ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO POTENCIAL DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL POZOLÂNICO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

A. M. Pereira [1, 2 e 3]; C. C. Assunção [1]; L. de M. Guimarães [1]; J. A. Malmonge [2]; M. M.Tashima [1]; J. L. Akasaki [1 e 2]

[1] Grupo de Pesquisa de Materiais Alternativos de Construção - MAC, Depto. de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista - UNESP
[2] Depto. de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista –UNESP
[3] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia São Paulo - IFSP, Campus Presidente Epitácio

Correspondência: Alameda Bahia, 550, 15385-000 - Ilha Solteira/SP. jorge.akasaki@gmail.com

RESUMO

Para a construção civil, a cinza obtida pela combustão do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) nas usinas sucroalcooleiras vem sendo tratada como um material pozolânico, pois, além de conter alto teor de sílica e óxido de alumínio, pode promover a redução do impacto ambiental gerado pela produção do cimento, visto que este material alternativo pode substituir parcialmente o cimento Portland. Este trabalho tem por objetivo estudar o potencial pozolânico da CBC, proveniente de diferentes estados do Brasil (SP, GO e MT). A reatividade do material foi analisada por meio da caraterização micro estrutural, além da produção de pastas (cal /CBC e cimento/CBC) para análise dos produtos de hidratação formados, sendo estas avaliadas por TG e MEV. Observou-se uma diminuição na formação de etringita nas matrizes, inversamente proporcional à quantidade de cinza, o que favoreceu a redução da fissuração das matrizes cimentícias. Foi observado também que as pastas produzidas com as cinzas do estado de SP apresentaram uma maior fixação de cal e, portanto, uma maior reatividade.

Palavra-chave: Pozolana, Bagaço de Cana-de-açúcar, sílica, microestrutura.

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos a indústria sucroalcooleira tem buscado soluções para o descarte adequado dos resíduos gerados na produção de açúcar e álcool. Para cada tonelada de bagaço são gerados 25 kg de cinza, que não apresentam nutrientes suficientes para serem utilizados como adubo nas lavouras [1] [2]. Os testes

de solubilização e lixiviação mostraram que a cinza do bagaço sem passar por processos de moagem, apresenta propriedades físicas semelhantes à da areia natural, sugerindo a não utilização com auxiliar na adubação de plantações de cana-de-açúcar, como é praticado atualmente [3].

Um dos resíduos mais interessantes é a cinza, obtida pela combustão do bagaço de cana-de-açúcar. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) é um material valioso para a produção de cimentos, pastas, argamassas e concretos, já que contém uma grande quantidade de óxido de silício e de alumínio [4]. De acordo com as condições de queima adotadas é possível obter a sílica em estado amorfo, o que torna possível o uso desse resíduo como pozolana, o que pode reduzir o impacto ambiental e gerar uma economia de cimento ou até mesmo de agregados na produção de compósitos cimentícios, o que pode vir a agregar um valor econômico a este resíduo agrícola [5].

A propriedade de um material pozolânico, é caracterizado pela sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio liberado durante o processo de hidratação do cimento, formando compostos estáveis de capacidade aglomerante, tais como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Alguns estudos, avaliaram as potencialidades de utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) como material pozolânico. Estudo mostraram, que os bagaços de cana-de-açúcar podem proporcionar um rendimento de cinza de 10%, com teor de SiO_2 de 84% e 5% de carbono, apresentando tanto fases amorfas quanto fases cristalinas, onde os resultados comprovaram pozolanicidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, que puderam ser substituídas em até 20% do cimento Portland no preparo de argamassas, sem prejuízo da resistência a compressão [6] [7].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo geral do estudo foi analisar a potencialidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), um resíduo agrícola, para ser aplicado na construção civil como material pozolânico.

2.2 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos:

- Analisar a possibilidade de reutilização da CBC, abundantemente encontrado no interior de diversas regiões do Brasil, a saber: São Paulo, Mato Grosso e Goiás, e que não apresentam uma destinação adequada, caracterizando fisicamente e quimicamente as cinzas de bagaço da cana-de-açúcar, para determinar seu possível caráter pozolânico e

- Estudar a reatividade pozolânica das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em pastas de cal/CBC e cimento/CBC.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC)

Foram colhidas três amostras de bagaço de cana-de-açúcar das regiões de Caçu – GO (USINAGOIASCAÇU), General Salgado – SP (Usina Generalco) e Mirassol d'Oeste – MT (Usina Cooperb II). Todas as amostras de bagaço passaram pelo mesmo processo de calcinação em uma mufla, a uma temperatura de 650°C, para uma taxa de aquecimento de 1°C/min. As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar produzidas, foram utilizadas neste trabalho como material de substituição parcial do cimento Portland. Para efeito comparativo trabalhou-se também com uma amostra de cinza, já processada, coletada da lagoa de decantação da Destilaria Generalco, localizada na cidade de General Salgado - SP. Essa cinza, foi nomeada neste trabalho de in natura, passou por um processo de moagem, em um moinho de bolas, durante um período de 50 minutos.

3.1.2 Cimento Portland

Como este trabalho investiga o uso da CBC, como material pozolânico, através da substituição do Cimento Portland por CBC, optou-se em trabalhar com um cimento com o mínimo de adições em sua composição, para melhor qualificar e quantificar a reatividade da CBC nas misturas, deste modo, o cimento utilizado foi o CPV-ARI-Plus. A caracterização do cimento Portland utilizado, encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização química do cimento CPV – ARI – PLUS em %

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Equiv. Alcalino Na_2O	Cal livre em CaO	PF	Insolúveis
18,2	2,6	7,0	62,9	0,7	3,1	0,2	0,8	0,7	1,7	4,1	0,2

* PF: Perda ao fogo

3.1.3 Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio foi empregado na confecção das pastas destinadas à determinação da reatividade pozolânica da CBC por meio de técnicas experimentais (TG). Foi utilizado o hidróxido de cálcio com massa específica de 2,26 g/cm³ e teor de pureza superior a 95%.

3.2 Equipamentos e métodos

As adições minerais utilizadas neste trabalho foram caracterizadas fisicamente e quimicamente através das análises dos ensaios de composição química, por Espectroscopia Dispersiva de Raios-X - EDX, com o intuito de quantificar os compostos de óxidos presentes nas amostras, realizou-se também nas amostras de CBC, a granulometria a laser e a difração de raio-X (DRX), para um ângulo de Bragg 2Ɵ variando de 10 a 70°C.

As pastas de cimento Portland/CBC, foram analisadas por Microscopia eletrônica por varredura (MEV), com a finalidade de visualizar a morfologia e os produtos de hidratação das pastas. O procedimento de preparação da amostra, consistiu em expor a amostra de CBC ao ouro durante 90 segundos, com uma intensidade de 40 mA, a uma distância de 5 mm e sob uma pressão de $2{,}4x10^{-2}$ Mbar. As pastas de cal/CBC foram ensaiadas e analisadas através da técnica de Termogravimetria (TG), determinando assim a atividade pozolânica das CBC. O método consistiu em medir perdas de massa devido a variações de temperatura (o que provoca uma desidratação das pastas de aglomerantes). Os ensaios nas pastas de cal/CBC, foram realizados com uma atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de 75 ml/min. e uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min., sendo que o intervalo de temperatura do ensaio foi entre 35°C e 600°C.

3.3 Preparação das Pastas de cal/CBC e Pastas de cimento Portland /CBC

A Tabela 2, a seguir apresenta as dosagens de pastas com CBC, substituindo parcial o cimento e o hidróxido de cálcio.

Tabela 2 – Dosagens das pastas com CBC

Tipo de pasta	Idade de ensaio	a/c	Traço
Cal/CBC	28	0,3	8,5:1,5
Cimento/CBC	7	0,5	10:0
			9,5:5
			9:1
			8,5:1,5

Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar

4.1.1 Composição química

A caracterização química das cinzas das diferentes usinas, encontram-se na Tabela 3. Pelos resultados apresentados, nota-se que as cinzas possuem teores superiores a 50% de SiO_2. Esses resultados mostram que o material tem caráter silicoso.

Tabela 3 - Composição química das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

Adição mineral	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
São Paulo	0,7	12,7	2,6	7,0	0,0	1,5	61,6	5,1	8,7
Goiás	0,4	8,6	2,0	5,2	1,4	1,0	66,4	5,8	9,3
Mato Grosso	0,0	24,5	2,6	8,4	3,2	2,1	50,9	2,9	5,4

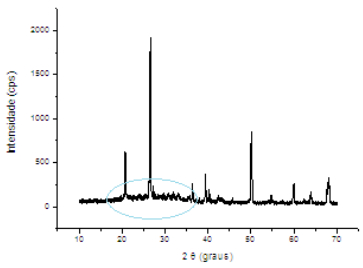
Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

Uma pozolana deve apresentar em sua composição química um teor mínimo de 50% da somatória dos óxidos de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, segundo as normas brasileiras e americanas [8] [9]. As CBC, analisadas apresentaram um teor dos óxidos especificados entre 59 e 82%, valores estes que atendem as condições das normas e possibilita a utilização das CBC como pozolana. As cinzas estudadas apresentaram uma porcentagem baixa de Al_2O_3 (2 - 6%), que poderia contribuir para a formação de produtos de hidratação, e também apresentam baixa porcentagem de CaO (5 - 9%), que comprovam que as cinzas não apresentam caráter hidráulico.

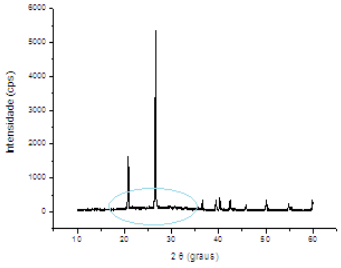
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

O estudo de difração de raios X (DRX) fornece informações qualitativas, sobre a mineralogia do material. Na figura 1 pode ser visto o difratograma de raios-X das CBC, provenientes de São Paulo e de Goiás. Nos difratogramas foi observado um desvio na linha base entre 2Ɵ=15-35º °C, que normalmente está associado aos

materiais vítreos ou amorfo, o halo de amorficidade, pode ser uma indicação positiva da possível reatividade pozolânica do material, logo os estudos com pastas foram realizados para quantificar a reatividade do material.



Amostra de Goiás



Amostra de São Paulo

Fonte: Elaborado pelos autores

Figura 1 – Resultados da Difração de Raio-X das CBC, calcinadas a 650°C

Além disso, o padrão de difração tem um alto ruído de fundo e picos com altas intensidade, atribuível à presença de quartzo (Q), como fase cristalina principal, na composição de CBC, que pode estar relacionado com a baixa reatividade do material, devido à predominância de fases cristalinas encontradas. Logo recomenda-se a realização da análise termogravimétrica para verificar a quantificação da atividade pozolânica das cinzas já que a termogravimétrica realizada na CBC por alguns pesquisadores, mostraram elevada atividade pozolânica embora os autores tenham encontrado sílica cristalina e elevada quantidade de carbono na mesma [5] [10]. Ainda analisando o ensaio de Difração de Raio-X, pode-se afirmar que os picos cristalinos da amostra de CBC, pode estar relacionado as partículas de solo que aderiram ao bagaço e se mantiveram após a queima do material, conforme relatado por vários pesquisadores [9] [10] [11].

4.1.3 Análise da Granulometria a laser

A análise granulométrica das partículas por difração a laser fornece informações sobre a distribuição do tamanho das partículas do material. A tabela 4, apresenta os valores do diâmetro médio, d (0,1) d (0,5) e d (0,9), esses dados indicam que 10%, 50 e 90%, respectivamente, das partículas possuem um diâmetro menor do que o valor indicado. Os menores valores de granulometria, indica uma maior atividade pozolânica [13] [14] [15]. O valor médio de todas as amostras, é de um material fino, o que pode conferir as cinzas um potencial pozolânico. Destaca-se que

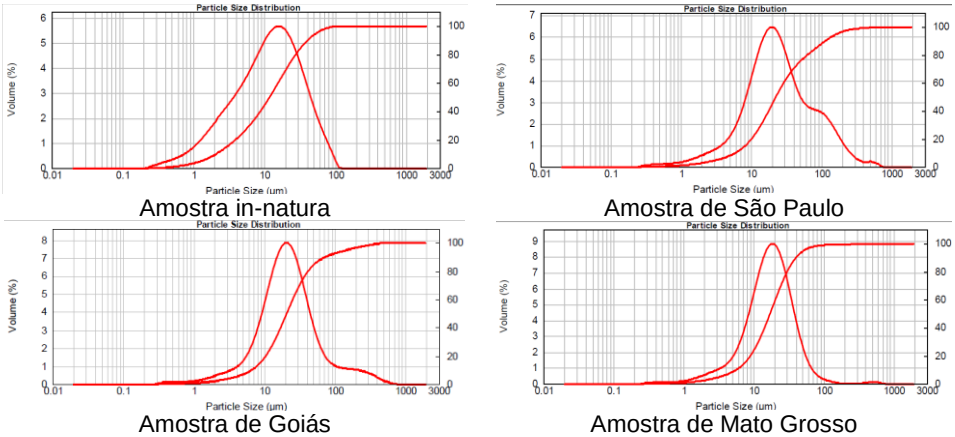
as amostras da CBC In natura, moída por 50 minutos e a amostra Mato Grosso apresentaram os menores diâmetros médio das partículas.

Tabela 4– Parâmetros principais da granulometria das cinzas

Amostra	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Diâmetro médio (µm)
In natura	2,08	11,96	40,94	17,55
São Paulo	5,98	22,63	113,91	46,09
Goiás	6,72	20,95	73,73	39,01
Mato Grosso	5,69	17,29	40,54	23,26

Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

A distribuição granulométrica em volume e acumulada da cinza do bagaço de cana-de-açúcar moída é ilustrada na Figura 2.



Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

Figura 2 – Distribuição granulométrica em volume e acumulada das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar

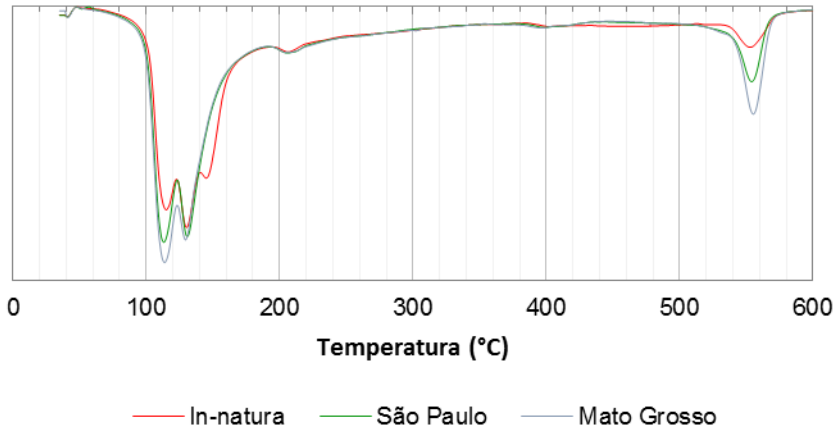
4.2 Estudo da reatividade pozolânica do bagaço de cana-de-açúcar em pastas de cal/pozolana e pastas de cimento/pozolana

4.2.1 Análise termogravimétrica

Na realização deste ensaio, espera-se que a cinza do bagaço cana-de-açúcar consuma a cal e forme produtos resistentes semelhantes ao encontrado na reação do cimento Portland. Visto que, para este tipo de misturas, todos os produtos formados são causados pela reação pozolânica, uma vez que o hidróxido de cálcio não é capaz de reagir para formar produtos cimentantes por si só, tal como cimento Portland.

As pastas de cal e CBC foram analisadas aos 28 dias de cura. Os resultados da curva DTG podem ser vistos na Figura 3. Analisando os resultados,

primeiramente nota-se, as perdas de massa para as diferentes CBC são obtidas sempre a uma mesma temperatura, variando apenas a quantidade de água e observa-se ainda que o hidróxido de cálcio não foi totalmente consumido aos 28 dias de cura, pois há pico na região da temperatura de 550°C.



Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

Figura 3 – Resultados da Análise Termogravimétrica (curvas DTG) para pastas de Cal: CBC com relação de 8,5:1,5 aos 28 dias de cura

A partir de 120°C, encontra-se uma acentuada perda de massa que pode ser observada até a temperatura de 220° C, aproximadamente. Esta perda de massa está relacionada com os produtos de decomposição formados na reação entre o hidróxido de cálcio e a CBC. Além disso, em torno de 500-600, encontra-se um aumento na perda de massa que está associado com o processo de desidroxilação do hidróxido de cálcio presente, isto é, do material que não reagiu com adição mineral. Pode-se ver ainda a presença de picos característicos correspondentes à desidratação de produtos formados durante a reação pozolânica. A atribuição dos picos que aparecem na curva DTG, são devido ao processo de desidratação de produtos cimentantes formados. Entre 100-150°C, ocorre a presença de CSH, os picos centrados em 150 – 250°C é devido à presença de CASH e CAH.

Outra forma de analisar a reação pozolânica através das curvas DTG é a determinação do hidróxido de cálcio que ficou sem reagir e, a partir dessa informação, calcular a taxa de cal fixada. A cal fixada é um valor dado em porcentagem, onde se relaciona a quantidade de cal inicial na pasta e a quantidade de hidróxido de cálcio em um tempo de cura determinado [16].

Na Tabela 5 observa-se os valores da cal fixada para a idade de 28 dias das pastas cal/CBC. Nota-se que, neste caso, que há perda de massa devido à desidratação do hidróxido de cálcio, no entanto a fixação de cal é menor do que 50% para todas as misturas estudadas. Aos 28 dias de cura, observa-se que as pastas com adição de CBC in natura apresentam um maior consumo de CH, em relação as pastas São Paulo e a pasta Mato Grosso. Os resultados mostram, que as diferentes CBC, apresentam alguma atividade pozolânica, uma vez que é capaz de fixar o hidróxido de cálcio.

Tabela 5 – Cal fixada da pasta cal/pozolana (CBC) 28 dias de cura

Traço	Amostra	% de Cal fixada
CBC-Cal	In-natura	48,57
1,5:8,5	São Paulo	24,37
a/c 0,3	Mato Grosso	-26,67

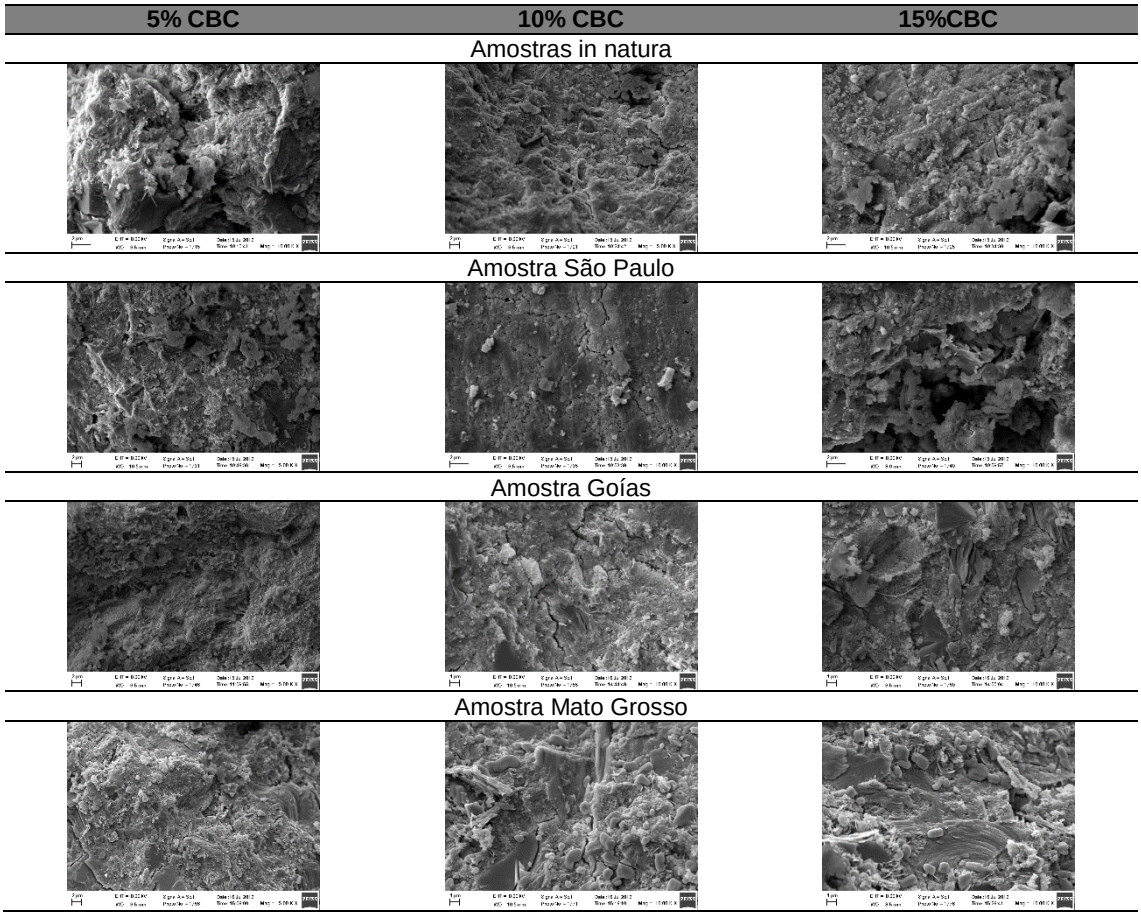
Fonte: Elaborados pelos autores, 2016

4.2.2 Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 ilustra imagens do MEV para pastas produzidas sem substituição e a figura 5, ilustra as pastas de cimento/pozolana, sendo a substituição do cimento Portland por pozolana, nas proporções de 5, 10 e 15% após 28 dias de cura. Como primeira análise, nota-se que as matrizes possuem géis amorfos e também uma estrutura densa. Analisando as imagens, é possível observar que a presença de CBC nas matrizes inibem, a formação de etringita (formações com formato de agulhas que aparecem nas imagens da pasta controle), o que favorece a redução da fissuração das matrizes cimentícias.

Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

Figura 4 – Imagens do MEV de pastas cimento após 28 dias de cura



Fonte: Elaborado pelos autores, 2016

Figura 5 – Imagens do MEV de pastas cimento/CBC após 28 dias de cura

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que:

- As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar caracterizadas e analisadas em pastas de cal/CBC e cimento/CBC, comprovaram possuir características de um material pozolânico. Quanto a caracterização, os materiais apresentaram uma adequada proporção de SiO_2 (entre 50 e 67%), demonstrando ser materiais ricos em óxido de silício. No ensaio de DRX, as CBC apresentaram características amorfas e cristalinas e exibiu um desvio entre $2\theta = 15°$ e $2\theta = 35°$ típico de materiais pozolânicos. Porém, também apresentou picos cristalinos, devido a presença de quartzo.

- Na análise termogravimétrica, observou-se a produção de materiais hidratados a partir da curva DTG e da quantidade de cal fixada. E no MEV, pode-se

observar que as pastas com as CBC, apresentaram uma estrutura densa e amorfa devido aos produtos hidratados formados.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) MANHÃES, M. S. Adubação, correção do solo e uso de resíduos da agroindústria. In: Boletim Técnico*:* Tecnologia canavieira nas Regiões Norte Fluminense e Sul do Espírito Santo, 12:24- 31, Campos dos Goytacazes: UFRRJ, 1999.

(2) SOUZA G. N.; FORMAGINI, S.; CUSTÓDIO, F. O.; SILVEIRA, M. M. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. In: 49º. CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, Bento Gonçalves. Anais*...,* São Paulo: IBRACON, 2007.

(3) LIMA, Sofia Araújo et al. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnológica**: Edição Especial ENTECA, Maringá, p.87-97, 2009.

(4) CORDEIRO, Guilherme. Chagas; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

(5) PAYA, J; MONZÓ, J; BORRACHERO, M. V. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal Of Chemical Technology And Biotechnology**, Oxford, v. 77, p.321-325, 2002.

(6) PAULA, Marcos O. de et al. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p.353-357, 2009.

(7) PAULA, Marcos Oliveira de et al. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Agricultura**, Viçosa, v. 17, n. 1, p.15-20, 2009.

(8) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12653: materiais pozolânicos.** Rio de Janeiro, 1992.

(9) ASTM International – American Society for Testing And Materials: **ASTM C 618** – Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, Unites States, 2012.

(10) MACEDO, P. C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

(11) FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORAES, E. Characterization of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining

temperature and kinetic parameters. **Waste Management,** Kidlington, v. 27, p. 533-538, 2006.

(12) GUZMÁN, A.; GUTIÉRREZ, C.; AMIGÓ, V.; MEJIA, G. R.; DELVASTO, S. Pozzolanic evaluation of the sugar cane leaf. **Materiales de Construcción,** Madrid, v. 61, n. 302, p.213-225, 2011.

(13) CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine griding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research,** Kidlington, v. 39, p. 110-115, 2008.

(14) CORDEIRO, Guilherme Chagas; FAIRBAIRN, Romildo Dias Toledo Filho e Eduardo de Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p.82-86, 20 jan. 2009.

(15) CORDEIRO, Guilherme Chagas et al. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement And Concrete Research**, Amsterdam, p.110-115, 2009.

(16) TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).** 2012. 454 f. Tese (Doutorado) – universitat Politecnica de Valencia, Valencia, 2012.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF THE POTENTIAL OF SUGARCANE BAGASSE ASH AS A POZZOLAN MATERIAL IN CEMENT COMPOSITES

ABSTRACT

For civil construction, the ash obtained by burning sugarcane bagasse (SCBA) in sugar-cane industry is being treated as a pozzolan material because, in addition to containing high amounts of silicon and aluminium oxides, can promote reduction of the environmental impact caused by cement production, since this alternative material may partially replace the Portland cement.The present study evaluated the pozzolanic potential of the SCBA, from different states of Brazil (São Paulo (SP), Goiás (GO) and Mato grosso (MT)). The reactivity of the material was analyzed by microstructural characterization, besides the pastes production (lime / SCBA and cement / SCBA) for the analysis of the hydration products formed, which are evaluated by TG and SEM. There was a decrease in the formation of ettringite in the matrixes, inversely proportional to the amount of ash, which favored the reduction of the cracking in cementitious matrices. It has also observed that the pastes produced with the ashes from State of SP showed greater fixation of lime and, consequently, a high reactivity.

Keyword: Pozzolan, Sugarcane Bagasse, Silica, Microstructure.