

CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DE ELEVADA REATIVIDADE PRODUZIDA VIA FRACIONAMENTO DENSIMÉTRICO E MOAGEM ULTRAFINA

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081115

LINHARES, BEATRIZ DIAS FERNANDES[1]; LEMOS, MÔNICA NUNES[1]; CORDEIRO, GUILHERME CHAGAS[1]
[1]UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: GCC@UENF.BR

RESUMO: Este trabalho visa avaliar a eficácia do fracionamento densimétrico na produção de uma cinza do bagaço de cana-de-açúcar de elevada pozolanicidade. Inicialmente, uma cinza rica em quartzo foi coletada em caldeira industrial e submetida ao fracionamento densimétrico para remoção do quartzo contaminante por meio de decantação. Em seguida, a parcela de cinza potencialmente pozolânica foi cominuída mediante moagem ultrafina. As composições química e mineralógica obtidas foram adequadas a materiais pozolânicos. Ensaios de condutividade elétrica, índice de desempenho e calorimetria isotérmica confirmaram a elevada reatividade da cinza produzida pelo método proposto em comparação com a cinza original.

PALAVRAS-CHAVES: Cinza do bagaço da cana-de-açúcar; Pozolana; Fracionamento densimétrico; Moagem ultrafina; Atividade pozolânica.

PRODUCTION OF A HIGHLY POZZOLANIC SUGARCANE BAGASSE ASH VIA DENSIMETRIC SEPARATION AND ULTRIFINE GRINDING

ABSTRACT: This study aims to evaluate the effectiveness of densimetric separation in the production of a highly pozzolanic sugarcane bagasse ash. Initially, a quartz-rich ash was collected in industrial boilers and submitted to wet densimetric separation to remove most of the quartz contaminant by decantation. Then, the potentially pozzolanic ash was subjected to ultrafine grinding. Chemical and mineralogical compositions obtained were appropriate to pozzolanic materials. Electrical conductivity, mechanical performance index and isothermal calorimetry tests confirmed the highly reactive material produced by the proposed method in comparison with the original ash.

KEYWORDS: Sugarcane bagasse ash; Pozzolan; Densimetric separation; Ultrafine grinding; Pozzolanic activity.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, pesquisas têm sido desenvolvidas acerca da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material suplementar cimentício [1-3]. Assim, estudos indicaram melhorias nas propriedades mecânicas[1,2,4], reológicas[2] e de durabilidade[2,5] de concretos devido à atividade pozolânica e ao efeito fíler da cinza[6]. Além disso, o emprego da cinza em substituição ao cimento conjuga dois importantes benefícios ambientais, que são a destinação correta para uma cinza silicosa e a redução na emissão de gases intensificadores de efeito estufa[7] gerados durante a produção de

cimento Portland.

Apesar dos benefícios promovidos pela cinza e sua grande disponibilidade no mundo, alguns fatores precisam ser verificados antes do seu emprego como adição mineral. Uma vez que a queima do bagaço ocorre de forma não controlada nas caldeiras, a cinza pode apresentar composição química e tamanho de partícula variados[8]. Além disso, é recorrente a presença de contaminantes, geralmente oriundos do solo ou de fertilizantes, sendo quartzo o mais comum para este tipo de material[6,8]. Diante disso, procedimentos como moagem, queima controlada e lixiviação ácida têm sido empregados com o objetivo de aumentar a uniformidade e a concentração de sílica amorfa na cinza[6,8,9]. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do fracionamento densimétrico e da moagem ultrafina na reatividade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção e caracterização das cinzas do bagaço

A cinza do bagaço foi coletada em uma usina localizada na cidade de Campos do Goytacazes/RJ. A cinza original (*in natura*) foi submetida ao processo de fracionamento densimétrico com o objetivo de separar do quartzo, por meio da diferença de densidade, a fração de cinza potencialmente pozolânica. Este método foi adaptado de Andreão *et al*.[10]. A primeira etapa do fracionamento consistiu em imergir 2 L de cinza em 15 L de água, seguido de agitação manual da dispersão por 1 min. Após 3 min de repouso, 10 L da dispersão foram retirados e colocados em repouso por 72 h com objetivo de promover a decantação da parcela sólida. Após esse período, o volume de água em excesso foi retirado por sifonamento e a cinza decantada foi seca em estufa a 100 °C por 24 h. A amostra de cinza dispersa gerada pelo fracionamento densimétrico foi denominada CBCA-D, com rendimento de cerca de 8%.

Na sequência, a cinza original e uma parcela da cinza dispersa foram cominuídas em um moinho atritor (Union Process) por 2 h e 1 h, respectivamente. Os tempos de moagem foram ajustados para a obtenção de curvas granulométricas similares, com tamanho característico D_{50} inferior a 10 μm[8]. Após a moagem, as cinzas original e dispersa moídas foram nomeadas CBCA-OM e CBCA-DM, respectivamente.

A composição de óxidos das cinzas foi obtida por análise semi-quantitativa em espectrômetro de fluorescência de raios X (Shimadzu EDX-720). A perda ao fogo e a massa específica foram obtidas de acordo com a NBR NM 18[11] e a NBR 16605[12], respectivamente. A distribuição do tamanho de partícula das amostras foi determinada por granulometria a laser (Malvern Mastersizer 2000). Ensaios de difratometria de raios X (equipamento Rigaku Miniflex 600) foram realizados com radiação de Cu-kα no intervalo 2θ entre 8 e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, passo de 0,02° e velocidade angular de 5°/min para determinação da mineralogia das cinzas. Análises quantitativas foram realizadas por refinamento de Rietveld[12] para quantificação das fases constituintes.

A atividade pozolânica das cinzas foi avaliada pelo método de condutividade elétrica proposto por Luxán *et al*.[14]. A variação da condutividade foi monitorada durante 20 min com uso de condutivímetro Alfakit AT 230. A pozolanicidade também

foi analisada através de índice de desempenho[15]. Para o ajuste da consistência das argamassas, neste caso, teores específicos de aditivo superplastificante (éter carboxílico modificado com massa específica de 1,12 g/cm³ e teor de sólido de 28,9%) foram utilizados. O ensaio de compressão axial foi realizado em uma máquina universal de ensaios Shimadzu UHI-500kNI, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min.

2.2 Ensaio de calorimetria isotérmica

A hidratação de pastas cimentícias contendo as cinzas produzidas foi avaliada por meio do ensaio de calorimetria isotérmica (calorímetro Calmetrix I-CAL 2000) por 72 h a 25 ± 0,1 °C. Neste caso, pastas com 20% de substituição em massa do cimento Portland por cada tipo de adição (P-*X*, sendo *X* o tipo de cinza) foram confeccionadas, além de uma pasta de referência (P-REF) produzida sem o uso de adição mineral. Um cimento sem adição mineral (CPP classe G[16]) foi utilizado para a produção das pastas com relação água-material cimentício igual a 0,4 e teor de superplastificante igual a 0,03%. A mistura das pastas foi feita em misturador Hamilton Beach por 2 min a 600 rpm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição de óxidos e os valores de perda ao fogo das cinzas produzidas. As amostras, como esperado, possuem altos teores de sílica (SiO_2) - superiores a 50% em todas as cinzas. O fracionamento densimétrico promove mudanças na composição da cinza, com destaque para a redução do teor de SiO_2 pela remoção de boa parte do quartzo presente na cinza original. Além disso, a CBCA-D também apresenta aumento nos teores de Al_2O_3, K_2O, CaO e P_2O_5 devido a uma maior concentração desses compostos na cinza dispersa. No que se refere à perda ao fogo, as cinzas apresentam valores inferiores ao teor máximo de 6% estabelecido na NBR 12653[17]. A alta concentração de matéria orgânica é indesejável em cinzas pozolânicas uma vez que diminui a concentração de sílica amorfa e, consequentemente, a atividade pozolânica da cinza[8]. Além disso, cinzas com elevada perda ao fogo promovem aumento nos tempos de pega de sistemas cimentícios[18].

Cinza	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	P_2O_5	SO_3	TiO_2	MnO	PF*
CBCA-OM	68,4	14,3	7,4	3,0	2,1	–	1,6	1,3	0,1	1,7
CBCA-D / CBCA-DM	54,5	22,3	6,6	5,0	3,4	1,6	1,2	1,2	0,2	4,1

* PF - perda ao fogo.

Tabela 1 – Composição de óxidos e perda ao fogo das cinzas (%)

Os difratogramas de raios X das cinzas estão indicados na Figura 1a e apontam a presença de quartzo tanto na CBCA-OM quanto na CBCA-D. A contaminação por quartzo é recorrente em cinzas do bagaço e tem sua origem associada à parcela de areia aderida à cana-de-açúcar durante sua colheita e operações de limpeza das caldeiras[8]. O difratograma da CBCA-D apresenta um halo de amorfismo entre os

ângulos 2θ iguais a 20 e 30° (detalhe na Figura 1a), o que indica a presença de sílica amorfa. A Tabela 2 mostra a quantificação das fases cristalinas das cinzas obtida por refinamento de Rietveld e confirma a presença predominante de quartzo na CBCA-OM. A CBCA-D, por sua vez, apresenta maior concentração de fase amorfa (94,8%) em comparação com a cinza original (40,3%). Para a CBCA-D, observa-se ainda uma redução expressiva do teor de quartzo, sendo 59,7% para a CBCA-OM e apenas 5,2% para a CBCA-D. Esses resultados são positivos e confirmam a eficácia do processo de fracionamento densimétrico para concentrar a parcela amorfa da cinza e reduzir a sua contaminação por quartzo. Resultados similares foram obtidos por Andreão *et al*.[10], que desenvolveram um processo de separação densimétrica com a retirada da parcela mais reativa por peneiramento.

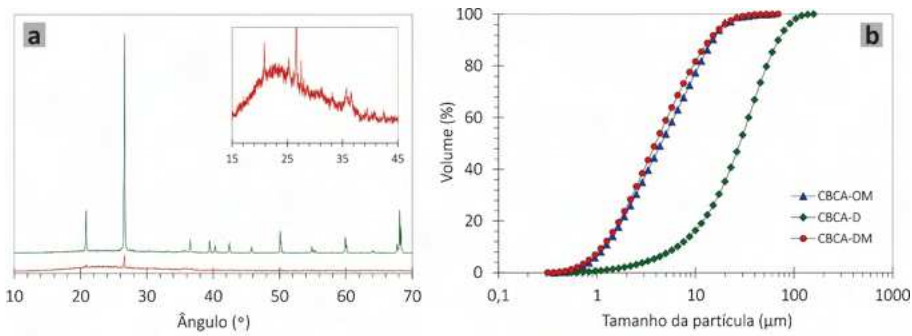

Figura 1 – Difratogramas de raios X (a) e curvas granulométricas (b) das cinzas. Os picos nos difratogramas de CBCA-OM (verde) e CBCA-DM (vermelho) se referem ao quartzo (ficha ICDD #01-083-0539)

Cinza	Massa específica (g/cm³)	D_{50} (µm)	ID (%)	Quantificação (%)	
				Quartzo	Amorfos
CBCA-OM	2,56	3,93	110	59,7	40,3
CBCA-D	2,32	28,20	126	5,2	94,8
CBCA-DM	2,32	3,85	132	5,2	94,8

Tabela 2 – Principais parâmetros físicos e quantificação das fases das cinzas

A Figura 1b apresenta a distribuição granulométrica das cinzas e a comparação entre as curvas indica que as cinzas moídas (CBCA-OM e CBCA-DM) apresentam granulometrias similares, com valores de D_{50} inferiores a 10 mm (Tabela 2). A cinza não moída (CBCA-D) apresentou, como esperado, granulometria grosseira, com um D_{50} igual a 28,20 µm. A homogeneização e redução das partículas é um procedimento importante para garantir reatividade das cinzas, uma vez que a atividade pozolânica é potencializada pelo aumento da superfície específica associada à redução do tamanho de partícula[6,8,19].

Os valores de massa específica estão indicados na Tabela 2, sendo iguais a

2,32 g/cm³ para as amostras CBCA-D e CBCA-DM, e 2,56 g/cm³ para a CBCA-OM. De forma geral, cinzas que contém ferro e quartzo tendem a ter maiores valores de massa específica, enquanto materiais predominantemente formados por sílica amorfa e com poucas impurezas apresentam menores valores de massa específica. Dessa forma, os valores encontrados estão coerentes com a composição química e mineralógica das cinzas, pois o menor valor de massa específica da cinza dispersa pode ser atribuído à concentração de sílica amorfa e redução de quartzo.

Os resultados de condutividade elétrica estão indicados na Figura 2. As curvas mostram de forma evidente os diferentes comportamentos das três cinzas investigadas. De acordo com a classificação proposta por Luxán *et al.*[14], baseada na variação da condutividade aos 2 min, as amostras CBCA-DM e CBCA-D podem ser classificadas como materiais de boa pozolanicidade, com variações de 1,51 mS/cm e 1,34 mS/cm, respectivamente. O melhor resultado da CBCA-DM, em relação a CBCA-D, se deve à moagem ultrafina, tendo em vista o menor tamanho de partícula da amostra dispersa e moída, que promove aumento da superfície específica do material e, consequentemente, maior solubilidade da sílica amorfa[19]. A CBCA-OM apresenta variação de 0,46 mS/cm, sendo classificada como cinza de média pozolanicidade. Posto que a CBCA-OM e a CBCA-DM apresentam granulometrias similares, a variação mais pronunciada na condutividade da CBCA-DM pode ser atribuída à menor presença de quartzo em sua composição. Os resultados obtidos evidenciam a influência do fracionamento densimétrico na atividade pozolânica das amostras, considerando a maior reatividade das cinzas oriundas do pré-tratamento em comparação com a cinza que foi submetida apenas à moagem.

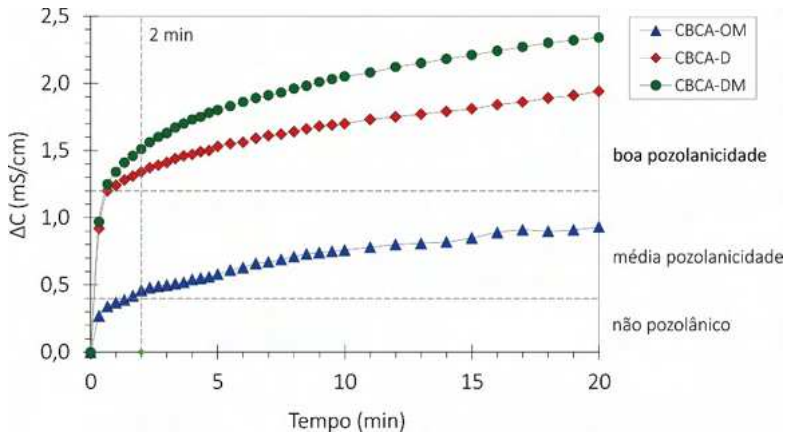

Figura 2 – Variação da condutividade elétrica (ΔC) durante 20 minutos

Os valores de índice de desempenho estão também indicados na Tabela 2. O caráter pozolânico das amostras foi confirmado pelos resultados superiores aos 90% mínimos estabelecidos pela NBR 12653[17]. A CBCA-DM tem o melhor desempenho dentre as cinzas estudadas, seguida da CBCA-D, com índices de 132% e 126%, respectivamente. A CBCA-OM apresenta um resultado inferior, com ID de 110%, que pode ser atribuído à contaminação por quartzo. É importante enfatizar que o índice de desempenho é influenciado pelos efeitos físicos e químicos das cinzas[6,19]. Os resultados

obtidos foram superiores aos encontrados em estudos anteriores para esse tipo de material[9], e corroboram os resultados de condutividade elétrica, o que confirma os efeitos pozolânicos específicos desenvolvidos por cada cinza.

A Figura 3a mostra as curvas de fluxo de calor de hidratação das pastas. A mistura P-CBCA-OM não apresenta diferença significativa em relação à P-REF nas 6 h iniciais de hidratação. A baixa reatividade da CBCA-OM mantém o tempo de início do período de aceleração. Esse comportamento é típico de cinzas do bagaço com altos teores de quartzo[8,19]. Para as pastas com cinzas dispersas, há uma sensível aceleração da hidratação, que está associada à elevada finura das cinzas produzidas por fracionamento densimétrico[8]. O pico associado à hidratação do C_3A é mais pronunciado nas pastas com as cinzas devido à presença expressiva de Al_2O_3 nas amostras[8]. As curvas referentes ao calor liberado pelas pastas são apresentadas na Figura 3b. Durante as primeiras horas de hidratação, observa-se que as misturas P-CBCA-DM e P-CBCA-D liberam mais calor que a P-REF. Esse aumento é consequência da atividade pozolânica e da nucleação heterogênea promovidas pelas cinzas. Além disso, o elevado teor de Al_2O_3 presente na composição das cinzas também contribui para o aumento do calor de hidratação das duas pastas. Ao final das 72 h, todas as pastas com cinza apresentam valores máximos de energia liberada inferiores ao da P-REF. Considerando que a CBCA-OM é a menos reativa dentre as cinzas estudadas, é coerente que seu processo de hidratação desenvolva menos calor acumulado.

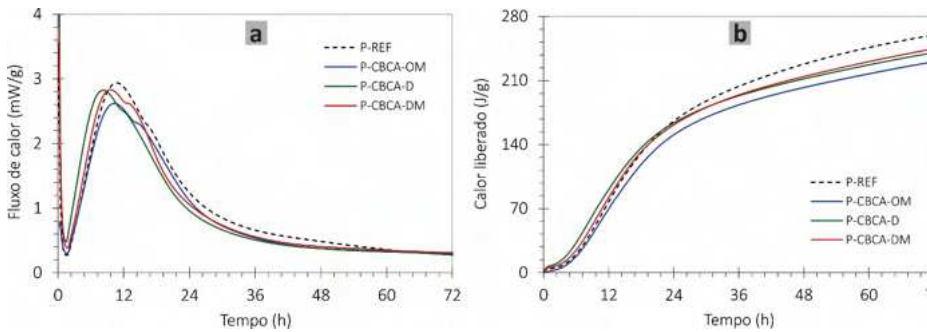

Figura 3 – Curvas de fluxo de calor (a) e calor liberado (b) das pastas cimentícias, calculadas em função da massa de material cimentício

4 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o fracionamento densimétrico atingiu o objetivo de separar a fração reativa da cinza de grande parte do quartzo contaminante. A amostra CBCA-DM apresentou maior reatividade dentre as cinzas avaliadas em decorrência de sua granulometria ultrafina, presença elevada de fases amorfas (SiO_2 e Al_2O_3) e baixa contaminação por quartzo. Além disso, a adição das diferentes cinzas provocou redução no calor de hidratação liberado pelas pastas, embora as cinzas dispersas causaram uma sensível aceleração nas primeiras horas de hidratação. Pela comparação entre CBCA-D e CBCA-DM é possível concluir que o fracionamento densimétrico foi mais relevante para a reatividade das cinzas que a

moagem ultrafina, uma vez que a redução expressiva no tamanho das partículas não acarretou aumento proporcional de atividade pozolânica. Este comportamento é interessante economicamente para a produção de CBCA em larga escala, tendo em vista que a moagem requer maior consumo de energia elétrica.

REFERÊNCIAS

1. GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 515-524, 2007.

2. CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultra-fine sugar cane bagasse ash as mineral admixture for concrete. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 5, p. 487-493, 2008.

3. MINNU, S. N.; BAHURUDEEN, A.; ATHIRA, G. Comparison of sugarcane bagasse ash with fly ash and slag: An approach towards industrial acceptance of sugar industry waste in cleaner production of cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, 124836, 2021.

4. CORDEIRO, G. C.; PAIVA, O. A.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TAVARES, L. M. Long-term compressive behavior of concretes with sugarcane bagasse ash as a supplementary cementitious material. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 46, n. 2, p. 564-573, 2018.

5. CHUSILP, N.; JATURAPITAKKUL, C.; KIATTIKOMOL, K. Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 11, p. 3352–3358, 2009.

6. 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, 2008.

7. FAIRBAIRN, E. M. R.; AMERICANO, B. B.; CORDEIRO, G. C.; PAULA, T. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; SILVOSO, M. M. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO_2 emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864-1871, 2010.

8. BARBOSA, F. L.; CORDEIRO, G. C. Partial replacement by different sugar cane bagasse ashes: hydration-related, compressive strength and autogenous shrinkage. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121625, 2021.

9. CORDEIRO, G. C.; LEMOS, M. N.; XAVIER, K. V.; LIMA, C. P. F. de. Production of agroindustrial ashes with pozzolanic activity via acid leaching, conjugated burning and ultrafine grinding. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 4, p. 189-203, 2020.

10. ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L. Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials. **Green Materials,** v. 7, p. 61-70, 2019.

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

12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

13. LIU, H.; KUO, C. Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. **Materials Letters**, v. 26, p. 171-175, 1996.

14. LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 1, p. 63-68, 1989.

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

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

17. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653:** Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2015.

18. CORDEIRO, G. C.; BARROSO, T. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Enhancement the properties of sugar cane bagasse ash with high carbon content by a controlled re-calcination process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, p. 1250-1257, 2018.

19. 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, 2017.