ENARC
FOZ DO IGUAÇU-2023

MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO COM CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E TRATAMENTO EM AUTOCLAVE

Microstructure of cement paste with sugarcane bagasse ash under autoclave treatment

Ander de Jesus Torres
Universidade Federal de Minas Gerais (DEMC-UFMG) | Belo Horizonte, Minas Gerais | anderdejesustorres@gmail.com
Miriam Júlia Rezende Brasil
Universidade Federal de Minas Gerais (DEMC-UFMG) | Belo Horizonte, Minas Gerais | miriamjuliabrasil.mjrb@gmail.com
Mateus Bravo de Aguiar
Universidade Federal de Minas Gerais (DEMC-UFMG) | Belo Horizonte, Minas Gerais | mateus.bravoaguiar@gmail.com
Maria Teresa Gomes Barbosa
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) | Juiz de Fora, Minas Gerais | teresa.barbosa@ufjf.br
White José dos Santos
Universidade Federal de minas Gerais (DEMC-UFMG) | Belo Horizonte, Minas Gerais | whitejsantos@gmail.com
Dayana Cristina Silva Garcia
Universidade Federal de minas Gerais (DEMC-UFMG) | Belo Horizonte, Minas Gerais | dayanacsgarcia@ufmg.br

Resumo

O cimento Portland é um dos recursos mais consumidos no mundo, emitindo CO_2 e consumindo recursos naturais não renováveis. Ao mesmo tempo, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, gerando grande volume de resíduos. Uma forma de contornar as questões ambientais é substituir parte do cimento por materiais cimentícios suplementares. Assim, o objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em materiais cimentícios submetidos à cura em autoclave. Para isso, foram moldadas pastas de cimento com 25% de CBCA em substituição da massa de cimento e com cura normal ou em autoclave. A microestrutura foi analisada por DRX, MEV e dureza. A CBCA não apresentou atividade pozolânica na temperatura ambiente. Contudo, em condições hidrotermais, a cinza reagiu com $Ca(OH)_2$ e formou xonotlita. Consequentemente, a dureza da amostra com CBCA aumentou quase três vezes após tratamento em autoclave.

Palavras-chave: Microestrutura de materiais cimentícios; Reatividade da cinza de bagaço de cana-de-açúcar; Silicato de Cálcio Hidratado; Utilização de resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Portland cement stands as one of the most extensively used resources in the world, releasing CO_2 emissions and depleting non-renewable natural resources. Additionally, Brazil holds the position of the world's largest sugar cane producer, generating a significant amount of waste. A potential solution to these environmental concerns involves replacing a portion of the cement mass by supplementary cementitious materials. Thus, this study aims to analyze the viability of integrating sugar cane bagasse ash (SCBA) into cementitious materials subjected to autoclave curing. Cement pastes with 25% SCBA were prepared and cured at room temperature or in autoclave conditions. The microstructure was examined using XRD, SEM, and hardness analysis. At room temperature, SCBA did not exhibit pozzolanic activity. However, under hydrothermal conditions, the SCBA reacted with $Ca(OH)_2$, resulting in the formation of xonotlite. Consequently, the hardness of the CBCA sample increased nearly threefold following autoclave treatment.

Keywords: Microstructure of cementitious materials; Reactivity of sugar cane bagasse ash; Hydrated Calcium Silicate; Use of agro-industrial residues.

1 INTRODUÇÃO

A indústria do cimento Portland emite de 4 a 8% de CO_2 de toda atividade antropogênica, explora recursos naturais não renováveis e consome elevada quantidade de energia (CHEN *et al.*, 2010; FAIRBAIRN *et al.*, 2010). Assim, é muito importante desenvolver materiais cimentícios mais sustentáveis. Uma maneira de realizar isso é por meio da substituição parcial da massa de cimento Portland por materiais cimentícios suplementares. Esses materiais melhoram várias propriedades de concretos e argamassas, tanto no estado fresco como no estado endurecido (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

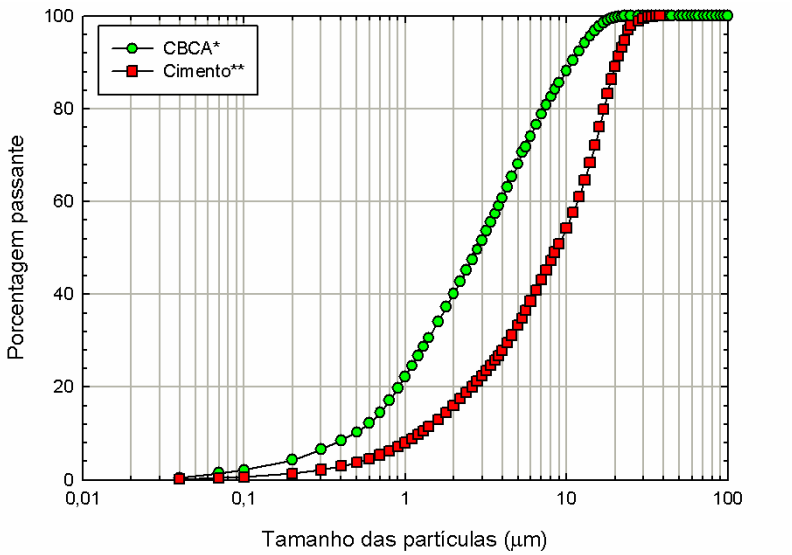
Ao mesmo tempo, o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e assim, o maior gerador de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) (THOMAS *et al.*, 2021). Uma alternativa para esses problemas ambientais é a utilização da CBCA como um material cimentício suplementar, cujas principais vantagens são: reutilização de um resíduo, redução da quantidade de clínquer e melhoria de propriedades de compósitos cimentícios (CORDEIRO; TAVARES; TOLEDO FILHO, 2016; YADAV *et al.*, 2020). Embora a utilização da CBCA é conhecida na literatura, o seu emprego em materiais cimentícios com tratamento em autoclave ainda é novidade.

A CBCA apresenta teor elevado de sílica que pode estar na forma amorfa ou cristalina (quartzo). A presença de quartzo é considerada uma contaminação indesejável, pois, compromete a atividade pozolânica da CBCA na temperatura ambiente (SOARES *et al.*, 2016). Contudo, o quartzo pode ser uma vantagem em tratamentos em autoclave, uma vez que, ele se torna reativo, evita mudanças microestruturais indesejáveis e contribui para a formação de silicato de cálcio hidratado, com baixa relação Ca/Si e de suas fases cristalinas (tobermorita e xonotlita) (GARCIA; WANG; FIGUEIREDO, 2018). Consequentemente, a resistência mecânica e a durabilidade dos concretos e argamassas são aumentadas (TAM; TAM, 2012). Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da CBCA e do tratamento em autoclave no desenvolvimento da microestrutura e na dureza de compostos cimentícios.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: cimento Portland tipo CPV e cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) coletada na Usina Caeté em Araxá – MG. A cinza coletada foi submetida à queima para garantir a retirada da matéria orgânica. O processo de queima foi realizado a 600 °C durante 240 minutos e com resfriamento rápido. A distribuição granulométrica e composição química da CBCA e do cimento utilizados estão apresentados na Figura 1 e Quadro 1, respectivamente. É importante notar que os materiais utilizados neste trabalho são os mesmos utilizados em trabalhos anteriores de Soares *et al.* (2016) e de Garcia, Wang e Figueiredo (2018). A CBCA é composta por mais de 70% de SiO_2 em sua composição química, na qual, boa parte dessa sílica está na forma cristalina (quartzo). Além disso, os tamanhos médios das partículas de cimento são de 9,0 µm e da CBCA de aproximadamente 4,3 µm.

Figura 1: Granulometria dos materiais



Fonte: * Soares *et al.* (2016), ** Garcia, Wang e Figueiredo (2018).

Quadro 1: Composição química dos materiais

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	LOI
Cimento*	24.59	7.19	5.81	56.47	2,43	-	-	3.50
CBCA**	72.30	5.52	10.80	1.57	1,13	3,68	1.11	1.52

Fonte: * Soares *et al.* (2016), ** Garcia, Wang e Figueiredo (2018).

Para avaliar a influência da CBCA e da cura em autoclave na microestrutura, foram moldadas pastas de cimento com relação água/aglomerante de 0,2 e 25% de substituição parcial da massa de cimento Portland por CBCA. Amostras referências, sem utilização de cinza, também foram moldadas. Para a preparação das amostras, primeiramente, os materiais secos foram misturados por 3 minutos e logo em seguida a água foi adicionada e as pastas foram misturadas por mais 3 minutos. As amostras foram conformadas com pressão confinante para remover o excesso de água e os poros, conforme metodologia descrita por Richard e Cheyrezy (1995). Após a moldagem, as amostras foram mantidas no molde coberto por plástico por 24 horas, para evitar perda de água. Posteriormente, foi realizada a desmoldagem e as amostras foram encaminhadas para a cura normal em câmara úmida (umidade relativa > 95%) ou para cura em autoclave (220ºC com pressão de 2,1 MPa, por 8 horas). Após a cura em autoclave, as amostras também foram mantidas na câmara úmida até o dia dos ensaios (28 dias).

As amostras foram analisadas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza dinâmica. A DRX foi realizada no equipamento PANalytical Empyrean com radiação CuKα de (k = 1,5406 Å), com 2θ variando de 3.06° até 50°, *step size* de 0.06 e *step time* de 3 s. As diferentes fases foram identificadas utilizando o banco de dados do ICDD. Para realizar ensaio de dureza é necessária seção polida. Para isso, as amostras foram embutidas em resina acrílica a frio, lixadas (carbeto de silício de #400, #600 e #1200) e polidas em panos de diamante (9 µm, 3 µm e 1 µm). Nesse processo, para garantir que as amostras estavam com o lixamento adequado, elas foram levadas ao microscópio óptico em cada etapa. Entre cada uma das etapas acima, as amostras foram levadas ao ultrassom em álcool etílico absoluto.

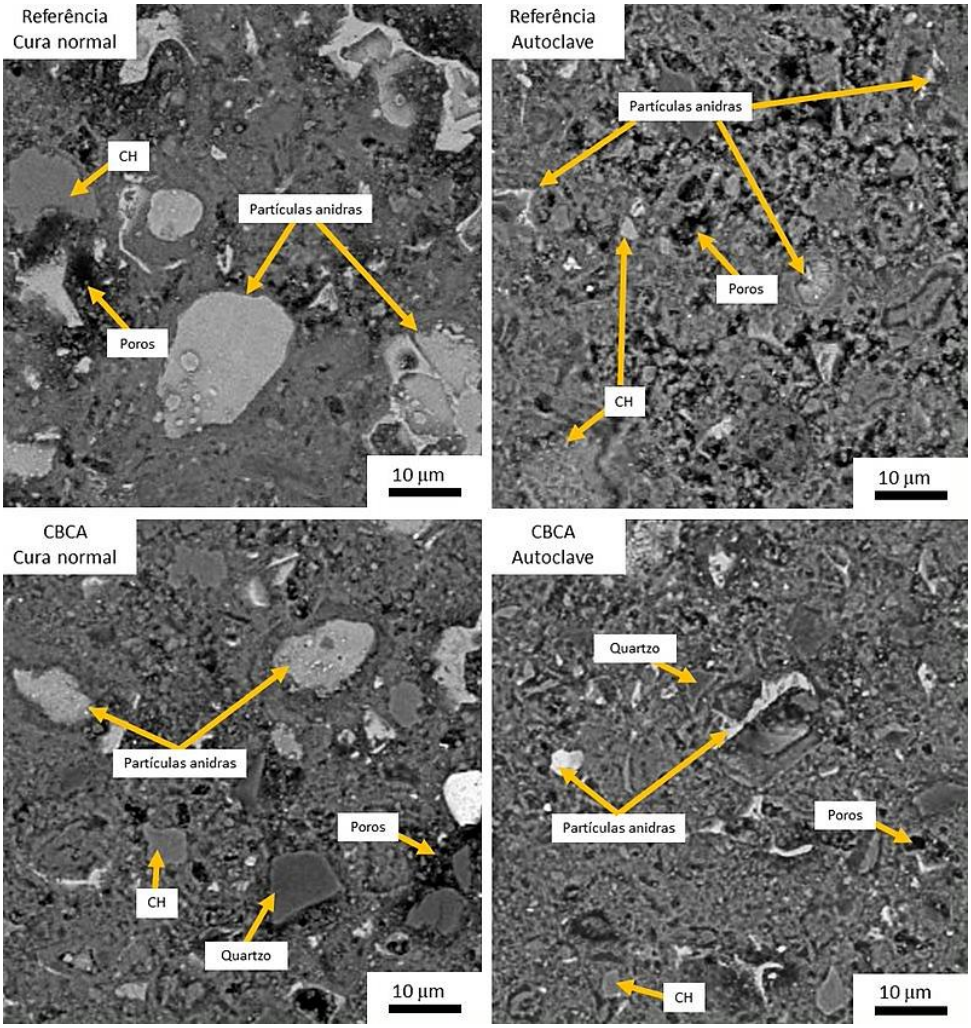
A dureza dinâmica foi realizada no equipamento Shimadzu DUH-211 com indentador *Berkovich*, regime de carregamento e descarregamento e carga máxima de 50 mN em um mapa com 50 marcas de indentação, espaças a 50 µm. O foco deste trabalho foi determinar a dureza da região do silicato de cálcio hidratado e pelo menos 20 das 50 indentações estavam localizadas nesta região, em cada amostra. A superfície das amostras foi investigada no microscópio Quanta FEG 3D com tensão de aceleração de 15 kV, *spot size* de 7,0 e distância de trabalho de 10,1 mm. As micrografias foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados da seção polida. Para garantir que as amostras fossem condutoras, elas foram recobertas com uma camada de carbono.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 estão apresentadas as imagens da microestrutura das pastas de cimento com cura normal e cura em autoclave. É possível observar a presença de partículas anidras, hidróxido de cálcio (CH) e poros em todas as amostras. Contudo, é notável o aumento da hidratação do cimento Portland após a cura em autoclave, devido a redução das partículas anidras e homogeneidade nos tons de cinza. Além disso, partículas de quartzo estão presentes nas pastas com CBCA, cujos tamanhos são menores na amostra com cura em autoclave. Por fim, a amostra referência com cura em autoclave é a mais porosa de todas.

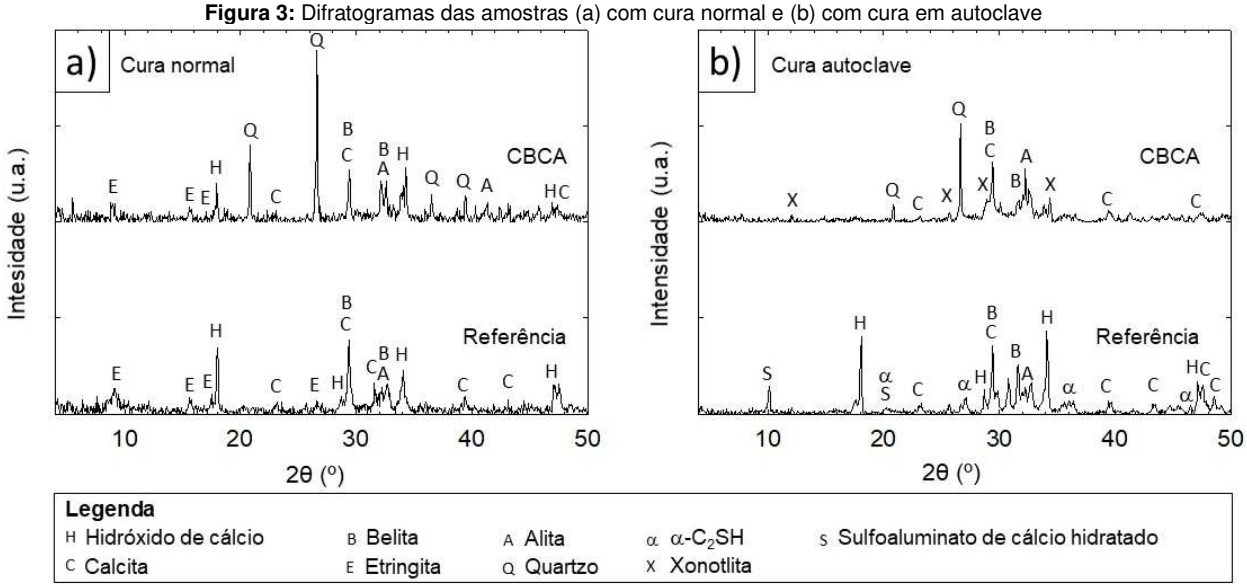
Os difratogramas das amostras com cura normal estão apresentados na Figura 3 (a). É possível notar a presença de picos referentes as partículas anidras do cimento (alita e belita), carbonato de cálcio (calcita), etringita e hidróxido de cálcio nas duas amostras. A única diferença entre elas é a presença de picos de quartzo e a leve redução dos picos de hidróxido de cálcio (2θ ~ 18,08° e 34,11°) na amostra com CBCA. É comum a presença de sílica cristalina na CBCA devido a contaminação pelo solo (THOMAS *et al.*, 2021). Com relação a menor intensidade do hidróxido de cálcio, isso já era esperado, uma vez que 25% da massa de cimento foi substituída, reduzindo a quantidade deste composto gerada. Como não houve alterações consideráveis nos difratogramas entre as amostras com cura normal, os resultados sugerem que não houve atividade pozolânica pela CBCA. Note-se que, como a CBCA usada neste trabalho é a mesma do trabalho de Soares *et al.* (2016), a baixa reatividade da cinza é explicada pela presença de sílica na forma de quartzo. Assim, na temperatura ambiente é indicado que esse material seja utilizado como fíler ao invés de uma pozolana (SOARES *et al.*, 2016).

Figura 2: Micrografias das amostras com cura normal e com cura em autoclave



Fonte: Autores (2023)

Figura 3: Difratogramas das amostras (a) com cura normal e (b) com cura em autoclave



Fonte: Autores (2023)

Os difratogramas das amostras com cura em autoclave estão apresentados na Figura 3 (b). Observa-se a diminuição dos picos de partículas anidras e aumento dos produtos hidratados após o tratamento em autoclave. Isso acontece, pois, os tratamentos térmicos facilitam a hidratação do cimento, modificam a microestrutura e aceleram as reações pozolanas (CWIRZEN, 2007). O aumento dos picos de hidróxido de

cálcio na amostra referência confirma o aumento das reações de hidratação. Além disso, a ausência de picos de hidróxido de cálcio, redução dos picos de quartzo e formação de xonotlita (cristal de silicato de cálcio hidratado com baixa relação Ca/Si) na amostra com CBCA confirmam atividade pozolânica. Embora mostrado anteriormente que a CBCA não reagiu na temperatura ambiente, em condições hidrotermais ela reage. Isso aconteceu, pois, o quartzo se torna reativo em temperaturas altas e com aplicação de pressão (GARCIA, WANG; FIGUEIREDO, 2018). Por fim, apenas a amostra referência apresentou a formação da fase α-C_2SH após a cura em autoclave.

A média da dureza está apresentada no Quadro 2. É importante ter em mente que foi realizada dureza dinâmica da região do C-S-H, isso explica a dispersão alta dos resultados, principalmente nas amostras após autoclavagem. Isso acontece, pois, o C-S-H é uma fase que apresenta relação Ca/Si variável, com diferentes morfologias e densidade (CONSTANTINIDES; ULM, 2004; RICHARDSON, 2008). Levando isso em consideração, não houve variação considerável da dureza nas amostras com cura normal. Isso pode ter acontecido, pois, a adição da CBCA não alterou o C-S-H formado na temperatura ambiente, uma vez que ela não reagiu. Em contrapartida, após o tratamento em autoclave, a amostra com CBCA apresentou aumento de dureza de quase 3 vezes, ao passo que praticamente não houve alteração da amostra referência. Uma explicação para isso é a ocorrência de reação pozolânica, formação de C-S-H com baixa relação Ca/Si e a formação de fases cristalinas como a xonotlita (GARCIA, WANG; FIGUEIREDO, 2018; YAZICI; DENIZ; BARADAN, 2013). É importante ter em mente que há uma correlação direta entre a dureza com a resistência mecânica de concretos e com a formação de xonotlita (IGARASHI; BENTUR; MINDESS, 1996). Por fim, a presença de α-C_2SH na amostra referência deixou a microestrutura mais porosa. Isso explica o porquê da amostra referência, mesmo apresentando maior grau de hidratação do que as amostras curadas na temperatura ambiente, não apresentar aumento da dureza.

Quadro 2: Dureza da região do C-S-H das amostras com cura normal e com cura em autoclave

Amostra	Cura normal	Cura em autoclave
Referência	28,03 ± 5,61 MPa	34,86 ± 11,96 MPa
CBCA	30,1 ± 8,12 MPa	85,64 ± 10,48 MPa

Fonte: Autores (2023)

4 CONCLUSÃO

Foram confeccionadas pastas de cimento com substituição parcial da massa de cimento Portland por 25% de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. As amostras foram submetidas a cura em autoclave. A partir dos resultados, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A presença de quartzo na CBCA limita a sua aplicação apenas como um material fíler (teor mais baixo e não reativo). Contudo, comprovou-se que este quartzo pode se tornar pozolânico em compostos cimentícios com cura em autoclave.
- A utilização de CBCA permitiu a formação de cristais de silicato de cálcio hidratado com baixa relação Ca/Si (xonotlita) e evitou a formação de α-C_2SH. Consequentemente, a dureza aumentou após o tratamento hidrotermal.
- A utilização de CBCA em produtos cimentícios com cura em autoclave é uma forma alternativa para o emprego deste tipo de resíduo em compósitos cimentícios.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro do projeto FAPEMIG #APQ – 00786-22, a Capes, CNPq, ao Departamento de Engenharia de Materiais e Construção e ao Centro de Microscopia da UFMG.

REFERÊNCIAS

CHEN, C. *et al*. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 5, p. 478–485, mar. 2010. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 67–80, jan. 2004. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00230-8

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, nov. 2016. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020

CWIRZEN, A. The effect of the heat-treatment regime on the properties of reactive powder concrete. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 1, p. 25–33, jan. 2007. https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.1.25

SOARES, M. M. N. S. *et al*. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO2. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20–25, ago. 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.005

FAIRBAIRN, E. M. R. *et al*. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO2 emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864–1871, set. 2010. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.04.008

GARCIA, D. C. S.; WANG, K.; FIGUEIREDO, R. B. The influences of quartz content and water-to-binder ratio on the microstructure and hardness of autoclaved Portland cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 91, p. 138–147, ago. 2018. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.05.010

IGARASHI, S.; BENTUR, A.; MINDESS, S. Microhardness testing of cementitious materials. **Advanced Cement Based Materials**, v. 4, n. 2, p. 48–57, set. 1996. https://doi.org/10.1016/S1065-7355(96)90051-6

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dez. 2011. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001

RICHARD, P.; CHEYREZY, M. Composition of reactive powder concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1501–1511, out. 1995. https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137–158, fev. 2008. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005

TAM, C.; TAM, V. W. Microstructural behaviour of reactive powder concrete under different heating regimes. **Magazine of Concrete Research**, v. 64, n. 3, p. 259–267, mar. 2012. https://doi.org/10.1680/macr.2012.64.3.259

THOMAS, B. S. *et al*. Sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material in concrete – a review. **Materials Today Sustainability**, v. 15, p. 100086, nov. 2021. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100086

YADAV, A. L. *et al*. An overview of the influences of mechanical and chemical processing on sugarcane bagasse ash characterisation as a supplementary cementitious material. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118854, fev. 2020. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118854

YAZICI, H.; DENIZ, E.; BARADAN, B. The effect of autoclave pressure, temperature and duration time on mechanical properties of reactive powder concrete. **Construction and Building Materials,** v. 42, p. 53–63, maio 2013. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.003