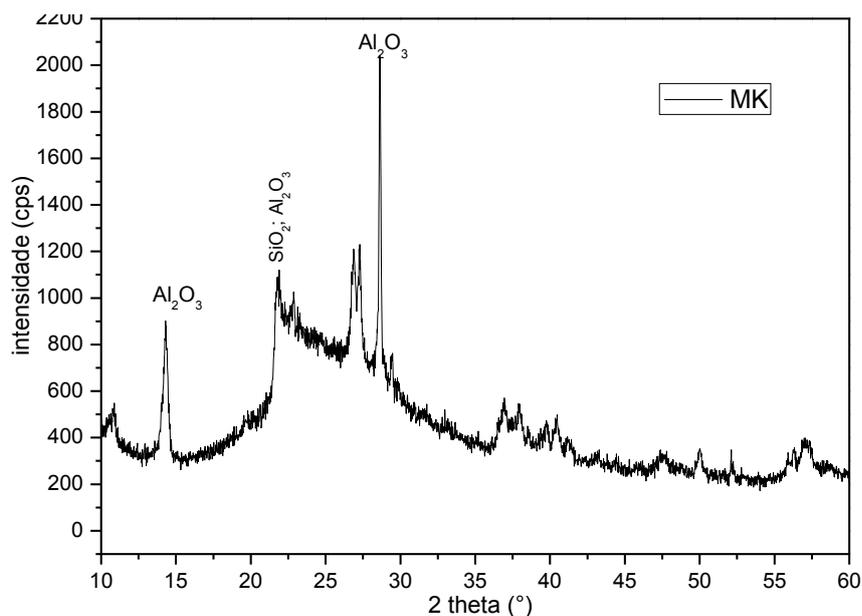
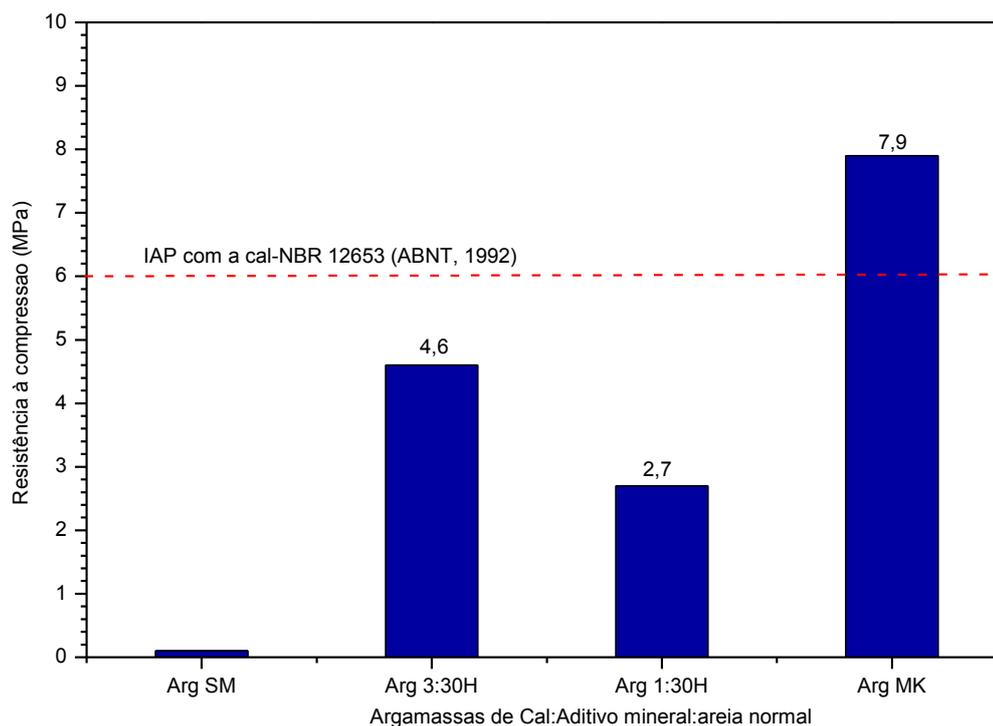


Figura 7 – DRX do metacaulim.

O índice de atividade pozolânica com a cal é apresentada na Figura 8, onde se verifica que a argamassa produzida com resíduo de biomassa da cana-de-açúcar sem moagem não apresentou resistência à compressão, esta argamassa rompia logo após a desmoldagem durante o manuseio da mesma.



**Figura 8 - Índice de atividade pozolânica com a cal de acordo a NBR 12653.**

As argamassas Arg-3:30H e Arg-1:30H não atendem aos requisitos exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 1992) quanto a resistência mecânica para serem classificadas como pozolanas, pois não atingiram o valor mínimo de 6 MPa.

A argamassa Arg-3:30H com resíduo de biomassa da cana-de-açúcar moída por 3:30H apresenta maior resistência à compressão que a argamassa Arg-1:30H, o que confirma que a finura do resíduo é fundamental na reação pozolânica, desta maneira finuras maiores podem atingir o requisito da NBR 12653 (ABNT, 1992).

Contudo, as argamassas Arg-3:30H e Arg-1:30H apresentam resistência à compressão de 4,6 MPa e 2,7 MPa, o que as classificariam como utilizáveis, classes P4 e P2 respectivamente, para argamassas de assentamento de paredes de acordo com a NBR 13281 (ABNT, 2005), o que indica o potencial dos resíduos RBC-3:30H e RBC-1:30H para utilização em argamassas de cal e argamassas mistas de cal e cimento.

Desta forma, faz-se aquicríticas aos métodos mecânicos para avaliação da atividade pozolânica, uma vez que esta atividade é uma reação química e não pode ser detectada por tais métodos, fazendo-se sempre necessária uma confirmação por testes que sejam capazes de detectar a reação química, como técnicas de difração de raios X, termogravimetria ou método de Chapelle.

Deste modo, uma vez determinado que ocorre a reação pozolânica entre o suposto material e o hidróxido de cálcio, os ensaios mecânicos deveriam ser utilizados como classificação

para uso, como foi descrito acima, onde as argamassas de cal com RBC-3:30H e RBC-1:30H foram avaliadas como argamassas P4 e P2, respectivamente.

Os ensaios químicos são necessários, pois segundo Anjos (2009) e Agarwal (2006), materiais compostos por sílica cristalina finamente moída proveniente de areias podem atender ao índice de atividade pozolânica com o cimento, no entanto não são capazes de reagir com hidróxido de cálcio.

As avaliações da atividade pozolânica com a cal e o cimento, prescritos na NBR 12653 (ABNT, 1992), servem de parâmetros para a caracterização comercial de uma pozolana, contudo não devem ser impeditivas na avaliação de um material como pozolânico, uma vez que mesmo não atingindo a resistência especificada de 6 MPa para atividade pozolânica com a cal, um material pode apresentar reação com o hidróxido de cálcio presente na cal, como foi verificado nas análises de DRX das pastas cal/ RBC-3:30 e cal/metacaulim apresentadas nas Figuras 9 e 11.

Através da análise do difratograma de raios X da pasta cal/ RBC-3:30, apresentado na Figura 9, constata-se a presença de C-S-H ( $Ca_{1,5}.SiO_{3,5}.xH_2O$ ) formado a partir da reação do hidróxido de cálcio, presentes na cal, e do dióxido de silício, presentes no RBC-3:30.

O difratograma de raios X, apresentado na Figura 10, confirma a alta reatividade do metacaulim, onde se verifica o consumo quase que total do hidróxido de cálcio com conseqüente formação de C-S-H ( $Ca_{1,5}.SiO_{3,5}.xH_2O$ ).

Verifica-se ainda, na Figura 11, que a pasta cal/RBC-SM não apresenta a formação de C-S-H, o que confirma a inaptidão do resíduo com esta finura em realizar reação o hidróxido de cálcio, tendo sido verificado também pela incapacidade do resíduo nesta finura em obter resistência mecânica.

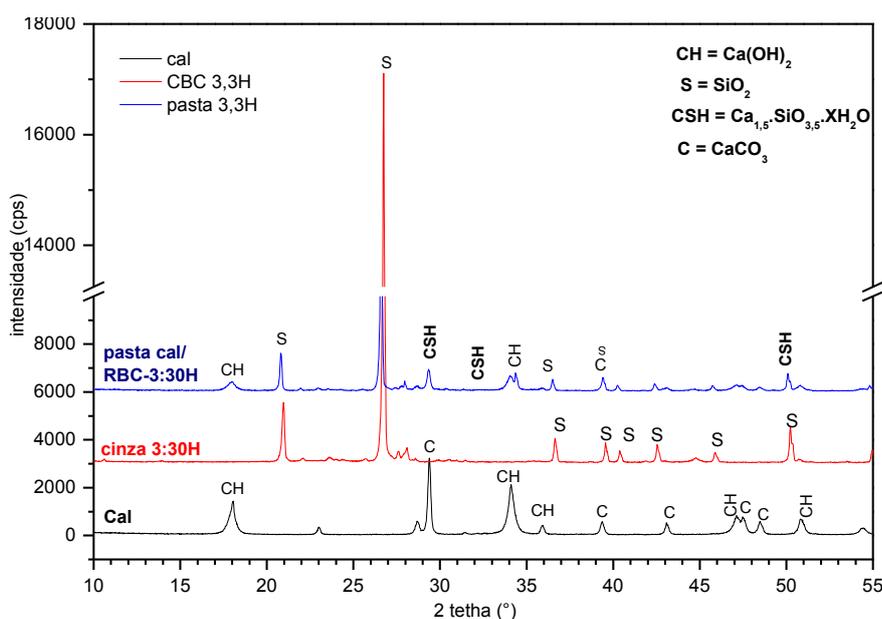


Figura 9 - DRX da pasta cal/RBC-3:30H aos 7 dias.

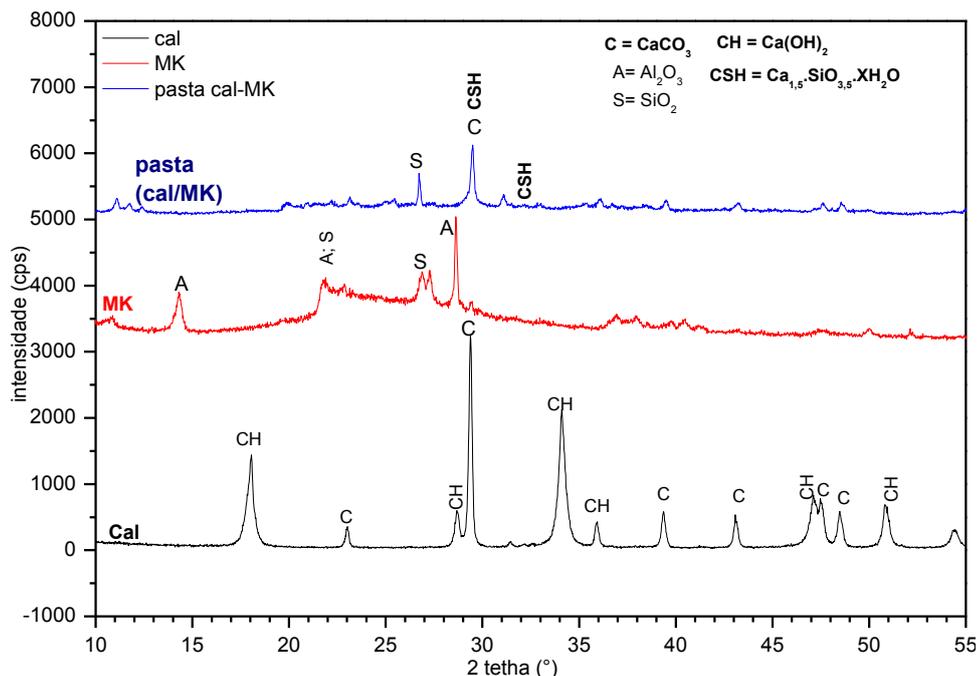


Figura 10 - DRX da pasta cal/MK aos 7 dias

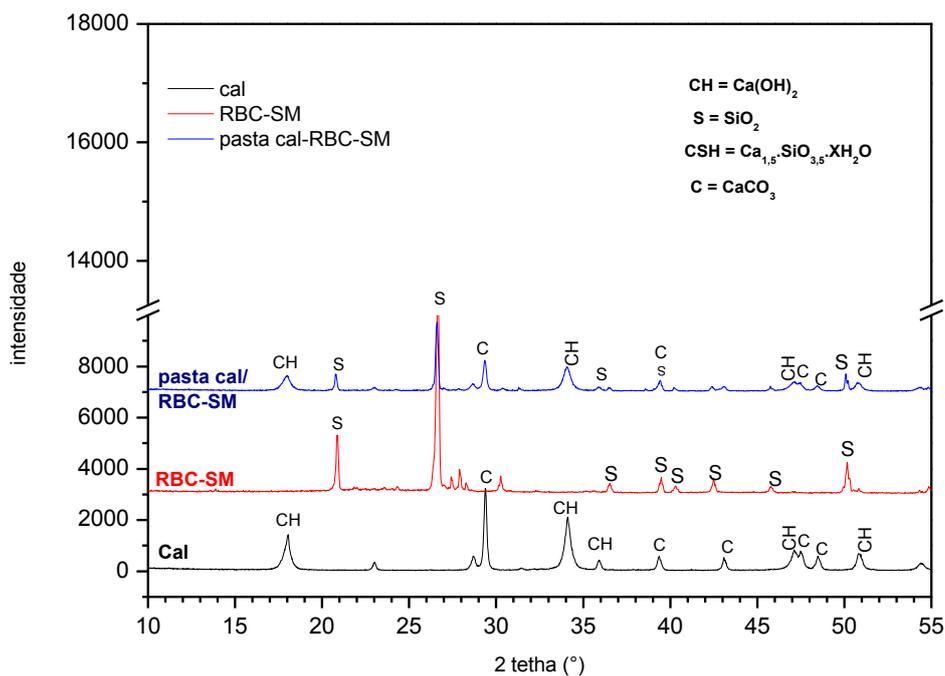


Figura 11 - DRX da pasta cal/RBC-SM aos 7 dias.

**CONCLUSÕES**

De acordo com a composição química, os resíduos de biomassa da cana-de-açúcar RBC-SM, RBC-1:30, RBC-3:30, analisadas neste trabalho podem ser classificadas como pozolana classe E.

As análises de FRX e DRX dos RBC mostram que estes apresentam mesma composição química e estrutura cristalina.

Os resíduos de biomassa da cana-de-açúcar analisadas neste trabalho não atingiram o requisito mínimo de resistência exigido pela NBR 12653, para a atividade pozolânica com a cal. No entanto, a argamassa Arg-3:30H com resíduo de biomassa moído por 3 h e 30 min apresenta uma resistência à compressão de 4,6 MPa bem próxima a exigida por norma.

As análises de DRX da pasta cal/RBC-3:30 H comprova a reação do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar moído por 3:30H com o hidróxido de cálcio, o que não pode ser observado na pasta cal/RBC-SM.

### **AGRADECIMENTOS**

À Pró-reitoria de Pesquisa e Inovação do IFRN, Campus Natal-Central, pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa e pela concessão de bolsas de pesquisador aos professores, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de iniciação científica, e à Usina Estivas, que gentilmente cedeu o resíduo de biomassa da cana-de-açúcar.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGARWAL, S. K. (2006). Pozzolanic activity of various siliceous materials. *Cement and Concrete Research*, 1735– 1739.

AITCIN, P. (2000). *Concreto de alto desempenho*. São Paulo: Editora Pini.

ANJOS, M. A. (2009). Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados. Natal: PPGCEM/UFRN.

ANJOS, M. A., MARTINELLI, A. E. (2008). Caracterização do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar para aplicação em pastas cimentícias. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas - PE: CEBECiMat.

ANJOS, M. A., MOREIRA, H. P., BORJA, E. V., PEREIRA, A. C., NETO, C. A. (2010). Efeito da adição de cinza da biomassa da cana-de-açúcar como finos no concreto auto-adensável. ANAIS DO 52º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO (págs. 135-142). Fortaleza: IBRACON.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653. (1992). Materiais pozolânicos - Especificação: NBR 12653. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13281. (2005). Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751. (1992). Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com a cal. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23. (2001). Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 52. (2009). Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT.

BARBOSA FILHO, M. P., PRABHU, A. S. (2002). Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz. *Circular técnica - EMBRAPA* , 1-4.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M., TAVARES, L. M. (2003). Estudo do processo de moagem da cinza do bagaço da cana-de-açúcar visando seu emprego como aditivo mineral para concreto. IAC–NOCMAT (págs. 1-12). João Pessoa: ABMTENC.

GANESAN, K., RAJEGOPAL, K., THANGAVEL, K. (2007). Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and concrete composites*, 29 , 515-524.

PAYA, J., MONZO, J., BORRACHERO, M. V., VELÁZQUEZ, S., BONILLA, M. (2003). Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes. *Cement and Concrete Research* 33 , 1085–1091.

RICHARDSON, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 38, 137-158.

SALES, A., LIMA, S. A. (2010). Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management* 30 , 1114–1122.