Reologia e hidratação de pastas cimentícias com cinzas leves e densas do bagaço de cana-de-açúcar

Rheology and hydration of cement-based pastes with sugarcane bagasse fly and bottom ashes

Ketlynn Passos Alvarenga
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro | ketlynn.alvarenga@gmail.com

Bárbara de Oliveira Klen
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro | barbaraoliveirak@gmail.com

Guilherme Chagas Cordeiro
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro | Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro | gcc@uenf.br

Resumo

Este trabalho avaliou a influência de cinzas leves e densas do bagaço de cana-de-açúcar na reologia e na hidratação de pastas cimentícias. As cinzas do bagaço foram produzidas com três granulometrias distintas (10-30 µm). As pastas com cinzas foram produzidas com substituição de 20% da massa de cimento utilizada na mistura de referência. A reologia foi avaliada em ensaios em reômetro Brookfield e a hidratação foi monitorada por calorimetria isotérmica. Os resultados mostraram que as pastas com cinzas densas não apresentaram alterações expressivas na hidratação e nos valores de tensão de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (μ) em relação aos da pasta de referência. As cinzas leves proporcionaram melhoria na hidratação e aumento de τ_0 e μ. A mudança de granulometria das cinzas não promoveu variação significativa nas propriedades reológicas das pastas, embora tenham alterado a hidratação em decorrência do aumento da reatividade com a redução do tamanho das partículas.

Palavras-chave: Reologia; Hidratação; Pozolana; Cinza do bagaço de cana-de-açúcar; Pasta cimentícia.

ABSTRACT

This study evaluated the influence of sugarcane bagasse fly and bottom ashes on the rheology and hydration of cement-based pastes. The bagasse ashes were produced with three different particle sizes (10-30 µm). The pastes with ashes were produced by replacing 20% of the cement mass used in the reference mix. Rheology was evaluated through Brookfield rheometer tests, and hydration was monitored by isothermal calorimetry. The results showed that the pastes with bottom ashes did not exhibit significant changes in hydration and in the values of yield stress (τ_0) and plastic viscosity (μ) compared to the reference paste. The bagasse fly ashes improved hydration and increased τ_0 and μ. The change in ash particle size did not cause a significant variation in the rheological properties of the pastes, although it did alter hydration due to increased reactivity resulting from the reduction in particle size.

Keywords: Rheology; Hydration; Pozzolan; Sugarcane bagasse ash; Cement-based paste.

1 INTRODUÇÃO

O emprego de cinzas agroindustriais como materiais cimentícios suplementares (MCS) têm despertado crescente interesse nos últimos anos. Cinzas de biomassas, como as da casca de arroz (GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2008), do capim elefante (CORDEIRO; SALES, 2016) e do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO; KURTIS, 2017), possuem enorme potencial como pozolanas devido à presença predominante de sílica amorfa em sua composição. Especificamente. a utilização da cinza do bagaço como MCS tem demonstrado impactos positivos na hidratação (CORDEIRO e KURTIS, 2017), nas propriedades mecânicas (NASSAR *et al*., 2022) e na durabilidade (ARIF; CLARK; LAKE, 2016; KLATHAE *et al*., 2021) de sistemas cimentícios. Apesar das inúmeras vantagens da cinza, que é um recurso renovável a cada safra de cana-de-açúcar, sua aplicação em larga escala ainda não foi alcançada. Esse fato está associado, sobretudo, à sua composição química variável (MALI; NANTHAGOPALAN, 2021) e presença de contaminantes (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016), principalmente quartzo e compostos carbonáceos.

Embora a cinza do bagaço de cana seja objeto de inúmeras pesquisas, poucos trabalhos avaliam a sua influência na reologia de sistemas cimentícios. Cordeiro *et al*. (2008) concluíram que ocorre redução da tensão de escoamento (τ_0) e aumento da viscosidade plástica (μ) do concreto quando a cinza do bagaço de cana-de-açúcar substituiu até 20% da massa de cimento. Athira e Bahurudeen (2022) relataram aumento de ambos os parâmetros reológicos (τ_0 e μ) em função do aumento do teor de cinza do bagaço em pastas. De Siqueira e Cordeiro (2022), por sua vez, observaram que pastas com cimentos produzidos com cinza do bagaço apresentam aumento na viscosidade em relação a uma pasta com cimento comum. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a influência de cinzas densas e leves do bagaço de cana-de-açúcar na reologia e na hidratação de pastas cimentícias. Para fins de comparação, uma cinza ultrafina da casca de arroz foi também estudada.

2 METODOLOGIA

2.1 COLETA, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As cinzas densa (CBCA-D) e leve (CBCA-L) do bagaço foram coletadas em usinas sucroalcooleiras nos municípios de São João da Barra-RJ e Campos dos Goytacazes-RJ, respectivamente. Uma cinza da casca de arroz (CCA), produzida de acordo com De Lima e Cordeiro (2021), foi utilizada como pozolana de controle. Para a confecção das pastas foram utilizados cimento CPP classe G (ABNT, 2020), superplastificante de policarboxilato (28,9% de sólidos) e água. Para o ensaio de índice de desempenho, foram utilizados CP II F 32 (ABNT, 2018) e areia Normal (ABNT, 2015).

A cinzas foram moídas em circuito aberto com emprego de um moinho de bolas Solab SL-34, equipado com vaso de porcelana de 10 L. Corpos moedores esféricos de alumina com diâmetros de 6, 13 e 22 mm foram utilizados. As cinzas do bagaço foram moídas para valores de D_{50} de aproximadamente 10, 20 e 30 µm. Elas foram denominadas CBCA-D*x* e CBCA-L*x*, sendo *x* o D_{50}. A CCA foi moída para um D_{50} de 10 µm e foi denominada CCA10. O Quadro 1 apresenta os ensaios de caracterização utilizados na pesquisa, bem como a especificação dos equipamentos e das condições experimentais adotadas.

Quadro 1: Ensaios de caracterização utilizados na pesquisa.

Ensaio	Equipamento	Referência ou condições experimentais
Composição de óxidos	Espectrômetro Shimadzu EDX-720	-
Perda ao fogo	Forno mufla	NBR NM 18 (ABNT, 2012)
Difratometria de raios X	Difratômetro Rigaku MiniFlex 600	Cu-Kα 40 kV, 15 mA; 8° ≤ 2θ ≤ 70°; 0,03°; 10°/min
Granulometria	Granulômetro Malvern Mastersizer 3000	Dispersão em água por 15 min; modelo de Fraunhofer
Superfície específica BET	ASAP 2020 (Micromeritics)	Tratamento a 200°C por 8 h
Microscopia eletrônica de varredura	Microscópio Zeiss EVO 40	Elétrons secundários; amostras recobertas com paládio
Índice de desempenho	Máquina universal Shimadzu UH-500kNI	NBR 5752 (ABNT, 2014a)

2.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS E ENSAIOS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA E REOLOGIA

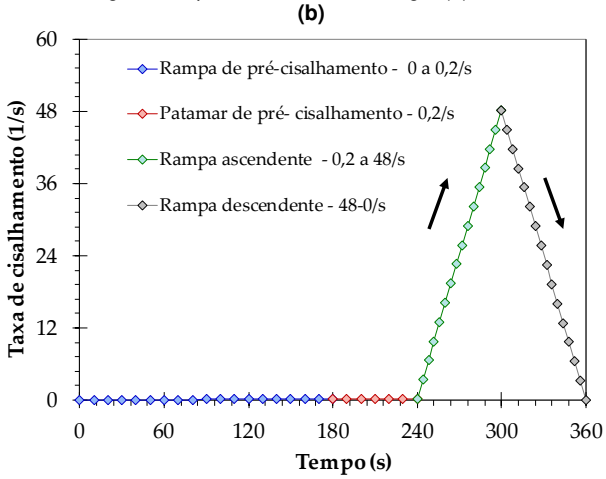
As pastas foram confeccionadas com 20% de cinza como massa de material cimentício, exceto a mistura de referência (P-REF), com 100% de cimento. A relação água-material cimentício (a/mc) foi 0,4 e o teor de superplastificante foi mantido em 0,02% (em massa) para todas as pastas, que foram produzidas com mistura manual por 30 s, seguida de mistura mecânica por 30 s em velocidade baixa (260 rpm) e 1 min em velocidade

alta (600 rpm). Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados em calorímetro Calmetrix I-CAL 2000 durante 72 h à 25 ± 0,02°C. Os ensaios de reologia foram realizados em reômetro Brookfield DV-3T com a programação (CORDEIRO; DE ALVARENGA; ROCHA, 2016) indicada na Figura 1 e palheta tipo Vane V-73. Os ensaios foram realizados em duplicata após 6 min de mistura e os parâmetros reológicos τ_0 e μ foram obtidos usando o modelo de Bingham.

Figura 1: Reômetro Brookfield (a) e histórico de carregamento para o ensaio de reologia (b).

(a) **(b)**





3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Para a compreensão do efeito das cinzas na reologia e na hidratação foi necessária uma caracterização preliminar desses materiais. Assim, a composição de óxidos e a perda ao fogo das cinzas (Tabela 1) indicaram que a sílica é o óxido predominante em todas as cinzas. Al_2O_3 e K_2O em quantidades expressivas foram observados nas duas cinzas do bagaço, que também apresentaram CaO, Fe_2O_3 e SO_3 como contaminantes. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014b), os valores de perda ao fogo, SO_3 e o somatório de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 das três cinzas analisadas estão nas faixas indicadas para um material pozolânico. Cabe ressaltar que os baixos valores de perda ao fogo confirmaram a eficiência das queimas realizadas nas usinas, no caso das cinzas do bagaço, e no laboratório (CCA).

Tabela 1: Composição de óxidos e perda ao fogo (% em massa).

Óxido	CBCA-L	CBCA-D	CCA
SiO_2	67,7	79,8	90,9
Al_2O_3	12,1	5,6	-
Fe_2O_3	3,7	1,8	0,1
CaO	5,0	3,2	1,5
K_2O	4,9	6,8	2,4
SO_3	2,3	1,4	2,0
P_2O_5	0,6	0,7	-
TiO_2	0,8	0,3	-
MnO	0,1	0,1	0,3
Perda ao fogo	**2,8**	**0,4**	**2,8**

A Figura 2a apresenta as curvas granulométricas das cinzas produzidas, onde é possível observar que as condições de moagem foram satisfatórias para a produção de cinzas com três granulometrias distintas e também para a equiparação das granulometrias das cinzas diferentes. Neste particular, cabe ressaltar que as moagens da CBCA-D necessitaram de tempos maiores para que o material alcançasse as mesmas granulometrias da CBCA-L. A maior contaminação por quartzo e cristobalita na CBCA-D (Figura 2b) contribuiu para tal comportamento, pois as fases cristalinas apresentam maior resistência à quebra em comparação com as partículas amorfas de cinza (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016). A diferença na forma da curva granulométrica da CCA em relação às cinzas do bagaço também decorreu da diferença da resistência de quebra, que é inferior para essa cinza totalmente amorfa (RIBAS *et al.*, 2014), como mostra a Figura 2b. A Tabela 2 apresenta os valores de D_{50} das diferentes cinzas, que ficaram muito próximos dos valores definidos nos protocolos de moagem.

Figura 2: Curvas granulométricas (a) e difratogramas de raios X (b) das cinzas.

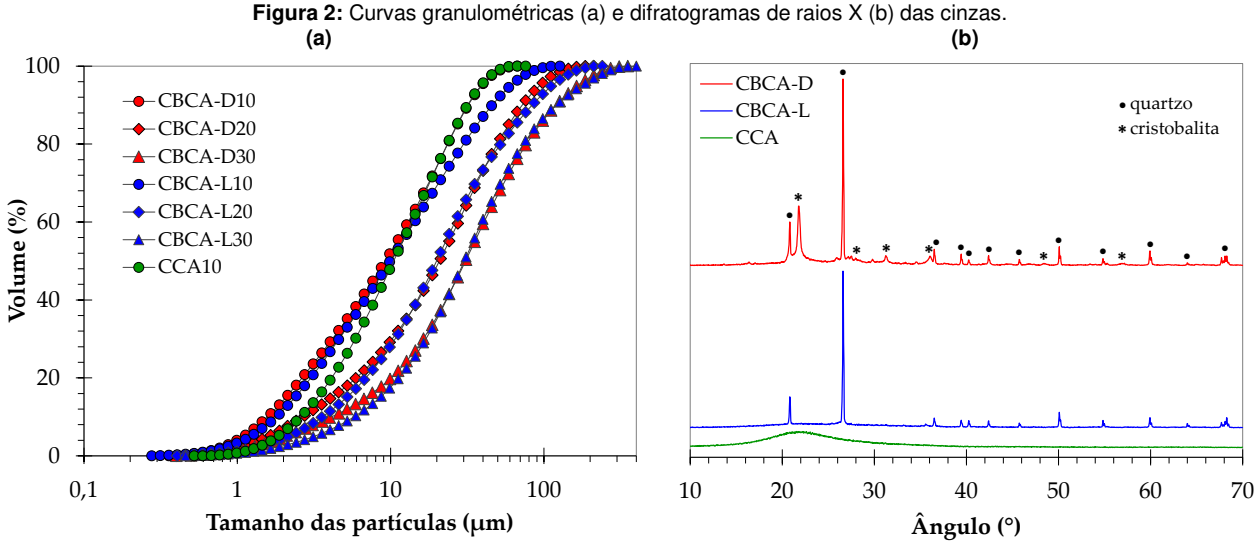
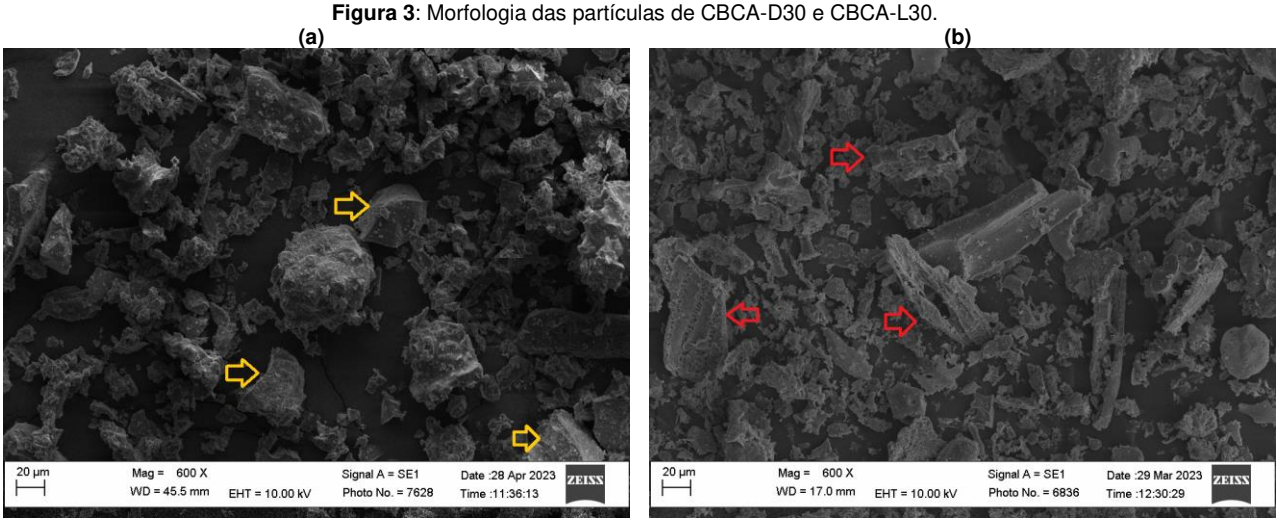


Tabela 2: Propriedades físicas das cinzas.

Propriedades	CBCA-D10	CBCA-D20	CBCA-D30	CBCA-L10	CBCA-L20	CBCA-L30	CCA10
D_{50} (µm)	9,2	20,8	30,8	9,9	19,9	30,3	10,5
Superfície específica BET (m²/g)	2,7	1,7	1,0	16,2	13,9	17,1	65,2
Índice de desempenho (%)	99	82	81	133	118	113	149

Embora as granulometrias das cinzas nas três faixas de tamanho sejam similares, os valores de superfície específica BET (Tabela 2) revelaram importantes diferenças entre os materiais. Com relação à CBCA-D, a redução do tamanho de partículas proporcionou, como esperado, aumento na superfície específica. Para a CBCA-L, entretanto, houve inicialmente uma queda de superfície específica com a redução do D_{50} de 30 para 20 µm. Este fenômeno está associado ao colapso da estrutura porosa da CBCA-L e foi anteriormente observada para cinzas da casca de arroz (VIEIRA *et al.*, 2020). A CCA10, como esperado, apresentou a maior superfície específica. A Figura 3 compara partículas de CBCA-D30 (Figura 3a) e de CBCA-L30 (Figura 3b). Neste caso é possível observar a maior porosidade da cinza leve (setas vermelhas) e a presença de quartzo na densa (setas amarelas). A Tabela 2 também apresenta os valores de índice de desempenho das cinzas. De forma geral, com a redução do tamanho das partículas houve um aumento do índice de desempenho. Todas as cinzas leves e a densa ultrafina (D_{50} igual a 10 µm) apresentaram valores de índice superiores ao mínimo (90%) estabelecido na NBR 12653 (ABNT, 2014b). A CBCA-L10 apresentou comportamento próximo ao da CCA10.

Figura 3: Morfologia das partículas de CBCA-D30 e CBCA-L30.



3.2 REOLOGIA E HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

Os dados experimentais obtidos com o viscosímetro Brookfield e os resultados da análise das curvas para todas as pastas estão apresentados na Figura 3. O modelo de Bingham demonstrou ajustes adequados, com valores do coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,98 para todas as amostras. Não foi observada variação na tensão cisalhante com o aumento da taxa de cisalhamento nas pastas de referência e com CBCA-D,

independentemente da finura da cinza. Além disso, é evidente que a tensão de cisalhamento foi maior nas misturas à base de CBCA-L em comparação com as outras pastas, exceto pela P-CCA10. Os resultados reológicos mencionados na Tabela 3 indicam que a substituição do cimento por CBCA-L resultou em um aumento nos parâmetros τ_0 e μ, sendo mais pronunciado na P-CBCA-L10. Esses resultados estão de acordo com as características das partículas de CBCA-L, principalmente sua alta superfície específica (CORDEIRO; DE ALVARENGA; ROCHA, 2016). Nesse sentido, os resultados revelaram que a superfície específica das cinzas do bagaço tem uma influência maior nos parâmetros reológicos do que o tamanho das partículas do material.

Figura 3: Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento para todas as pastas.

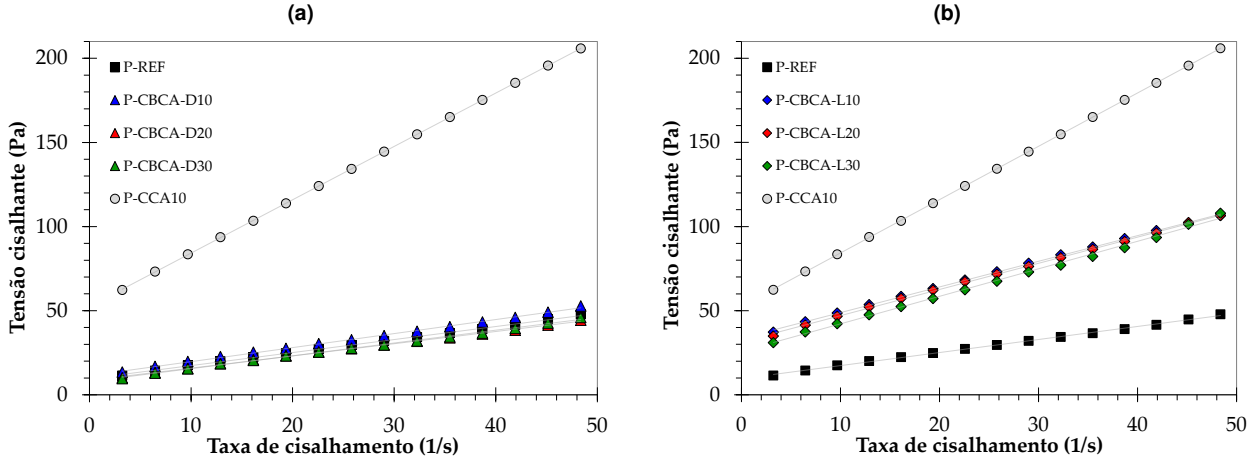
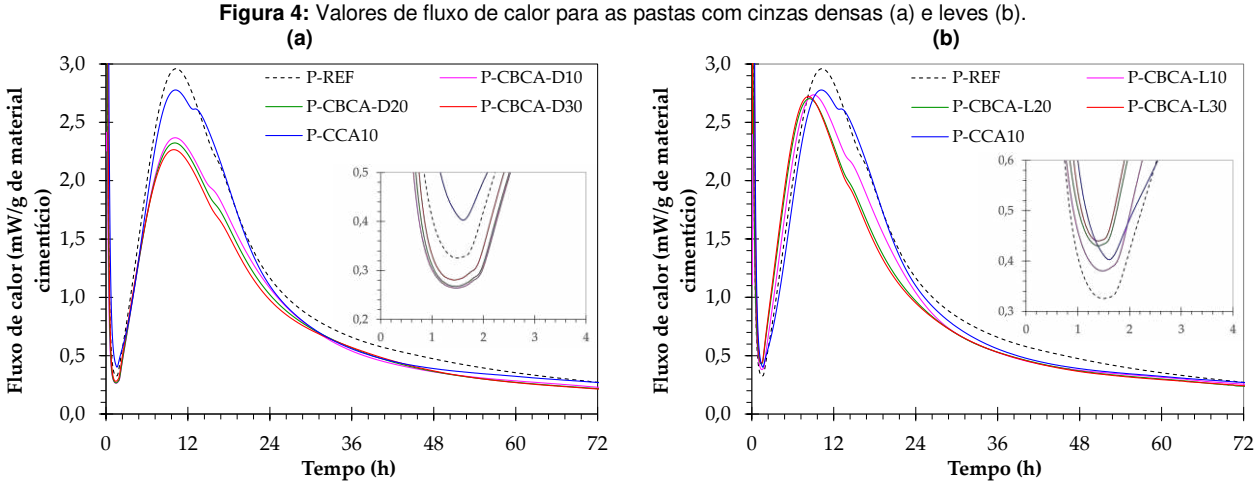


Tabela 3: Parâmetros reológicos de Bingham das pastas.

Parâmetro de Bingham	P-REF	P-CBCA-D10	P-CBCA-D30	P-CBCA-D30	P-CBCA-L10	P-CBCA-L20	P-CBCA-L30	P-CCA10
Tensão de escoamento (Pa)	9,60	11,43	8,64	7,92	33,57	31,46	25,78	52,55
Viscosidade plástica (Pa s)	0,77	0,83	0,72	0,76	1,53	1,56	1,64	3,17

Os dados de fluxo de calor para cada pasta produzida são mostrados na Figura 4. A maior reatividade da CBCA-L em comparação com a CBCA-D foi evidenciada pelos maiores fluxos de calor observados nas pastas com cinza leve, os quais se aproximaram dos valores de fluxo da P-CCA10. Não houve variação no período de dormência devido à substituição do cimento pelas cinzas, como detalhado na Figura 4. Um efeito claro de nucleação heterogênea foi observado nas pastas com CBCA-L e CCA10 (detalhe da Figura 4b). Este comportamento compensou o efeito de diluição, que foi mais pronunciado nas pastas com CBCA-D.

Figura 4: Valores de fluxo de calor para as pastas com cinzas densas (a) e leves (b).



4 CONCLUSÕES

Duas cinzas do bagaço distintas (leve e densa) foram avaliadas em três faixas granulométricas. Os resultados obtidos indicaram que todas as cinzas apresentaram propriedades físicas e químicas condizentes com

materiais altamente pozolânicos, como a cinza da casca de arroz utilizada como controle. A adição da cinza densa, em um teor de substituição de 20% de cimento, não causou alterações significativas nos parâmetros reológicos de Bingham. A cinza leve, por sua vez, promoveu um aumento nos valores de τ_0 e μ das pastas, o que pode ser interessante para aplicações em sistemas altamente dispersos. A hidratação de uma pasta com a/mc igual a 0,40 não foi significativamente afetada por ambas as cinzas, embora a cinza leve tenha ocasionado um aumento no fluxo de calor, compensando o efeito de diluição.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. O também contou com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

REFERÊNCIAS

ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: applications in cement and mortar production. **Construction and Building Materials**, vol. 128, p. 287-297, December 2016. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.091.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9831**: Cimento Portland para poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2020.

ASSOCIAOÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014b.

ASSOCIAOÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

ATHIRA, G.; BAHURUDEEN, A. Rheological properties of cement paste blended with sugarcane bagasse ash and rice straw ash. **Construction and Building Materials**, v. 332, p. 127377, May 2022. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061822010546>. Acesso em: 26 maio 2023. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127377.

CORDEIRO, G. C.; DE ALVARENGA, L. M. S. C.; ROCHA, C. A. A. Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 766-773, May 2016. ISSN: 0950-0618. Disponível em: < https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061816302379>. Acesso em: 25 maio 2023. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.178.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41-49, July 2017. ISSN: 0008-8846 doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.008.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, p. 98-104, October 2016. ISSN:0958-9465 doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.008.

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269-275, November 2016. ISSN: 0008-8846. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p. 410-418, May 2008. ISSN: 0958-9465. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.01.001.

DE LIMA, C. P. F.; CORDEIRO, G. C. Evaluation of corn straw ash as supplementary cementitious material: Effect of acid leaching on its pozzolanic activity. **Cement**, v. 4, p. 100007, July 2021. ISSN: 2666-5492. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cement.2021.100007.

DE SIQUEIRA, A. A.; CORDEIRO, Guilherme Chagas. Properties of binary and ternary mixes of cement, sugarcane bagasse ash and limestone. **Construction and Building Materials**, v. 317, p. 126150, January 2022. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126150.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 22, n. 8, p. 1675-1683, August 2008. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.06.011.

KLATHAE, T.; TRAN, T. N. H.; MEN, S.; JATURAPITAKKUL, C.; TANGCHIRAPAT, W. Strength, chloride resistance, and water permeability of high volume sugarcane bagasse ash high strength concrete incorporating limestone powder. **Construction and Building Materials**, v. 311, p. 125326-1, December 2021. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125326.

MALI, A. K.; NANTHAGOPALAN, P. Development of a framework for the selection of best sugarcane bagasse ash from different sources for use in the cement-based system: a rapid and reliable path. **Construction and Building Materials**, vol. 293, p. 123386, July 2021. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123386.

NASSAR, R.; SINGH, N.; VARSHA, S.; SAI, A. R.; SUFYAN-UD-DIN, M. Strength, electrical resistivity and sulfate attack resistance of blended mortars produced with agriculture waste ashes. **Case Studies in Construction Materials**, vol. 16, p. e00944, June 2022. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00944.

RIBAS, L.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M. Measuring the strength of irregularly-shaped fine particles in a microcompression tester. **Minerals Engineering**, v. 65, p. 149-155, October 2014. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.021.

VIEIRA, A. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; CORDEIRO, G. C. Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117553, May 2020. ISSN: 0950-0618. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117553.