

# Estudo do efeito de altos teores de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em pastas cimentícias: análise por DRX

Nobre, T. R. S.<sup>1\*</sup>, Santos, T. A.<sup>2</sup>, Argolo R. A.<sup>2</sup>, Ribeiro, D. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdades Oswaldo Cruz/Escola Superior de Química, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia/Laboratório de Ensaio de Durabilidade dos Materiais, Salvador, BA, Brasil.

\* e-mail: thiagorsn@gmail.com

## Resumo

A busca por materiais alternativos tem sido motivação de diversos estudos, atualmente, devido às questões ambientais e de durabilidade das estruturas de concreto. Assim, a presente pesquisa analisou o efeito da substituição do cimento CP V ARI RS por elevados teores de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA, 20%, 35%, 50% e 70%) em pastas cimentícias. As pastas foram produzidas com relação água/materiais sólidos igual a 0,5 e a cura foi realizada em uma solução saturada de cal. A análise da reação pozolânica nas pastas foi realizada aos 28 e 91 dias, por meio da difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que a CBCA apresenta alta atividade pozolânica através da reação da sílica amorfa com a portlandita durante o processo de hidratação. Nas análises de DRX, para as pastas com teores de adição iguais a 35%, 50% e 70%, ocorreu o consumo total de portlandita, confirmando a pozolanicidade da CBCA.

Palavras chaves: cinza de bagaço de cana-de-açúcar, portlandita, difração de raios X.

## Abstract

The search for alternative materials has been a motivation of studies, currently, due to environmental and durability of concrete structures issues. Thus, this research analyzes the effect of substitution of cement CP V ARI RS for high contents of sugarcane bagasse ash (SCBA) (20%, 35%, 50% and 70%) in cement pastes. The pastes were produced with water/dry materials ratio 0,5 and curing was performed in a lime saturated solution. The analysis of the pozzolanic reaction in pastes was performed by 28 and 91 days, through X-ray diffraction. The results showed that SCBA presents high pozzolanic activity through amorphous silica and portlandite reaction during hydration process. In the XRD's analyses, for 35%, 50% and 70% contents, occurred the portlandite total consumption, confirming SCBA's pozzolanicity.

Keywords: sugarcane bagasse ash, portlandite, X-ray diffraction.

## 1. Introdução

As emissões mundiais totais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), durante o processo de produção do cimento Portland é de aproximadamente 13%, em relação aos processos industriais [1]. Uma das alternativas para redução do uso de clínquer no cimento e emissão de CO<sub>2</sub> é o uso de materiais cimentícios suplementares (MCS). O uso de MCS em substituição parcial ao cimento tem evoluído e materiais alternativos como como as cinzas de casca de arroz, de bagaço de cana-

de-açúcar, de castanha de caju e de capim elefante têm sido estudados [2].

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo também, o maior produtor no complexo sucroalcooleiro. Além da importância comercial, a cana de açúcar é um produto agrícola que é capaz de gerar subprodutos com baixo impacto ambiental e alto índice de aproveitamento. Dentre os subprodutos, o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) tem sido amplamente utilizado no processo de cogeração de energia, um sistema que viabiliza a geração de energia elétrica para

a própria usina e para venda às concessionárias, por meio da queima do bagaço.

De acordo com os dados fornecidos pela FIESP/CIESP [3], para cada tonelada de BCA que alimenta o processo de co-geração, são gerados aproximadamente, 25 kg de cinzas residuais, denominadas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).

A cinza proveniente da queima do BCA contém, em sua composição, a sílica, em teores superiores a 60%, em massa. O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) com estrutura amorfa, dependendo das condições de queima e de sua granulometria, apresentam características químicas e físicas que podem desenvolver atividade pozolânica [4]. Assim, a CBCA pode ser utilizada como uma pozolana em substituição parcial ao cimento Portland.

Estudos têm sido realizados com o intuito de utilizar altos teores de pozolanas em substituição ao cimento em matrizes cimentícias [5 - 8] e, entre estes, estão os resíduos provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar.

Entre os principais fatores que influenciam a pozolanidade da CBCA, é importante destacar: a lavagem prévia do bagaço, a temperatura, o tempo de calcinação e a posterior moagem das cinzas geradas. De acordo com Cook (2006), as condições de queima influenciam no grau de cristalinidade devido à transformação da sílica cristalina em amorfa, além de influenciar na área superficial das partículas [9].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a produção e caracterização das pastas de cimento foram o bagaço de cana-de-açúcar, cimento Portland CP V ARI RS e água destilada.

O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi coletado pela empresa União Açucareira, localizada no município Amélia Rodrigues, no Estado da Bahia. O resíduo proveniente da produção de açúcar, é armazenado e estocado no pátio da Usina, ao ar livre. Utilizou-se o cimento Portland CP V ARI RS, da marca Mizu, comercialmente encontrado na cidade de Salvador.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1. Tratamento térmico do BCA

O bagaço *in natura*, coletado na usina foi submetido a um processo de lavagem em água corrente, afim de se retirar as impurezas do material. O bagaço foi seco, em temperatura ambiente e, em seguida, em estufa a  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h.

O bagaço foi submetido a um tratamento térmico na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , pois, de acordo com os resultados de DRX obtidos por Ribeiro e Morelli [10], a cinza calcinada a  $600^\circ\text{C}$  apresentou um caráter amorfo superior quando comparada com as cinzas calcinadas nas temperaturas de 500 e  $600^\circ\text{C}$ . Para a queima, foi utilizado forno modelo LinnElektro Therm, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e permanência no patamar de queima por seis horas. Após o fim do processo, foi realizado o resfriamento natural da cinza.

#### 2.2.2 Caracterização dos materiais e das pastas de cimento

A distribuição granulométrica para as amostras de cimento e CBCA foi realizada por difração a laser no equipamento CILAS, Particle Size Analyser, modelo CILAS 1180 Liquid, no LACER/UFRGS. A faixa de análise utilizada foi de  $0,04 \mu\text{m}$  a  $2500 \mu\text{m}$ .

Os principais compostos mineralógicos do cimento, da CBCA e das pastas de cimento Portland foram identificados por meio de difração de raios-X (DRX). Utilizou-se um difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de cobre, varredura de  $5^\circ$  a  $75^\circ$  ( $2\theta$ ), incremento de  $0,02^\circ/\text{s}$ , funcionando a 10 mA e 30 kV, disponível no LEDMa/UFBA. Assim, para identificação foi utilizado o software DifracEva, da Bruker, o qual possui como banco de dados o *Crystallography Open Database* (COD).

#### 2.2.3 Produção das pastas de cimento

As pastas de referência foram produzidas a partir da mistura de cimento Portland e água (sem CBCA). A seguir, substituíram-se diferentes teores de cimento por CBCA (20%, 35%, 50% e 70%, em peso) em misturas com relação água/materiais sólidos igual a 0,5 (em massa), conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção de mistura das pastas de referência e com CBCA, em massa.

Mistura	Cimento (% m)	CBCA (% m)	Água Deionizada (% m)	Relação água/materiais sólidos
REF	100,00	0,00	50,00	0,50
CBC20	80,00	20,00	50,00	0,50
CBC35	65,00	35,00	50,00	0,50
CBC50	50,00	50,00	50,00	0,50
CBC70	30,00	70,00	50,00	0,50

A pasta foi, então, colocada em recipientes plásticos de aproximadamente 30 ml. Estes corpos de prova foram mantidos em sala climatizada por 24 h e desmoldados. Após a retirada dos moldes, os corpos de prova foram colocados em cura saturada contendo hidróxido de cálcio para serem analisados aos 28 e 91 dias.

Após o período de cura, os corpos de prova foram triturados e fragmentados e, então, secos a 50°C, durante 4h, em estufa. A secagem foi realizada com a finalidade de facilitar o processo de moagem e peneiramento. Em seguida, a pasta foi cominuída com o auxílio de um almofariz com gral de ágata até a granulometria totalmente passante em peneira com abertura de malha de 75 µm.

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1 Caracterização dos materiais

Na Tabela 2 são apresentados os resultados granulométricos do cimento CPV ARI RS. Observa-se que o diâmetro médio de partícula é igual 13,60 µm.

Tabela 2. Dados granulométricos percentuais do cimento CPV ARI RS.

Material	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>Médio</sub>
Cimento CPV ARI RS	1,18µm	10,92µm	29,72µm	13,60µm

Na Tabela 3 são apresentados os resultados granulométricos da CBCA. Observa-se que o diâmetro médio de partícula é igual 36,32 µm.

Tabela 3. Dados granulométricos percentuais da CBCA.

Material	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>Médio</sub>
CBCA	6,73µm	31,45µm	73,23µm	36,32µm

A análise do difratograma para a amostra de cimento está apresentada na Figura 1.

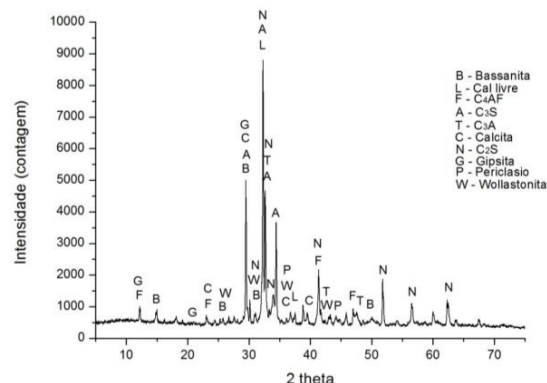


Figura 1. Difratograma do cimento CP V ARI RS anidro.

Podem-se observar picos de Iarnita (COD: 9012792), alita (COD: 9016125), brownmillerite (COD: 9015720), aluminato tricálcico (COD: 9014359), e calcita (COD: 9016706). Picos de menor intensidade foram observados das seguintes fases: cal livre (COD: 1011094), periclásio (COD: 9007059), wollastonita (COD: 9011913), gipsita (COD: 9013170) e bassanita (COD: 9012209).

No difratograma da CBCA (Figura 2), é possível identificar um halo amorfo indicando fases amorfas, além das cristalinas existentes. Foram identificados picos referentes ao quartzo, uma das formas polimórficas do dióxido de silício (COD: 9012600) e phengite (COD: 9005492).

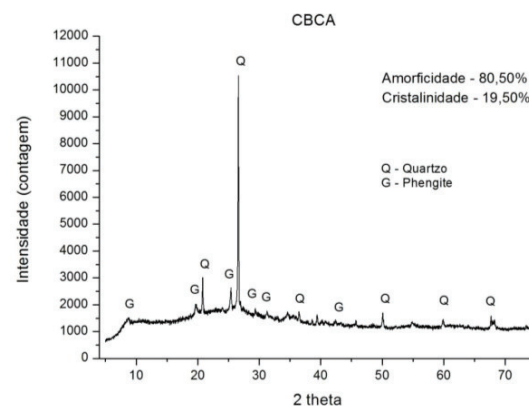


Figura 2. Difratograma da CBCA.

A CBCA caracteriza-se por uma pequena fração cristalina (19,50%), composta de quartzo e phengite, tendo, em sua composição, majoritariamente fase

vítrea (80,50%). Estes resultados estão em consonância com outros estudos [11 - 13].

Estudos recentes [14] comprovaram que o processo de lavagem da CBCA possibilitou uma redução dos picos cristalinos e a redução do tamanho das partículas médias.

### 3.2 Caracterização das pastas de cimento

A evolução da reação pozolânica, verificada por DRX, das pastas de cimento com diversos teores de CBCA, aos 28 e 91 dias, é apresentada nas Figuras 3 e 4. Para estes ensaios, a varredura foi dividida em dois intervalos ( $5^{\circ}$  a  $25^{\circ}$  e  $26^{\circ}$  a  $45^{\circ}$ , respectivamente).

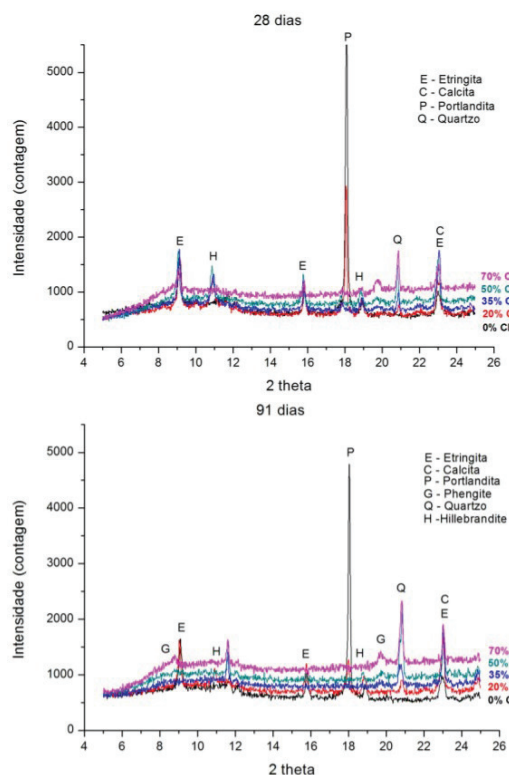


Figura 3. Difratomogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pela CBCA (20%, 35%, 50% e 75%) obtidos aos (A) 28 e (B) 91 dias de idade, para uma varredura  $2\theta$  entre  $5^{\circ}$  e  $25^{\circ}$ .

Pode-se verificar a formação da etringita ( $9,13^{\circ} 2\theta$  - COD: 9015084) para todos os teores de substituição do cimento pela CBCA, comprovando a reação de hidratação entre os aluminatos e sulfatos presentes no cimento anidro.

Aos 28 dias de hidratação é identificado em  $10,95^{\circ} (2\theta)$  a fase hillebrandite, que é uma das fases possíveis para o C-S-H, para os teores 35% e 50% de CBCA o

que também foi observado em outros estudos [15, 16]. A intensidade do pico secundário da portlandita em  $18,11^{\circ} (2\theta)$ , observado na amostra de referência (0% CBCA), se reduz na pasta com teor de substituição de 20%, devido ao consumo parcial da portlandita pela fase amorfa da CBCA. No entanto, para as pastas contendo 35%, 50% e 70% de CBCA não há identificação do pico da portlandita, em função do consumo total desse composto. Pesquisadores [17, 18] ressaltam que a utilização de materiais pozolânicos tem como desvantagem a suscetibilidade à carbonatação. Desta forma, altos teores de CBCA podem provocar um consumo excessivo da portlandita o que pode, consequentemente, interromper as reações pozolânicas. Esse comportamento pode ocorrer devido à redução do volume de cimento e, consequentemente, à redução da portlandita disponível para a reação pozolânica. Com a indisponibilidade da portlandita para a reação, é possível que partículas da CBCA não entrem em contato com a portlandita, ocorrendo a saturação das mesmas, o que reduz a quantidade de produtos hidratados na matriz.

Em  $20,94^{\circ} (2\theta)$  não foi identificado o pico de quartzo na pasta referência, porém, verificou-se a intensificação desta fase com o aumento do teor de CBCA. Este fato ocorre, pois, o quartzo está presente na CBCA, como pode ser constatado no difratograma da Figura 2.

O pico secundário da portlandita ( $18,11^{\circ} 2\theta$ ), da amostra de referência, aos 91 dias, apresenta-se com menor intensidade, quando comparado com a idade de 28 dias, o que se deve à formação de novas fases da hidratação do cimento ao longo do tempo.

A seguir, são apresentados os difratogramas obtidos em intervalo de varredura ( $2\theta$ ) entre  $26^{\circ}$  e  $45^{\circ}$  (Figura 4).

Percebe-se o consumo total do pico principal da portlandita em  $34,15^{\circ} (2\theta)$ , aos 28 e 91 dias para pastas com 35%, 50% e 70% de CBCA. A atividade pozolânica requer a presença de álcalis, portlandita e pH elevado para solubilizar a fase vítrea do material pozolânico. Alguns estudos [17, 18] sugerem a adição de cal para manutenção do pH das matrizes cimentícias e para maior eficiência da atividade pozolânica.

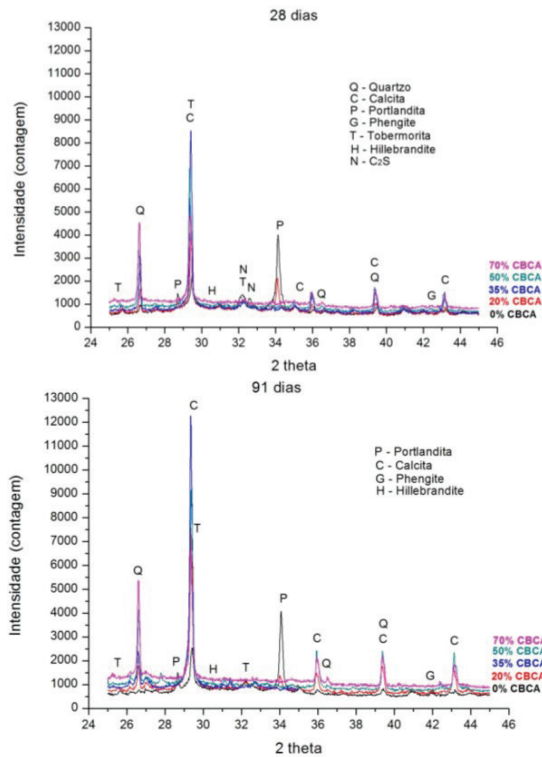


Figura 4. Difratomogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pela CBCA (20%, 35%, 50% e 75%) obtidos aos (A) 28 e (B) 91 dias de idade, para uma varredura  $2\theta$  entre  $26^\circ$  e  $45^\circ$ .

As fases alita, larnite e os aluminatos presentes no cimento anidro diminuíram gradativamente, devido ao aumento do teor de substituição e à evolução da hidratação aos 28 e 91 dias.

O consumo total da portlandita na hidratação do cimento, através da reação pozolânica, é relevante para o desempenho da estrutura de concreto armado. Isto porque o consumo da portlandita resulta na formação de C-S-H secundários na matriz cimentícia, que irão preencher os poros matriz, reduzindo a permeabilidade da pasta de cimento e, consequentemente, a mobilidade de álcalis no concreto. No entanto, a redução da alcalinidade da solução dos poros, devido ao consumo de hidróxido de cálcio, pode favorecer a corrosão, em virtude do processo de despassivação do aço [17].

Dal Molin (2011) ressalta que a redução do pH dos poros da solução e o consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica não é um problema quanto à proteção pelo meio alcalino do concreto às armaduras, pois, o valor crítico do pH para sua despassivação é igual a 9,4, valor que não é atingido devido ao consumo

de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas. Vale ressaltar que a água dos poros da pasta de cimento é alcalina, devido à presença de álcalis ( $K^+$ ,  $Na^+$ , entre outros), brucita ( $Mg(OH)_2$ ) ou dos cátion  $Ca^{2+}$ , os quais contribuem para a manutenção do valor crítico do pH. Nas Figura 5A e 5B é destacada a área do difratograma que contém o pico principal do quartzo e da portlandita, respectivamente, aos 91 dias de hidratação.

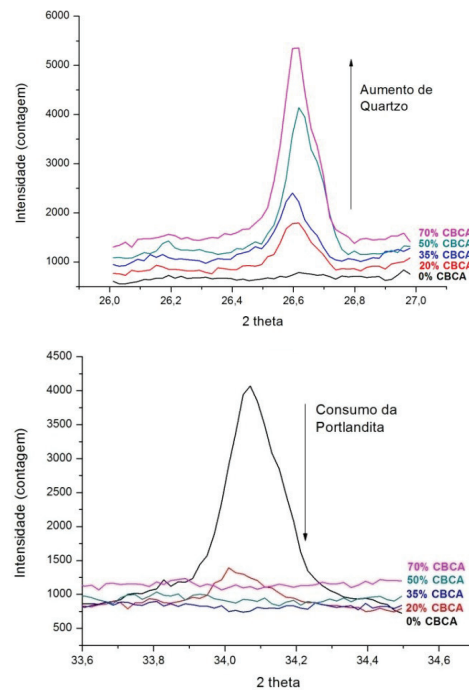


Figura 5. Difratomogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pela CBCA (20%, 35%, 50% e 75%), destacando-se os picos de (A) quartzo e (B) portlandita, após 91 dias de hidratação.

A presença de quartzo na CBCA (Figura 5A) não se alterou com a evolução da hidratação. Verifica-se um aumento na intensidade do pico de quartzo com o aumento do teor de substituição do cimento pela CBCA. Analisando-se o pico em  $34,15^\circ$  ( $2\theta$ ), na Figura 5B, percebe-se uma redução na intensidade do pico da portlandita, devido à reação desta fase com a sílica amorfa da CBCA (teor 20%). Acima de 35% de substituição, não há portlandita disponível nas pastas cimentícias. O uso do alto teor de pozolana em substituição parcial ao cimento, diminui o teor remanescente de portlandita na matriz [19] alterando a distribuição dos poros. As alterações microestruturais decorrentes destes altos teores aumentam a susceptibilidade à carbonatação [20].



#### 4. Conclusões

A CBCA caracteriza-se por uma pequena fração cristalina (19,50%), composta de quartzo e phengite, tendo, em sua composição, majoritariamente, fases não cristalinas (80,50%). Os resultados desta pesquisa comprovaram que a fase amorfa da CBCA, na presença de portlandita, possibilita a formação de compostos hidráulicos secundários. A reatividade da CBCA foi evidenciada pelo consumo gradual da portlandita ao longo do tempo e com o aumento do teor de substituição da CBCA, o que diminuiu a relação portlandita/cinza, reduzindo, assim, a disponibilidade da portlandita para reagir com a CBCA, como pode ser visto nas misturas com altos teores de substituição (35%, 50% e 70%). Assim sugere-se novos estudos com adição de cal, para substituições elevadas de CBCA.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Escola Politécnica da Bahia (FEP) pelas bolsas concedidas durante o período da pesquisa.

#### 6. Referências

- [1] IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). Chapter 10 – Industry, In “Intergovernmental panel on climate change”, Berlin, 2014.
- [2] BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Org.). Concreto: ciência e tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232.
- [3] FIESP/CIESP. Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar). São Paulo: FIESP/CIESP, p. 90, 2001.
- [4] CORDEIRO, G. C. *et al.* Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement and Lime Mortars. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, n. 5, p. 410-418, 2008.
- [5] HOPPE FILHO, J. Efeitos da Adição de cal Hidratada Sobre a Permeabilidade ao Oxigênio e Absorção Capilar de Concreto Com Altos Teores de Adições Minerais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.
- [6] ANDRADE, J. J. O.; LAVARDA, G. B.; NOBRE, T. R. S. The effect of high fly ash content in concrete resistance to acid attack. INCOS 05 – International Conference on Concrete for Structures. University of Coimbra, Coimbra, 7-8 july, 2005.
- [7] ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A.L.G. Concrete Sustainability With Very High Amount of Fly Ash and Slag. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 2, p. 244-253, 2009.
- [8] HOPPE FILHO, J. *et al.* High-Volume Fly Ash Concrete With and Without Hydrated Lime: chloride diffusion coefficient from accelerated test. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 25, n. 3, p. 411-418, 2013.
- [9] COOK, D. J. Calcined clay, shale and oil soils. *Cement replacement materials*, 1986.
- [10] RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Brazilian Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA). *Materials Research*. v. 17. São Carlos, 2014.
- [11] CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana de açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.
- [12] BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugar cane bagasse ash. *Cement & Concrete*, v. 56, p. 32-45, 2015.
- [13] PAYÁ, J. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 1, p. 41-49, Janeiro 2001.
- [14] PEREIRA, A. M. Análise da viabilidade da utilização da cinza do bagaço de cana de açúcar como aglomerante para a produção de matrizes cimentícias. Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira. 2014.
- [15] SOUZA, P. P. *et al.* Cement slurries of oil wells under high temperature and pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica flour. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. n.3. p. 105-113. Rio Grande do Norte, 2012.
- [16] ANJOS, M. A. S. *et al.* Cement slurry with silica flour and metakaolin for cementation of oil-wells subject to high temperature. *Journal of Materials Science and Engineering*, v. 4(12), 2010.
- [17] QUARCCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - estudo em pasta. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.
- [18] HOPPE FILHO, J. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. Tese. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.
- [19] TAYLOR, H. F. W. The chemistry of cement, Ed. Thomas Telford, Londres, 2a. ed., 1997, 459 p.
- [20] HELENE, P. R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. Tese de Livre Docência, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1993.