

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Engº Civil Vinícius Nobre Castaldelli

**ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO CINZAS RESIDUAIS DO BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Ilha Solteira

2013

Eng° Civil Vinícius Nobre Castaldelli

**ESTUDO DE GEOPOLÍMEROS UTILIZANDO CINZAS RESIDUAIS DO BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimentos: Estruturas.

Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki

Orientador

Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima

Co-orientador

Ilha Solteira

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C346e Castaldelli, Vinícius Nobre.
Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar / Vinícius Nobre Castaldelli. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2013
87 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2013

Orientador: Jorge Luís Akasaki
Co-orientador: Mauro Mitsuuchi Tashima
Inclui bibliografia

1. Ativação alcalina. 2. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 3. Fonte alternativa de aluminossilicatos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo de Geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar

AUTOR: VINÍCIUS NOBRE CASTALDELLI

ORIENTADOR: Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MAURO MITSUUCHI TASHIMA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL, Área: ESTRUTURAS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JORGE LUIS AKASAKI

Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. JEAN RICHARD DASNOY MARINHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. HOLMER SAVASTANO JUNIOR

Departamento de Engenharia de Biossistemas / Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos de Pirassununga

Data da realização: 21 de junho de 2013.

“Aos meus pais e à minha irmã”.

AGRADECIMENTOS

Todas as conquistas vêm acompanhadas de muitos obstáculos, muito trabalho, muitas dificuldades, muito aprendizado, mas com certeza, o mais importante, muita ajuda. E aqui, venho registrar minha gratidão por todos que estiveram comigo nesta etapa de minha vida. Em evidência a Ele, que sempre me confortou e me deu força para continuar.

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki pela sua atenção, dedicação e principalmente pela confiança. Obrigado pelas oportunidades concebidas; sei que não as tivesse senão por ti.

A um dos pilares deste trabalho, Prof. Dr. Jordi Payá Bernabeu por me ensinar, sempre com muito prazer, parte do seu vasto conhecimento. Também pela sua amizade e confiança em me receber em seu laboratório.

Ao outro pilar, grande amigo Prof. Dr. Mauro Mitsuuchi Tashima. Não consigo mensurar o tamanho de sua contribuição para este trabalho. Obrigado pela amizade, confiança e pela notável companhia.

A Prof^a. Dr^a. Lourdes Soriano e a Prof^a. Dr^a. María Victoria Borrachero Rosado pela dedicação e tempo despendido neste trabalho. Sempre empenhadas e dispostas a me ajudar.

Ao Prof. Dr. José Luiz Pinheiro Melges, ao Prof. Dr. José María Monzó e a todos os professores do Departamento de Engenharia Civil da FEIS e do GIQUIMA da UPV. Conselhos e conhecimentos passados sempre foram de muito valor.

Ao meu grande amigo Leandro Cirqueira Sousa, por me apresentar ao meu orientador, pela parceria em todos os trabalhos realizados, pela companhia em nossa primeira viagem à Europa e principalmente pela amizade e confiança que conquistamos.

Aos meus irmãos da república –É o fim?–: Guilherme, Lucas e Paulo Henrique. Foram 2 anos de convivência que pareceram 20. Muito obrigado por tudo.

A todos os amigos que fiz durante a jornada universitária. Em especial: da turma 2007-1: Bianca, Adans, Leandro Contadini, Luis Felipe, João Ricardo, Ríterson, Adriana e Raphaelen; do CAACAV: Jefferson, Arthur, Vinício e Fernando Bonamigo; do PET: Prof^a. Dr^a. Luzenira Alves Brasileiro; e a todos da comissão de formatura.

Aos amigos que fiz em Valência: Lourdes, Jesus, Erich, Pablo, Rosana, Esther, Lucia, Julian, Olga, Aly Bambi, Ana, Gladis e Beraldo. Em especial a Ester, Rafa e a pequena Carmen, que me acolheram com muito carinho. Obrigado pela paciência (principalmente com o idioma) e pela amizade.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Civil da Unesp – Ilha Solteira: Mário, Gilson, José Cavassano e Ronaldo que me ajudaram sempre que precisei e pela verdadeira amizade formada ao longo desses anos.

Ao Laboratório de Engenharia Civil da CESP.

A todos os técnicos do laboratório de química e de materiais de construção da Universidade Politécnica de Valência – UPV, pela ajuda durante a realização desta pesquisa.

A todos meus amigos do grupo MAC. Obrigado pela paciência, dedicação e ajuda em todos os meus trabalhos.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo concedida para o desenvolvimento desta dissertação.

A toda minha família, que sempre foi a base da minha vida e inspiração de minhas conquistas.

E finalmente, a Pe. Ângelo Rudello, exemplo de vida.

RESUMO

No presente trabalho, buscou-se desenvolver e estudar um geopolímero (material com potencial para substituir os produtos derivados do cimento) com uma fonte alternativa de aluminossilicato muito abundante no Brasil: a cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC). Para tal, foi necessário tratá-la (moagem e calcinação) e misturá-la com fontes mais comumente utilizadas em geopolímeros: a cinza volante (CV) e a escória de alto-forno (BSF).

Foram realizados e analisados ensaios nas pastas e argamassas ativadas alcalinamente: composição química (por Fluorescência de Raios-X), perda ao fogo, análise termogravimétrica (TG), granulometria a laser, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica por varredura (MEV), ensaios de pH, condutividade elétrica e resistência mecânica.

Os resultados obtidos (como por exemplo, o de resistência mecânica à compressão, que apresentou argamassas de CBC com CV resistentes à 36 MPa e argamassas de CBC com BFS resistentes à 70 MPa), mostram que a CBC pode ser utilizada, sob certas condições, como fonte alternativa de aluminossilicatos na produção de geopolímeros.

Palavras-chave: ativação alcalina, cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

ABSTRACT

In the present study, we sought to develop and study a geopolymer (material with the potential to replace products derived from cement) with an alternative source of aluminosilicate abundant in Brazil: sugar cane bagasse ash (SCBA). For this, it was necessary to treat it (grinding and calcination) and mix it with most commonly sources used in geopolymers: fly ash (FA) and blast furnace slag (BSF).

Tests were performed and analyzed on pastes and mortars alkali activated: chemical composition (by X-Ray Fluorescence), loss on ignition, thermal gravimetric analysis (TGA), laser granulometry, Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), Microscopy scanning electron (SEM), tests of pH, electrical conductivity and mechanical strength.

The results obtained (for example, the compressive strength, which showed resistant mortar (SCBA with FA) to 36 MPa and which showed resistant mortar (SCBA with BFS) to 70 MPa), SCBA show that may be used, under certain conditions, as an alternative source for the production of aluminosilicate geopolymers.

Key-words: alkali activated, sugar cane bagasse ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Bagaço de cana-de-açúcar e cinzas: (a) Bagaço de cana. (b) Cinza escura com alto teor de carbono, característico da combustão incompleta. (c) Cinza com menor teor de carbono. (d) Cinza gerada após a combustão completa (fonte: CORDEIRO, 2006)	23
Figura 4.1 -	CBC utilizadas: (a) <i>In natura</i> (b) Calcinação a 650 °C	29
Figura 4.2 -	Cinza volante utilizada	29
Figura 4.3 -	Escória de alto-forno utilizada	30
Figura 4.4 -	Mufla	31
Figura 4.5 -	Equipamento de fluorescência de Raios-X	32
Figura 4.6 -	Moinho de bolas	33
Figura 4.7 -	Moinho de bolas - Gabrielli Mill-2	33
Figura 4.8 -	Equipamento de granulometria a laser	34
Figura 4.9 -	Equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier	34
Figura 4.10 -	Prensa manual	35
Figura 4.11 -	Equipamento de Análise Termogravimétrica (TGA)	35
Figura 4.12 -	Microscópio eletrônico	37
Figura 4.13 -	Equipamento para medidas de pH e condutividade elétrica	38
Figura 4.14 -	Prensa mecânica para ensaios de resistência à compressão	38
Figura 4.15 -	Argamassadeira	39
Figura 4.16 -	Mesa vibratória	39
Figura 4.17 -	Banho térmico	40
Figura 4.18 -	Câmara úmida	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Análise química da água utilizada	28
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	NOTA INICIAL	12
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	12
1.3	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	13
1.4	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	15
1.5	JUSTIFICATIVA	16
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	ATIVAÇÃO ALCALINA	18
3.1.1	Aspectos gerais	18
3.1.2	Tipo de ativadores	19
3.1.3	Fontes de aluminossilicatos	20
3.1.4	Características e utilizações	21
3.2	CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	22
3.2.1	Produção	22
3.2.2	Características e utilizações	24
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
4.1	MATERIAIS	28
4.1.1	Água	28
4.1.2	Areia	28
4.1.3	Fontes de aluminossilicatos	28
4.1.3.1	Cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC)	28
4.1.3.2	Cinza volante (CV)	29
4.1.3.3	Escória de alto forno (BFS)	29
4.1.4	Produtos químicos	30
4.1.4.1	A base de sódio	30
4.1.4.2	A base de potássio	30
4.1.4.3	Vaselina	31
4.2	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	31
4.2.1	Perda ao fogo	31
4.2.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	32
4.2.3	Moinho de bolas	32

4.2.4	Granulometria a laser	33
4.2.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ...	34
4.2.6	Análise Termogravimétrica	35
4.2.7	Microscopia eletrônica por varredura	37
4.2.8	Condutividade e pH	37
4.2.9	Ensaio de resistência mecânica	38
4.2.10	Estudos preliminares	38
4.2.10.1	Preparação das argamassas e pastas	38
4.2.10.2	Composição do agregado	41
4.2.10.3	Geopolímeros a base de CV e CBC	41
4.2.10.4	Geopolímeros a base de BFS e CBC	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	JOURNAL KEM – KEY ENGINEERING MATERIALS	44
5.2	JOURNAL MATERIALS	57
6	CONCLUSÕES	83
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 NOTA INICIAL

O presente trabalho é fruto da parceria internacional entre dois grupos pertencentes a duas instituições de tradição e respeito: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Campus de Ilha Solteira (Brasil) e Universidad Politécnica de Valencia (UPV) (Espanha).

O projeto desenvolvido pelo grupo de pesquisa MAC (Materiais Alternativos de Construção, UNESP) e pelo ICITECH (Instituto de Ciência y Tecnología del Hormigón, UPV) visou utilizar fontes alternativas para a construção civil. Na pesquisa em estudo, buscou-se encontrar materiais que substituíssem o cimento na produção de argamassas.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi dividido em etapas, apresentadas em 7 capítulos descritos abaixo.

No primeiro capítulo consta a introdução ao tema abordado, juntamente com a definição do problema e justificativa, que conferem a importância da pesquisa.

O segundo capítulo apresenta os objetivos desta dissertação.

O terceiro capítulo engloba uma revisão literária da ativação alcalina (abordando temas como aspectos gerais, tipos de ativadores, fontes aluminossilicatos e características e utilizações). Este capítulo também revisa o uso da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (onde se relata estudos e informações sobre a fonte, produção, características e utilizações). Importante ressaltar que esta revisão é necessária e vem ao encontro do desenvolvimento desta pesquisa.

O quarto capítulo aborda o programa experimental desenvolvido para a realização desta pesquisa. É neste capítulo que estão descritos todos os materiais, equipamentos e métodos experimentais empregados para o desenvolvimento deste trabalho.

O quinto capítulo apresenta os resultados obtidos nesta fase da pesquisa e suas respectivas análises.

No sexto capítulo são apresentadas as considerações finais e conclusões desta etapa, baseadas na análise dos resultados e as etapas futuras desta pesquisa.

O sétimo e último capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas nesta pesquisa.

1.3 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em 2011, a produção nacional de cimento foi de um pouco mais de 64 milhões de toneladas (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO - SNIC, 2012). Um número tão expressivo como este (para efeito de comparação, a produção de aço no Brasil no mesmo período foi de 39,4 milhões de toneladas (BRASIL, 2011)), serve para dar uma ideia do grande consumo mundial deste produto (o segundo material mais consumido no mundo, ficando atrás somente da água).

Um dos efeitos positivos disso, é que o número de artigos científicos sobre cimentos e seus produtos derivados (argamassas, concretos e outros materiais cimentícios), não só aumentou durante todo o século vinte, como o fez em ritmo acelerado. E o mais importante é que a qualidade das publicações (medida em razão do número de citações) cresceu exponencialmente (SHI et al., 2011).

O grande efeito negativo desse consumo é em relação à produção do cimento. No seu processo de fabricação, uma grande quantidade de energia é consumida. Na etapa que mais necessita de energia (a reação de descarbonatação do CaCO_3 (carbonato de cálcio) para a obtenção do CaO (óxido de cálcio), cerca de 44% da matéria-prima se perde em forma de CO_2 (gás carbônico) diretamente para a atmosfera.

Assim, o concreto é o material que apresenta a maior representatividade para potencializar o princípio da sustentabilidade. Ganhos muito significativos no consumo de energia, prospecção de recursos naturais e melhoria dos ecossistemas em geral seriam alguns benefícios decorrentes das pequenas reduções no consumo dos materiais de sua constituição, em especial o cimento (ISAIA, 2002).

Atualmente, temas como o desenvolvimento sustentável, aquecimento global, tecnologias ambientalmente corretas, têm se tornado motivos de preocupação mundial. Isto lança grandes desafios às indústrias e grandes centros de pesquisas (como universidades): produção de materiais que não danifiquem o meio ambiente e que apresentem melhores propriedades química, física ou mecânica (MELO, 2011).

Esses desafios serão vencidos controlando melhor a emissão de gases poluentes, a redução do consumo de energia na produção desses materiais e fazendo uso de matérias-primas

renováveis e abundantes (que podem ser as adições minerais) (MELO, 2011). Todas estas etapas estão intimamente ligadas à diminuição do consumo de cimento e, conseqüentemente do concreto.

Para contribuir com tal diminuição, muitas pesquisas giram em torno da substituição do cimento por adições minerais, que podem ser materiais silicosos ou alumino-silicosos, provenientes de resíduos industriais e agroindustriais que, ao serem misturados com o cimento (esta mistura pode ser como substituição parcial do cimento no concreto ou apenas adição ao concreto), influenciam as propriedades mecânicas e a durabilidade, em virtude dos efeitos químicos (ação pozolânica) e físicos (efeito filler).

Das adições minerais com potencialidade de uso em concretos, destaca-se, por ter grande porcentagem de dióxido de silício (SiO_2) em sua composição, a cinza residual resultante da queima do bagaço da cana-de-açúcar (CBC). Geralmente, estas cinzas são descartadas nas lavouras sem um manejo eficiente pelas usinas sucroalcooleiras.

A incorporação de pozolanas, especialmente de resíduos agroindustriais, vem sendo alvo de muitas pesquisas, pois, além de reduzir a emissão de CO_2 , dá uma destinação para os resíduos que inicialmente causariam problemas ambientais já que são considerados rejeitos e não possuem uma destinação adequada.

A utilização de resíduos e subprodutos industriais na produção de materiais alternativos voltados para a construção civil apresenta-se como uma excelente alternativa para a redução do impacto ambiental já que este setor consome grande volume de recursos naturais. Um material que apresenta potencial para tal posto e que já existe no mercado mundial há algumas décadas é o geopolímero (DAVIDOVITS, 1994).

Davidovits (2008) resume de uma forma simples, que a ativação alcalina é uma reação química de polimerização, onde o material de uma fonte de aluminossilicatos, misturado com uma solução de elevada alcalinidade, forma um novo material cimentante, conhecido como geopolímero.

O geopolímero é baseado em materiais aluminossilicatos que ocorrem em abundância na crosta terrestre ou derivam de resíduos industriais, o que o torna um produto com baixo custo de produção. Como este é curado e seco em temperaturas abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, sua produção também é viável economicamente quanto a utilização de energia (DAVIDOVITS, 1991).

A substituição de produtos cerâmicos, cimentos e concretos para a indústria de construção, a proteção ao fogo de prédios e de túneis, o controle de resíduos tóxicos e radioativos e produção de materiais compósitos avançados de alta tecnologia para indústrias nuclear, farmacêutica, aeronáutica e de transporte estão entre as aplicações mais importantes dos geopolímeros (DAVIDOVITS, 1991).

De acordo com Davidovits, (1991 citado por Melo, 2011), a redução de emissão de gases poluentes pode chegar até 80% na fabricação dos geopolímeros. Isto ocorre porque em sua produção, as matérias-primas devem ser aquecidas a 850 °C por 2 horas, emitindo apenas vapor d'água, enquanto que na produção de cimento, as matérias-primas devem ser aquecidas até 1600 °C por 8 horas (o que demanda muita energia), emitindo CO₂.

A aplicação de geopolímeros (respeitando algumas compatibilidades) pode ser o Santo Graal do futuro desenvolvimento sustentável, econômico, durável e de maior desempenho de materiais de cimento do que os derivados de cimento Portland de hoje (DUXSON et al., 2006).

1.4 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

A indústria do cimento, além de consumir grandes quantidades de recursos naturais não renováveis, emite para a atmosfera quantidades significativa de gases, compostos orgânicos voláteis e odores. Mais de 99% dos gases expelidos para a atmosfera são compostos de nitrogênio, vapor d'água e CO₂ (gás carbônico), enquanto que menos de 1% é composto por NO (óxido de nitrogênio) e SO₂ (dióxido de enxofre), além de pequenas quantidades de compostos orgânicos e metais pesados.

O processo de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO₃) e o processo da queima dos combustíveis utilizados na fabricação do clínquer, faz com que as indústrias de cimento sejam responsáveis por cerca de 7% da emissão mundial de CO₂ na atmosfera, contribuindo significativamente para o aquecimento global.

Toledo Filho et al. (2002) estimaram que para cada tonelada de clínquer produzido no Brasil, há uma emissão de CO₂ na atmosfera equivalendo a 0,65 toneladas, ou seja, 650 quilos. Assim, a utilização de materiais cimentícios provenientes de resíduos agroindustriais, como a CBC, ou resíduos industriais, como a BFS e a CV, poderia baixar ainda mais a taxa de emissão de CO₂/m³ de concreto produzido.

1.5 JUSTIFICATIVA

Uma das alternativas de atenuar o efeito da produção do cimento é a substituição do cimento Portland por materiais alternativos. Exemplos de materiais com propriedades pozolânicas e materiais fontes de aluminossilicato são a cinza do bagaço de cana-de-açúcar, cinza volante (CV), escória de alto-forno (BFS).

A cada tonelada de cana-de-açúcar processada são gerados aproximadamente 26% de bagaço (umidade de 50%) e 0,62% de cinza residual (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP, 2001). Atualmente cerca de 95% de todo o bagaço gerado no País, são queimados nas próprias usinas de álcool para a geração de vapor em processos de co-geração de energia.

Na safra nacional de 2012/2013 serão produzidas mais de 600 milhões de toneladas de cana (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA, 2012); assim, conforme os parâmetros de estimativa de cálculo de FIESP (2001) serão utilizados nas caldeiras de todo o País cerca de 156 milhões de toneladas de bagaço, o que irá gerar um montante de 3,72 milhões de toneladas de cinza do bagaço de cana.

De acordo com Paula (2006), a importância da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar também está associada à redução de áreas destinadas à sua deposição, uma vez que as cinzas são descartadas de maneira imprópria na natureza.

A utilização de resíduos como a CBC, CV e BFS na indústria da construção civil é, sem dúvida, uma maneira de contribuir para a preservação do meio ambiente (através da diminuição do consumo de matérias-primas necessárias à produção de materiais de construção, preservando assim, os recursos não renováveis).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é analisar a possibilidade de se utilizar a cinza do bagaço de cana-de-açúcar como fonte alternativa de aluminossilicato na produção de aglomerantes ativado alcalinamente.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Analisar a possibilidade de reutilização de um resíduo agrícola (CBC) abundantemente encontrado no interior do estado de São Paulo e que não apresenta uma destinação adequada;
- Desenvolver aglomerantes ativado alcalinamente utilizando a CBC (tanto como matéria-prima principal ou de substituição) que sejam aplicáveis à indústria da construção civil e,
- Analisar as propriedades mecânicas e microestruturais dos aglomerantes ativado alcalinamente produzidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ATIVAÇÃO ALCALINA

3.1.1 Aspectos gerais

Em 1930, foi realizado o primeiro trabalho sobre a utilização de ativadores alcalinos, que foi o estudo do comportamento de escória em meios alcalinos, simulando a sua adição ao cimento Portland (SHI, 2006).

Xu e Van Deventer (1999) citado por Tashima (2012) afirmam que os aglomerantes obtidos ativando alcalinamente aluminossilicatos são geralmente mais resistentes do ponto de vista mecânico e, apresentam durabilidade e estabilidade similares aos aglomerantes baseados em cimento Portland (entretanto, estas propriedades nos geopolímeros de aluminossilicatos são alcançadas com mais velocidade).

O nome correto para esses aglomerantes é “aglomerante álcali-ativado”, mas, para a maioria dos casos o termo “geopolímero” também é utilizado (PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

Aglomerantes ativados alcalinamente normalmente consistem em dois componentes: um componente cimentício e um ativador alcalino. Álcalis cáusticos ou sais alcalinos são os normalmente utilizados como ativadores alcalinos. Uma variedade de subprodutos, resíduos industriais e matérias-primas de aluminossilicato têm sido utilizadas como componentes cimentícios (SHI et al., 2011).

Shi et al (2011) também afirmaram que, teoricamente, todo material aluminossilicato pode ser ativado alcalinamente. Entretanto, alguns requisitos são necessários: alta solubilidade em meios básicos e alta disponibilidade de SiO_2 e Al_2O_3 no meio.

O exato mecanismo de reação dos geopolímeros ainda não está completamente entendido, embora isto dependa da matéria-prima e dos ativadores alcalinos. Apesar disto, muitos autores concordam que o processo consiste em um modelo de três passos: dissolução, orientação e endurecimento (PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

De acordo com Glukhovsky (1980) citado por Pacheco-Torgal et al. (2008a), o mecanismo da ativação alcalina é composto das reações de destruição-condensação, que incluem a

destruição da matéria-prima (unidades estruturais de estabilidade fraca), interação com as estruturas de coagulação e a criação de estruturas condensadas.

Os produtos dessa reação (o principal deles é o gel de silicato de cálcio hidratado – CSH) dependem também do ativador e da matéria-prima e do sistema (Si + Ca). Para o sistema (Si + Al), os produtos da reação são zeólitos parecidos com polímeros (PACHECO-TORGAL et al., 2008a).

Duxson et al. (2006) afirmam que o tipo de cátion envolvido na reação de ativação afeta o desenvolvimento estrutural do sistema. Em geral, pode-se afirmar que a atuação do íon OH^- é de catalisador da reação e a atuação do cátion de metal alcalino é de formação estrutural do elemento.

Duxson et al. (2006) relataram que vários autores afirmaram que a variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ modifica significativamente o grau de polimerização de espécies dissolvidas na solução silicato alcalino e que este grau tem participação fundamental na estrutura e nas propriedades do geopolímero sintetizado com estas soluções

Quanto a produção dos geopolímeros, Pacheco-Torgal et al. (2008b) afirmam que muitos autores acreditam que a ordem de mistura ótima é misturar os sólidos primeiro; separadamente o ativador é preparado e colocado com os outros materiais e por último esta mistura é adicionada e misturada aos sólidos.

3.1.2 Tipo de ativadores

O conhecimento atual sobre ativadores alcalinos mostra que hidróxidos e silicatos solúveis são os mais apropriados para utilização em geopolímeros. (PACHECO-TORGAL et al., 2008b).

Em um amplo estudo, Pacheco-Torgal et al. (2008b) constataram que os ativadores alcalinos mais utilizados são uma mistura de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio (NaOH e KOH) com silicato de sódio ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) ou silicato de potássio ($n\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$).

Pacheco-Torgal et al. (2008b) afirmam também que diferentes concentrações alcalinas são utilizadas para diferentes matérias-primas, e materiais com cálcio livre utilizam concentrações mais baixas.

3.1.3 Fontes de aluminossilicatos

Qualquer material inorgânico que é fonte de aluminossilicatos (e se apresentam no estado amorfo) pode ser utilizado como matéria-prima no processo de ativação alcalina. Estes resíduos podem ser agrícolas e/ou industrial e materiais naturais ou sintéticos, como é o caso do metacaulim, cinza volante e escória de alto-forno (TASHIMA, 2012).

Entretanto, geopolímeros derivados de metacaulim demandam muita água, o que aumenta a porosidade e são flexíveis para alguma aplicação importante na construção civil (DUXSON et al., 2006).

Duxson et al. (2006) estudaram a estrutura de espécimes de gel de metacaulim e concluíram que esta é compreendida de pequenos aglomerantes precipitados com poros dispersos por toda a estrutura interstícia. O tamanho e formato destes aglomerantes são provavelmente afetados pelas condições dos processos de formação, e podem explicar as mudanças de ordenação em longo prazo, que aparecem em espécimes formadas a alta temperatura, altas taxas de diluição e baixa concentração de silício solúvel. Estes fatores aumentam a instabilidade do gel e permitem a reorganização e densificação estrutural.

Puertas et al. (2000) afirmaram que apenas 20-30% de escória e de cinza volante produzidas são utilizadas em argamassas de cimento e em concretos e que o restante é armazenado em grande escala. Uma alternativa é a produção de argamassas ativando alcalinamente estes materiais. Alta resistência mecânica e não demandar altos custos de energia em seu processo de fabricação são características apresentadas por este novo material.

A incorporação de CV aumenta a porosidade da pasta de cimento, mas o tamanho médio dos poros é reduzido. Isto resulta em uma pasta menos permeável que conseqüentemente é menos suscetível a entrada de soluções prejudiciais (CHINDAPRASIRT et al., 2007).

Criado (2005) citado por Pacheco-Torgal et al. (2008b), estudou a ativação alcalina de cinzas volantes, sugerindo a isolação de espécimes porque dependendo das condições de cura, um processo de carbonatação pode surgir, abaixando o pH e a resistência mecânica.

3.1.4 Características e utilizações

Duxson et al. (2006) afirmaram que uma grande variedade de propriedades e características (alta resistência mecânica, baixa retração, tempo de pega rápido ou lento, resistência à ácido ou ao fogo e baixa condutividade térmica) apresentadas em geopolímeros, são dependentes das condições de processo e seleção da matéria-prima.

Duxson et al. (2006) também afirmaram que, embora geopolímeros preparados com diferentes fontes de aluminossilicatos tenham as características macroscópicas similares, suas microestruturas e propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas variam muito, porque dependem predominantemente da matéria-prima a partir de qual são derivados.

De acordo com Fernandez-Jimenez et al. (1999), os parâmetros que mais influenciam na resistência mecânica de argamassas álcali-ativadas de escórias de alto forno são a natureza do ativador alcalino, a concentração do ativador, temperatura de cura e finura Blaine.

Duxson et al. (2006) estudaram e afirmaram que a inclusão de impurezas na composição química na matéria-prima dos geopolímeros, como cálcio e ferro em cinzas volantes e escórias de alto forno, tem o efeito de adicionar caminhos de reação durante a geopolimerização. As grandes mudanças das propriedades dos materiais durante a síntese e do produto final, como tempo de pega, trabalhabilidade, resistência e retração, são causadas por estas reações laterais.

Pacheco-Torgal et al. (2008b) afirmaram que a resistência à compressão de geopolímeros produzidos com escória de alto-forno diminui para longos tempos de cura com alta temperatura. Isto sugere que um pouco de água permanece no aglomerante endurecido, mantendo a característica de gel dos geopolímeros.

Duxson et al. (2006) afirmaram que materiais gerados a partir de ativação alcalina de metacaulim ou cinza volante apresentam características diferentes (melhores) das apresentadas por materiais derivados de cimento ou cerâmico. São elas: rápido desenvolvimento de resistência mecânica, resistência ao fogo, estabilidade dimensional, resistência a ácidos e excelente aderência aos agregados.

Puertas et al. (2000) estudaram pastas de cinzas volantes/escórias de alto forno e afirmaram que a resistência à compressão é influenciada pela concentração de hidróxido de sódio.

Chindaprasirt et al. (2007) afirmaram que a incorporação de cinza volante (CV) e cinza de casca de arroz (CCA) reduziu a expansão em barras de argamassas e os valores de pH em soluções, sendo que a CCA foi mais efetiva que a CV.

Chindaprasirt et al. (2007) também afirmaram que em geral, substituição do cimento por CV reduz a resistência inicial do concreto, enquanto que a resistência em idades avançadas são tão boas quanto à durabilidade contra resistência ao sulfato e resistência a ácidos.

3.2 CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

No Brasil, a cana-de-açúcar (que é originária do sudeste asiático) é cultivada desde a colonização portuguesa (BRASIL, 2007a). De acordo com Ripoli e Ripoli (2004), sua principal destinação é a fabricação de açúcar e álcool, mas seus diversos subprodutos (bagaço, méis, torta de filtro e vinhaça) podem ser aproveitados.

A extração do caldo da moagem da cana-de-açúcar gera um resíduo sólido: o bagaço. Ripoli e Ripoli (2004), afirmaram que este resíduo pode ser transformado em bagaço hidrolisado para alimentação animal ou pode ser queimado na caldeira, juntamente com o palhiço ou palha da cana, no processo de co-geração de energia elétrica.

É a partir dessa queima que se produz a cinza.

3.2.1 Produção

Macedo et al. (2009) mostraram que há estudos sobre a CBC em vários lugares do mundo; no entanto, há diferenças bastante discrepantes entre as amostras, uma vez que suas características são influenciadas pelas condições de queima e até mesmo pela moagem.

De acordo com Cordeiro (2006), a queima do bagaço resulta em um material cuja composição química revela a presença predominantemente de dióxido de silício (SiO_2). Em função de sua composição química, que se destaca o elevado teor de dióxido de silício, este material apresenta-se como potencial aditivo mineral para pastas, argamassas e concretos.

Entretanto, a CBC na forma residual não é atrativa, sendo necessária a moagem mecânica das partículas (processo que aumenta a reatividade do material que é dependente também da sua superfície específica). A cominuição das cinzas, realizada em moinho de bolas rotatório, com tempos de moagem variando de 30 a 16 horas, apresentou diferentes distribuições

granulométricas. Para cada distribuição granulométrica da cinza residual, foi realizado o ensaio de atividade pozolânica, conforme a NBR 12653 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992). O valor mínimo estabelecido pela ABNT é de 75%, condição que foi atendida para um tempo de moagem superior a 8 horas (CORDEIRO, 2006).

De acordo com Paula (2006), a incineração do bagaço de cana-de-açúcar em condições não controladas gera cinza que pode conter altos teores de carbono e matéria orgânica. Além disso, Gava (1999) mostrou que a quantidade de carbono tem grande influência na absorção de água, pois o material com carbono é extremamente fino, ocasionando um aumento na demanda de água.

Cordeiro (2006) produziu CBC em laboratório sob condições controladas de queima, observando a progressiva cristalização dos compostos presentes na CBC à medida que a temperatura de queima aumentava. Inicialmente, à 400 e 500°C, as estruturas eram amorfas; a partir de 600°C, foi observada a presença de fases cristalinas; em 900°C, a cinza exibiu picos mais pronunciados, identificados principalmente como cristobalita.

Cordeiro (2006) relata que quanto maior a temperatura no interior do salão da caldeira e/ou do tempo de exposição ao calor, maior será a quantidade de carbono liberada, gerando cinzas com diferentes colorações; tons mais escuros (preto) têm maior teor de carbono e tons mais claros (branco) apresentam combustão completa (conforme ilustrado na Figura 3.1).

Figura 3.1 - Bagaço de cana-de-açúcar e cinzas: (a) Bagaço de cana. (b) Cinza escura com alto teor de carbono, característico de combustão incompleta. (c) Cinza com menor teor de carbono. (d) Cinza gerada após a combustão completa



Fonte: CORDEIRO (2006)

3.2.2 Características e utilizações

Conforme Cordeiro (2006), as características da cinza são influenciadas pelas condições de queima do bagaço. Estas condições influenciam diretamente nas características do bagaço.

Nos anos 80, os sistemas de co-geração geravam energia elétrica somente para consumo próprio, e os parâmetros de trabalho do vapor gerado pelas caldeiras eram de 2156 KPa de pressão e 290°C de temperatura (FIOMARI, 2004).

Com a possibilidade de exportação de energia elétrica, além da pressão oriunda da competitividade do mercado, as usinas vêm se preocupando com a eficiência das suas máquinas térmicas, fazendo-se necessário uma modernização do seu parque industrial. E, para atender as necessidades técnicas de tais máquinas, os níveis de pressão e de temperatura do vapor gerado pelas caldeiras tiveram que ser alterados para 4214 KPa e 420°C, respectivamente (FIOMARI, 2004). Estas alterações no processo de queima, resultou em alterações nas propriedades das cinzas geradas.

Macedo et al. (2009) mostraram que em função das diferenças químicas, mineralógicas e morfológicas, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar exercem diversas influências nas propriedades químicas e mecânicas das pastas, argamassas e concretos.

Macedo (2009) compilou diversos teores de SiO₂ da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, mas as principais diferenças entre as cinzas ocorrem nas características mineralógicas, ou seja, na forma com que a sílica se encontra: cristalina ou amorfa.

Vários pesquisadores mostraram a viabilidade da adição do bagaço de cana-de-açúcar como material cimentício na produção de argamassas e concretos. Freitas et al. (1998) pesquisaram o efeito da adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na resistência à compressão simples de argamassas produzidas com cimento CP II 32 e areia normal, com substituição parcial de 5, 10, 15 e 20% do cimento por cinzas. Os resultados mostraram que a adição de cinzas de bagaço possibilitou aumento nos valores de resistência à compressão em até 22% (teor de 15% de cinzas), em relação à argamassa de referência.

Nascimento et al. (2008) estudaram o uso da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar com teores de substituição de 20% e 40% em blocos intertravados. Blocos com substituição de 20% apresentaram resistência média à compressão aos 28 dias de 35 MPa, alcançando 88% da resistência do bloco produzido com o concreto de referência (sem substituição), que foi de 40

MPa. Os blocos produzidos com teor de substituição de 40%, apresentaram resistência aos 28 dias de 26 MPa, alcançando 65% da resistência dos blocos produzidos com o traço de referência. Em relação à absorção de água, os blocos dos três traços apresentaram resultados próximos, porém com uma leve diminuição nos valores dos índices com o aumento no teor de substituição.

Souza et al. (2007) utilizaram cinzas residuais do bagaço (CRB), com índice de atividade pozolânica de 86%, em substituição parcial ao cimento na produção de três traços de argamassas (uma padrão e outros dois com substituição de 10% e 20% do cimento por CRB) e caracterizaram essas argamassas experimentalmente no estado endurecido. Os resultados experimentais mostraram que ambos os traços produzidos com substituição parcial do cimento por CRB tiveram desempenho igual ou superior quanto a resistência à compressão do traço padrão na idade de 28 dias, comprovando que o material é eficaz para o teor de substituição.

Pedroso et al. (2008) estudaram o comportamento reológico da pasta de cimento com adição de CBC e aditivo químico superplastificante aplicando o método do funil de Marsh adaptado. Mediram o tempo de escoamento de um litro de pasta pelo funil nos intervalos de 5, 15, 25, 35, 45 e 60 minutos após a mistura do cimento e CBC com a água para os teores de superplastificante nas taxas de 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,2% e 1,4% em relação à quantidade de cimento. Os resultados mostram que para o aditivo químico adotado na pesquisa, a CBC apresentou alteração no comportamento reológico da pasta, necessitando de uma quantidade maior de aditivo químico para atingir o ponto de saturação.

Barbosa Filho e Pires Sobrinho (1998) estudaram a incorporação de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral em argamassa de cimento e areia de traço 1:3, nas proporções de 0, 1, 3, 5, 10 e 20% em relação à massa de cimento. Foram utilizados o cimento CP II F 32 e areia fina. Os resultados mostraram que houve pequeno decréscimo nos valores de resistência à compressão e pequeno acréscimo nos valores da resistência à flexão com o aumento do teor de cinzas na mistura.

Singh, Singh e Rai (2000) mostraram através de seu estudo que argamassa contendo 10% de cinza do bagaço de cana-de-açúcar em relação ao cimento apresentou um ganho de resistência superior ao da argamassa controle em todas as idades, sendo este valor de adição da cinza considerado o limite ótimo.

Freitas (2005) analisou a resistência à compressão de dois lotes de argamassas. Os lotes analisados foram: L1 – com substituição de 5, 10, 15 e 20% do cimento por cinzas do bagaço de cana calcinada a 600°C durante 5 horas; L2 – com as mesmas substituições e mesma cinza utilizada em L1, porém moídas por 5 horas. Ambos os resultados apresentaram queda na resistência à compressão aos 28 dias com a substituição do cimento por cinzas. O lote L2, com melhor desempenho, apresentou para substituições de 10, 15 e 20% queda na resistência à compressão (28 dias) de 8, 18 e 24%, respectivamente, em relação à argamassa de referência.

Os resultados de Freitas (2005) e Santos e Formagini (2008) indicaram que a reação pozolânica da CBC é lenta. Santos e Formagini (2008) mostraram em seu estudo um decréscimo da resistência à compressão do concreto com 20% de CBC em relação ao controle de 82% e de 43%, aos 3 e 7 dias de idade, respectivamente; já aos 28 dias, o decréscimo foi bem menor, resultando em 18%. Freitas (2005) observou que o aumento da substituição por CBC moída por uma hora até teores de 10% acarretou um aumento da resistência à compressão somente aos 28 dias.

Cordeiro (2006), em um amplo programa experimental, caracterizou diversos tipos de cinzas residuais (tempo de moagem, composição química, atividade pozolânica) e processadas em laboratório (controle de tempo e temperatura de queima, tempo de moagem, composição química, atividade pozolânica) com o objetivo de utilizá-las como material pozolânico na produção de concretos.

No mesmo estudo, Cordeiro (2006) mostrou que o resultado da utilização das cinzas residuais do bagaço ultrafinas, não exibiu elevada atividade e promoveu redução dos valores de resistência à compressão, com relação à mistura de referência. Com relação à utilização das cinzas produzidas em laboratório, com 40% de substituição do cimento, foi possível manter as propriedades reológicas e mecânicas e, ainda, melhorar a durabilidade dos concretos.

Cordeiro (2006) mostrou que a cinza ultrafina estudada não promoveu alterações expressivas no índice de vazios e ao final de 68 dias, observou-se uma diminuição significativa do ingresso de água nos concretos, avaliado pela absorção de água por capilaridade.

Ganesan, Rajagopal e Thangavel (2007) verificaram em seus estudos que as cinzas são higroscópicas por natureza e a sua superfície específica é três vezes maior que a do cimento, necessitando assim, maior quantidade de água para obter consistência apropriada.

Para Paula (2006), as taxas de reação e de precipitação de produtos hidratados elevam-se em função do aumento da área de contato do sólido com o meio aquoso, uma vez que o aumento na área de superfície resulta em um aumento na velocidade de ganho da resistência mecânica.

Paula (2006) mostrou que a eficiência do aumento de finura decresce a partir de certo ponto, pois as partículas menores, de elevada superfície específica, tendem a aglomerar-se ainda no estado seco, o que exige um aumento da energia de mistura, incompatível com os equipamentos hoje existentes, ou o emprego de aditivos para aumentar a dispersão.

Martirena-Hernández et al. (1998) constataram que impurezas como carbono e material não calcinado reduzem a reatividade da cinza quando utilizadas como pozolana em pastas de cal, e, conseqüentemente a formação de compostos estáveis, por limitar o contato do hidróxido de cálcio com a sílica reativa.

Caldas *et al.* (2000) utilizaram uma cinza de bagaço de cana-de-açúcar que mostrou comportamento semelhante à cinza de casca de arroz – material de reconhecida atividade pozolânica – tendo-se observado um aumento da resistência à compressão para valores de até 5% de adição, a redução da absorção de água com o aumento do teor de cinza e o aumento da compacidade da argamassa para todas as idades e teores de cinza.

Martins e Zanella (2009) avaliaram a absorção de água por capilaridade e mostraram que quanto maior a porcentagem de substituição do agregado miúdo (areia) por cinza do bagaço da cana de açúcar (CBC), menor foi a absorção de água por capilaridade da argamassa. Este fato pode ser explicado pela existência de menos vazios internos nas argamassas produzidas com maiores porcentagens dessa substituição da areia por cinza do bagaço da cana de açúcar, o que proporciona menores vasos capilares e um conseqüente menor fluxo capilar da água no interior da argamassa.

Mesa-Valenciano e Freire (2004) utilizaram a CBC em substituição ao cimento, os autores realizaram seus estudos em misturas de solo-cimento-cinzas. No trabalho de Borlini et al. (2006) foi proposta uma outra destinação para a CBC: como substituição da massa de argila para a produção de cerâmica vermelha. Mu'Azú (2007) analisou a combinação de CBC com cimento para a modificação de solo laterítico visando à estabilização de solos.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Na presente pesquisa foram produzidas argamassas e pastas geopoliméricas utilizando fontes sólidas de silício e alumínio (comumente usadas) e fontes alternativas. Estes materiais, cinza do bagaço de cana-de-açúcar (alternativa), cinza volante (comum) e escória de alto-forno (comum), estes dois últimos escolhidos após estudo prévio da bibliografia e por terem características potenciais para tal utilização.

4.1.1 Água

A água utilizada para a mistura das argamassas foi proveniente da rede de distribuição de água potável da Universidad Politécnica de Valencia – España. A Tabela 4.1, mostrada a seguir, apresenta a análise química desta água.

Tabela 4.1 - Análise química da água utilizada.

Cloro (mg/l)	Ca e Mg (expressado em CaCO ₃ , em mg/l)	Sulfatos (mg/l)	Condutividade a 20°C (µS/cm)	pH
93	480	298	9,39	7,9

4.1.2 Areia

O agregado utilizado na composição dos traços foi uma areia de origem silícea, beneficiada pela empresa Caolines Lapiedra (Lliria – Valencia, España). A granulometria desta areia foi abaixo de 2 mm (era dividida em fina, média e grossa) e apresentou teor de umidade inferior a 0,1%.

4.1.3 Fontes de aluminossilicatos

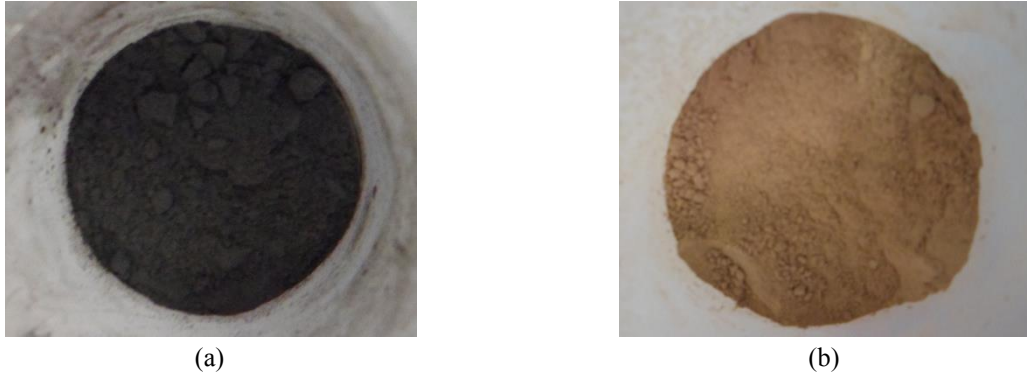
As adições utilizadas como fontes de aluminossilicatos para a produção dos aglomerantes estão ilustradas e também têm suas fontes descritas a seguir.

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

A CBC utilizada neste trabalho foi coletada da Usina Generalco, localizada na cidade de General Salgado – SP (MACEDO, 2009). A CBC foi utilizada neste trabalho como material alternativo para aglomerantes ativados alcalinamente. A Figura 4.1a e b mostram a CBC

utilizada, sendo elas *in natura* (como fornecida pela usina) e calcinada a 650 °C, respectivamente.

Figura 4.1 - CBC utilizadas: (a) *In natura* (b) Calcinada a 650 °C



Fonte: o próprio autor

4.1.3.2 Cinza volante (CV)

A CV utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Infraestructuras Balalva, da Espanha. A CV foi utilizada neste trabalho como material complementar da CBC para os aglomerantes ativados alcalinamente. A Figura 4.2 mostra a CV utilizada.

Figura 4.2 - Cinza volante utilizada.

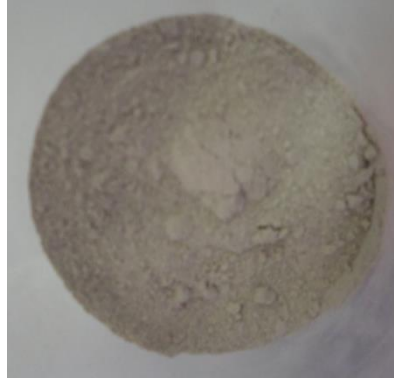


Fonte: o próprio autor

4.1.3.3 Escória de alto forno (BFS)

A BFS utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Cementval, da Espanha. Foram estudados aglomerantes somente com BFS (pois esta é um material hidráulico) e com substituição parcial da BFS por CBC. A Figura 4.3 mostra a BFS utilizada.

Figura 4.3 - Escória de alto-forno utilizada.



Fonte: o próprio autor

4.1.4 Produtos químicos

Para a ativação alcalina das adições, foram utilizados dois cátions metálicos alcalinos, o sódio e o potássio (nas formas de hidróxidos e silicatos). Estas fontes alcalinas estão descritas abaixo.

4.1.4.1 A base de sódio

As pastilhas de hidróxido de sódio foram distribuídas pela empresa Panreac SA. Segundo o fabricante, as especificações do produto indicavam que o hidróxido de sódio possuía grau de pureza de cerca de 98%.

Também foi utilizado em algumas ativações, soluções de silicato de sódio. Este produto, que foi fornecido pela Merck, apresentava densidade de $1,35 \text{ g/cm}^3$ e pH que variava entre 11 a 11,5. A composição química deste silicato de sódio (em massa) é de aproximadamente 8% de Na_2O , 28% de SiO_2 e 64% de H_2O (apresenta relação de $M_s = 3,5 (\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O})$).

A utilização das pastilhas de hidróxido de sódio com a solução de silicato (e com adição ou não de água), fez com que a relação molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variasse.

4.1.4.2 A base de potássio

As pastilhas utilizadas de hidróxido de potássio também foram distribuídas pela empresa Panreac SA e de acordo com a fábrica, apresentava grau de pureza de 85% (importante pontuar que este valor é levado em consideração no cálculo das concentrações necessárias para a preparação de soluções alcalinas).

Também foi utilizado em algumas ativações, soluções de silicato de potássio. Este produto, que foi fornecido pela Kremer, apresentava composição química (em massa) de aproximadamente 8,5% de K_2O , 21,5% de SiO_2 e 70% de H_2O .

A utilização das pastilhas de hidróxido de potássio com a solução de silicato (e com adição ou não de água), fez com que a relação molar de H_2O/K_2O e SiO_2/K_2O variasse.

4.1.4.3 Vaselina

A vaselina, fornecida pela empresa Panreac SA, foi utilizada para criar uma película entre o geopolímero e a forma metálica, facilitando assim sua retirada do molde.

4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

As adições minerais utilizadas neste trabalho foram caracterizadas fisicamente e quimicamente através das análises dos ensaios de composição química (por Fluorescência de Raios-X), perda ao fogo, granulometria a laser, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica por varredura (MEV).

Já as pastas e argamassas foram ensaiadas e analisadas através das seguintes técnicas: FTIR, TGA, pH, condutividade elétrica, resistência mecânica e Microscopia eletrônica por varredura (MEV).

4.2.1 Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado para verificar o teor de carbono de cada uma das adições. O ensaio consiste em deixar a amostra da adição submetida a uma temperatura de 900 °C por 24 horas e medir sua variação de massa, assim, toda sua matéria orgânica é eliminada. O equipamento utilizado para este ensaio é uma mufla, mostrada na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Mufla



Fonte: o próprio autor

4.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-x foi utilizada para caracterizar quimicamente as amostras, ou seja, quantificar os compostos (de óxidos) presentes na amostra (esta quantificação é realizada em conjunto com os dados de perda ao fogo da amostra). Este ensaio foi realizado pelo equipamento mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Equipamento de fluorescência de Raios-X



Fonte: o próprio autor

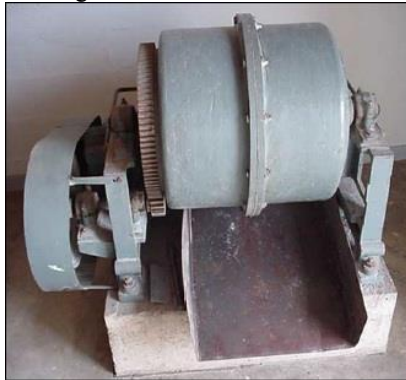
O ensaio consiste em emitir uma radiação X fluorescente na amostra. Esta radiação incidente expulsa os elétrons das camadas internas do átomo. Depois, os elétrons das camadas externas ocupam os lugares vagos, e o excesso de energia resultante desta transição é dissipada em forma de fótons (a radiação X fluorescente).

Esta radiação é característica para cada elemento químico. Assim, é possível identificar um item no espectro da amostra se a energia entre os orbitais atômicos envolvidos (comprimento de onda) é conhecida. A concentração de cada elemento é detectada medindo-se a intensidade da energia associada a cada transição de elétrons.

4.2.3 Moinho de bolas

Na preparação da CBC, utilizou-se um moinho de bolas (que é utilizado para produção de cimentos) composto de 684 cilindros de aço cujo peso total está em torno de 52,5 kg para a moagem da CBC (Figura 4.6). Em cada processo de moagem, eram colocados 5 kg do material.

Figura 4.6 - Moinho de bolas



Fonte: o próprio autor

Já para a moagem da BFS, foi utilizado um moinho de bolas do tipo Gabrielli Mill-2 (Figura 4.7). Este equipamento é formado por um vaso cerâmico com capacidade para 1 litro e bolas de alumina com 2 cm de diâmetro. Em cada processo de moagem, eram colocados aproximadamente 500 g do material.

Figura 4.7 - Moinho de bolas - Gabrielli Mill-2



Fonte: o próprio autor

A CV não passou por processo de moagem, pois foi fornecida com granulometria satisfatória.

4.2.4 Granulometria a laser

Para encontrar o tempo de moagem ideal (através do estudo do diâmetro médio das partículas) da BFS e para a determinação da distribuição granulométrica da CBC e da CV, foi utilizado o equipamento Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

A sensibilidade deste equipamento varia entre 0,02 e 2000 micras. Para tal, o granulômetro (Figura 4.8) utiliza como princípio de medição a dispersão de Fraunhofer e Mie. Este equipamento ainda possui o recurso de dispersão de partículas por ultrassom.

Figura 4.8 - Equipamento de granulometria a laser



Fonte: o próprio autor

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização qualitativa das adições e dos aglomerantes foi feita através da espectroscopia no equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Este equipamento (Figura 4.9) é do modelo espectrômetro Mattson Genesis II F.T.I.R. e é ligado a um computador cujos resultados são gerados pelo software WinFIRST- FTIR.

Figura 4.9 - Equipamento de Infravermelho por Transformada de Fourier



Fonte: o próprio autor

Para a análise das adições e dos aglomerantes, realizou-se uma mistura (na escala de 1:200) de KBr (puro) e adições. Depois de realizada a mistura, foi confeccionada uma pastilha desta mistura com o auxílio de uma prensa manual para a realização do ensaio (Figura 4.10).

Figura 4.10 - Prensa manual



Fonte: o próprio autor

A interação desse tipo de radiação com a adição origina mudanças de estados vibracionais e rotacionais de suas moléculas. A escolha de KBr é porque na região que espectro de infravermelho abrange, intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} , o KBr não apresenta mudanças de estado das suas moléculas, proporcionando analisar somente as mudanças das adições.

4.2.6 Análise Termogravimétrica

Nesse ensaio, o equipamento utilizado foi um TGA 850 Mettler-Toledo que permite medir simultaneamente a curva termogravimétrica (TG) e a curva de térmico-diferencial (DTA) sem a necessidade de um material de referência (Single Differential Thermal Analysis, SDTA). Este equipamento, que possui uma balança horizontal com precisão de $0,1\mu\text{g}$, um forno e sensores de temperatura que estão conectados com um computador, é ilustrado na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Equipamento de Análise Termogravimétrica (TGA)



Fonte: o próprio autor

O que mantém a temperatura uniforme ao redor da amostra (temperatura esta que pode atingir 1100 °C) no forno é uma resistência elétrica. Esta temperatura é medida por um termopar que está conectado com um computador. O programa Mettler Toledo STAR e Thermal Analysis System são os responsáveis por receber e processar estes dados.

Na curva TG se avalia a variação de massa da amostra em função da temperatura e tempo, onde é possível ter ganhado ou perdido massa (variações estas características das reações químicas produzidas durante o experimento). Todor (1976) citado por Melo (2011) afirma que ao aquecer uma substância, esta sofre transformações nas quais algumas resultam em mudança de massa.

As informações sobre a velocidade dessa variação de massa em função da temperatura e tempo é mostrada pela curva derivada termogravimétrica (DTG). Este gráfico é muito útil, pois permite identificar com maior facilidade as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas ou também quando existem processos químicos com temperaturas muito próximas.

O procedimento para o ensaio consiste em preparar as pastas, moê-las e depois ensaiá-las no equipamento.

As amostras analisadas passaram pelo processo de moagem e peneiramento para que as amostras possuíssem finura adequada (só o material passante na #80.µm foi utilizado). Esta finura é necessária para o ensaio, pois assim as reações sofridas pela amostra ocorrem à mesma temperatura e tempo e assim, se obtém saltos de perda de massa mais —~~v~~rticais”.

O processo de moagem foi realizado em presença de acetona e em seguida as amostras foram secas em estufa durante 30 minutos a 60 °C (este processo é realizado a fim de interromper os processos de hidratação do cimento).

Os ensaios realizados nas pastas de aglomerantes 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..

A realização deste tipo de análise se faz necessária com a utilização de crisoles de alumínio de 100 µl com tampa selável com orifício. Isto porque, este orifício ajuda a obtenção de uma atmosfera autogerada, o que proporciona maior tempo em equilíbrio da amostra com sua

fase gasosa. O resultado deste equilíbrio é uma melhor separação entre os processos de perdas de massa consecutivos e, conseqüentemente, um deslocamento de picos a temperaturas superiores.

4.2.7 Microscopia eletrônica por varredura

A utilização da microscopia eletrônica de varredura foi feita para verificar a morfologia das adições em estudo. Esta técnica também foi utilizada para a visualização de produtos de hidratação das pastas de adição. O equipamento de microscopia utilizado (que trabalhou com uma voltagem de 20 KV) foi o da marca JEOL do modelo JSM 6300 (Figura 4.12).

Figura 4.12 - Microscópio eletrônico



Fonte: o próprio autor

Uma técnica utilizada para melhorar a condutividade elétrica dos materiais (o que possibilita obter imagens mais nítidas) é o revestimento com ouro. Assim, o equipamento BALTEC SCD 005 foi utilizado para tal. O procedimento consiste em expor a amostra ao ouro durante 90 segundos, com uma intensidade de 40 mA, a uma distância de 5 mm e sob uma pressão de $2,4 \times 10^{-2}$ Mbar.

4.2.8 Condutividade e pH

Os ensaios de pH e condutividade elétrica foram realizados para verificar a presença íons livres nas pastas, ou seja, para fornecer uma ideia dos produtos formados nas reações das misturas. Os equipamentos utilizados para estes ensaios eram o pHmetro Crison microPH2001 e um medidor de condutividade Crison microCM2201, mostrados na Figura 4.13 abaixo.

Figura 4.13 - Equipamento para medidas de pH e condutividade elétrica



Fonte: o próprio autor

As medições de pH e condutividade foram realizados em suspensão aquosa (com água destilada). Estas medidas foram utilizadas nos ensaios para a determinação do progresso da reação da geopolimerização.

4.2.9 Ensaios de resistência mecânica

O procedimento adotado para a determinação da resistência mecânica à compressão das argamassas foi referenciado pela norma espanhola UNE-EN 196-1 (ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, 1996). A Figura 4.14 ilustra a prensa utilizada no trabalho.

Figura 4.14 - Prensa mecânica para ensaios de resistência à compressão



Fonte: o próprio autor

4.2.10 Estudos preliminares

4.2.10.1 Preparação das argamassas e pastas

Ainda não há norma referente aos procedimentos de produção, compactação e cura para geopolímeros. Nem na Espanha (onde foi realizada a parte experimental da pesquisa) e nem

no Brasil. Assim, para tais processos foi utilizada a norma UNE-EN 196-1 (que é referente a argamassas de cimento). A Figura 4.15 mostra a argamassadeira da marca Ibertest utilizada na pesquisa.

Figura 4.15 - Argamassadeira



Fonte: o próprio autor

O procedimento de produção das argamassas consistia em preparar a solução do ativador alcalino, amassar por 4 minutos com a matéria-prima e depois amassar por mais 3 minutos com a areia. É importante ressaltar que este processo foi todo realizado na velocidade baixa da argamassadeira.

A mesa vibratória (mostrada na Figura 4.16) foi utilizada na pesquisa para compactar as argamassas. Estas amostras foram compactadas durante aproximadamente 1 minuto. Após a compactação, os moldes foram revestidos com uma película de plástico de modo a evitar quaisquer problemas, tais como a evaporação da água ou carbonatação das amostras.

Figura 4.16 - Mesa vibratória



Fonte: o próprio autor

A cura das argamassas e pastas foi realizada em um banho térmico (com temperatura de 65 °C) e em câmara úmida (com temperatura de 20 °C). O banho térmico utilizado está mostrado na Figura 4.17 e a câmara úmida na Figura 4.18.

Figura 4.17 - Banho térmico



Fonte: o próprio autor

A retirada das amostras dos moldes foi realizada após 4 horas de cura (a alta temperatura acelera o processo). Depois, as amostras foram colocadas novamente no banho térmico e lá permaneceram até atingir a idade necessária para realização dos ensaios. Quando a cura foi feita na câmara úmida, a retirada das amostras dos moldes foi realizada após 24 horas de cura, e depois as amostras foram colocadas novamente na câmara.

O procedimento de produção das pastas geopoliméricas consistiu em preparar a solução do ativador alcalino, adicionar a matéria-prima e misturar manualmente até que esta atingisse consistência ideal.

Figura 4.18 - Câmara úmida



Fonte: o próprio autor

4.2.10.2 Composição do agregado

Depois de feita a revisão da literatura, definiu-se adaptar o método desenvolvido por Helene e Terzian (1992) para encontrar a máxima massa específica dos agregados utilizados. Isto implica menor quantidade de poros na argamassa, devido a sua “granulometria perfeita” e consequentemente ganho de resistência.

O método adaptado consistiu primeiramente em encontrar a máxima massa específica da mistura da areia grossa com a areia média. Depois, foi encontrada a máxima massa específica da mistura da areia fina com a mistura de areia grossa mais areia média.

4.2.10.3 Geopolímeros a base de CV e CBC

Inicialmente, buscou-se encontrar a relação ótima entre concentração do hidróxido alcalino e a fonte de aluminossilicato. Após vários testes, ficou constatado que a CBC *in natura* não funcionava em conjunto com a CV como base do geopolímero. Assim, a CBC foi submetida à calcinação a 650 °C durante 2 horas para a queima do carbono e matéria orgânica presente na matéria-prima.

Nessa primeira fase, foi utilizada uma mescla de 50% de CV e 50% de CBC. O ativador que melhor funcionou com esta mescla foi o hidróxido de potássio. É importante ressaltar que todas estas informações foram obtidas através das análises de pastas. Assim, foram estudados geopolímeros com concentração de 8 mol.kg⁻¹ de hidróxido de potássio. Também foi utilizado silicato de potássio.

As seguintes ativações foram realizadas: 8 mol.kg⁻¹ (solução 1), uma mistura de hidróxido de potássio (8 mol.kg⁻¹) e silicato de potássio, com razão molar SiO₂/K₂O de 0,38 (solução 2), uma mistura de hidróxido de potássio (8 mol.kg⁻¹) e silicato de potássio, com razão molar SiO₂/K₂O de 0,75 (solução 3), e uma mistura de hidróxido de potássio (8 mol.kg⁻¹) e silicato de potássio, com razão molar SiO₂/K₂O de 1,22 (solução 4). Em todos os casos, a relação água/(CV+CBC) foi w/b = 0,45.

Depois, foi eleita a solução alcalina a ser usada nas ativações de outras proporções de massa de CV e CBC (75%/25%, 50%/50% e 25%/75%), através das análises de resistência mecânica, pH, condutividade elétrica e TG. Na segunda fase, foram analisados os resultados visual (consistência) e táctil (endurecimento à temperatura ambiente) das relações entre CV e CBC a serem estudadas, e foram feitos ensaios de análise mecânica (resistência à compressão

e à flexão) e caracterização microestrutural (TG, pH, condutividade elétrica e FTIR) dos aglomerantes ativados alcalinamente.

4.2.10.4 Geopolímeros a base de BFS e CBC

Assim como nos estudos dos geopolímeros de CV e CBC, nos geopolímeros de BFS e CBC, primeiramente buscou-se encontrar a relação ótima entre concentração do hidróxido alcalino e a fonte de aluminossilicato. No intuito de eliminar a etapa de calcinação da CBC (processo este que consome energia), foi testado e constatado após vários testes que a CBC *in natura* funcionava com a BFS como base do geopolímero. Portanto, foi estudado misturas de BFS e CBC *in natura*.

Nessa primeira fase, foi utilizada como matéria-prima somente BFS (100%). O ativador que foi escolhido para ativar alcalinamente este material foi o hidróxido de sódio com o silicato de potássio. É importante ressaltar que todas estas informações foram obtidas através das análises de pastas.

Assim, foram estudados geopolímeros com concentração de 5 M de hidróxido de sódio. O silicato de sódio também foi utilizado. Entretanto, como a BFS é um material hidráulico, também foram estudados aglomerantes sem nenhum tipo de ativador, ou seja, somente com água.

As seguintes ativações foram realizadas: somente com água (solução 5), somente com hidróxido de sódio (5 mol.kg^{-1}) e uma mistura de hidróxido de sódio (5 mol.kg^{-1}) e silicato de sódio (solução 6), com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,46 (solução 7). Em todos os casos, a relação água/(BFS+CBC) foi $w/b = 0,45$.

Depois, foi eleita a solução alcalina a ser usada nas ativações de outras proporções de massa de BFS e CBC (100%/0%, 85%/15%, 75%/25% e 60%/40%), através das análises de resistência mecânica, pH, condutividade elétrica e TG. Na segunda fase, foram analisados os resultados visual (consistência) e táctil (endurecimento à temperatura ambiente) das relações entre CV e CBC a serem estudadas, e foram feitos ensaios de análise mecânica (resistência à compressão e à flexão) e caracterização microestrutural (TG, DRX, SEM, PIM, pH, condutividade elétrica e FTIR) dos aglomerantes ativados alcalinamente.

Depois, foi eleita a solução alcalina combinada mais funcional, através das análises de resistência mecânica, pH, condutividade elétrica e TG. Na segunda fase, foram analisados

resultados visual (consistência) e tátil (endurecimento à temperatura ambiente) das relações entre BFS e CBC a serem estudadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho foram publicados em forma de artigo.

5.1 JOURNAL KEM – KEY ENGINEERING MATERIALS

O artigo mostrado abaixo foi publicado na revista “KEM – Key Engineering Materials” que tem sede na Suíça.

Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders

V.N. Castaldelli¹, M.M. Tashima², J.L. Melges¹, J.L. Akasaki¹, J. Monzó², M.V. Borrachero², L. Soriano², J. Payá^{2*}

¹ UNESP - Univ. Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira. Alameda Bahia, 550. CEP: 15385-000. Ilha Solteira – SP, Brazil.

² Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón – ICITECH, Universitat Politècnica de València – UPV, España. Camino de Vera s/n, Edificio 4G. CP: E-46022. Valencia, Spain.

Vinicius_castaldelli@hotmail.com; maumitta@hotmail.com; jlmelges@dec.feis.unesp.br; akasaki@dec.feis.unesp.br; jmmonzo@cst.upv.es; vborrachero@cst.upv.es; lousomar@upvnet.upv.es; jjpaya@cst.upv.es

* Corresponding author: jjpaya@cst.upv.es

Keywords: alkali activation, sugar cane bagasse ash (SCBA), mechanical strength, microstructure.

Abstract

Alkali activated binders require the addition of a mineral-rich amorphous silica and alumina. This paper proposes the use of a mineral residue from the burning of sugar cane bagasse. The alkali activated mixtures were prepared containing binary mixtures of sugar cane bagasse ash (SCBA) and other mineral admixtures: fly ash (FA) or blast furnace slag (BFS). As alkaline activators, mixtures of alkali (Na⁺ or K⁺) hydroxide and alkali (Na⁺ or K⁺) silicate were used. Alkali-activated pastes and mortars containing binary systems SCBA/FA or SCBA/BFS were prepared and cured at 65 °C. Microstructural properties of these alternative

binders were assessed by means of TGA, SEM, XRD and pH measurements. Mechanical strength of mortars was performed after 3 and 7 days at 65 °C. Compressive mechanical strengths of these mortars were in the range 30-55 MPa, showing the good mechanical performance achieved by the alkali activation. Microstructural studies suggested the development of stable matrices and the formation of typical gel.

Introduction

Nowadays, the reuse of industrial and agricultural wastes as raw material in the production of new products is essential for the sustainable development. It can contribute on the reduction of landfill areas and also diminish the carbon footprint caused by the industry. The civil construction is one of the most important industrial sectors that generates large amounts of waste and contributes significantly to the greenhouse gas emissions. According to estimates, the cement industry is responsible for about 5-8% of global CO₂ emissions.

In general terms, the production of 1 tonne of clinker Portland generates ~1.0 tonne of CO₂. Although Brazilian cement industry have a low CO₂ emission (approximately 560 kg of CO₂ per tonne of Portland cement), the use of wastes in the production of blended mortars and concrete could reduce the consumption of Portland cement and, consequently, diminishing the CO₂ emission for a similar volume of concrete produced.

Among the waste materials that can be used as construction material, fly ashes and silica fume have already been accepted as supplementary cementitious materials (SCM) for the production of mortars and concrete. Nevertheless, other waste materials also present a high potential to be used for this propose, such as rice husk ash [1-2], sewage sludge ash [3], fluid catalytic cracking catalyst residue [4-5], ceramic wastes [6].

Another interesting alternative to reduce the carbon footprint associated to the Portland cement production is the use of alternative binders with low CO₂ emission. Among these alternative binders that have been studied in deep in the last decades, alkali-activated materials require an especial attention due to its low CO₂ emission associated, up to 80% less than Portland cement. Additionally, these binders can present good compressive strength and durability, even higher than Portland cement ones [7-8].

Taking into account all the issues related to the reduction of carbon footprint of cement industry and the reduction of landfill areas required for wastes, there are many papers

related to the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) as supplementary cementitious materials in the production of blended Portland cement or concrete [9-10]. In most of cases, SCBA can be considered as a high reactive pozzolanic material [11-12].

Many interesting studies on reusing of waste from agricultural and food industry activities are being carried out [13], especially on high volume generated wastes, such as rice husk, palm-oil shell, wheat straw and sugar cane derived wastes. Thus, the production of sugar cane in Brazil is higher than 500 Mton per year, and part of the bagasse generated in the extraction of sugar is usually exploited in furnaces for obtaining heat and water vapor. In Brazil, more than 130 Mton of bagasse is reused in this way, yielding a final waste of 3Mton of ashes (SCBA).

No bibliographic references have been found about the use of SCBA in the production of alkali-activated binders. Hence, in this paper, a preliminary study to assess the viability on the use of SCBA in the production of alkali-activated systems is shown. This would be one of the ways to be followed for valorization of SCBA in the construction industry, and for this purpose, binary mixtures with blast furnace slag (BFS) or fly ash (FA) have been proposed.

Experimental

Materials

Blast furnace slag (BFS) was supplied by Cementval SL (Sagunto-Valencia, Spain). This material was ground in a laboratory ball mill (alumina balls) for 30 minutes. The mean particle diameter was 21.4 μm . Derivative granulometric curve is depicted in Figure 1. Chemical composition is given in Table 1. Fly ash (FA) was supplied by Infraestructuras Balalva SA (Onda-Castellón, Spain). This material was ground in an industrial ball mill (steel balls) for 10 hours. The mean particle diameter was 15.6 μm . Derivative granulometric curve and chemical composition are shown in Figure 1 and in Table 1, respectively.

Sugar cane bagasse ash (SCBA) was collected from a settling lagoon in Destilaria Generalco S/A., close to General Salgado city (São Paulo – Brazil). In this factory, the sugar cane bagasse was burnt in a furnace for obtaining heat. The generated ash was collected using a scrubber. The resulting suspension was mixed with the water from sugar cane washing, and then was poured into the lagoon. The settled solid was taken from the lagoon, dried at 105°C and, finally, it was ground in a laboratory ball mill (steel balls) for 20 minutes. The mean

particle diameter was 26.8 μm . Derivative granulometric curve is depicted in Figure 1. Chemical composition is given in Table 1. This ash presented a high content of unburned material (32.2%). The Figure 2 shows the thermogravimetric derivative curve for the ash, in which an important amount of material is lost in the 450-650°C range. The corresponding DTA curve shows the presence of a main exothermic process at this temperature range related to the oxidation of organic matter and carbon. The ash (SCBA) was used in natura for mixtures with BFS. However, because initial tests showed that it did not work (difficulties in the setting process) by mixing with FA, the ash in this case was previously calcined at 650°C for 2 hours (c-SCBA).

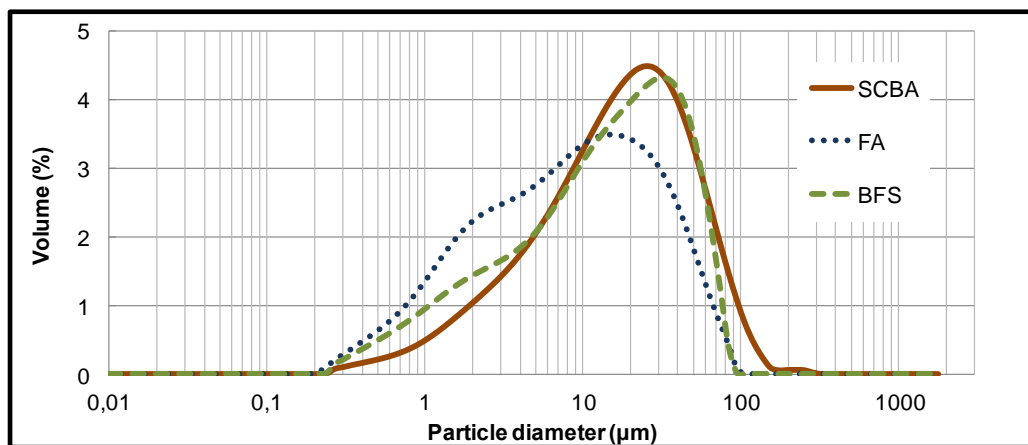


Figure 1. Derivative granulometric curves for Blast Furnace Slag (BFS), Fly Ash (FA) and Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA).

Potassium hydroxide (85% purity) and sodium hydroxide (98% purity) were supplied by Panreac AS. Potassium silicate solution, supplied by Kremer, had the following chemical composition (by mass): 8.5% K_2O , 21.5% SiO_2 and 70% H_2O . Sodium silicate solution was supplied by Merck, with density of 1.35 g/cm^3 and pH between 11 and 11.5. Its chemical composition (by mass) was: 8% Na_2O , 28% SiO_2 and 64% de H_2O .

Table 1. Chemical composition for Blast Furnace slag (BFS), Fly Ash (FA) and Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA).

Oxide	BFS	FA	SCBA
SiO_2	30.19	51.83	31.41
Al_2O_3	10.66	26.04	7.57
Fe_2O_3	1.31	11.84	6.02
CaO	39.53	3.03	16.06

MgO	7.50	1.05	1.07
Na₂O	0.87	0.46	0.14
K₂O	0.58	2.67	1.58
SO₃	1.95	0.70	0.78
TiO₂	0.51	0.87	2.09
MnO	0.40	<0.10	0.10
Chloride	0.44	<0.10	0.14
LOI	5.62	1.41	32.20

Mix proportions and curing procedures.

Two types of mixtures were prepared: pastes and mortars. Pastes were prepared mixing the binder and the corresponding activating solution. Mortars were prepared by addition of natural sand using a binder/sand ratio of 1/3. Mixtures containing SCBA and BFS were prepared by mixing 15% of SCBA and 85% of BFS. The binder (SCBA+BFS) was mixed with the activating solution, and a water/binder ratio of 0.45 was selected. The activating solution was prepared using sodium hydroxide and sodium silicate, and it had 5 mol Kg⁻¹ of sodium cation, and presented a SiO₂/Na₂O molar ratio of 1.46.

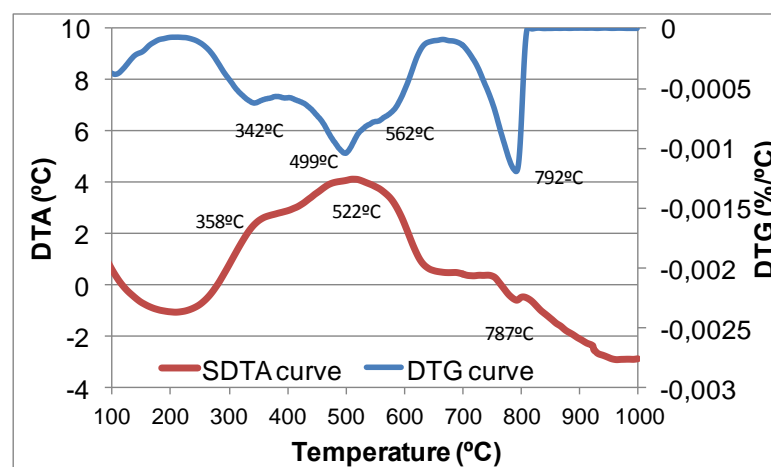


Figure 2. Derivative thermogravimetric and differential thermal analysis curves for SCBA in natura. Note: Exothermic events are upwards.

Mixtures containing c-SCBA and FA were prepared by mixing 25% of c-SCBA and 75% of FA. The binder (c-SCBA+FA) was mixed with the activating solution, and a water/binder ratio of 0.45 was selected. The activating solution was prepared using potassium hydroxide and potassium silicate, and it had 8 mol Kg⁻¹ of potassium cation, and presented a SiO₂/K₂O molar ratio of 0.65.

Pastes were stored in sealed plastic bottles at 65°C for 3 and 7 days. Mortars were cast in 160mmx40mmx40mm prismatic molds (according to UNE-EN-196-1 standard), which were stored for 4 hours at 65°C in a water vapor saturated plastic box. Then, specimens were demoulded and stored in the plastic box until mechanical test. Three prismatic specimens were tested, after 3 and 7 days of curing at 65°C, in 3 points bending, and then the six portions obtained were tested in compression. Flexural strength (R_f) value was calculated as a mean of three data and compressive strength (R_c) values was calculated as a mean of six data.

Physico-chemical characterization procedures

XRD diffractograms were collected by means Philips PW1710 diffractometer, using Cu-K α wavelength, and 40 kV and 20 mA, in the 2Θ range 5-70°. Scanning electron microscopy (SEM) studies were carried out in a JEOL JSM-6300: samples were covered with gold. A pHmeter Crison micropH2001 was used for measuring alkalinity of pastes: 1 g of paste was ground and 10 mL of deionized water was added. After 10 minutes of continuous magnetic stirring, the pH was measured. Three pH measurements were carried out, being the final value a mean of these three data. Thermogravimetric Analysis (TGA) was performed in a TGA 850 Mettler-Toledo thermobalance. Pastes were analyzed under nitrogen atmosphere, using pin-holed aluminium sealed crucibles, with a heating rate of 10°C min⁻¹, from 35°C until 600°C.

Results and discussion

Characterization of SCBA

This ash presented a high proportion of unburned organic matter and carbon, resulting 67.80% of inorganic components. In the inorganic fraction, SiO₂ was the main compound (46.3%). CaO content in the inorganic fraction was also important (23.9%). Part of calcium was in the carbonate form: from DTG curve (Figure 2) the calculated amount of calcium carbonate (CaCO₃) was 18.8%.

The SCBA was mineralogically characterized by means of XRD analysis. The corresponding diffractogram is depicted in Figure 3. It can be noted that the main mineral was quartz. Also, peaks belonging to calcite, hematite, sanidine and wollastonite were identified. It is noteworthy that the baseline of the diffractogram had not deviation in the 2Θ range 20-35°, suggesting that the proportion of crystalline fraction is important. In fact, in the same

Figure 3, SCBA diffractogram is compared to the BFS and FA ones. For both mineral admixtures, background level and deviation baseline are more evident than those observed for SCBA.

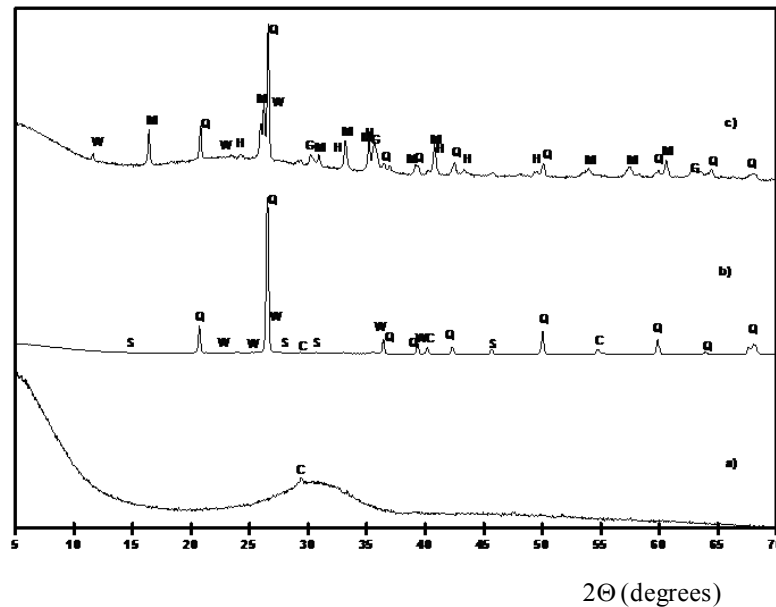


Figure 3. XRD diffractograms for: a) BFS; b) SCBA; c) FA. (Key: Q: Quartz; C: Calcite; W: Wollastonite; M: Mullite; S: Sanidine; H: Hematite; MG: Magnetite)

The particle morphology of ground SCBA is shown in Figures 4a and 4b. It can be seen that particles are irregular in shape, finding many types of particles (Figure 4a). Most of particles showed rough surfaces and in some cases accessible porosity was identified (Figure 4b). Also SEM micrographs were taken for calcined SCBA at 650°C (c-SCBA). Figures 4c and 4d showed that there were not important changes in the morphology (size, shape and surface roughness) of the particles when SCBA is calcined. The morphology of BFS and FA particles are also showed in Figures 4e and 4f respectively.

SCBA-BFS mixture.

Mixture containing 15%SCBA and 85% BFS was prepared and activated with an alkaline solution (sodium hydroxide plus sodium silicate, 5 mol·Kg⁻¹ of sodium cation, and 1.46 SiO₂/Na₂O molar ratio). This paste set at 65°C in less than 1 hour, probably due to hydraulic behavior of BFS. The paste was cured for 3 and 7 days at 65°C and then characterized by means TGA, pH, SEM and XRD.

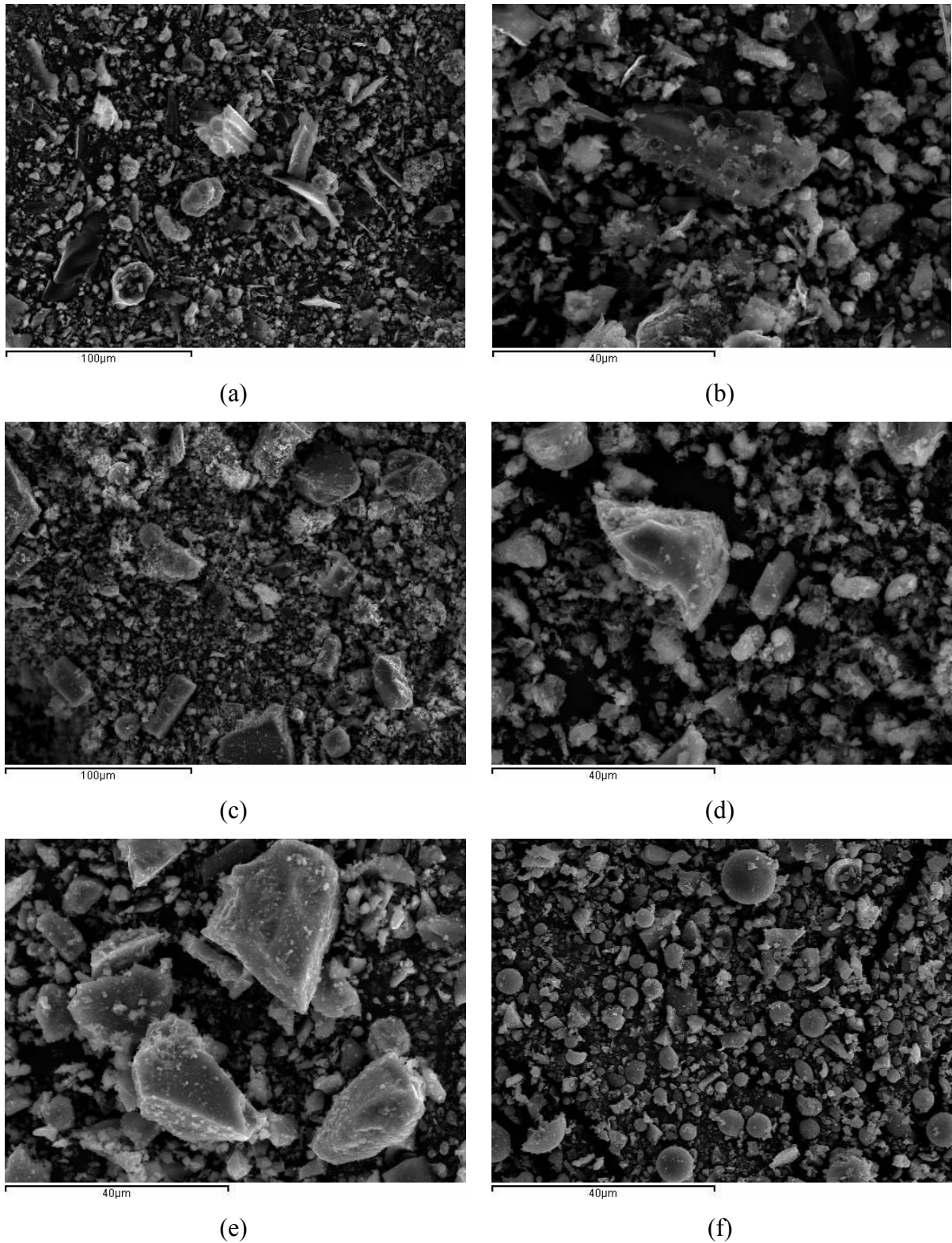


Figure 4. SEM micrographs: a and b) SCBA; c and d) c-SCBA; e) BFS; f) FA.

TG curves for SCBA+BFS pastes cured at 65°C for 3 and 7 days are depicted in Figure 5a. In both curves, a continuous decreasing in mass was observed, being 20.0% the total mass loss for 3 days and 17.9% for 7 days. These behavior means that the alkaline

activation from 3 to 7 days produces a condensation process of OH groups, releasing water. The corresponding DTG curves (Figure 5b) show a main peak centered at 135-145°C. A displacement at high temperatures of the right shoulder in the DTG curve is observed when increasing the curing time. This behavior suggests that there is a reorganization in the network and remaining H₂O/OH groups are more strongly bonded.

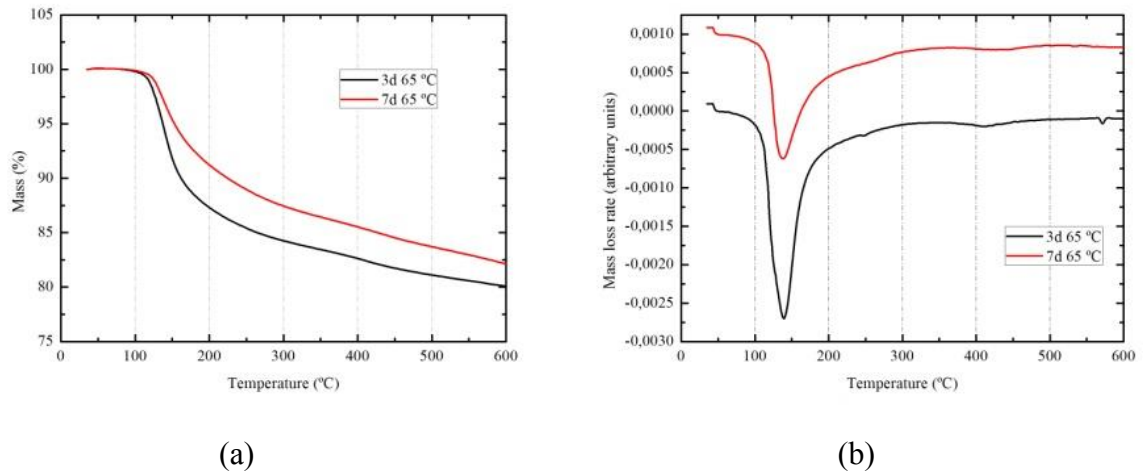


Figure 5. Thermogravimetric results for alkali activated SCBA+BFS pastes after curing 3 and 7 days at 65°C: a) TG curves; b) DTG curves

Paste cured after 3 days had a pH=12.72, and the value slightly increased at 12.85 after 7 days of curing at 65°C. Both pH values are much lower than the initial pH of alkaline activating solution (higher than 14). This behavior means that an important part of hydroxyl anions were chemically reacted with mineral admixture (SCBA+BFS) for producing the new matrix. The slight increase of pH with curing time could be related to the diminution in mass loss measured by TG analysis: the elimination of OH groups must release more sodium hydroxide into the gel pores.

SEM micrographs of SCBA+BFS pastes are shown in Figure 6. A dense matrix is observed (Figure 6a), which is the consequence of the activation of the mineral admixture. In some cases, large pores are found (Figure 6b).

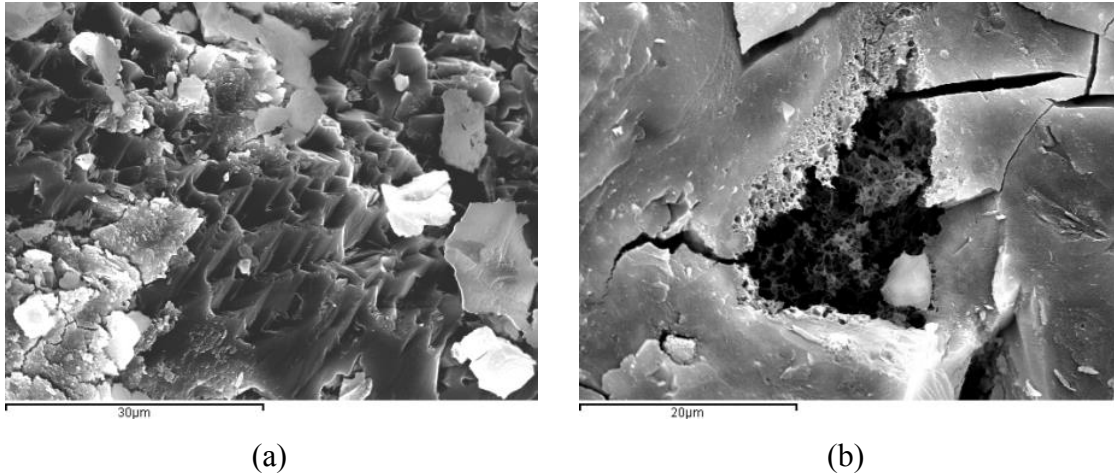


Figure 6. SEM micrographs of alkali activated SCBA+BFS pastes cured at 65°C for 7 days.

XRD pattern of this paste cured for 3 days at 65°C is shown in Figure 7a. The most important peaks present in this paste are those corresponding to quartz and to calcite, which were found for SCBA. This result means that an important part of SCBA did not react, probably this part corresponds to the crystallized fraction. The baseline deviation in the 2Θ range 25-37° belongs to the amorphous fraction of the paste, and it mismatch to those found for BFS.

Finally, mechanical strengths were measured. The R_c after 3 days was 53.5 ± 2.0 MPa, and after 7 days it was very similar, 51.2 ± 0.4 MPa. However, R_f values were sensitive to the increase in curing time, and thus after 3 days it was 5.31 ± 0.37 MPa whereas after 7 days it was 2.94 ± 0.65 MPa. This decrease in R_f value could be attributed to the change in the reorganization of OH groups and/or recrystallization processes.

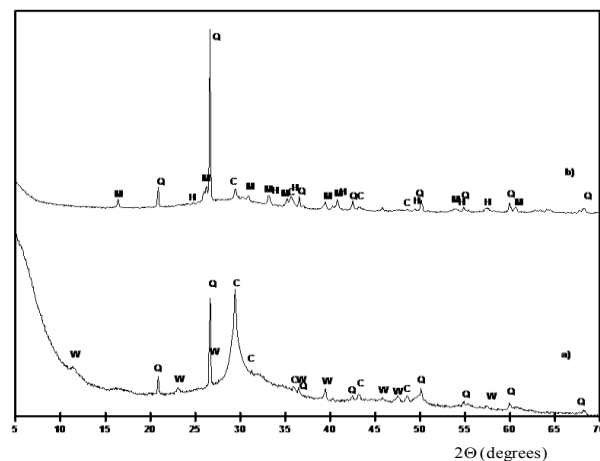
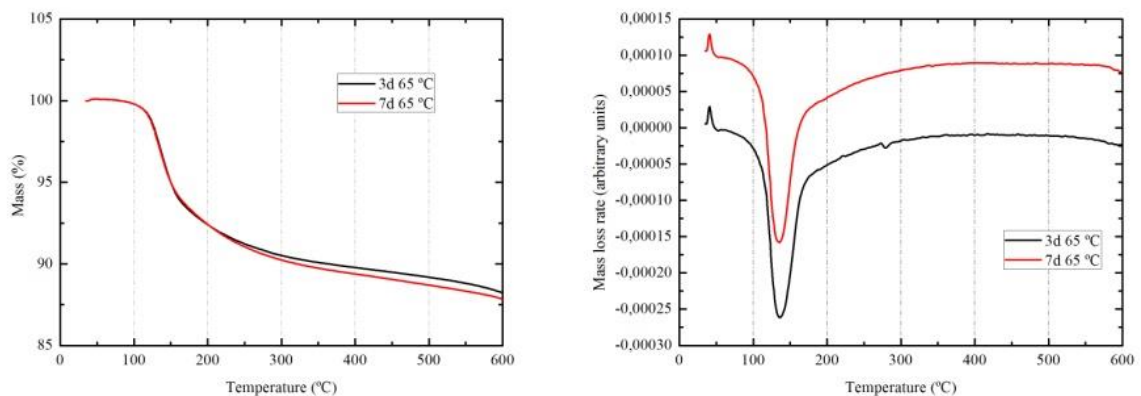


Figure 7. XRD diffractograms for pastes cured for 3 days at 65°C: a) SCBA+BFS; b) SCBA+FA.

SCBA-FA mixture

Different attempts for setting SCBA-FA mixtures were unsuccessful, probably due to the high amount of unburned organic matter. However, when SCBA was calcined at 650°C for removing this undesirable matter (yielding c-SCBA), the alkali activation of c-SCBA+FA mixture was successful. Thus, mixtures containing 25% of c-SCBA and 75% of FA were reacted using an alkali activating solution (potassium hydroxide plus potassium silicate, 8 mol:Kg-1 of potassium cation, and 0.65 SiO₂/K₂O molar ratio). The paste was cured for 3 and 7 days at 65°C and then characterized by means TGA, pH, SEM and XRD. TG curves for c-SCBA+FA pastes cured at 65°C for 3 and 7 days were recorded, and depicted in Figure 8a. In both samples, the mass decreased continuously with increasing the heating temperature, being 11.7% the total mass loss for 3 days sample and 12.1% for 7 days one. Thus, there is a slight increasing in the total combined water, due to the reaction progress from 3 to 7 days of curing. The corresponding DTG curves (Figure 8b) show a main peak centered at 135-140°C. There was not observed any important change with the curing time.



(a)

(b)

Figure 8. Thermogravimetric results for alkali activated c-SCBA+FA pastes after curing 3 and 7 days at 65°C: a) TG curves; b) DTG curves.

Paste cured after 3 days had a pH=12.49, and this value slightly decreased at 12.37 after 7 days of curing at 65°C. This behavior also means that an important part of OH⁻ was combined with mineral admixture (c-SCBA+FA) in the formation of the new cementing matrix. The slight decrease of pH with curing time could be related to the increasing in the amount of the combined OH/H₂O groups accordingly to the TG data.

SEM studies showed (Figure 9) that most of fly ash particles reacted partially, finding spherical particles with attacked surfaces. XRD diffractogram for 3-days cured paste is shown in Figure 7b. It can be noted that the observed peaks belong to the minerals present in the admixtures: mullite and quartz for FA, and calcite and quartz for c-SCBA. In this case, the baseline deviation for the paste is shift to higher 2Θ values: from $20-30^\circ$ for FA to $25-35^\circ$ for the activated admixture after 3 days of curing.

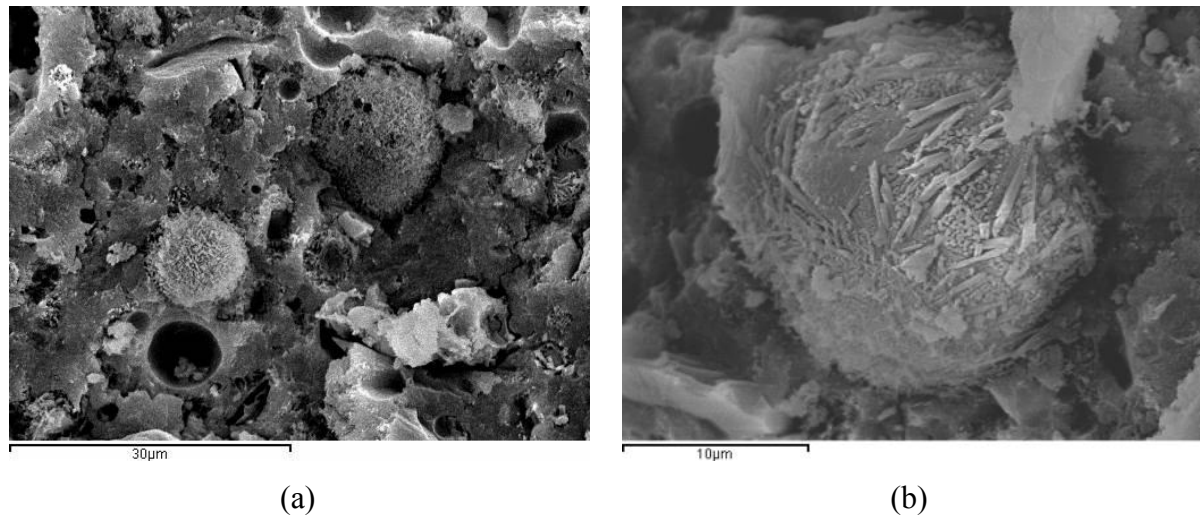


Figure 9. SEM micrographs of alkali activated c-SCBA+FA pastes cured at 65°C for 7 days.

Also mechanical properties of prepared mortars were determined. The R_c after 3 days was 33.5 ± 1.8 MPa, and after 7 days was slightly higher, 36.4 ± 0.85 MPa. This increasing of R_c could be attributed to the larger amount of combined $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ groups accordingly to the TG analysis. R_f values slightly changed with curing time, and thus after 3 days it was 4.41 ± 0.98 MPa whereas after 7 days it was 3.19 ± 0.85 MPa.

Conclusions

This study demonstrates the feasibility of use of sugar cane bagasse ashes (SCBA) by mixing with fly ash (FA) or blast furnace slag (BFS) in alkaline activated pastes and mortars. In the case of SCBA+FA mixtures, removing of unburned matter must be previously carried out for yielding good performance. Compressive mechanical strength of these mortars were in the range 30-55 MPa, showing the good mechanical performance achieved by alkali activation. Microstructural studies suggested the development of stable matrices and the formation of typical amorphous gels.

Acknowledgments

To “Ministerio de Educación, Cultura y Deporte” of Spain (“Cooperación Interuniversitaria” program with Brazil, Project PHB-2011-0016-PC), PPEGC program-UNESP “Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho” and CAPES-Brazil (Project CAPES/DGU nº 266/12).

References

- [1] M.M.Tashima, C.F. Fioriti, J.L. Akasaki, J. Payá, L.C. Sousa, J.L. Pinheiro Melges. “High reactive rice husk ash (RHA): production method and pozzolanic reactivity”. *Ambiente Construído*, 2012, 12:151-163.
- [2] L.M. Ordoñez. “Reutilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción: Valorización y optimización de sus propiedades puzolánicas (PhD Thesis). Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [3] J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, A. Córcoles. “Use of sewage sludge ash (SSA)-cement admixtures in mortars”. *Cem Concr Res* 1996; 26(9):1389-1398.
- [4] M. García De Lomas, M.I. Sánchez De Rojas, M. Frías. “Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars”. *J Therm Anal Calorim* 2007, 90:443-447.
- [5] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero. “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures”. *Cem Concr Res* 1999; 29:1773-1779.
- [6] F. Puertas, I. García-Díaz, A. Barba, M.F. Gazulla, M. Palacios, M.P. Gómez, S. Martínez-Ramírez. “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production”. *Cem Concr Comp* 2008 30(9):798-805.
- [7] C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement”. *Cem Concr Res* 2011; 41:750-763.
- [8] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer. “Geopolymer technology: the current state of the art”. *J Mater Sci* 2007; 42:2917-2933.

- [9] M. Frías, E. Villar-Cociña, E.V. Morales, H. Savastano. –Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse–clay ash/calcium hydroxide system: kinetic parameters and pozzolanic activity”. *Adv Cem Res* 2009; 21(1):23-30.
- [10] G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, E.M.R. Fairbairn. –Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash”. *Constr Build Mater* 2009; 23(10):22-28
- [11] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, L. Díaz-Pinzón, L.M. Ordoñez. –Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production”. *J Chem Tech Biotech* 2002; 77(3):321-325.
- [12] G.C. Cordeiro, R.D. Toledo Filho, L.M. Tavares, E.M.R. Fairbairn, E.M.R. –Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars”. *Cem Concr Comp* 2008; 30(5):410-418.
- [13] J. Payá. –La transmutación sostenible de los residuos para nuevas materias primas en el ámbito del concreto”. *Dyna* 2012; 79:38-47.

5.2 JOURNAL MATERIALS

O artigo mostrado abaixo será publicado na revista –Materials” que tem sede na Basileia, Suíça.

Materials **2013**, 6, 1-x manuscripts; doi:10.3390/ma60x000x

OPEN ACCESS

materials

ISSN 1996-1944

www.mdpi.com/journal/materials

Article

Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials

Vinícius N. Castaldelli¹, Jorge L. Akasaki¹, José L.P. Melges¹, Mauro M. Tashima^{1,*}, Lourdes Soriano², María V. Borrachero², José Monzó² and Jordi Payá²

- ¹ UNESP–Univ Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, Alameda Bahia 550, Ilha Solteira-SP CEP:15385-000, Brazil; E-Mails: vinicius_castaldelli@hotmail.com (V.N.C.); akasaki@dec.feis.unesp.br (J.L.A.); jlpmelges@dec.feis.unesp.br (J.L.P.M.)
- ² Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 4G, Valencia 46022, Spain; E-Mails: lousomar@upvnet.upv.es (L.S.); vborrachero@cst.upv.es (M.V.B.); jmmonzo@cst.upv.es (J.M.); jjpaya@cst.upv.es (J.P.)
- * Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: maumitta@hotmail.com; Tel.: +55-18-3743-1213; Fax: +55-18-3742-2735

Received: 28 March 2013; in revised form: 22 May 2013 / Accepted: 24 May 2013 /

Published:

Abstract: Blast furnace slag (BFS)/sugar cane bagasse ash (SCBA) blends were assessed for the production of alkali-activated pastes and mortars. SCBA was collected from a lagoon in which wastes from a sugar cane industry were poured. After previous dry and grinding processes, SCBA was chemically characterized: it had a large percentage of organic matter (*ca.* 25%). Solutions of sodium hydroxide and sodium silicate were used as activating reagents. Different BFS/SCBA mixtures were studied, replacing part of the BFS by SCBA from 0 to 40% by weight. The mechanical strength of mortar was measured, obtaining values about 60 MPa of compressive strength for BFS/SCBA systems after 270 days of curing at 20 °C. Also, microstructural properties were assessed by means of SEM, TGA, XRD, pH, electrical conductivity, FTIR spectroscopy and MIP. Results showed a good stability of matrices developed by means of alkali-activation. It was demonstrated that sugar cane bagasse ash is an interesting source for preparing alkali-activated binders.

Keywords: alkali-activation; sugar cane bagasse ash; slag replacement; waste valorization; microstructure; strength development

1. Introduction

Concrete is certainly the most important construction material in the world. Its use is over 10 billion tons per year and, when done well, concrete can present good mechanical strength, and also, acceptable durability performance [1–3]. The main component of concrete is the binder that normally is composed of Portland cement, and in some cases, the presence of mineral additions, such as fly ashes or silica fume, can also be observed in its composition.

Portland cement is the conventional binding material that, actually, is responsible for about 5%–8% of global CO₂ emissions. This environmental problem will most likely be increased due to exponential demand of Portland cement: By 2050, demand is expected to rise by 200% from 2010 levels, reaching 6000 million tons/year [4]. Out of concern for the environment, and in support of sustainable development, cement industries are improving their production through a range of alternatives such as, the use of alternative fuels or increasing the production of blended cements.

All these aspects have been contributing to reduce CO₂ emissions, which can reach up to 30% of diminishing according to the Danish Centre for Green Concrete [5]. In this context, during the Copenhagen Summit held in 2009, different countries agreed on the necessity of reducing CO₂ emissions by 2020. The United States, for example, made a pact to reduce its overall emissions by about 17% from 2010 in respect to the levels of 2005.

Hence, several research groups, and even the Portland cement industry, are investigating alternatives to produce green binding materials. Among these alternative materials, alkali-activated systems can be considered the most promising one due to its similar, or even better, mechanical properties and its high durability [6,7]. Moreover, these binding materials can reduce up to 80% of CO₂ emissions when compared to that of Portland cement production [8,9].

Alkali-activated binders were for the first time investigated in 1957 [10], when Glukhovskiy prepared a binder formed by mixing NaOH and slag. Actually, alkali activation is considered to be a polymerization reaction between an aluminosilicate source material and an alkaline solution to form a stable structure, and is always designated as an amorphous zeolite structure.

Aluminosilicate source materials commonly used for this purpose are blast furnace slag [11,12], fly ash [13,14] and metakaolin [15]. Nevertheless, other alumino-silicate materials can also be successfully employed in alkali-activated systems: glass fiber waste [16], ceramic waste [17,18], tungsten mine waste [19], hydrated-carbonated cement [20], fluid catalytic cracking catalyst residue (spent FCC) [21], air pollution control (APC) residues [22].

In some cases, the use of binary systems has been used in order to enhance the properties of alkali-activated systems formed [23,24]. Several studies related to alkali-activated systems based on slag/fly ash blends [23,25] and slag/metakaolin blends [26,27] are reported in the literature.

Puertas et al. [28] reported a study of alkali-activated slag/fly ash cement, assessing different parameters that can influence the mechanical properties and the hydration products formed such as: alkaline concentration (2 and 10 M of NaOH), curing temperature (25 and 65 °C) and slag/fly ash ratio (100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100). Authors concluded that, depending on the parameters, compressive strength of about 50 MPa can be achieved, and related to the structure formed, the main reaction product is a CSH gel, with high amounts of tetracoordinated Al in its structure.

On the other hand, Bernal et al. [27] assessed the engineering properties of alkali-activated slag/metakaolin blends. Authors concluded that inclusion of metakaolin enhanced the compressive strength at early ages and this behaviour is favoured at high alkali concentrations.

Nowadays, several studies have been performed in order to reuse industrial and/or agricultural wastes abundantly generated in society: this approach is in agreement with sustainable development principles. Among the waste materials generated in Brazil, sugar cane bagasse is the most important in volume. The sugar cane production in Brazil is higher than 500 Mton per year, and part of the bagasse produced in the extraction of sugar and/or ethanol is usually exploited in furnaces for obtaining heat and water vapor. Nevertheless, this activity produces a final waste of 3 megatons of sugar cane bagasse ashes (SCBA).

There are many studies related to the reuse of SCBA as supplementary cementitious materials (SCM) in concrete and mortars [29–31]. The obtained results are very promising, but the amounts of SCBA used for this purpose constitutes 10%–20% of binder mass. The use of SCBA in alkali-activated systems was reported by Tippayasan et al. [32]. They found that

100% BA was inappropriate to produce geopolymers because of their low compressive strength. Some fly ash/SCBA mixtures were activated by means of 40% activating solution, and compressive strength values were in the 3–17 MPa range (cured at room temperature over 8 days). This behavior supported feasibility for the use of this type of mixture. Recently, Castaldelli et al. [33] reported a preliminary study using sugar cane bagasse ash in the production of alkali-activated binders, obtaining promising results. Hence, this paper assesses the mechanical and microstructural properties of alkali-activated binders based on slag/SCBA blends in different proportions: 100/0; 85/15; 75/25; 60/40.

2. Experimental Section

2.1. Materials

Blast furnace slag (BFS) was supplied by Cementval SL (Sagunto-Valencia, Spain). This hydraulic material was ground in a laboratory ball mill (alumina balls) for 30 min before its use. The mean particle diameter obtained for BFS was 21.4 μm . Sugar cane bagasse ash (SCBA) was collected from a settling lagoon in Destilaria Generalco S/A., close to General Salgado city (São Paulo, Brazil). The SCBA used in this study was obtained as follows:

- i. uncontrolled burning of sugarcane bagasse to obtain heat;
- ii. collection of ash generated by a scrubber;
- iii. obtained ashes were mixed with water generated from sugar cane washing and then, deposited in the lagoon;
- iv. settled solids from lagoon were collected and then dried at 105 °C;
- v. collected ashes were ground in a laboratory ball mill (steel balls) for 20 min, obtaining a mean particle diameter of about 26.8 μm .

Some chemical reagents were used as alkaline activators: sodium hydroxide (98% purity, supplied by Panreac SA); and sodium silicate solution (supplied by Merck) with density of 1.35 g/cm³ and pH 11–11.5: its chemical composition (by mass) was: 8% Na₂O, 28% SiO₂ and 64% H₂O.

2.2. Physico-Chemical and Mechanical Tests

Thermogravimetric Analysis (TGA) was performed in a TGA 850 Mettler-Toledo thermobalance. Pastes were analyzed under nitrogen atmosphere, using pin-holed aluminium sealed crucibles, with a heating rate of 10 °C min⁻¹, from 35 °C until 600 °C. X-ray

diffraction (XRD) studies were carried out in a Philips PW1710 diffractometer, using Cu-K α wavelength, and 40 kV and 20 mA, in the 2θ range 5° – 70° . Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) studies were performed in spectrometer Mattson Genesis II FTIR, which was connected to a computer, where the results were generated by the software WinFIRST FTIR. For this analysis, pellets of alkali-activated binder and KBr (1:200 sample/KBr mass ratio) were prepared. Samples for TGA, XRD and FTIR studies were prepared by grinding the paste with acetone, filtered, washed with acetone and dried at 60°C in a furnace for 30 min.

A pHmeter Crison micropH2001 and a Crison microCM2201 conductimeter were used for measuring alkalinity of pastes [21]: 1 g of paste was ground and 10 mL of deionized water was added. After 10 min of continuous magnetic stirring, the pH and electrical conductivity were measured. Scanning electron microscopy (SEM) studies were carried out in a JEOL JSM-6300: samples were covered with gold. The mercury intrusion porosimetry (MIP) was performed on porosimeter AutoPore IV 9500 of Micrometrics Instrument Corporation with a range of pressures between 13,782 Pa and 227.4 MPa. Mortar and paste samples were evaluated at a pressure up to 0.21 MPa in the low pressure port, and 227.4 MPa in the high pressure port. Preparation of pastes and mortars: pastes were prepared mixing the binder and the corresponding activating solution. Mortars were prepared by addition of natural sand using a binder/sand ratio of 1/3. Mechanical strength tests were performed by using a universal test machine following the procedures described on UNE-EN 196-1. The flexural strength R_f value was the average of 3 specimens. The compressive strength R_c value was the average of 5 specimens (the sixth specimen was used for PIM analysis).

2.3. Preliminary Study Using BFS

The hydraulicity for BFS is well known, as well as the feasibility of its activation by addition of alkaline activators: sodium or potassium hydroxide [11,12] and waterglass [12,34]. A preliminary study was performed in order to show the importance of the nature of the alkali reagents. BFS was the mineral admixture used, and the following activations were carried out: pure water (solution 1), 5 mol kg^{-1} of sodium hydroxide (solution 2) and a mix of sodium hydroxide and sodium silicate, with 5 mol kg^{-1} of sodium cation and a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.46 (solution 3). In all cases, the water/BFS ratio was $w/s = 0.45$. Compressive strength on mortars (R_c), and TGA and pH/conductivity on pastes were analyzed at 3 and 7 days of curing at 65°C .

2.4. Study on Binders Containing SCBA

Mixtures containing BFS and SCBA were prepared by mixing (by mass):

- 100% BFS + 0% SCBA (mixture 100/0);
- 85% BFS + 15% SCBA (mixture 85/15);
- 75% BFS + 25% SCBA (mixture 75/25);
- 60% BFS + 40% SCBA (mixture 60/40).

The activating solution was prepared using sodium hydroxide and sodium silicate solution, and it had $5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ of sodium cation, and presented a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.46 (this activating solution was selected from preliminary studies described above). The binder (BFS + SCBA) was mixed with the activating solution. Final water/(BFS + SCBA) ratio was 0.45. Two curing temperatures were used: 65 °C and 20 °C.

Pastes were stored in sealed plastic bottles at 65 °C for 3 and 7 days, and at 20 °C for 7, 28, 90 and 270 days. Mortars were cast in 160 mm × 40 mm × 40 mm prismatic molds (according to UNE-EN-196-1 standard). For highest curing temperature, molds were stored for 4 h at 65 °C in a water vapor saturated plastic box. Then, specimens were demolded and stored at 65 °C in the plastic box until mechanical testing. For the lowest curing temperature, molds were stored in a moist chamber (100% RH), and demolded after 24 h. The specimens were wrapped in plastic wrap and cured at 20 °C until mechanical testing. Prismatic specimens were tested after 3 and 7 days of curing at 65 °C, and after 7, 28, 90 and 270 days of curing at 20 °C.

3. Results and Discussion

3.1. Chemical and Mineralogical Characterization of BFS and SCBA

The chemical compositions of blast furnace slag (BFS) and sugar cane bagasse ash (SCBA) are shown in Table 1.

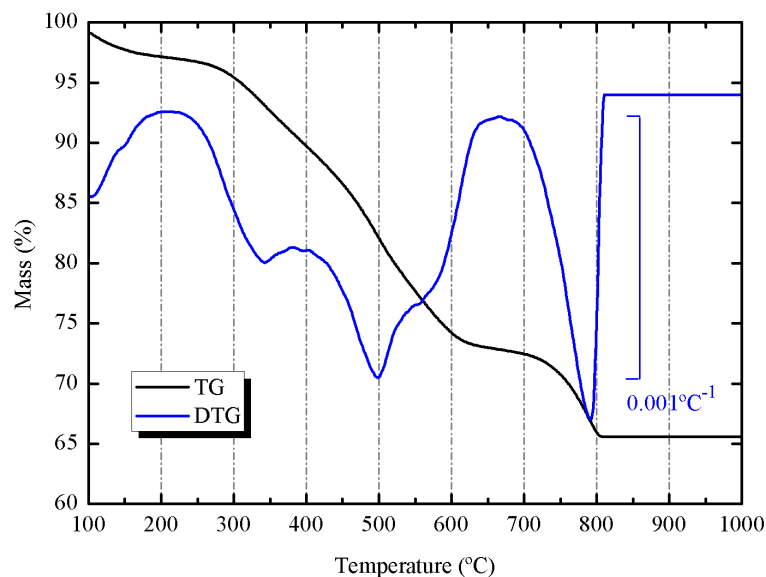
Table 1. Chemical composition of Blast Furnace slag (BFS) and Sugar Cane Bagasse

Ash (SCBA).		
Oxide	BFS	SCBA
SiO_2	30.19	31.41

Al ₂ O ₃	10.66	7.57
Fe ₂ O ₃	1.31	6.02
CaO	39.53	16.06
MgO	7.50	1.07
Na ₂ O	0.87	0.14
K ₂ O	0.58	1.58
SO ₃	1.95	0.78
TiO ₂	0.51	2.09
MnO	0.40	0.10
Chloride	0.44	0.14
LOI	5.62	32.20

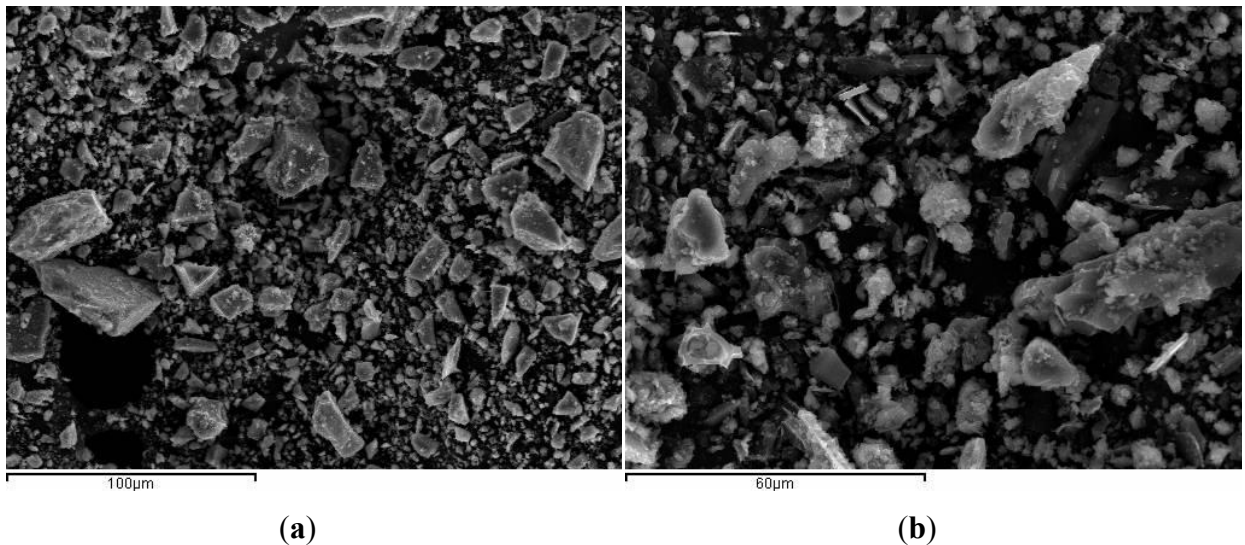
SCBA presented a high percentage loss on ignition (32.2%). This fact is attributed to mixing the liquid from gas scrubber and the wastewater from washing sugarcane, which contains a high amount of organic matter. The Figure 1 shows the thermogravimetric curve for the ash (heated in air at 20 °C/min heating rate, using alumina crucible). It is important to notice that part of the mass loss (24.68%) was produced in the 250–650 °C range, which belongs to organic matter volatilization and oxidation. However, a part of the mass loss (6.86%) was observed at 700–800 °C range, which corresponds to the decomposition of calcium carbonate. The percentage of CaCO₃ calculated from this mass loss was 15.59%.

Figure 1. Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves for SCBA: heating rate 20 °C/min, 70 µL alumina crucible, dried air atmosphere.



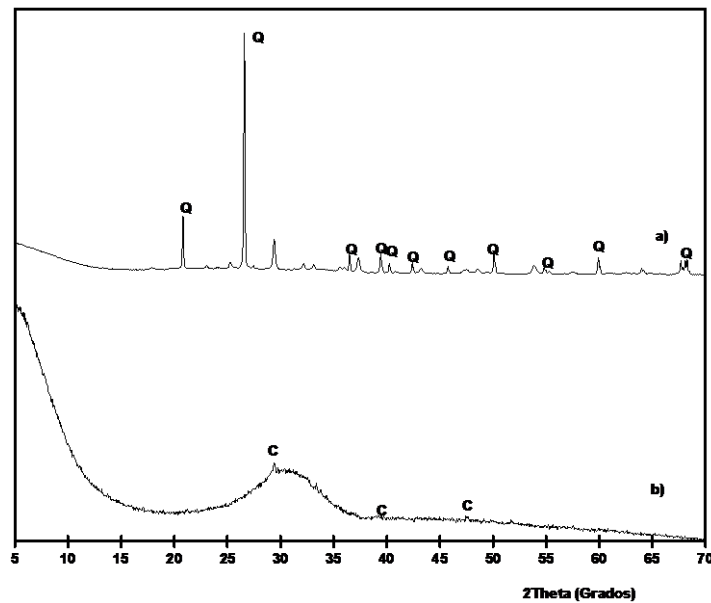
The particle morphology for BFS is depicted in Figure 2a. Particles present fairly dense, smooth texture, sharp particles and different sizes. Particle morphology of ground SCBA is shown in Figure 2b. It can be seen that particles are irregular in shape. Spherical shaped particles were not found, suggesting that the combustion temperature reached in the burning process did not produce the melting of inorganic matter. SCBA particles presented rough surfaces.

Figure 2. SEM micrographs: (a) BFS and (b) SCBA.



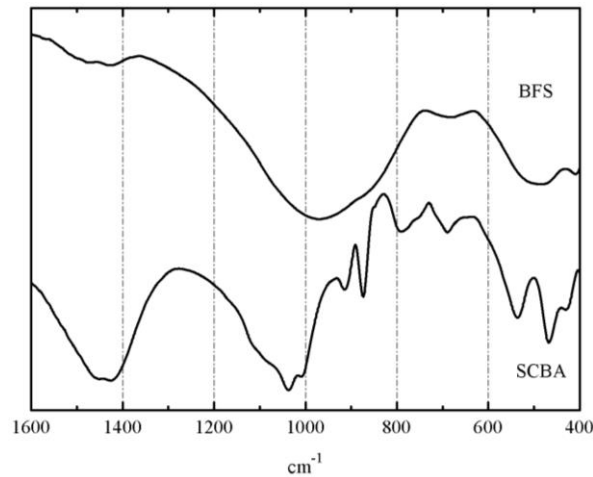
SCBA and BFS were characterized by means of XRD analysis. The corresponding diffractograms are shown in Figure 3. It is noticeable the high crystallinity degree of SCBA: the baseline of the diffractogram had not deviated in the 2θ range 20° – 40° , suggesting that the proportion of crystallized fractions is important. The insoluble residue was determined for SCBA by means of dissolution in refluxing 4 M potassium hydroxide [35]. The obtained value was $24.1\% \pm 0.6\%$: the residue was due to the presence (see Figure 3) of quartz (PDF card 331161) as the main crystallized compound; also calcite was identified (PDF card 050586). The background level for BFS is higher than those found for SCBA. Additionally, BFS had a very important vitreous fraction, accordingly to the baseline deviation in the 20° – 35° 2θ range. A trace of calcite was identified in its XRD spectrum.

Figure 3. XRD diffractograms for: **(a)** SCBA; **(b)** BFS. (Key: Q: Quartz; C: Calcite).



FTIR spectra for BFS and SCBA are depicted in Figure 4. The spectrum for BFS showed a broadband characteristic of gehlenite. Two strong peaks are noticed: one of them centered at 981 cm^{-1} , attributed to symmetric stretching vibration of Si(Al)–O–Si bonds, and another one at 527 cm^{-1} , belonging to in-plane bending Si(Al)–O–Si vibrations of aluminosilicate network [36]. Small peaks attributed to carbonate anion vibrations (*ca.* 1430 and 710 cm^{-1}) were also identified. The spectrum of SCBA showed more peaks: the highest intensity absorption peak was related to the Si(Al)–O–Si network: a intense a broad band centered at $1030\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (asymmetric stretching vibration of Si(Al)–O–Si bonds). Also, peaks corresponding to quartz were noticed at 792 and 468 cm^{-1} . Additionally, peaks belonging to carbonate anion (from calcite) were also identified: 1437 cm^{-1} (asymmetric stretching vibration of CO_3^{2-} anion) and 873 cm^{-1} (out-of-plane bending mode of CO_3^{2-}) [36]. Sharp peaks at 1035 , 914 , 663 , and 538 cm^{-1} were attributed to organic matter presence in the ash, probably due to C–O stretching in alcohol groups or other oxygen-containing functional groups, out of plane C=C–H bending, out of plane C≡C–H bending, and out of plane aromatic ring bending vibrations [37]. These peaks are attributed to organic compounds disappearing in FTIR after calcination of SCBA at $650\text{ }^\circ\text{C}$.

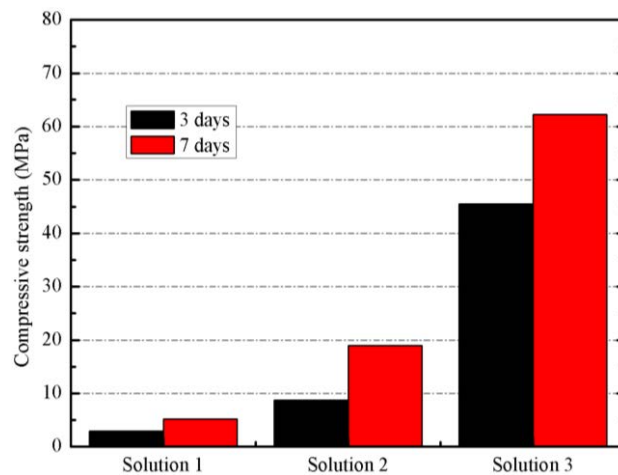
Figure 4. FTIR spectra for SCBA and BFS (KBr pellets).



3.2. Preliminary Results

Three mortars (100% BFS as mineral admixture) were prepared by using different solutions: pure water (solution 1); 5 mol kg⁻¹ of sodium cation (solution 2); and 5 mol kg⁻¹ of sodium cation and a SiO₂/Na₂O molar ratio of 1.46 (solution 3). They were cured at 65 °C and tested in compression after 3 and 7 days. In Figure 5, the compressive strength values of mortars activated with different activating solutions is shown.

Figure 5. Compressive strength of mortars activated with different activating solutions.



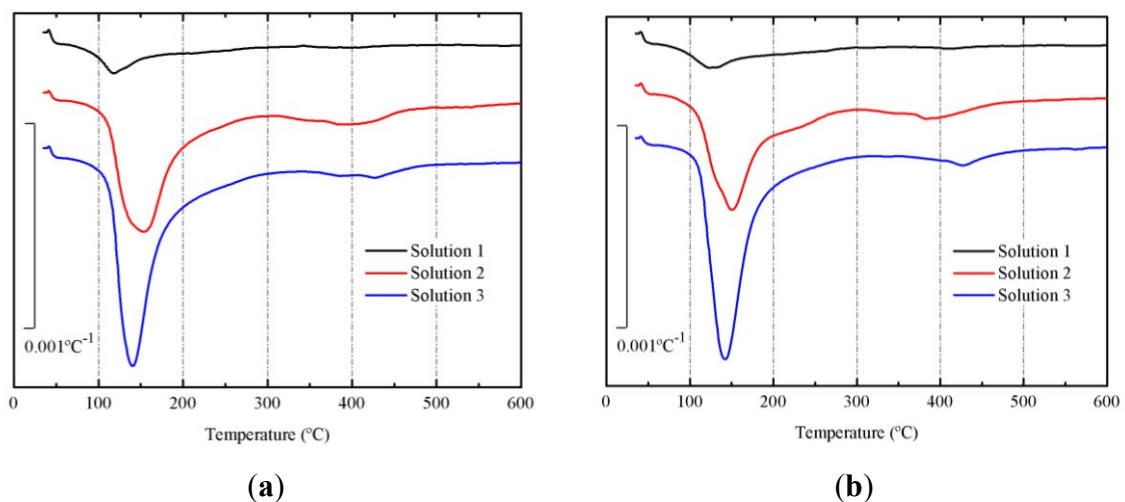
On one hand, the significant increase in compressive strength values at both ages justifies the alkaline activation of BFS by using a mixture of solid NaOH and sodium silicate solution.

Derivative thermogravimetric curves (DTG) of pastes cured at 65 °C for 3 and 7 days are depicted in Figure 6a,b, respectively. In both figures (for all curves), a main peak centered

at the 135–145 °C range is noticed. This peak belongs to the dehydration/dehydroxylation process [21] for the gels formed in the alkali activation of BFS. The following mass losses after 3 days were calculated: 4.51% for paste with solution 1, 16.24% for paste with solution 2 and 18.15% for paste with solution 3.

And after 7 days, the mass losses were respectively: 5.13%, 16.62% and 19.28%. Pastes prepared with solution 3 had the highest mass loss, suggesting that using this solution, a more important progression in the alkali activation of BFS is shown. Additionally, the increase in the mass loss with curing time, indicated that the reaction took place also in the 3–7 day period.

Figure 6. Derivative thermogravimetric curves (DTG) for preliminary study on BFS pastes, after curing at 65 °C: (a) 3 days; (b) 7 days.



Paste produced with solution 1 presented the lowest alkalinity, pH = 11.91 after 3 days of curing and pH = 11.92 after 7 days of curing. Paste prepared with solution 2 presented pH = 12.96 after 3 days of curing and pH = 12.90 after 7 days of curing, and the paste with solution 3 had pH = 12.85 and pH = 12.80 respectively. The pH of the paste with solution 1 is lower than others, because it was activated by plain water: the alkalinity was due to hydraulicity of BFS. The pH values for BFS pastes activated with solutions 2 and 3 were significantly lower than initial pH of the corresponding solutions, suggesting that an important amount of hydroxyl anions was chemically combined with mineral compounds in BFS, and this means dissolution and precipitation of the gel [21].

For the following section, solution 3 was selected for activating mineral admixtures containing BFS and SCBA. The main reasons for this selection were the higher amount of

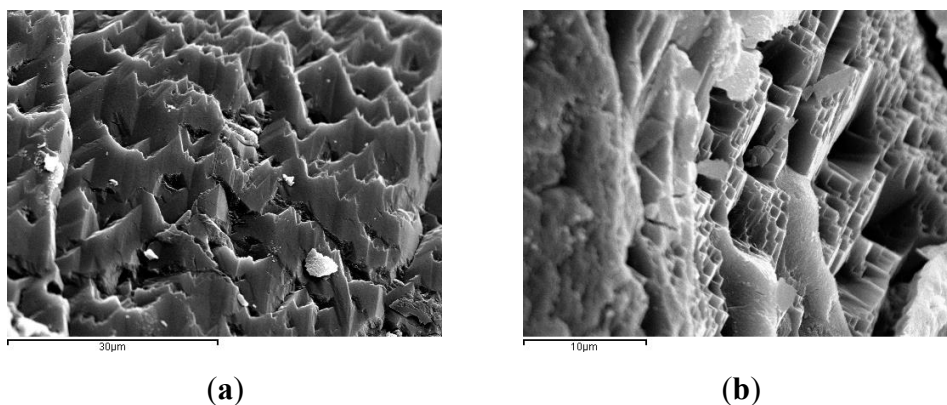
chemically combined $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ groups in the formed gel and the development in the compressive strength of mortars.

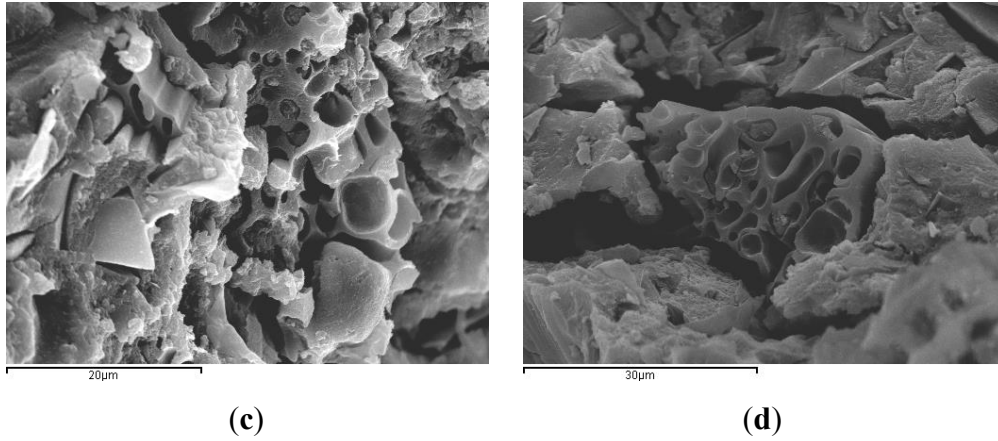
3.3. Results on Binders Containing SCBA

All mixtures were prepared and activated with a solution of 5 mol kg^{-1} of sodium cation, a $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of 1.46 and a water/binder ratio of 0.45. Pastes cured for 3 days at 65°C were characterized by means of SEM, TGA, XRD, pH and FTIR. TGA curves were also analyzed on the pastes cured for 7 days at 65°C . Pastes for 28–270 days of curing at 20°C were characterized by TGA, XRD, pH and FTIR. Mortars were mechanically characterized (compressive and flexural strengths) at 3 and 7 days of curing at 65°C and at 7, 28, 90 and 270 days of curing at 20°C . MIP tests were carried out on mortars at 3 days of curing at 65°C and 270 days of curing at 20°C , and also on pastes cured for 270 days at 20°C .

SEM micrographs of BFS/SCBA pastes cured at 65°C for 3 days are shown in Figure 7. The Figure 7a shows the mix 100/0: a dense structure with sharp shapes and with some small pores. The Figure 7b shows the mix 85/75: a similar gel structure was observed, as above. The dense matrix found in mixes 100/0 and 85/15 may be a consequence of the activation of the mineral admixture. Figure 7c shows the mix 75/25: it was noticed a less dense structure quite different from the above pastes. Some porous particles embedded in the gel matrix were observed, due to the presence of unreacted SCBA particles (unburned or partially unburned bagasse particles). And finally, the Figure 7d shows the mix 60/40, very similar to mix 75/25. Apparently, the highest contents of SCBA (25% and 40%) produced a more porous matrix.

Figure 7. SEM micrographs of alkali-activated binders of BFS + SCBA cured at 65°C for 3 days: (a) mix 100/0; (b) mix 85/15; (c) mix 75/25; (d) mix 60/40.



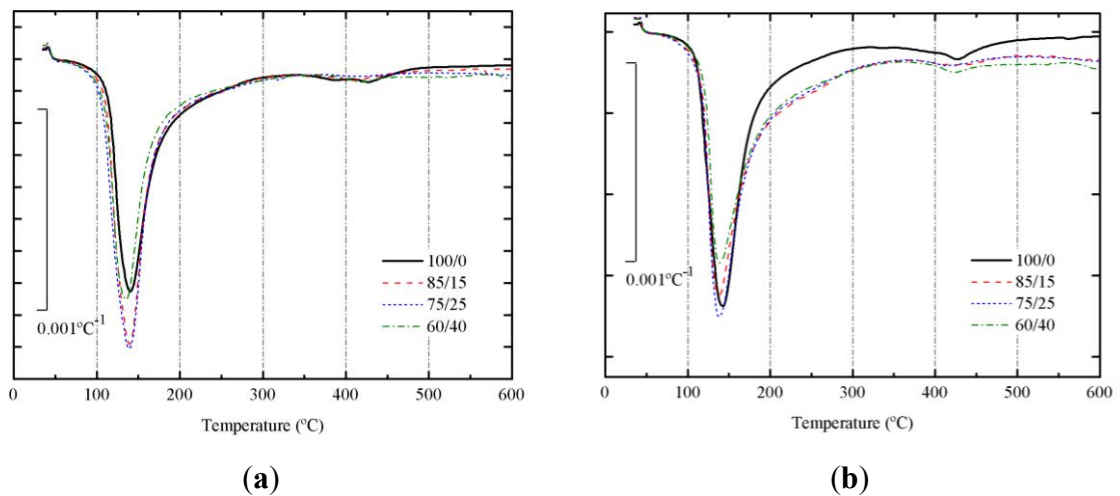


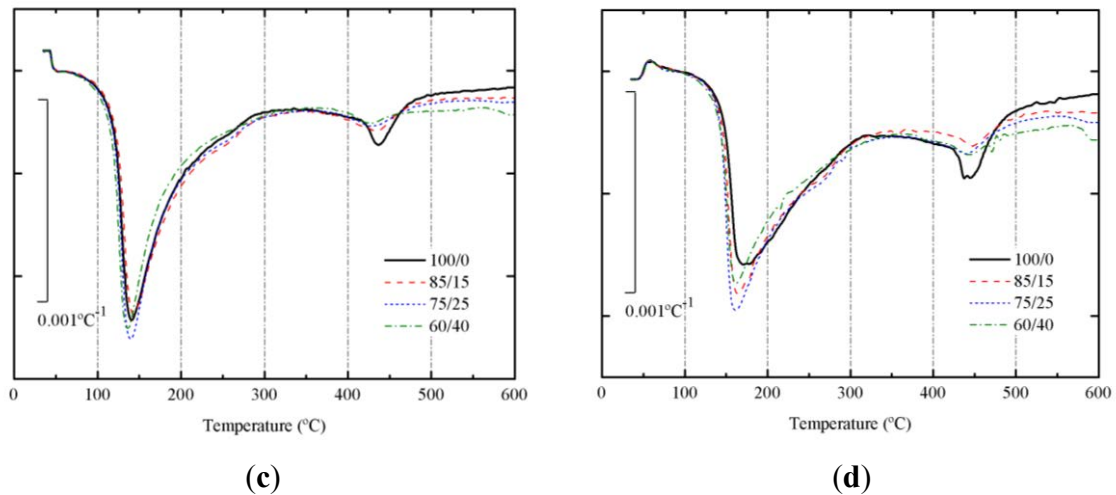
DTG curves for SCBA + BFS pastes cured at 65 °C for 3 days and 7 days are depicted in Figure 8a,b, respectively. Corresponding DTG curves for pastes cured at 20 °C for 28 and 270 days are depicted in Figure 8c,d, respectively. Table 2 summarizes the total mass loss for all these pastes in the 35–600 °C range.

Table 2. Total mass losses in the 35–600 °C range for BFS + SCBA pastes and temperature at the highest mass loss rate.

Mix BFS/SCBA	Mass loss in pastes in different curing conditions (days–temperature) and temperature at the highest mass loss rate (°C, in parentheses)			
	3 d–65 °C	7 d–65 °C	28 d–20 °C	270 d–20 °C
100/0	18.15 (140)	19.28 (143)	15.69 (141)	15.58 (171)
85/15	20.00 (139)	17.93 (139)	16.36 (143)	15.87 (164)
75/25	21.42 (139)	18.34 (138)	16.77 (140)	17.25 (162)
60/40	19.15 (135)	17.53 (139)	16.33 (136)	16.81 (161)

Figure 8. DTG curves for alkali activated BFS + SCBA pastes cured: (a) after 3 days at 65 °C; (b) after 7 days at 65 °C; (c) after 28 days at 20 °C; (d) after 270 days at 20 °C.





In all DTG curves, a peak centered in the 135–171 °C range was observed. This behavior means that the alkaline activation took place and some binder gel was formed [16,33]. The water molecules and OH groups are bonded to the new aluminosilicate network. Mass losses for pastes cured at 65 °C were higher than those found for pastes cured at 20 °C. This fact means that the matrix formed at 65 °C presented more H₂O/OH groups. And the DTG peak did not shift after increasing the curing time from 3 to 7 days. Also, mass losses for pastes cured at 20 °C did not vary from 28 to 270 days; however, in this case a significant shift of the DTG peak was observed, from the 136–143 °C to the 161–171 °C range. This behavior would be related to the stronger binding of H₂O/OH groups in the matured matrix for long curing times. These data suggest that it would be an interesting change in mechanical properties of these matrices.

Additionally, a small peak was identified in the 420–470 °C range. This peak is more important for pastes cured at 65 °C for 7 days, and especially for pastes cured at 20 °C for 270 days. Moreover, this peak is larger for pastes 100/0, suggesting that this peak could be related to the presence of slag in the studied pastes. Probably, the decomposition observed at this temperature range is related to the presence of brucite or hydrotalcite [34,38,39].

XRD patterns for 100/0 paste cured for 3 days at 65 °C is shown in Figure 9a. The most important peak present in this paste is a broad peak centered at $2\theta = 29.35^\circ$, which is slightly lower than those found in BFS (centered at $2\theta = 30.86^\circ$). This behavior demonstrates the formation of an amorphous gel C–N–S–A–H [13,40]. Also, peaks belonging to calcite, thermonatrite (Na₂CO₃·H₂O, PDF card 080448) and hydrotalcite (PDF card 140191) were identified. The presence of hydrotalcite, Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O, agree with TGA identification. For pastes containing SCBA (Figure 9b–d) the presence of quartz and calcite

became more important, because of the replacement of BFS by SCBA. The baseline deviation for BFS/SCBA mixtures was less important because the presence of quartz and calcite. Also, traces of hydrotalcite were found.

Figure 9. XRD diffractograms for BFS/SCBA pastes cured for 3 days at 65 °C: (a) 100/0; (b) 85/15; (c) 75/15; (d) 60/40. (Key: Q: Quartz; C: Calcite; T: Thermonatrite; H: Hydrotalcite).

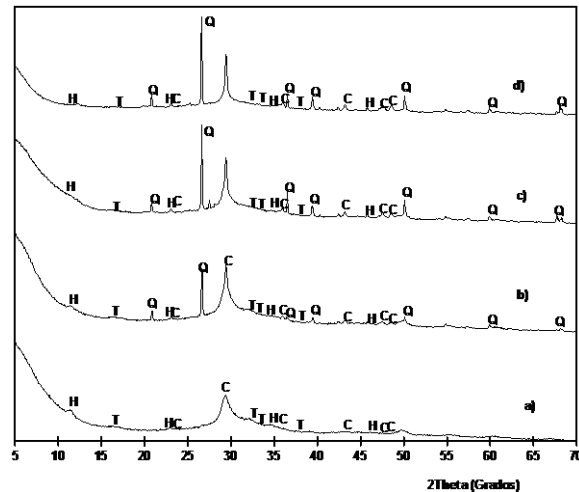
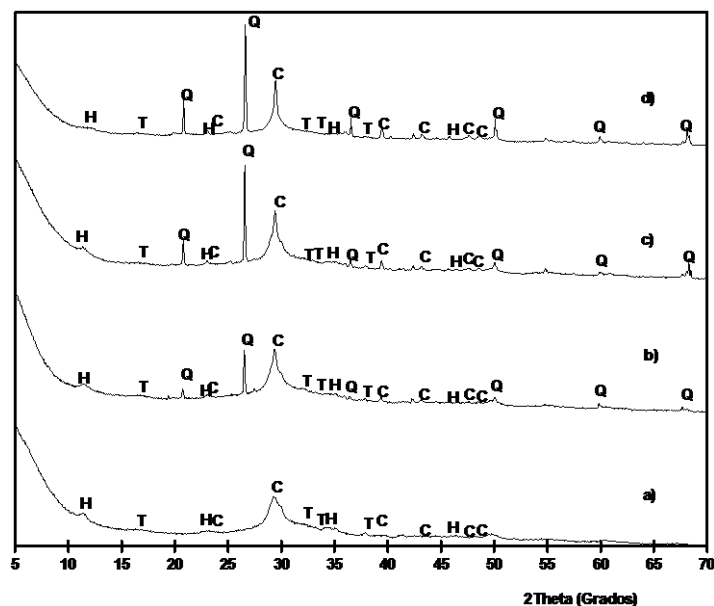


Figure 10 shows the XRD diffractograms for pastes cured at 20 °C for 270 days. Similar results were obtained if compared to results on pastes cured at 65 °C. In this case, hydrotalcite peaks were easily observed.

Figure 10. XRD diffractograms for BFS/SCBA pastes cured for 270 days at 20 °C: (a) 100/0; (b) 85/15; (c) 75/15; (d) 60/40. (Key: Q: Quartz; C: Calcite; T: Thermonatrite; H: Hydrotalcite).



The progress of alkali-activated reaction was monitored by means of pH and electrical conductivity measurements in an aqueous suspension [21]. Pastes cured after 3 days at 65 °C and pastes cured after 28 days at 20 °C had small differences on pH when the replacing percentage of SCBA was increasing (Figure 11a). For pastes cured at 20 °C for 270 days, differences are more significant, finding that 100/0 had pH = 12.56; pH values for 85/15, 75/25 and 60/40 were lowered to 12.40, 12.15 and 12.00, respectively. This behavior has been attributed to two factors: firstly, the hydraulicity of BFS, which favored the increase of pH; and secondly, the reactivity of SCBA by combination of silica network with OH⁻ anions, by the cleavage of Si–O–Si bonds to produce silanol groups (Si–O–H). The higher chemical reaction progress for pastes cured at 20 °C for 270 days will be assessed by means of mechanical experiments (see below). Associated to the pH reduction, there is a parallel decrease of electrical conductivity (Figure 11b). Alkali-activator solution was the same for all pastes, and consequently, the lowest electrical conductivity for pastes containing the highest replacement of BFS by SCBA suggests that a larger quantity of ions (sodium cation, silicate and hydroxyl anions) were chemically reacted.

Figure 11. Evolution of the properties of alkali-activated pastes: (a) pH values; (b) electrical conductivity values.

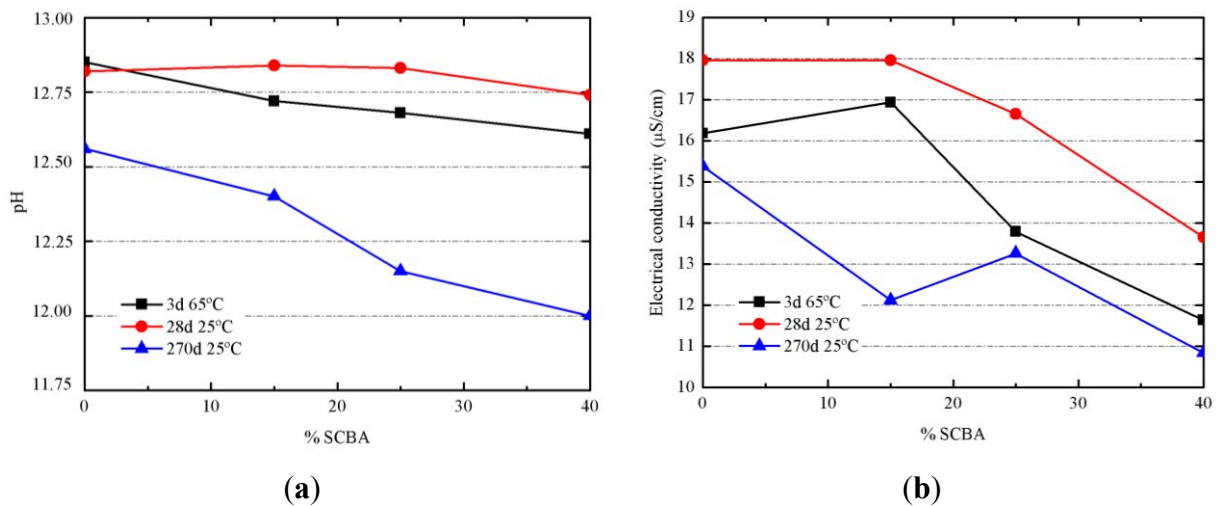


Figure 12 shows the FTIR spectra of pastes after 3 days of curing at 65 °C (Figure 12a) and after 270 days of curing at 20 °C (Figure 12b). The broadness of the main absorption band (Si–O stretching vibrations) around 960–973 cm⁻¹ for pastes cured at 65 °C and 974–1004 cm⁻¹ for pastes cured at 20 °C is indicative of the disordered structure of these materials. According to Clayden *et al.* [41], a broadness of the main band results from the coexistence of various SiQⁿ units in the amorphous network. The peak of this broad band shifted to lower wave-number values for 100/0 pastes, probably due to the presence of more aluminum in BFS

than in SCBA [42]. The increasing curing time from 3 to 270 days resulted in shifting the main band (e.g., for the 100/0 paste, the shift was from 960 to 974 cm^{-1} , and for the 60/40 paste, the shift was from 974 to 1004 cm^{-1}). This could be a consequence of increasing Q^3 units [36] and can be attributed to the role of SCBA.

Figure 12. FTIR spectra for BFS/SCBA pastes: (a) cured at 65°C for 3 days; (b) cured at 20 °C for 270 days.

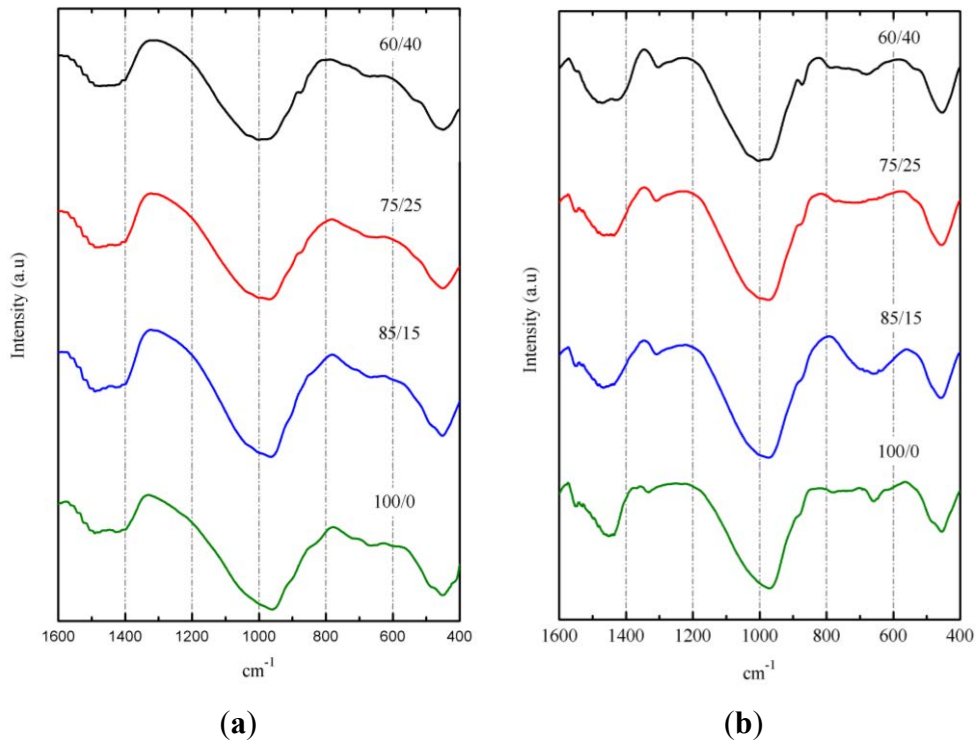


Table 3 shows mechanical strengths values (compressive, R_c ; flexural, R_f) of mortars cured at 65 °C after 3 and 7 days of curing. R_c values at 3 days were in the 42–54 MPa range, finding higher R_c values for 85/15 and 75/25 mixtures. For 7 days curing time, 100/0 sample increased the R_c value to 62.2 MPa, whereas mortars containing SCBA showed little change.

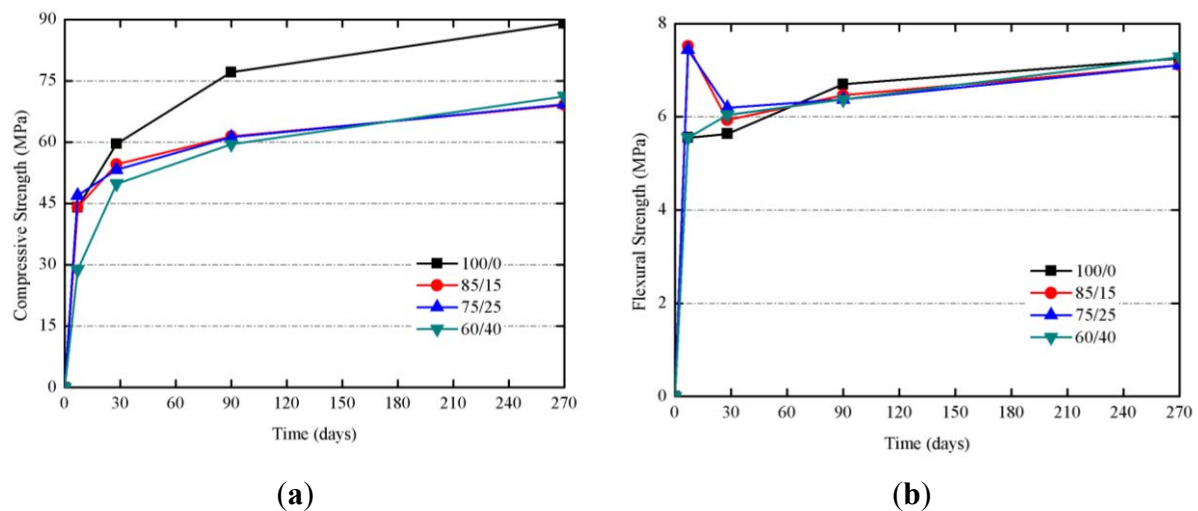
This behavior could be attributed to the SCBA that contribute on the early stages of alkali activation reaction (in the first 3 days). However, the sample with only BFS as a mineral admixture, present a progress on the strength development from 3 to 7 days, as observed in TG analysis of pastes. In terms of R_f values, a decrease was observed from 3 to 7 days, suggesting changes in the microcrack pattern due to prolonged high temperatures, specially for SCBA containing mortars. In these conditions (high curing temperature), the negative influence of organic matter and carbon present in SCBA on the hardening process of alkali- activated systems based on Slag/ SCBA is negligible.

Table 3. Mechanical strengths of mortars cured at 65 °C.

Mixtures	R_c (MPa)		R_f (MPa)	
	3 days	7 days	3 days	7 days
100/0	45.5 ± 2.9	62.2 ± 2.6	5.80 ± 0.3	5.39 ± 1.1
85/15	53.5 ± 2.0	51.2 ± 0.4	5.31 ± 0.4	2.94 ± 0.6
75/25	49.0 ± 2.7	52.8 ± 1.9	5.31 ± 0.6	4.00 ± 0.4
60/40	42.8 ± 0.9	43.2 ± 0.3	3.84 ± 0.5	3.19 ± 0.4

Studies on mortars cured at 20 °C at 7, 28, 90 and 270 days were carried out. The Figure 13a shows the evolution for R_c of samples cured at 20 °C. R_c values at 28 days were very similar, and for longer curing times (90 and 270 days), 100/0 mortar showed a significant increase on R_c (from 59.6 to 89.0 MPa), suggesting that, on one hand, the presence of SCBA enhances the reactivity at early ages, and, on the other hand, the matrix containing only BFS is developed for longer ages. Samples containing SCBA showed very similar R_c values after 270 days (*ca.* 70 MPa), values significantly higher than those found for mortars cured at 65 °C (43–53 MPa, see Table 2) indicating that the curing at lower temperatures let to form better developed matrices. Once again, it has been observed that the presence of organic matter and carbon in SCBA did not adversely influence strength development, even at lower curing temperatures. Also, interestingly, R_f values (see Figure 13b) were in the 6–8 MPa range for longest the curing times: in this case, no decay in R_f values was observed, suggesting that the matrix produced at 20 °C did not suffer critical microcracks.

Figure 13. Mechanical strength developments for of BFS + SCBA mortars cured at 20 °C: (a) Compressive strength; (b) Flexural strength.



Finally, cured samples were characterized by means of Mercury Intrusion Porosimetry (MIP). The test was conducted for mortars cured for 3 days at 65 °C. In Table 4, selected data for all mortars are summarized. Sample 100/0 showed the smallest total porosity, this indicates that the presence of the SCBA in the alkali activated binders did not contribute to reduce the total volume of accessible pores in this type of test. In general terms, for all pore size range, mortars containing SCBA showed higher specific volume of Hg (mL of Hg/g of mortar). The Hg retained after the extrusion step was high in all samples, suggesting that the alkali-activated matrices presented a significant tortuosity degree.

In Table 5, data for mortars cured at 20 °C over 270 days are summarized. In this case, the total porosity obtained was lower than that found for mortars cured at 65 °C. This fact suggests that, taking into account that dosage compositions were the same in both curing conditions, the reduction in curing temperature allowed an improved development of the matrix, closing many pores and capillaries, and then reducing the total volume of pores. This reduction was found for all selected pore size ranges summarized in Table 5. Also, for these mortars, the mercury retained in the extrusion process was high: in this curing condition, the percentage of Hg retained was higher for samples with a large amount of SCBA (75/25 and 60/40), suggesting the importance of the role of SCBA particles in the development of the matrix. This behavior was also found for pastes cured at 20 °C for 270 days (Table 6). In this case, the total porosity was higher for all tested samples if compared to those found for mortars. In general terms, the total volume of capillary pores (1 µm to 10 nm) was higher for samples containing SCBA particles, and also for the volume of gel pores.

Table 4. MIP results for mortars cured 3 days at 65 °C.

Mixtures	Total porosity (%)	Total pore area (m ² /g)	Median pore diameter		Volume (mL of Hg/g of mortar)				Hg retained (%)
			Volume (nm)	Area (nm)	>1 µm	1 µm–50 nm	50–10 nm	<10 nm	
100/0	9.43	0.251	15,683.0	5.8	0.0381	0.0019	0.0001	0.0004	81.64
85/15	12.58	1.918	17,706.1	7.2	0.0517	0.0033	0.0006	0.0032	86.53
75/25	9.82	2.897	7154.3	6.9	0.0351	0.0047	0.0008	0.0047	74.35
60/40	11.30	5.321	4823.1	6.6	0.0375	0.0070	0.0018	0.0083	70.59

Table 5. MIP results for mortars cured after 270 days at 20 °C.

Mixtures	Total porosity (%)	Total pore area (m ² /g)	Median pore diameter		Volume (mL of Hg/g of mortar)				Hg retained (%)
			Volume (nm)	Area (nm)	>1 µm	1 µm–50 nm	50–10 nm	<10 nm	
100/0	6.80	2.070	10,813.8	8.2	0.0229	0.0024	0.0021	0.0021	71.29
85/15	7.48	1.154	8835.9	8.2	0.0278	0.0037	0.0008	0.0017	77.57
75/25	7.62	1.989	6903.3	7.3	0.0256	0.0051	0.0010	0.0032	75.64
60/40	9.61	1.535	8554.4	7.6	0.0348	0.0064	0.0011	0.0021	84.35

Table 6. MIP results for pastes cured after 270 days at 20 °C.

Mixtures	Total porosity (%)	Total pore area (m ² /g)	Median pore diameter		Volume (mL of Hg/g of mortar)				Hg retained (%)
			Volume (nm)	Area (nm)	>1 μm	1 μm–50 nm	50–10 nm	<10 nm	
100/0	8.78	1.287	7738.9	6.4	0.0405	0.0033	0.0001	0.0021	69.53
85/15	9.69	5.713	1423.5	7.4	0.0319	0.0127	0.0032	0.0092	74.13
75/25	8.60	3.173	1933.6	6.7	0.0339	0.0109	0.0043	0.0048	83.97
60/40	12.53	3.881	1125.6	7.7	0.0427	0.0306	0.0030	0.0053	83.15

4. Conclusions

The sugar cane bagasse ash (SCBA) studied presented a high percentage of crystallized material (mainly quartz, also calcite) and a high proportion of organic matter (*ca.* 25%). Despite this, the amount of soluble material in alkaline conditions suggested that it could be an interesting waste material for producing alkali-activated binders. Alkali-activated binders based on slag/SCBA blends were prepared and their microstructure, their physico-chemical properties and their mechanical strength development were assessed. Sodium hydroxide and a waterglass mixture were selected for activating BFS/SCBA samples: 5 mol kg⁻¹ of sodium cation and a SiO₂/Na₂O molar ratio of 1.46. Mineral BFS/SCBA mixtures were dosed in the following proportions by weight: 100/0, 85/15, 75/25 and 60/40. Studies on pastes and mortars cured for 3–7 days at 65 °C demonstrated that there was an important reaction degree of SCBA particles in the formation of gel matrices, and a good contribution on compressive strength was measured: SCBA containing mortars with 42–54 MPa after 3 days of curing at 65 °C were obtained. The development of BFS/SCBA blends alkali-activated matrices cured at 20 °C was better than at 65 °C: the H₂O/OH groups in the gel formed were strongly bonded according to the thermogravimetric analysis. Moreover, mortars yielded high strengths after long curing times (90 and 270 days): compressive strengths in the 55–65 MPa range were obtained. In the same way, the porous structure of mortars was enhanced for mixtures cured at 20 °C, yielding a reduction in total porosity to 7.5%–10%, clearly lower than those found for mortars cured at 65 °C (9.5%–12.5%). In general terms, this study demonstrates the feasibility of the use of slag/SCBA blends in alkali-activated systems, and these types of mixtures could form part of an alternative approach to reusing ashes obtained in the sugar cane industry.

Acknowledgments

Authors would like to thanks to “Ministerio de Educación, Cultura y Deporte” of Spain (“Cooperación Interuniversitaria” program with Brazil, Project PHB-2011-0016-PC),

PPEGC program-UNESP –Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho” and CAPES-Brazil (Project CAPES/DGU No. 266/12).

References

1. Aïtcin, P.C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1349–1359.
2. Flatt, R.; Roussel, R.; Cheeseman, C.R. Concrete: An eco-material that needs to be improved. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2787–2798.
3. Juenger, M.C.G.; Winnerfeld, F.; Provis, J.L.; Ideker, J.H. Advances in alternative cementitious binders. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 1232–1243.
4. Société Generale. Chinese Construction Bubble–Preparing for a Potential Burst, 2011. Available online: <http://pt.scribd.com/doc/58599536/SocGenChinaConstruction> (accessed on 20 May 2013).
5. Damtoft, J.S.; Glavind, M.; Munch-Petersen, C. In Proceedings of the Danish Centre for Green Concrete, Supplementary Papers, Third CANMET/ACI International Symposium, Sustainable Development of Cement and Concrete, San Francisco CA, US, 16-19 September 2001; pp. 401–418.
6. Roy, D.M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *29*, 249–254.
7. Van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Miner. Eng.* **2012**, *29*, 89–104.
8. Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J. *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*; Woodhead Publishing Limited: Abington Hail, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK, 2009.
9. McLellan, B.; Williams, R.; Lay, J.; van Riessen, A.; Corder, G. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *J. Clean. Product.* **2011**, *19*, 1080–1090.

10. Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Constr. Build. Mater.* **2008**, *22*, 1305–1314.
11. Bakharev, T.; Sanjayan, J.G.; Cheng, Y.B. Alkali activation of australian slag cements. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 113–120.
12. Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.J.; Puertas, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1313–1321.
13. Palomo, A.; Grutzeck, M.W.; Blanco, M.T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* **1999**, *29*, 1323–1329.
14. Somna, K.; Jaturapitakkul, C.; Kajitvichyanukul, P.; Chindaprasirt, P. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* **2011**, *90*, 2118–2124.
15. Duxson, P.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J. The Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2—Phase stability and structural development. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2186–2200.
16. Tashima, M.M.; Soriano, L.; Borrachero, M.V.; Monzó, J.; Cheeseman, C.R.; Payá, J. Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste. *J. Sustain. Cement-Based Mater.* **2012**, *1*, 83–93.
17. Puertas, F.; García-Díaz, I.; Barba, A.; Gazulla, M.F.; Palacios, M.; Gómez, M.P.; Martínez-Ramírez, S. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cem. Concr. Compos.* **2008**, *30*, 798–805.
18. Reig, L.; Tashima, M.M.; Borrachero, M.V.; Monzó, J.; Cheeseman, C.R.; Payá, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *43*, 98–106.
19. Pacheco-Torgal, F.; Castro-Gomes, J.; Jalali, S. Tungsten mine waste geopolymeric binder: Preliminary hydration products investigations. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 200–209.
20. Payá, J.; Borrachero, M.V.; Monzó, J.; Soriano, L.; Tashima, M.M. A new geopolymeric binder from hydrated-carbonated cement. *Mater. Lett.* **2012**, *74*, 223–225.

21. Tashima, M.M.; Akasaki, J.L.; Melges, J.L.P.; Soriano, L.; Monzó, J.; Payá, J.; Borrachero, M.V. Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on mechanical strength and microstructure. *Fuel* **2013**, *108*, 833–839.
22. Kourti, I.; Rani, D.A.; Boccaccini, A.R.; Cheeseman, C.R. Production of geopolymers using glass produced from DC plasma treatment of air pollution control (APC) residues. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *176*, 704–709.
23. Onisei, S.; Pontikes, Y.; van Gerven, T.; Angelopoulos, V.N.; Velea, T.; Predica, V.; Moldovan, P. Synthesis of inorganic polymers using fly ash and primary lead slag. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *205–206*, 101–110.
24. Allahverdi, A.; Kani, E.N.; Yazdanipour, M. Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement. *Ceram. Silik.* **2011**, *55*, 68–78.
25. Puligilla, S.; Mondal, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cem. Concr. Res.* **2013**, *43*, 70–80.
26. Bernal, S.A.; Rodríguez, E.; Mejía de Gutiérrez, R.; Gordillo, M.; Provis, J.L. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 5477–5486.
27. Bernal, S.A.; Provis, J.L.; Rose, V.; Mejía de Gutiérrez, R. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 46–54.
28. Puertas, F.; Martínez-Ramírez, S.; Alonso, S.; Vázquez, T. Alkali-activated fly ash/slag cement—Strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.* **2000**, *30*, 1625–1632.
29. Frías, M.; Villar-Cociña, E.; Morales, E.V.; Savastano, H. Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse–clay ash/calcium hydroxide system: kinetic parameters and pozzolanic activity. *Adv. Cem. Res.* **2009**, *21*, 23–30.
30. Cordeiro, G.C.; Toledo Filho, R.D.; Fairbairn, E.M.R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23*, 22–28.

31. Payá, J.; Monzó, J.; Borrachero, M.V.; Díaz-Piazón, L.; Ordoñez, L.M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): Studies on its properties for reusing in concrete production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 321–325.
32. Tippayasan, C.; Boonsalee, S.; Sajjavanich, S.; Ponzoni, C.; Kamseu, E.; Chaysuwan, D. Geopolymer development by powder of metakaolin and wastes in Thailand. *Adv. Sci. Technol.* **2010**, *69*, 63–68.
33. Castaldelli, V.N.; Tashima, M.M.; Melges, J.L.P.; Akasaki, J.L.; Monzó, J.; Borrachero, M.V.; Soriano, L.; Payá, J. Preliminary Studies on the Use of sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) in the Manufacture of Alkali Activated Binders. In Proceedings of the 14th International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies, João Pessoa, Brazil, 24-27 March 2013.
34. Haha, M.B.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Winnefeld, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part I: Effect of MgO. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 955–963.
35. AENOR - Asociación Española de Normalización y Certificación UNE 80–225 2003. Methods of testing cement. Chemical analysis. Determination of reactive SiO₂ content in cements, pozzolans and fly ash. AENOR, Madrid – Spain 2012..
36. Allahverdi, A.; Shaverdi, B.; Najafi Kani, E. Influence of sodium oxide on properties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag. *Int. J. Civ. Eng.* **2010**, *8*, 304–314.
37. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed.; John Wiley and Sons: New York, NY, USA, 1981.
38. Rocha-Rangel, E.; Alvarado, M.; Díaz-Cruz, M. Effect of temperature on the hydration of activated granulated blast furnace slag. *Process. Prop. Adv. Ceram. Compos. IV* **2012**, *234*, 29–35.
39. Buchwald, A.; Hilbig, H.; Kaps, C. Alkali-activated metakaolin-slag blends—Performance and structure in dependence of their composition. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 3024–3032.

40. García-Lodeiro, I.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Macphee, D.E.. Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels. *J. Amer.Cer. Soc* **2010**, *93*(7), 1934-1940.
41. Clayden, N.J.; Esposito, S.; Aronne, A.; Pernice, P. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *11*, 258–268.
42. Ortego, J.D.; Barroeta, Y. Leaching effects on silicate polymerization, A FTIR and silicon-29 NMR study of lead and zinc in Portland cement. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1171–1174.

© 2013 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível utilizar a CBC como fonte alternativa de aluminossilicato na produção de geopolímeros. Entretanto, para essa utilização é necessário que a CBC passe por alguns tratamentos (moagem, secagem e queima da matéria orgânica).

Quanto à caracterização dos materiais utilizados, a CBC apresentou alto grau de cristalinidade (confirmado pelo ensaio de DRX) e grande porcentagem de matéria orgânica (próximo de 25%) (confirmado pelo TG) e mesmo assim se mostrou interessante para a produção de aglomerantes ativados alcalinamente (os ensaios de resistência mecânica, pH e condutividade elétrica mostram isso).

No que se refere ao estudo dos geopolímeros, os resultados de resistência mecânicas foram satisfatórios. Os geopolímeros a base de CV e CBC apresentaram resistência mecânica à compressão de até 36 MPa (em argamassas produzidas com 25% de CBC calcinada e 75% de CV em massa, curadas 7 dias à 65° C) e os geopolímeros a base de BFS e CBC apresentaram resistência mecânica à compressão de até 52 MPa (em argamassas produzidas com 15% de CBC e 85% de BFS em massa, curadas 7 dias à 65° C) e 70 MPa (em argamassas produzidas com 15% de CBC e 85% de BFS, 25% de CBC e 75% de BFS e 40% de CBC e 60% de BFS em massa, curadas 270 dias à 20° C).

Assim, conclui-se que a utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como fonte alternativa de aluminossilicato é possível na produção de geopolímeros, pois, além de utilizar um resíduo sem destinação abundante no Brasil, substitui, com comportamento satisfatório, o cimento em argamassas.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para os geopolímeros produzidos no presente trabalho, propõem-se para realizar ensaios de durabilidade (como: carbonatação, ataques químicos). Outro estudo interessante seria o controle da produção da CBC, ou seja, o controle da queima na destilaria, a fim de evitar a grande quantidade de matéria orgânica em sua composição e, conseqüentemente, pular uma das etapas realizadas neste trabalho, a calcinação a 650 °C.

Propõe-se também o estudo da ativação alcalina da CBC misturada com outros materiais fontes de aluminossilicatos, como o metacaulim.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653** – Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 1992.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE – EN 196-1. Métodos de ensayo de Cementos. Parte 1: determinación de las resistencias mecánicas.** 1996.

BABOSA FILHO, E. L.; PIRES SOBRINHO, C. W. A. Estudo de argamassas com adições de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – Qualidade no processo construtivo, 7, 1998, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, 1998. v.1, p.879-884.

BORLINI, M. C.; MENDONÇA, J. L. C. C.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v.11, n. 4, p. 435-443, 2006. Disponível em <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10799>>. Acesso em: nov/2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Balanco nacional da cana-de-açúcar e agroenergia.** Brasília: MAPA/SPAEE, 2007a. 139p.

BRASIL. **Portal de notícias do Governo Federal.** Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/06/01/producao-brasileira-de-aco-devera-crescer-20-em-2011>>. Acesso em: nov/2012.

CALDAS, A.; MELO NETO, A. A.; JOHN, V. M.; PIRES SOBRINHO, C. W. A. Tecnologias alternativas para habitação: o uso de cinzas residuais para produção de novos materiais e componentes construtivos. II Congresso internacional de tecnologia e gestão da qualidade na construção civil. POLI-UPE, 2000. 12p.

CHINDAPRASIRT, P.; KANCHANDA, P.; SATHONSAOWAPHAK, A.; CAO, H. T. Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1356–1361, 2007.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2006.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications.** 2^a edition, France, 2008.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers inorganic polymeric new materials.** *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, p. 1633-1656, 1991

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymer cements.** In: Proceedings of the First International Conference Alkaline Cements and Concretes. Ucrânia. 1994. p.131-149.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2006.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO/CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar)**. São Paulo: FIESP/CIESP, 2001. 90p.

FERNANDEZ-JIMENEZ A., PALOMO, J.; PUERTAS F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1313–1321, 1999.

FIOMARI, M. C. **Análise energética e exergética de uma usina sucro-alcooleira do oeste paulista com sistema de co-geração de energia em expansão**. 2004. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

FREITAS, E. S., **Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos do Goytacazes para uso na construção civil**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, abr. 2005.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. **Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material**. *Cement and Concrete Composites*, Barking, v. 29, p. 515-524, 2007.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica**. 1999. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

HELENE, P. R. L., TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: Pini; Brasília, DF: SENAI, 1992.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. São Paulo. 1995. 280p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

MELO, L. G. de A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011. 184p. Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2011.

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.

MACEDO, P. C.; CASTALDELLI, V. N.; AKASAKI, J. L.; MELGES, J. L. P.; FIORITI, C. F.; TASHIMA, M. M.; BERNABEU, J. J. P.. **Revisão bibliográfica sobre o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na construção civil**. In: 51 Congresso Brasileiro do Concreto, 2009, Curitiba. 51 Congresso Brasileiro do Concreto. Curitiba: IBRACON, 2009.

MARTINS, C. H.; ZANELLA, R. M.. **Avaliação da absorção por capilaridade em argamassas produzidas com cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. In: 51 Congresso Brasileiro do Concreto, 2009, Curitiba. 51 Congresso Brasileiro do Concreto. Curitiba: IBRACON, 2009.

MARTIRENA-HERNÁNDEZ, J. F.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. *Cement and Concrete Research*. Elmsford, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, 1998.

MESA VALENCIANO, M. C., FREIRE, W. J. Características físicas e mecânicas de misturas de solo, cimento e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v. 24, n. 3, p. 484-492, 2004.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Dados estatísticos**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>

MU'AZU, M. A. Influence of compactive effort on bagasse ash with cement treated lateritic soil. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, v.10, p.79-92, Jan.-June 2007.

NASCIMENTO, W. Z.; FORMAGINI, S.; ZANONI, V. A. G.; AVANCÍNI, R. M.; MARQUES, J. R. F. Blocos de pavimentação com cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar. In: 50 Congresso Brasileiro do Concreto, 2008, Salvador. 50 Congresso Brasileiro do Concreto. Salvador: IBRACON, 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008a.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, v. 22, n. 7, p. 1315–1322, 2008b.

PAULA, M. O. **Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

PEDROSO, C. M.; DIAS, V. R.; NUNES, I. H. S.; SOUTO, J. M. F. Estudo do comportamento reológico da pasta de cimento com adição da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e aditivo químico superplastificante. In: 50 Congresso Brasileiro do Concreto, 2008, Salvador. 50 Congresso Brasileiro do Concreto. Salvador: IBRACON, 2008.

PUERTAS, F.; MART NEZ-RAM REZ, S.; ALONSO, S.; V ZQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 10, p. 1625–1632, 2000.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. Biomassa de cana-de-açúcar: colheita, energia e ambiente. Piracicaba: T. C. C. Ripoli, 2004. 302p.

SANTOS, M. R.; FORMAGINI, S. High performance concrete with addition of ultra fine sugarcane bagasse ashes. **IV International aci/canmet conference on high performance concrete structures and materials**. Manaus, ACI/CANMET, 2008. 13p.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SHI, C.; KRIVENKO, P.; ROY, D. **Alkali-activated Cements and Concretes**, Taylor & Francis, 2006.

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. *Cement and Concrete Research*. Elmsford, n. 30, p. 1485-1488, 2000.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO - SNIC. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: Jul/2012.

SOUZA et al., Desenvolvimento de Argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 49, 2007, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: IBRACON, 2007. CD ROM.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 2006. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

TASHIMA, M. M. **Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS)**. 2012. 454f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, España, 2012.

TOLEDO FILHO et al., **Desenvolvimento de concretos de baixo impacto ambiental utilizando materiais cimentícios de baixo consumo de energia e emissão de CO₂**. In: IX Congresso Brasileiro de Energia/IV Seminário Latino Americano de Energia. Rio de Janeiro/RJ, 2002, p. 174-180.