

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 31/01/2021.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**ADRIANA MARIA PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA  
PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS ALCALINAMENTE**

Ilha Solteira  
2019

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ADRIANA MARIA PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DO USO DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-  
AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE AGLOMERANTES ATIVADOS  
ALCALINAMENTE**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de Conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais

Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki  
**Orientador**

Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima  
**Coorientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P436a Pereira, Adriana Maria.  
Avaliação do uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de aglomerantes ativado alcalinamente / Adriana Maria Pereira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019  
170 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia dos Materiais, 2019

Orientador: Jorge Luís Akasaki  
Coorientador: Mauro Mitsuchi Tashima  
Inclui bibliografia

1. Material alternativo e sustentável. 2. Atividade pozolânica. 3. Ativação alcalina. 4. Resistência mecânica à compressão. 5. Microestrutura.

  
Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

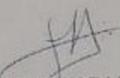
TÍTULO DA TESE: Avaliação do uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de aglomerantes ativados alcalinamente

AUTORA: ADRIANA MARIA PEREIRA

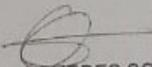
ORIENTADOR: JORGE LUIS AKASAKI

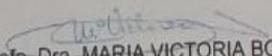
COORIENTADOR: MAURO MITSUUCHI TASHIMA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI  
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. JOSE LUIZ PINHEIRO MELGES  
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Profa. Dra. LOURDES SORIANO MARTINEZ  
ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnologia del Hormigón / Universitat Politècnica de València

  
Profa. Dra. MARIA VICTORIA BORRACHERO ROSADO  
ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnologia del Hormigón / Universitat Politècnica de Valencia

  
Prof. Dr. JOÃO CLAUDIO BASSAN DE MORAES  
/ Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

Ilha Solteira, 31 de janeiro de 2019

Dedico este trabalho aos meus pais Irineu Joaquim Pereira e Alice Maria Pereira e as minhas irmãs Daniela e Elaine, que sempre me apoiaram. Obrigada pelo incentivo e por acreditarem em mim.

## AGRADECIMENTOS

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus por me mostrar as oportunidades e me conduzir, iluminar e dar serenidade para seguir em frente com os propósitos e não desanimar com as dificuldades e obstáculos encontrados.

Agradeço as minhas irmãs Daniela e Elaine, meus cunhados Marco e Maurício, meus sobrinhos Felipe, Isabella e Miguel. E principalmente agradeço aos meus pais Irineu e Alice, que sempre me motivaram, e que me mostraram o quanto era importante o estudo.

Obrigado aos meus tios, tias e primos que sempre torceram por mim.

Agradeço ao Professor Dr. Jorge Luís Akasaki, meu orientador e uma pessoa muito importante na minha formação profissional e pessoal. Obrigada pela amizade, profissionalismo, orientação, confiança, incentivo e dedicação ao longo desses mais de 10 anos.

Agradeço ao Professor Dr. Mauro pela coorientação, e também pela amizade.

Agradeço a todos os professores do DEC, pelos ensinamentos que passaram desde a graduação. Um agradecimento especial ao professor José Luiz Pinheiro Melges.

Faço meu agradecimento ao Prof. Dr. Jordi Payá, a Prof. Dra. María Victoria Borrachero, a Prof. Dra. Lourdes Soriano e a Alba Font, da Universitat Politècnica de València – UPV - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón – ICITECH, pelos conhecimentos compartilhados em todos esses anos entre mestrado e doutorado e pelo acolhimento nos meses que passei no GIQUIMA, em Valência.

À minha amiga Karina e à sua mãe, pelas orações e apoio. Também gostaria de agradecer ao meu amigo João Victor Fazzan e a toda a sua família; com vocês esses anos do doutorado foram mais leves e alegres.

Agradeço ao grupo Materiais Alternativos de Construção (MAC).

Ao Departamento de Física e Química – DFQ e ao Departamento de Engenharia Civil - DEC.

Ao Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), na Universidad Politécnica de Valencia – UPV.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Civil: Flávio, Gilson, Natália, Mário, Ozias e Ronaldo.

Aos amigos e colegas do grupo MAC, em especial ao Alan, Danilo e João Pedro, e um agradecimento especial a Maria Júlia, pelo apoio durante minha estadia em Valência e ao João Cláudio, pela colaboração no artigo “Valorisation of sugarcane bagasse ash (SCBA) with high quartz content as pozzolanic material in Portland cement mixtures”.

Agradeço ao Alexsandro dos Santos Felipe pela ajuda no laboratório.

Ao Instituto Federal de São Paulo, Câmpus de Presidente Epitácio e Câmpus Avançado de Ilha Solteira. Em especial à Instituição IFSP pelo apoio e concessão do Afastamento para Qualificação.

“Bendito seja o Senhor, meu rochedo que adestrou minhas mãos para a luta e os meus dedos treinou para a guerra.”

Salmos 144:1

“Aos que se surpreendem com a mistura que faço da tecnologia com a poesia direi que nem tudo é exato nesta nossa profissão de números e diagramas. É uma ilusão o rigor matemático que procuramos impor a tudo que fazemos. Basta entender que o objetivo de nossas teorias é descobrir uma simplicidade que não existe na natureza. É dessa realidade que nos achegamos indecisos e tateantes por meio de aproximações e de hipóteses.”

Reyolando

## RESUMO

Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse em substituir parcialmente ou totalmente o uso do cimento Portland por materiais com baixo impacto ambiental; logo o estudo de aglomerantes ativados alcalinamente obtidos a partir da mistura de um precursor sólido, rico em aluminossilicato, e uma solução alcalina de alta concentração, tem se mostrado uma alternativa viável, uma vez que o consumo de energia e a emissão de CO<sub>2</sub> durante a produção dessas matrizes são reduzidas, e ainda, ocorre a possibilidade de inserção de subprodutos agroindustriais, na matriz desses aglomerantes. Assim a presente tese apresenta um estudo de viabilidade do uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC), subproduto da indústria sucroalcooleira, na produção de aglomerantes ativados alcalinamente. A CBC foi obtida a partir da queima não controlada do bagaço de cana-de-açúcar e apresentou uma composição química predominantemente constituída de dióxido de silício. A cinza foi submetida a ensaios de caracterização física e química, de modo a avaliar a viabilidade do uso da cinza na produção de matrizes ativadas. Os ensaios de caracterização e de reatividade indicaram que a cinza apresenta grande parte da sua sílica no estado cristalino, além de apresentar baixa solubilidade e reatividade pozolânica. Porém, os ensaios térmicos e mecânicos das argamassas e pastas produzidas com a CBC, demonstraram que, a CBC apresenta boa reatividade para períodos de cura prolongados, possibilitando o seu uso em matrizes de cimento Portland e matrizes ativadas. Nos estudos das matrizes ativadas, foram analisados dois tipos de sistemas: no primeiro sistema, a CBC foi utilizada como precursor sólido em sistemas binários com a escória de alto forno e foi avaliado o comportamento microestrutural das matrizes a partir de ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estudos mecânicos das matrizes ativadas com soluções de NaOH variando a concentração de 2 a 10M. Posteriormente, a CBC foi aplicada como fonte de silicato solúvel na produção da solução ativadora de NaOH, com concentração de 4M e 8M, e relação SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O igual a 0,5. Logo, o uso da CBC como fonte alternativa para a produção de novos aglomerantes contribui favoravelmente para a sustentabilidade ambiental, além de proporcionar a valorização do resíduo.

**Palavras-chaves:** Material alternativo e sustentável. Atividade pozolânica. Ativação alcalina. Resistência mecânica à compressão. Microestrutura.

## ABSTRACT

### ASSESSMENT OF THE SUGAR CANE BAGASSE ASH USE IN THE PRODUCTION OF ALKALI-ACTIVATED BINDERS

In recent years, there has been a growing interest in partially or totally replacing the use of Portland cement with materials with low environmental impact; Therefore, the study of alkaline activated binders obtained from the mixture of an aluminosilicate rich solid precursor and a high concentration alkaline solution, proved to be a viable alternative since energy consumption and CO<sub>2</sub> emission during production of these matrices are reduced, and also, there is the possibility of insertion of agroindustrial byproducts in the matrix of these binders. Thus, this thesis presents a viability study of the sugarcane bagasse ash (SCBA) use, a by-product of the sugar and alcohol industry, in the production of alkaline activated binders. The SCBA was obtained from the uncontrolled calcination of the sugarcane bagasse and presented a chemical composition predominantly constituted of silicon dioxide. The ash was physically and chemically characterized, in order to assess the viability of the ash use in the production of activated matrices. Characterization and reactivity analysis indicated that ash presents a great part of its silica in the crystalline state, low solubility and pozzolanic reactivity. However, the thermal and mechanical analysis of mortars and pastes produced with SCBA showed that ash presented good reactivity for long curing periods, allowing its use in Portland cement matrices and activated matrices. Two types of systems were analyzed in the activated matrices studies: in the first system, the SCBA was used as a solid precursor in binary systems with the blast furnace slag, the microstructural behavior of the matrices was assessed by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and mechanical studies of the matrices activated with NaOH solutions varying the concentration from 2 to 10M. Subsequently, SCBA was applied as a source of soluble silicate in the production of the NaOH activator solution, with concentrations of 4M and 8M, and a SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O ratio of 0,5. Thus, the use of SCBA as an alternative source for the production of new binders contributes favorably to the environmental sustainability, besides valorization of the residue.

**Keywords:** Alternative and sustainable material. Pozzolanic activity. Alkaline activation. Compressive strength. Microstructure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - Venda acumulada em 12 meses do Mercado Interno brasileiro .....	19
Figura 1. 2 - Evolução da área colhida no Brasil.....	22
Figura 3. 1– Diagrama ternário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	28
Figura 3. 2 - Mudanças do teor de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland pozolânico ao longo do tempo .....	31
Figura 3. 3 - Esquemas das estruturas (a) SiO <sub>2</sub> na forma cristalina e (b) SiO <sub>2</sub> amorfo.....	33
Figura 3. 4 - Mecanismo de reação em uma partícula de escória de alto forno ativada por álcalis .....	36
Figura 4. 1– Distribuição granulométrica do agregado miúdo – areia média natural .....	51
Figura 4. 2 – Difratograma da escória de alto forno.....	53
Figura 4. 3 – Distribuição granulométrica da escória de alto forno .....	53
Figura 4. 4 – Espectro FTIR da escória de alto forno.....	54
Figura 4. 5 – TG e DTG da escória de alto forno .....	55
Figura 4. 6 – Procedimento para a obtenção da CBC.....	56
Figura 4. 7 - Temperatura de queima em função do tempo.....	57
Figura 4. 8 – Moinho de bolas.....	58
Figura 4. 9 – Processo de produção da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.....	59
Figura 4. 10 - Equipamento para ensaio de FRX .....	60
Figura 4. 11 - Difratômetro de Raio-X .....	61
Figura 4. 12 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	62
Figura 4. 13 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	63
Figura 4. 14 - Equipamento para o ensaio de granulometria a laser .....	63
Figura 4. 15 – Equipamento para análise termogravimétrica.....	65
Figura 4. 16 - Banho de areia .....	67
Figura 4. 17 – Equipamentos para as medidas de pH e de condutividade .....	68
Figura 4. 18 - Diagrama para avaliação da pozolanicidade.....	69
Figura 4. 19 – Esquema das etapas dos procedimentos experimentais .....	72
Figura 5. 1– Difração de Raio X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) .....	78
Figura 5. 2– Relação entre o tempo de moagem e os diâmetros médios, d (0,1), d (0,5) e d (0,9) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC).....	80
Figura 5. 3- Distribuição granulométrica em porcentagem de volume e acumulada da cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC). .....	81
Figura 5. 4- Análise pelo FTIR da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) .....	83
Figura 5. 5- Análise termogravimétrica cinza da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) .	84
Figura 5. 6– Curva DTA da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC).....	84
Figura 5. 7- Microscopia Eletrônica de Varredura da cinza do bagaço da cana-de-açúcar .....	85
Figura 6. 1– Curva da condutividade elétrica da solução saturada e da pasta de CH/pozolana .....	89
Figura 6. 2- Curvas típicas obtidas a partir do novo método proposto após 7 dias de teste, demonstrando os valores de condutividade elétrica (a) e os valores de [OH-] .....	90
Figura 6. 3 Medida de condutividade elétrica para a CBC a 40°C.....	92

Figura 6. 4 – Medidas de condutividade elétrica para as suspensões de CH:CBC a 40°C, 50°C e 60°C .....	94
Figura 6. 5 – Medidas de pH e de [OH-] para as suspensões de CH:CBC a 40, 50 e 60°C.....	95
Figura 6. 6 – Representação da perda de condutividade elétrica (Lc) para as suspensões de CH:CBC a 40°C, 50°C e 60°C .....	97
Figura 6. 7 - Modelo de classificação da reatividade pozolânica proposta por Tashima et al. (2014).....	100
Figura 6. 8 - Classificação da reatividade pozolânica da CBC .....	100
Figura 6. 9 – Perda de condutividade e pH para uma suspensão de CH:CBC, realizada na temperatura de 60°C, para a cinza calcinada a 600°C por 30 minutos.....	101
Figura 7. 1– Espectro FTIR para amostra de CBC e para as pastas de CH/CBC, nas idades de cura de 3, 7, 28 e 90 dias. ....	105
Figura 7. 2– Curvas DTG curves para as pastas CH/CBC e CIM/CBC aos 90 dias de cura .	107
Figura 7. 3 – Resultado do teste de Frattini para as pastas de CIM/CBC, nas idades de cura de 8 e 15 dias.....	111
Figura 7. 4– Imagens do MEV das pastas de CH / CBC aos 90 dias de cura (Q: quartzo)....	112
Figura 7. 5 – Imagens do MEV para as pastas de CIM/CBC aos 28 dias de cura (Q: Quartzo; P: Portlandita; C-S-H: silicato de cálcio hidratado; AFt: Etringita) .....	113
Figura 8. 1 - Gráfico comparativo das resistências à compressão para as argamassas ativadas, para diferentes concentrações de NaOH, nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias. ....	122
Figura 8. 2 - Relação de resistência à compressão (Rc) entre argamassas com 25% de CBC e argamassas contendo 0% de CBC, para as idades de 3, 7 28 e 90 dias, e paras as concentrações de NaOH de 2 a 10 M.....	123
Figura 8. 3 - DTG para as argamassas com 4M de NaOH aos 7, 28 e 90 dias.....	124
Figura 8. 4 - Curvas DTG aos 28 dias .....	126
Figura 8. 5 - Espectros de FTIR de aglomerantes ativados alcalinamente, para as idades de cura à temperatura ambiente de 7, 28 e 90 dias, e uma concentração de 4M de NaOH. ....	128
Figura 8. 6 - Espectros de FTIR de aglomerantes ativados alcalinamente para as idades de cura de 28 dias e concentrações de 2, 4, 6 e 8M de NaOH .....	130
Figura 8. 7 - Micrografias da pasta 4M ESC aos 28 dias .....	131
Figura 8. 8 - Micrografias da pasta 4M CBC aos 28 dias .....	132
Figura 8. 9 - Micrografias da pasta 8M ESC aos 28 dias .....	133
Figura 8. 10 - Micrografias da pasta 8M CBC .....	134
Figura 9. 1 – Evolução da resistência à compressão das argamassas ativadas alcalinamente com concentração de NaOH de 4M e relação SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O igual a 0,5.....	140
Figura 9. 2 - DTG para as pastas com a CBC como fonte de silício para a produção da solução ativadora após 3 dias de cura.....	142
Figura 9. 3 - Espectros de FTIR das matérias-primas base (CBC e ESCC) e das pastas com a CBC como fonte de silício para a produção da solução ativadora após 3 e 28 dias de cura em câmara úmida.....	145
Figura 9. 4 – Micrografias paras as pastas produzidas com concentração de 4M, $\epsilon$ igual a 0,5 e CBC como fonte de silício para a produção da solução ativadora aos 90 dias de cura.....	147
Figura I. 1– Relação $R_{(ativador\ controle)}/R_{(ativador\ Soda\ Caustica)}$ .....	157
Figura II. 1– Dosagens dos sistemas ternários com 10 % de cimento na composição.....	160
Figura II. 2– Representação gráfica dos valores de resistência à compressão para os sistemas ternários com 10% de cimento na composição .....	162

Figura II. 3– Dosagens dos sistemas ternários com 10 % de cimento na composição.....	163
Figura II. 4– Representação gráfica dos valores de resistência à compressão para os sistemas ternários com 20% de cimento na composição .....	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Linha do tempo de Cimentos ativados por álcalis.....	34
Tabela 3. 2 – Temperatura e tempo de produção das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar estudadas por Frías et al. (2011).....	41
Tabela 4. 1 – Composição química em % de óxidos do Cimento Portland CP V - ARI .....	50
Tabela 4. 2 - Caracterização física do agregado miúdo – areia média natural .....	51
Tabela 4. 3 - Composição química da escória de alto forno em porcentagem de óxidos.....	52
Tabela 4. 4 - Temperatura de queima em função do tempo .....	57
Tabela 5. 1- Composição química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (em porcentagem de óxidos) .....	76
Tabela 5. 2– Diâmetro médio, d (0,1), d (0,5) e d (0,9) da cinza do bagaço de cana-de-açúcar .....	81
Tabela 5. 3– Superfície e massa específica da CBC.....	82
Tabela 6. 1 - Proporções das soluções aquosas para o estudo de pH e condutividade.....	91
Tabela 6. 2 – Valores de perda de condutividade (Lc) das soluções aquosas de cal hidratada e CBC, após sete dias de ensaio .....	98
Tabela 6. 3 - Tempo de insaturação e valores da concentração do íon OH- .....	99
Tabela 6. 4 - Nível de reatividade segundo Tashima et. al (2014).....	99
Tabela 7. 1– Traços de pastas de CIM/CBC .....	104
Tabela 7. 2– Programa experimental para as pastas de cimento e de cal hidratada .....	105
Tabela 7. 3 - Desidratação total dos compostos (PT), desidratação do Ca (OH) 2 (PCH), fixação de cal e consumo de cal para as pastas de CH / CBC e para as pastas de CIM/CBC aos 90 dias de cura.....	110
Tabela 7. 4 - Trabalhabilidade e resistência à compressão das argamassas de CIM/CBC, nas idades de 3, 7, 28, 56 e 90 dias de cura. ....	114
Tabela 8. 1 - Soluções alcalinas de NaOH utilizadas .....	119
Tabela 8. 2 - Resistência à compressão das argamassas de escória de alto forno, ativadas alcalinamente com diferentes concentrações de NaOH, curados a temperatura ambiente, para as idades de 3, 7, 28 e 90 dias.....	120
Tabela 8. 3 - Resistência à compressão das argamassas de escória de alto forno e CBC ativadas alcalinamente com diferentes concentrações de NaOH, curados a temperatura ambiente, para as idades de 3, 7, 28 e 90 dias.....	121
Tabela 8. 4 - Perda total de massa (%) para as diferentes idades de cura, para a concentração de 4M – Crisol de alumina .....	125
Tabela 8. 5 - Valores de Perda total de massa em % para concentrações variando de 2 – 8M, para os sistemas binários aos 28 dias.....	127
Tabela 9. 1 – Condições do teor de SiO <sub>2</sub> e da reatividade da CBC consideradas no preparo das soluções .....	138
Tabela 9. 2 – Misturas produzidas utilizando a CBC com ativador alcalino, para uma concentração de 4M e $\epsilon$ igual a 0,5 .....	139
Tabela 9. 3 – Resistência à compressão das argamassas ativadas alcalinamente com concentração de NaOH de 4M e relação SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O igual a 0,5.....	140

Tabela 9. 4 - Perda total de massa - Pt (%) - das pastas com a CBC como fonte de silício para a produção da solução ativadora após 3 e 28 dias de cura .....	143
Tabela 9. 5 – Misturas produzidas utilizando a CBC com ativador alcalino, para uma concentração de 8M e $\epsilon$ igual a 0,5 .....	148
Tabela 9. 6 - Resistência à Compressão das argamassas ativadas alcalinamente com concentração de NaOH de 8M e relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 0,5.....	149
Tabela 9. 7 - Resistência à compressão das argamassas com o uso de inerte na produção da solução ativadora .....	150

Tabela I. 1 – Composição química da soda cáustica .....	156
Tabela I. 2 - Resistência mecânica à compressão.....	157
Tabela II. 1– Resistência à compressão para os sistemas ternários com 10% de cimento na composição.....	161
Tabela II. 2– Resistência à compressão para os sistemas ternários com 20% de cimento na composição.....	164
Tabela III. 1– Dosagem para o estudo da influência da temperatura .....	167
Tabela III. 2 – Evolução da resistência mecânica das amostras de argamassas submetidas a altas temperaturas.....	168
Tabela III. 3– Absorção de água por capilaridade de argamassas submetidas a tratamento térmico de 60°C.....	169
Tabela III. 4– Absorção de água por capilaridade de argamassas submetidas a tratamento térmico de 105°C.....	169

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>19</b>
1.1	ASPECTOS GERAIS E RELEVÂNCIA DO TEMA .....	19
1.2	ESTRUTURA DA TESE .....	23
	REFERÊNCIAS .....	25
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>27</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
<b>3</b>	<b>Revisão bibliográfica .....</b>	<b>28</b>
3.1	MATERIAIS POZOLÂNICOS.....	29
3.2	ATIVAÇÃO ALCALINA.....	33
3.2.1	Ativadores .....	37
3.2.2	Precursores sólidos .....	37
3.2.3	Condições de Cura.....	38
3.3	CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	39
	REFERÊNCIAS .....	42
<b>4</b>	<b>Metodologia Experimental .....</b>	<b>49</b>
4.1	SELEÇÃO, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	49
4.1.1	Cimento Portland.....	49
4.1.2	Hidróxido de cálcio .....	50
4.1.3	Agregado miúdo .....	50
4.1.4	Água .....	52
4.1.5	Escória de alto forno.....	52
4.1.6	Material alternativo – Cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC).....	55
4.1.7	Ativadores alcalinos .....	59
4.2	EQUIPAMENTOS.....	59
4.2.1	Fluorescência de raios X (FRX) .....	59
4.2.2	Difração de raios X (DRX) .....	60
4.2.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	61
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4.2.5	Análise de partículas por difração de raios laser (ADL).....	63
4.2.6	Análise termogravimétrica (TG) .....	64

4.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	66
4.3.1	Superfície Específica Blaine e Massa Específica.....	66
4.3.2	Resíduos insolúveis .....	66
4.3.3	pH e Condutividade elétrica.....	68
4.3.4	Frattini .....	68
4.3.5	Preparação de pastas e argamassas.....	69
4.4	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	71
	REFERÊNCIAS .....	73
<b>5</b>	<b>Caracterização física e química da CBC .....</b>	<b>76</b>
5.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	76
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	78
5.3	RESÍDUOS INSOLÚVEIS.....	79
5.4	ANÁLISE DE PARTÍCULAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS LASER (ADL).....	79
5.5	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE BLAINE E MASSA ESPECÍFICA.....	82
5.6	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	82
5.7	ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) .....	83
5.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	85
5.9	CONCLUSÕES .....	86
	REFERÊNCIAS .....	86
<b>6</b>	<b>pH e condutividade elétrica de suspensões aquosas.....</b>	<b>88</b>
6.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE O MÉTODO DE PH E CONDUTIVIDADE SEGUNDO TASHIMA et al. (2014).....	90
6.2	SUSPENSÃO AQUOSA DE CAL: CBC PARA AS TEMPERATURAS DE ENSAIOS DE 40°C, 50°C e 60°C. ....	91
6.3	CLASSIFICAÇÃO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBC.....	98
6.4	CONCLUSÕES .....	102
	REFERÊNCIAS .....	102
<b>7</b>	<b>Análise da reatividade pozolânica da CBC.....</b>	<b>103</b>
7.1	ANÁLISE DAS PASTAS DE CAL/CBC E CIMENTO/CBC.....	104
7.1.1	Estudos microestruturais: preparação de pastas e técnicas experimentais.....	104
7.1.2	Estudo do FTIR das pastas de cal/CBC.....	105
7.1.3	Estudo da análise termogravimétrica das pastas de cal/CBC e cimento/CBC .....	106
7.1.4	Estudo de Frattini das pastas de cimento/CBC .....	111
7.1.5	Estudo das micrografias das pastas de cal/CBC.....	112
7.2	ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND/CBC.....	113

7.2.1	Dosagens das argamassas de cimento Portland/CBC.....	113
7.2.2	Caracterização das argamassas: Resistência à compressão e trabalhabilidade .....	114
7.3	CONCLUSÕES .....	115
	REFERÊNCIAS .....	116
<b>8</b>	<b>Agglomerantes ativados alcalinamente: influência da concentração do hidróxido alcalino.....</b>	<b>118</b>
8.1	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO .....	118
8.1.1	Propriedades mecânicas .....	120
8.1.2	Propriedades microestruturais .....	124
8.2	Conclusões .....	135
	REFERÊNCIAS .....	136
<b>9</b>	<b>Utilização da CBC como ativador alcalino .....</b>	<b>137</b>
9.1	ASPECTOS GERAIS .....	137
9.2	UTILIZAÇÃO DA CBC COMO ATIVADOR ALCALINO EM SISTEMA COM CONCENTRAÇÃO NaOH DE 4M.....	139
9.2.1	Propriedades mecânicas .....	140
9.2.2	Propriedade microestruturais.....	141
9.3	UTILIZAÇÃO DA CBC COMO ATIVADOR ALCALINO EM SISTEMA COM CONCENTRAÇÃO NaOH DE 8M .....	148
9.3.1	Propriedades mecânicas .....	148
9.3.2	Uso do material inerte para comprovação da eficiência da CBC.....	149
9.4	CONCLUSÕES .....	150
	REFERÊNCIAS .....	151
<b>10</b>	<b>Conclusões e considerações finais .....</b>	<b>152</b>
<b>11</b>	<b>Propostas para estudos futuros .....</b>	<b>154</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>162</b>
	<b>APÊNDICE A – ATIVADOR ALCALINO.....</b>	<b>156</b>
	<b>APÊNDICE B - SISTEMA TERNÁRIO: USO DO CIMENTO PORTLAND.....</b>	<b>159</b>
	<b>APÊNDICE C – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS MATRIZES ATIVADAS ALCALINAMENTE .....</b>	<b>167</b>

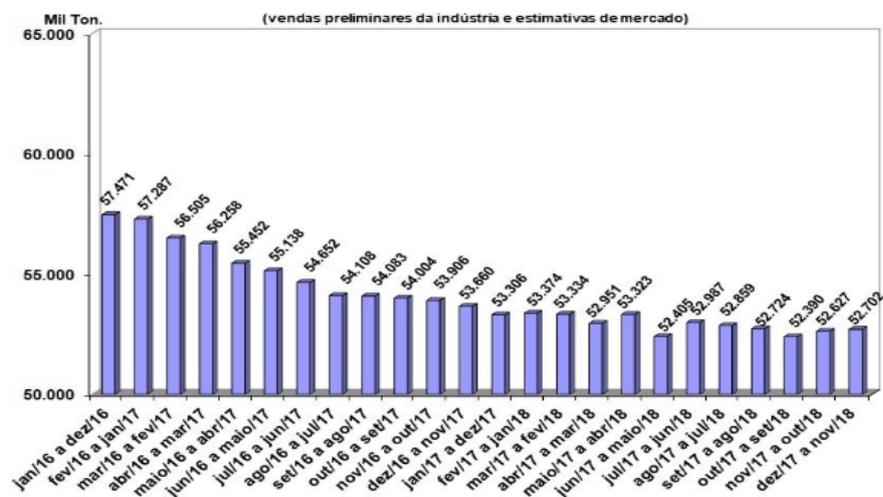
## 1 Introdução

### 1.1 ASPECTOS GERAIS E RELEVÂNCIA DO TEMA

O consumo aparente de cimento no mercado interno e as importações, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2018), totalizaram 49 milhões de toneladas entre janeiro a novembro de 2018. O resultado representou uma queda de 1,5% em relação ao mesmo período de 2017, reflexo da crise econômica enfrentada pelo país.

Na comparação com o acumulado dos últimos 12 meses (dezembro de 2017 a novembro de 2018), a queda foi de 2% sobre igual período anterior (dezembro de 2016 a novembro de 2017), conforme a figura 1.1. (SNIC, 2018).

Figura 1. 1 - Venda acumulada em 12 meses do Mercado Interno brasileiro



Fonte: (SNIC, 2018)

O setor de produção de cimento Portland brasileiro, segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento de 2016, contam com mais de 100 fábricas produtoras de cimento Portland, controlados por 24 grupos industriais, com capacidade de produção de 100 milhões t/ano de cimento e produzindo em média 57 milhões de toneladas por ano. As fábricas estão em 88 municípios brasileiros e contam com mais de 23 mil empregos direto, o que indica o grande impacto econômico e social da indústria cimenteira no Brasil.

Segundo Toledo Filho et al., 2002, durante o processo de fabricação do cimento Portland, uma grande quantidade de energia é consumida. No procedimento de descarbonatação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para a obtenção do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), aproximadamente 40% da matéria-prima se perde em forma de  $\text{CO}_2$  (gás carbônico) diretamente para a atmosfera.

O processo de calcinação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e o processo da queima dos combustíveis utilizados na fabricação do clínquer faz com que as indústrias de cimento sejam responsáveis por cerca de 8% da emissão mundial de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, contribuindo significativamente para o aquecimento global. Estima-se que para cada tonelada de clínquer produzido no Brasil, há uma emissão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera entre 830 a 900 kg de  $\text{CO}_2$  quilos (BENHELAL et al., 2013; MADLOOL et al., 2011; MIKULČIĆ et al., 2016; ODA et al., 2012).

Observando os dados das empresas cimentícias, pode-se ter ideia do grau de importância na economia, no meio ambiente e na sociedade brasileira; daí a necessidade de adequação dessas empresas a um ambiente econômico e ambiental mais sustentável.

De fato, devido ao impacto ambiental gerado pela produção e consumo do cimento Portland, tem-se buscado alternativas para diminuir os problemas provocados pelo uso cimento Portland, tais como a utilização de adições minerais durante a fabricação do clínquer, ou ainda na substituição parcial do cimento Portland por pozolanas e até mesmo na produção de novos tipos de cimentos.

Atualmente é crescente os estudos voltados a produção de aglomerantes ativados alcalinamente, que possibilita a produção de matrizes sem o uso do cimento Portland. Logo o uso desses sistemas alternativos, leva a economia de energia e a redução do custo de fabricação do cimento Portland, provocando o aumento da vida útil das jazidas de calcário e argila, provocando uma diminuição significativa nas emissões de  $\text{CO}_2$ .

O uso de pozolanas para a produção de materiais cimentícios não é recente. Segundo Mehta (1987) e Kaefer (1998), seu uso já foi observado em construções gregas e romanas. Segundo o ACI CT 13, 2013, as pozolanas podem ser definidas como sendo materiais com elevado teor de sílica e/ou alumina no estado amorfo, que, quando finamente subdivididos, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio em presença de água para formar produtos hidratados estáveis. Hoje os estudos voltados para a melhoria do desempenho dos elementos ligados à construção civil retornam a evidenciar o uso desses materiais, uma vez que, no geral, são mais duráveis e apresentam melhores desempenhos mecânicos.

Já os estudos da produção de aglomerantes ativados alcalinamente, uma alternativa ao uso do cimento Portland, é mais recente, em relação as pozolanas e vem sendo feito segundo Davidovits (1994), desde a década de 40.

Segundo Davidovits (1982), a ativação alcalina de um modo geral é um processo químico de polimerização de uma fonte rica em aluminossilicato e uma solução de alto valor de pH, produzida a partir de um metal alcalino, que gera um material cimentante denominado de aglomerante ativado alcalinamente. A reação de geopolimerização tem como resultado um

material amorfo de resistência e durabilidade igual e/ou superior às matrizes de cimento Portland.

Logo, a utilização de resíduos e subprodutos industriais e agroindustriais na produção de aglomerantes alternativos mostra-se como uma boa opção para a redução do impacto ambiental gerado pela indústria de cimento Portland.

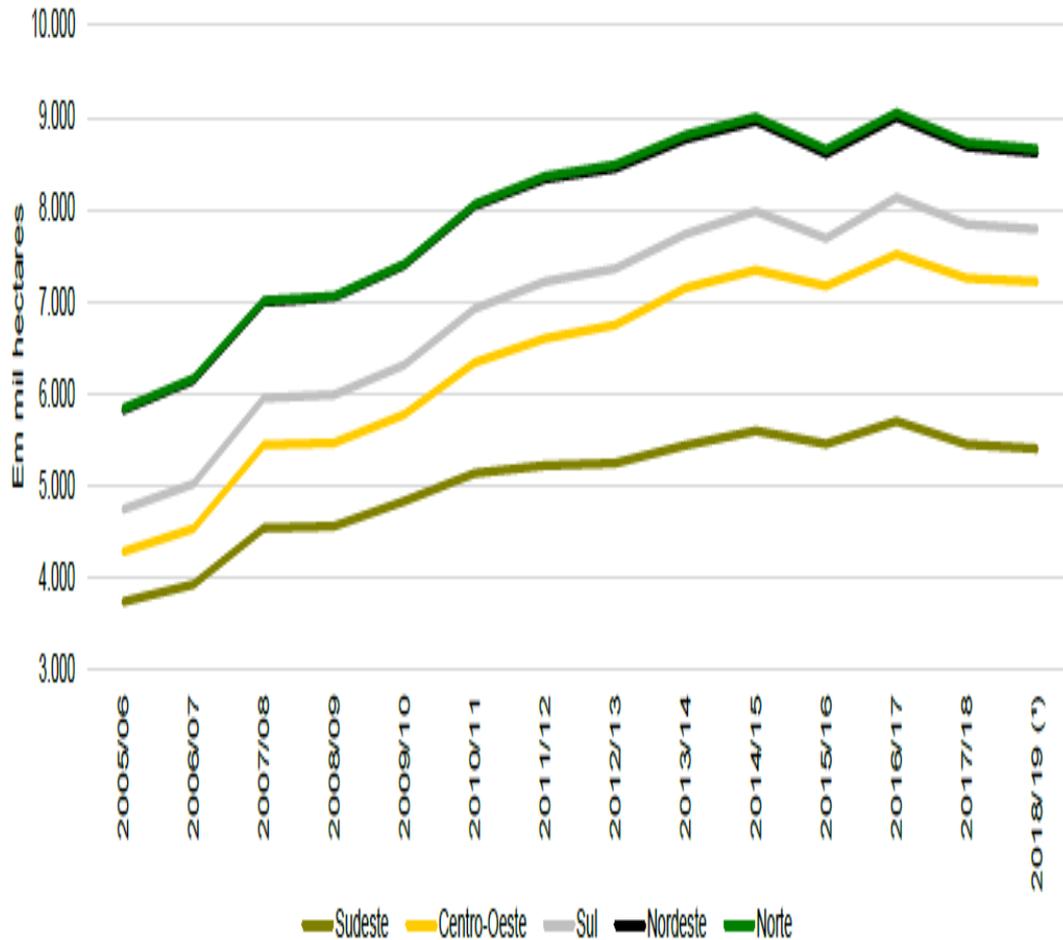
Portanto, a pesquisa desenvolvida nesta tese propõe o estudo da aplicação da cinza de bagaço de cana-de-açúcar na produção desses novos aglomerantes.

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2018), a produção de cana-de-açúcar estimada para a safra 2018/19 é de 635,51 milhões de toneladas, que corresponde a um aumento de 0,4% em relação à safra anterior. Estima-se uma área colhida de 8,66 milhões de Hectares.

Na região sudeste tem-se uma expectativa de produção de 412,4 milhões de toneladas de cana-de-açúcar processada, considerada a maior produção de todas as regiões do Brasil CONAB (2018).

Ainda conforme a CONAB (2018), nos últimos anos vem ocorrendo uma maior conscientização das pessoas em relação à preservação do meio ambiente, principalmente sobre os efeitos indesejáveis da utilização de combustíveis fósseis no balanço de carbono na atmosfera e seus efeitos desastrosos no aquecimento global. Esse efeito de conscientização pode ser observado na evolução em 10 anos da área plantada de cana-de-açúcar (Figura 1.2).

Figura 1. 2 - Evolução da área colhida no Brasil



Nota: \* Estimativa em agosto/2018 <sup>(1)</sup>.

Fonte: (CONAB, 2018)

Logo, a agroindústria sucroalcooleira tem-se mostrado favorável devido ao esgotamento das jazidas petrolíferas e ao alto preço do petróleo; além do mais, o álcool é considerado um combustível ecologicamente correto, uma vez que é obtido a partir de uma fonte renovável (CONAB, 2018).

Neste contexto, o aumento do cultivo e do manejo da cana-de-açúcar gera a produção de resíduos tais como o bagaço e a folha da cana-de-açúcar, que podem ser utilizados na produção de aglomerantes para a construção civil.

## 1.2 ESTRUTURA DA TESE

A partir da introdução (*Capítulo I*) que apresenta sobre os aspectos gerais e a relevância do tema de pesquisa proposto, os demais capítulos abordados nesta tese foram divididos em mais 10 partes e organizados da seguinte maneira:

O *capítulo II* apresenta os objetivos gerais e específicos da tese.

O *capítulo III* aborda uma revisão bibliográfica, a respeito dos temas estudados, a saber: materiais pozolânicos e aglomerantes ativados alcalinamente. Neste capítulo aborda-se ainda sobre a cinza de bagaço de cana-de-açúcar e a sua utilização em matrizes cimentantes.

O *capítulo IV* apresenta a metodologia experimental realizada. O capítulo aborda primeiramente a seleção, produção e caracterização dos materiais empregados, em seguida foi apresentado os equipamentos, método de dosagem e os de ensaios para a caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e das pastas e argamassas produzidas, e por fim foi apresentado de forma esquemática todo o procedimento experimental adotado.

Os resultados e discussões da pesquisa realizada estão nos capítulos V, VI, VII, VIII e IX.

O *capítulo V* apresenta os resultados da caracterização física e química da cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Para a caracterização da CBC foram utilizadas as seguintes técnicas: Fluorescência de raios X, Difração de raios X, Análise da distribuição das partículas por difração a laser, Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier, Microscopia eletrônica de Varredura, Análise termogravimétrica, resíduos insolúveis e superfície específica de Blaine e massa específica. Essas técnicas contribuíram na identificação da morfologia, mineralogia e componentes químicos da CBC.

A fim de analisar a viabilidade do uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na produção de aglomerantes ativados alcalinamente, realizou-se estudos prévios em sistemas de cinza de bagaço de cana-de-açúcar / cimento Portland e cinza do bagaço de cana-de-açúcar hidróxido de cálcio, objetivando analisar a reatividade do material. Esses resultados são apresentados nos capítulos VI e VII.

No *capítulo VI*, foi aplicado o método desenvolvido por Tashima et al. (2014) para a determinação da reatividade da CBC, o método consiste em análise de dados de pH e condutividade da amostra de pozolana em suspensões aquosas.

No *capítulo VII*, foram apresentados os dados referentes ao estudo do uso da CBC na substituição parcial do cimento Portland. Os dados referem-se ao artigo: *Valorisation of sugarcane bagasse ash (SCBA) with high quartz content as pozzolanic material in Portland cement mixtures*”, desenvolvido por Pereira et al. (2018) e publicado na revista **Materiales de Construcción**.

E por fim nos capítulos VIII e IX, são apresentados os estudos relacionados à ativação alcalina.

O *capítulo VIII* apresenta os resultados dos aglomerantes ativados alcalinamente produzidos com escória de alto forno e cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Estudou-se a influência da concentração do ativador alcalino nos sistemas binários.

O *capítulo IX* apresenta o estudo do uso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como ativador alcalino.

O *capítulo X*, cita as considerações finais e as conclusões obtidas do trabalho de investigação.

O *capítulo XI*, apresenta as sugestões para pesquisas futuras que podem ser desenvolvidas a partir dos dados apresentados na tese.

No final da tese são apresentados 3 apêndices, que se referem a estudos preliminares desenvolvidos ao longo da presente pesquisa.

No apêndice I é apresentado o estudo do uso da soda caustica como ativador alcalino.

O apêndice II mostra o estudo preliminar de aglomerantes ativados alcalinamente em sistemas ternários, onde os precursores sólidos utilizados foram a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, a escória de alto forno e o cimento Portland.

E por fim no apêndice III é apresentado um estudo prévio de aglomerantes a base de escória de alto forno submetido a altas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- BENHELAL, E.; ZAHEDI, G.; SHAMSAEI, E.; BAHADORI, A. Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 31, n. 1, p. 22–8, 2013.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>> Acesso em: novembro de 2018.
- DAVIDOVITS, J. The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information: transfer and exploitation of scientific and technical information, EUR 7716. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1982.
- DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ÁLCALINE CEMENTS AND CONCRETES, 1., 1994, Ucrânia. Proceedings... Ucrânia: Kiev, 1994. v. 6, p.131-149.
- KAEFER, L. F. **A Evolução do Concreto Armado**. PEF 5707 – Concepção, Projeto e realização das estruturas: aspectos históricos. São Paulo, 1998.
- MADLOOL, N. A.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S.; RAHIM, N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 15, n. 4, p. 2042–2060, maio 2011.
- MEHTA, P.K. **Natural Pozzolan**. In: Supplementary Cementing Materials. Ottawa: V. M. Malhotra. 1987. 427p.
- MI, HILLS, ACI CT-13, “ACI Concrete Terminology.” *American Concrete Institute, Farmington*, pp. 50, 2013.
- MIKULČIĆ, H.; KLEMES, J. J.; VUJANOVIĆ, M.; URBANIEC, K.; DUIĆ, N. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 136, part. B, p. 119-132, 2016.
- ODA, J.; AKIMOTO, K.; TOMODA, T.; NAGASHIMA, M.; WADA, K.; SANO, F. International comparisons of energy efficiency in power, steel, and cement industries. **Energy Policy**, London, v. 44, p. 118–129, maio 2012.
- PEREIRA, A. M.; MORAES, J. C.B.; MORAES, M. J.B.; AKASAKI, J. L.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; Monzó, J.; Payá, J.. Valorisation of sugarcane bagasse ash (SCBA) with high quartz content as pozzolanic material in Portland cement mixtures. **MATERIALES DE CONSTRUCCION**, v. 68, p. e153, 2018.

TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V., AKASAKI, J. L.; PAYÁ, J.. New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime: pozzolan suspensions. **Materiales de Construcción** 64 (2014) 1 – 12.

SNIC. **Sindicato Nacional da Indústria de Cimento**. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>> Acesso em: novembro. 2018.

## 10 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo-se em vista que o objetivo desta pesquisa foi avaliar a viabilidade do uso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC) na produção de aglomerantes ativados alcalinamente, em sistemas de CBC e escória de alto-forno, conclui-se que:

O princípio da análise da viabilidade do uso da CBC, se deu realizando o estudo de reatividade pozolânica da CBC, iniciou-se aplicando o novo método baseado no monitoramento do pH e condutividade elétrica criado por Tashima et al. (2014). Após os sete dias de monitoramento das suspensões de hidróxido de cálcio / CBC, por meio de medidas de pH e condutividade e pelos parâmetros propostos de tempo de insaturação e perda de condutividade, tem-se que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar apresenta baixa reatividade, apresentando melhores comportamentos mecânicos a idades mais prolongadas e a altas temperaturas (igual ou superior a 50°C).

O método de Frattini também confirmou a baixa reatividade da cinza, no entanto a partir da análise termogravimétrica e do FTIR, pode ser observado que a CBC contribui para a formação de novos produtos hidratados em sistemas de cal/CBC e CIMENTO Portland / CBC. No entanto é evidente a limitação da proporção de CBC nesses sistemas, para que não ocorra prejuízo nas matrizes.

A partir dos estudos mecânicos das argamassas de cimento Portland/CBC, pode afirmar que a porcentagem ótima de substituição de cimento Portland por CBC está na faixa entre 10% e 20%, obtendo-se argamassas com resistência mecânica superiores a 45MPa.

Logo, baseado nas análises anteriores, a cinza (teor de 25% em relação a escória de alto forno) foi aplicada como fonte de aluminossilicato na preparação de aglomerantes ativados alcalinamente, que era o objetivo principal da pesquisa. A partir das características estudadas da cinza e das pastas apresentou grande potencial para esse tipo de aplicação.

Ressalta-se que:

Trabalhou-se apenas com a cura a 25°C e umidade superior a 95%, e como hidróxido alcalino foi utilizado o NaOH. Ao analisar a influência da concentração do ativador alcalino, observa-se que concentrações muito baixas comprometem no desenvolvimento mecânico nas primeiras idades. As argamassas ativadas alcalinamente, com concentrações entre 3 e 5M, foram as concentrações que apresentaram teores ótimos, uma vez que os valores mecânicos foram máximos. E o excesso de NaOH, para os sistemas de escória de alto forno e CBC afetam na evolução da resistência mecânica nas idades mais longas, como é bem visível no caso das matrizes com 8M de NaOH.

As argamassas ativadas alcalinamente com soluções de silicato de sódio e NaOH, apresentaram um aumento significativo nas propriedades mecânicas. No entanto o uso e a produção do silicato de sódio, pode tornar a produção desse tipo de matriz onerosa. Logo a substituição do silicato de sódio pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar, se mostrou eficaz, uma vez que se conseguiu resultados similares e até superiores em relação as matrizes com silicato. Observa-se que para o uso da CBC, como ativador alcalino deve-se levar em consideração a quantidade de material insolúvel e a pureza da cinza.

Os produtos das reações de geopolimerização, tais como os géis amorfos do tipo N(C)-A-S-H, puderam ser observados nos ensaios microestruturais, confirmando a reatividade da CBC em sistemas ativados alcalinamente.

Logo, a utilização da CBC, mesmo em proporção limitada e com o melhor desempenho mecânico para idades mais longas, é uma fonte alternativa para a produção de novos aglomerantes, contribuindo favoravelmente para a sustentabilidade ambiental, uma vez que se retira o resíduo agroindustrial que poderia ser um contaminante ao meio ambiente e o utiliza em aplicações na construção civil, valorizando o resíduo e minimizando o uso de fontes não renováveis.