ATAQUE ÁCIDO DE ARGAMASSAS COM CIMENTOS COMPOSTOS COM CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E FÍLER CALCÁRIO

Acid attack of mortars containing blended cements with sugarcane bagasse ash and limestone filler

Andréia Arenari de Siqueira
Universidade Federal do Rio de Janeiro | Rio de Janeiro, RJ | andreia.siqueira@coc.ufrj.br

Romildo Dias Toledo Filho
Universidade Federal do Rio de Janeiro | Rio de Janeiro, RJ | toledo@coc.ufrj.br

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

Resumo

A substituição parcial de clínquer por materiais cimentícios suplementares destaca-se como estratégia-chave na busca pela descarbonização da indústria cimenteira. Essa abordagem visa preservar o sólido desempenho mecânico e a durabilidade dos sistemas cimentícios, fatores primordiais na construção civil. Nesse cenário, este estudo tem como objetivo avaliar a influência de cimentos compostos com cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBCA) e fíler calcário (FC) na durabilidade de argamassas frente ao ataque por ácido sulfúrico. Ensaios de resistência à compressão e absorção d'água foram realizados, enquanto a microestrutura foi minuciosamente analisada via microscopia eletrônica de varredura. Os resultados revelaram que a adição de ambos os materiais contribuiu significativamente para a densificação da microestrutura e para a redução da formação de gesso após o ataque ácido em comparação com uma argamassa com cimento comum. Destaca-se que a CBCA superou o FC em desempenho mecânico graças à sinergia de efeitos físicos e químicos provenientes da cinza. Notou-se um efeito pronunciado de diluição na argamassa com cimento com FC. Por outro lado, a atividade pozolânica da CBCA não conferiu maior durabilidade à argamassa frente ao ataque ácido.

Palavras-chave: Ataque ácido; Cimento Portland composto; Cinza do bagaço de cana-de-açúcar; Fíler calcário.

ABSTRACT

Partial clinker replacement with supplementary cementitious materials is a key strategy for decarbonizing the cement industry, aiming to maintain mechanical performance and durability in cement systems, crucial in civil engineering. This study assesses the influence of blended cements with sugarcane bagasse ash (CBCA) and limestone filler (FC) on mortar durability against sulfuric acid. Compression strength and water absorption tests were conducted, with microstructure examined via scanning electron microscopy. Results show both materials significantly densified the microstructure and reduced the gypsum formation after acid attack, compared to ordinary Portland cement mortar. Notably, CBCA outperformed FC in mechanical behavior due to synergistic physical and chemical effects from the ash. A pronounced dilution effect was observed in FC-blended cement mortar, while CBCA's pozzolanic activity did not improve the durability of the mortar against acid attack.

Keywords: Acid attack; Blended Portland cement; Sugarcane bagasse ash; Limestone filler.

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista o compromisso ambiental da indústria cimenteira para mitigar as emissões de gases do efeito estufa no mundo, a substituição parcial do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS) vem se destacando como umas das principais estratégias para descarbonização a curto prazo (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Neste contexto, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar se destaca como um material promissor para uso como MCS, tendo em vista seu potencial pozolânico e considerável disponibilidade em diversos países do mundo, principalmente em regiões tropicais. Vários estudos comprovam o bom desempenho da CBCA em diferentes propriedades de materiais cimentícios (BAHURUDEEN *et al.*, 2015; CORDEIRO; KURTIS, 2017; RAJASEKAR *et al.*, 2018; DE SIQUEIRA; CORDEIRO, 2022).

Outra medida importante para a promoção da sustentabilidade das construções é o aumento da durabilidade de sistemas cimentícios. Neste caso, o emprego de novos MCS, como é o caso da cinza do bagaço, requer pesquisas sobre sua influência na durabilidade frente a diferentes agentes agressivos. Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de cinza e fíler calcário (usando como adição de controle) na durabilidade de argamassas cimentícias. Para tanto, dois cimentos compostos foram produzidos com substituição parcial de clínquer Portland por esses materiais, e comparados com cimento Portland comum. Os cimentos foram aplicados em argamassas, que foram expostas a uma solução de ácido sulfúrico por 56 dias. O desempenho das argamassas foi investigado em ensaios de resistência à compressão e absorção de água e a microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

2 METODOLOGIA

A cinza do bagaço foi coletada no reator de fuligem de uma destilaria de etanol localizada no Estado do Rio de Janeiro, Brasil, e apresentou uma significativa contaminação por quartzo e carbono. Para reduzir a contaminação, a cinza foi submetida aos procedimentos fracionamento densimétrico (ANDREÃO *et al.*, 2019) e requeima autógena em forno rudimentar (DE SIQUEIRA; CORDEIRO, 2022). O calcário foi fornecido por uma empresa de mineração localizada no Estado do Rio de Janeiro, Brasil, e apresentou uma composição de cerca de 94% de $CaCO_3$. Ambas as adições minerais foram submetidas à moagem a seco de acordo com os procedimentos descritos em De Siqueira e Cordeiro (2022). A moagem resultou em valores de D_{50} de 4,2 μm para ambos os materiais (cinza, denominada CBCA, e fíler calcário, FC). A Tabela 1 mostra a composição química, obtida por espectroscopia de raios-X (Shimadzu EDX-720), de CBCA e FC, além de suas principais características físicas. Ressalta-se, neste caso, que a soma de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 igual a cerca de 83% e a elevada superfície específica da CBCA, que resultaram em um índice de desempenho (NBR 5752, 2014) elevado (127%), possibilitaram a classificação da cinza como pozolana (NBR 12653, 2014).

Tabela 1: Parâmetros físicos e composição química (% de massa) de CBCA e FC.

Composição química		
	CBCA	**FC**
CaO	3,4	52,8
SiO_2	53,8	3,7
Al_2O_3	18,1	-
Fe_2O_3	10,8	1,8
K_2O	4,3	0,5
SO_3	2,7	0,6
TiO_2	1,0	-
P_2O_5	1,6	-
MnO	0,2	-
Perda ao fogo	3,9	40,5
Parâmetros físicos		
D_{50} (μm)	4,2	4,2
Massa específica (g/cm^3)	2,61	2,77
Sup. específica BET (m^2/g)	17,0	5,0
Índice de desempenho (%)	127	-

Tabela 2: Parâmetros físicos e composição química (% de massa) dos cimentos produzidos.

Composição química			
	CP1	**CP2**	**CP3**
CaO	70	55,9	68,2
SiO_2	15,7	23,7	13,0
Al_2O_3	4,1	7,6	3,3
SO_3	3,6	3,8	3,5
Fe_2O_3	4,7	5,6	4,4
K_2O	0,6	1,3	0,6
TiO_2	0,3	0,4	0,4
MnO	0,1	0,1	0,1
Na_2O_{eq}	0,4	0,9	0,4
Perda ao Fogo	0,9	1,6	6,5
Parâmetros físicos			
D_{50} (μm)	12,8	10,9	11,4
Massa específica (g/cm^3)	3,07	2,90	3,01
Finura Blaine (m^2/kg)	325	418	405
Início - fim de pega (min)	120 - 180	155 - 200	120 - 160

Em seguida, CBCA e FC foram empregados na produção de cimentos compostos, de acordo com os requisitos da NBR 16697 (2018). Clínquer Portland e gipsita foram fornecidos por uma fábrica de cimento localizada no

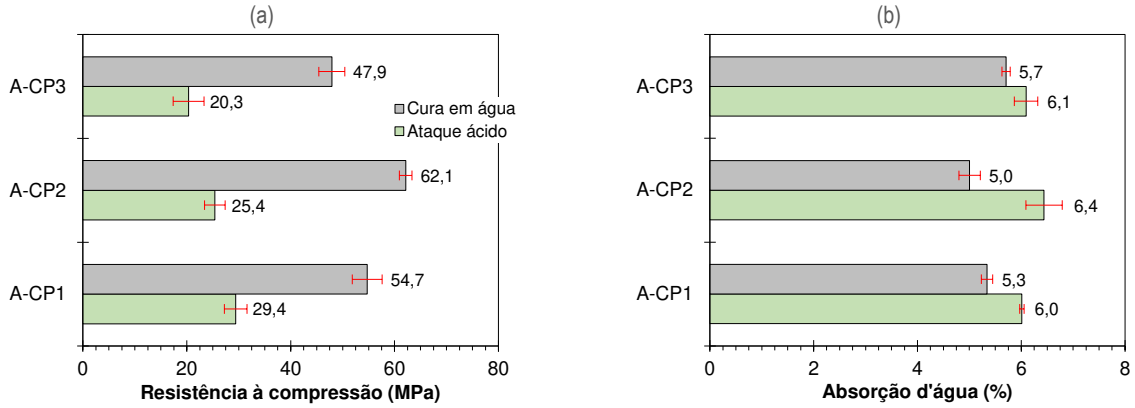
Estado do Espírito Santo, Brasil. Assim, três cimentos foram avaliados, sendo o CP1 um cimento Portland comum, o CP2 um cimento com 14% de substituição do clínquer por CBCA e o CP3 um cimento com 14% de substituição do clínquer por FC. O teor de sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, gesso) foi mantido constante em 5% para manter a mesma formulação entre os cimentos e evitar o fenômeno de subsulfatação (AVET; SCRIVENER, 2018). A Tabela 2 apresenta os parâmetros físicos e a composição química dos cimentos deste estudo. Maiores informações sobre o processo produtivo e caracterização completa dos cimentos produzidos estão descritos em um trabalho prévio (DE SIQUEIRA; CORDEIRO, 2022).

Argamassas (A-CP*x*, *x* igual a 1, 2 ou 3) foram produzidas com cada um dos cimentos para avaliar a influência das adições na durabilidade frente ao ataque por ácido sulfúrico (1,5%). Para tanto, água deionizada e areia normal (ABNT NBR 7214, 2015) foram utilizadas na dosagem, com uma relação água-cimento e areia-cimento de 0,48 e 3,0, respectivamente. O teor de superplastificante (éter carboxilato) foi fixado em 0,012% em massa de cimento para todas as misturas. Para os ensaios de resistência à compressão e absorção d'água, 8 corpos de prova cúbicos (50 mm de aresta) e 8 cilíndricos (25 mm de diâmetro e 50 mm de altura) foram moldados, respectivamente. Após moldagem, os corpos de prova foram mantidos em cura com água saturada de cal por 28 dias. Em seguida, metade dos corpos de prova foi mantida em água saturada de cal e o restante foi mantido em solução ácida por 56 dias. Ao final do ataque ácido, lâminas de 5mm de espessura foram extraídas dos corpos de prova cúbicos, impregnadas em resina e recobertas com uma fina camada condutora de carbono para realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico FEI Quanta 400 MLA com detector de elétrons retroespalhados (BSE) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), operando com tensão de 20 kV e distância de trabalho de 11 mm. O objetivo do ensaio foi observar a camada degradada pelo ataque ácido e mapear a formação de gesso nas amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1a apresenta os resultados de resistência à compressão das argamassas atacadas e não atacadas por ácido sulfúrico, com 84 dias de idade. Pela avaliação das argamassas mantidas somente em água, nota-se um desempenho significativamente superior de A-CP2 em comparação às demais misturas. Nesse caso, as propriedades da CBCA, especialmente a elevada superfície específica e a atividade pozolânica, contribuíram para o bom desempenho mecânico da argamassa. Por outro lado, o FC não contribuiu positivamente para a resistência da A-CP3, que apresentou um valor médio (47,9 MPa) significativamente menor que o da referência. Ao comparar as argamassas atacadas e não atacadas de mesma idade, percebe-se que o ataque com ácido sulfúrico foi bastante agressivo, resultando em perdas significativas de resistência para todas as misturas. As perdas de resistência foram de 47%, 59% e 58% para as argamassas A-CP1, A-CP2 e A-CP3, respectivamente. Cabe ressaltar que a resistência à compressão foi calculada considerando a área original do corpo de prova, simulando uma condição de serviço. A perda de resistência à compressão foi menor para a argamassa de referência e a A-CP3 apresentou a menor resistência após ataque. O bom desempenho de A-CP2 curada em água não se repetiu após o ataque ácido, visto que a perda de resistência foi mais pronunciada nessa argamassa após o ataque.

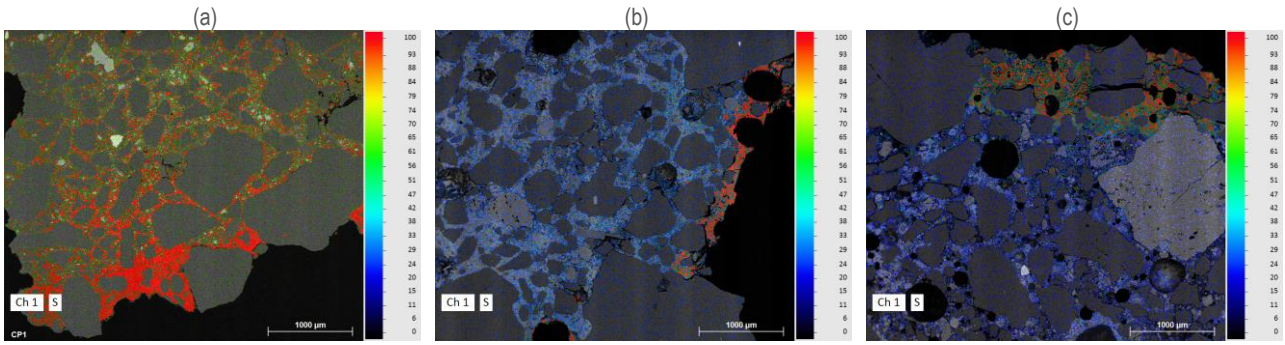
Figura 1: Resistência à compressão (a) e absorção d'água (b) das argamassas atacadas e não atacadas após 84 dias de idade.



Os resultados de absorção d'água estão apresentados na Figura 1b e revelaram que, para as argamassas não atacadas, a A-CP2 absorveu menos água em comparação com a referência, enquanto a A-CP3 apresentou maior absorção dentre as misturas estudadas. Neste caso, o efeito pozolânico da CBCA permitiu uma maior densificação da microestrutura (GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007) em contraponto

ao efeito predominantemente físico gerado pelo FC contido no CP3. Após o período de exposição ao ácido, houve aumentos de 13%, 29% e 7% na absorção de A-CP1, A-CP2 e A-CP3, respectivamente, em comparação às misturas não atacadas de mesma idade. O aumento geral na absorção das amostras atacadas se deve ao aumento de porosidade causado pela degradação da matriz cimentícia exposta ao ácido. Ressalta-se que o aumento na absorção foi mais expressivo na A-CP2, indicando que o uso da CBCA não teve um efeito positivo na durabilidade das argamassas. Contudo, a análise estatística apontou que não houve diferença significativa na absorção de água das três argamassas estudadas após o ataque.

Figura 2: Imagens de MEV com mapeamento de enxofre para A-CP1 (a), A-CP2 (b) e A-CP3 (c) após o ataque ácido.



A formação de gesso, produto da reação do ácido sulfúrico com a portlandita, foi observada nas imagens de MEV das argamassas a partir do mapeamento do enxofre (S), com auxílio do EDS, como mostra a Figura 2. Para todas as argamassas, a camada mais externa apresentou uma concentração maior de gesso devido ao contato direto com a solução ácida. Contudo, a presença significativa de gesso também foi observada no interior da A-CP1 (Figura 2a), o que não ocorreu para A-CP2 (Figura 2b) e A-CP3 (Figura 2c). Nesse caso, a maior densificação da microestrutura proporcionada pelas adições minerais contribuiu com a menor penetração de ácido no interior das argamassas, minimizando a formação de gesso no interior dos corpos de prova. Esse efeito foi mais significativo para a A-CP2 uma vez que, além dos efeitos físicos, a CBCA apresenta atividade pozolânica, o que resultou numa camada degradada de menor espessura quando comparada à A-CP3. A formação de gesso no interior dos corpos de prova, como ocorreu para A-CP1, pode ter causado uma densificação da microestrutura da argamassa, levando a uma menor perda de resistência. Por outro lado, a degradação das misturas A-CP2 e A-CP3 ocorreu preferencialmente na superfície, o que também promoveu consideráveis quedas de resistência após ataque ácido. Nesse caso, a maior espessura da camada de gesso na A-CP3 pode ter contribuído com a baixa absorção após o ataque, enquanto para a A-CP2, a menor espessura dessa camada, atrelada a uma observação visual da degradação da argamassa, indica que houve um desplacamento superficial, que pode ter contribuído com a maior perda de resistência. As análises realizadas nessa pesquisa apontam que o uso da CBCA reduziu a penetração do ácido no interior da matriz cimentícia, porém, isso não foi suficiente para melhorar o desempenho da argamassa após o ataque por ácido sulfúrico.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitiram concluir que a argamassa com cimento composto com CBCA apresentou um desempenho mecânico superior em comparação às outras misturas devido às propriedades da CBCA. Por outro lado, o FC não contribuiu positivamente para a resistência da A-CP3, que teve uma queda significativa em relação à referência. O ataque com ácido sulfúrico foi agressivo, levando a perdas consideráveis de resistência em todas as misturas, sobretudo A-CP2. A formação de gesso devido à reação com ácido sulfúrico foi observada nas argamassas, sendo mais significativa na superfície. A presença de gesso no interior da A-CP1 não ocorreu em A-CP2 e A-CP3. Essa formação de gesso no interior das amostras pode ter contribuído para menor perda de resistência da referência, enquanto a degradação na superfície afetou consideravelmente A-CP2 e A-CP3.

5AGRADECIMENTOS

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). Os autores também agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-MCT) pela colaboração nas análises de MEV.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 12653. **Materiais pozolânicos - Requisitos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

ABNT NBR 16697. **Cimento Portland - Requisitos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

ABNT NBR 5752. **Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

ABNT NBR 7214. **Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L. Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement-based materials. **Green Materials**, *[S. l.]*, v. 7, n. 2, p. 61-70, 2019. DOI: 10.1680/jgrma.18.00016.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC^3). **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 107, p. 124-135, 2018. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.02.016.

BAHURUDEEN, A.; KANRAJ, D.; GOKUL DEV, V.; SANTHANAM, M. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, *[S. l.]*, v. 59, p. 77-88, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.03.004.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 97, p. 41-49, 2017. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.03.008.

DE SIQUEIRA, A. A.; CORDEIRO, G. C. Properties of binary and ternary mixes of cement, sugarcane bagasse ash and limestone. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 317, p. 126150, 2022. a. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126150.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, *[S. l.]*, v. 29, n. 6, p. 515-524, 2007. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2007.03.001.

KHAN, H. A.; CASTEL, A.; KHAN, M. S. H.; MAHMOOD, A. H. Durability of calcium aluminate and sulphate resistant Portland cement based mortars in aggressive sewer environment and sulphuric acid. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 124, n. February, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105852.

RAJASEKAR, A.; ARUNACHALAM, K.; KOTTAISAMY, M.; SARASWATHY, V. Durability characteristics of ultra high strength concrete with treated sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 171, p. 350-356, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.140.

UN ENVIRONMENT; SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 114, p. 2-26, 2018. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.