



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de Tecnologia*  
*Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica*  
*- Mestrado - Doutorado -*

# **UTILIZAÇÃO DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS ALCALINAMENTE ATIVADOS**

por

Primo Fernandes Filho

Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal da Paraíba  
para obtenção do grau de Doutor.

**Primo Fernandes Filho**

**UTILIZAÇÃO DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO  
DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE  
MATERIAIS CIMENTÍCIOS ALCALINAMENTE  
ATIVADOS**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

**Orientador: Ph.D. Sandro Marden Torres**

*F363u    Fernandes Filho, Primo.*

*Utilização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados/ Primo Fernandes Filho.-- João Pessoa, 2012.*

*217f. : il.*

*Orientador: Sandro Marden Torres*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CT*

**UTILIZAÇÃO DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-  
AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS  
ALCALINAMENTE ATIVADOS**

por

**Primo Fernandes Filho**

*Tese aprovada em 15 de junho de 2012*



Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES  
Orientador



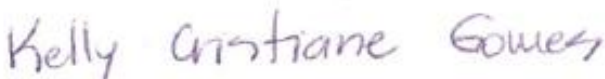
Prof. Dr. TADEU ANTONIO DE AZEVEDO MELO  
Examinador Interno



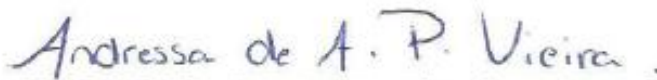
Prof. Dr. JOSÉ MAURICIO ALVES DE MATOS GURGEL  
Examinador Interno



Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA  
Examinador Externo



Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA  
Examinadora Externa



Dra. ANDRESSA DE ARAUJO PORTO VIEIRA  
Examinadora Externa

## AGRADECIMENTOS

### *Agradeço a Deus por tudo*

A concretização de nossos projetos pessoais deve-se, além de um considerável esforço próprio, a um grande número de contribuições, apoios, sugestões, comentários ou críticas vindos de muitas pessoas. Mencionar aqui o nome dessas pessoas constitui um preito de justiça e de homenagem por parte do autor deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sandro Marden Torres, pela orientação competente, pela crítica construtiva, pela disponibilidade de todos os momentos e pela amizade com que sempre me distinguiu. Muito obrigado Sandro, por tudo, este trabalho tem muito de você.

Aos professores: Normando Perazzo (LABEME), Jackson Guedes, Romualdo Menezes e Heber Sivini (LRS), Carmem Gadelha (SANEAMENTO), Ricardo (SOLOS) e Ari Maia (LACOM), pelas facilidades e meios garantidos nestes laboratórios, onde os ensaios foram realizados.

Aos colegas professores: Carlos Taurino, José Marcílio, Enildo Tales, Ulisses Targino, Antônio Leal, Andressa Vieira e Kelly Gomes, pelo incentivo, confiança e apoio sempre presentes durante todo doutorado.

Aos colegas professores do DECA, em especial aqueles da área de estruturas, que, em nosso benefício, sobrecarregaram sua carga horária.

Aos colegas de doutorado: Salustiano, Sóstenes, Jeferson, João Dellonx, Junior, Edivaldo, Francisco França, Jesus Charles, Ivy, Aline, Sandra, Elisângela, Soênia e Márcia, pela amizade e momentos de aprendizagem.

Aos alunos bolsistas da graduação pela colaboração e apoio prestados durante as atividades experimentais e formatação dos trabalhos, em especial: Izaque, Anderson, Fernanda, Mavíael, Vivian e Luana.

Também agradeço aos funcionários dos laboratórios, pela atenção, presteza e esmero que dispensaram durante os ensaios realizados; destacando: Delby, Cláudio,

Sebastião, Ricardo, Zito, André, Ieverton, Joelma, Serginho, João, Delmarcos, Romildo, Elson e Dorivaldo.

“O amor é a semente que faz  
germinar a árvore da saudade.”

Aos meus pais, Primo Fernandes e  
Josefa Nilza Fernandes (In memorian).

Dedico este trabalho a minha esposa Niete, a minha filha Viviane e ao meu filho Primo Neto, pela paciência, compreensão, estímulo e amor durante esta importante etapa da minha vida.

## **UTILIZAÇÃO DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS ALCALINAMENTE ATIVADOS**

### **RESUMO**

Os materiais cimentícios alcalinamente ativados têm ocupado um espaço significativo na literatura científica mundial, principalmente devido às suas qualidades quanto ao comportamento mecânico e de durabilidade. No entanto, estes trabalhos têm usado preferencialmente ativadores comerciais à base de silicatos e hidróxidos de sódio ou potássio e precursores tradicionais; são os aluminossilicatos, a exemplo do metacaulim e resíduos cerâmicos, como também a escória de alto forno. Neste trabalho foi avaliado o potencial da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, um dos principais resíduos sólidos da agroindústria brasileira, na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados. A análise, durante as etapas de caracterização dos materiais, bem como do comportamento mecânico do material produzido, foi feita se utilizando das técnicas: Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Espectroscopia de Infravermelho, Análise Térmica (TG e DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica e Resistência a Compressão Axial. Observou-se que o composto predominante na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar é a sílica, com teor médio de 80%. Após beneficiamento mecânico da cinza, a metodologia adotada para estudo da solubilidade da sílica em meio alcalino conseguiu um rendimento de sílica extraída de até 67,9%. Este silicato foi utilizado como ativador para a síntese. Foram produzidos compósitos alcalinamente ativados com incorporação de vários teores de cinzas. Utilizando 100% de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar como material precursor e silicato de sódio produzido como ativador foi possível obter uma pasta com 20 MPa de resistência a compressão axial. Este resultado é animador e este estudo pode contribuir para uma solução ambientalmente sustentável para o destino deste resíduo, ao invés de ser um problema, como ainda é hoje.

**Palavras-Chave:** Cinza de bagaço de cana-de-açúcar, Solubilidade, Ativação Alcalina.

## **USE OF RESIDUAL SUGAR CANE BAGASSE ASH IN THE PRODUCTION OF ALCALINAMENTE ACTIVATED CEMENTITIOUS MATERIALS**

### **ABSTRACT**

The alcalinamente activated cementitious materials have occupied a significant place in world scientific literature, mainly due to its qualities as the mechanical behavior and durability. However, these studies have used preferably activators based on silicates and hydroxides of sodium or potassium and traditional precursors, are aluminosilicates, such as metakaolin and the ceramic waste, as well as the blast-furnace slag. This study evaluated the potential of residual sugar cane bagasse ash, a major waste of Brazil's agribusiness, in the production of cementitious materials alcalinamente activated. The analysis of material characterization and mechanical behavior of the produced material, it was made using the techniques: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermal analysis (TG and DTA), Scanning Electron Microscopy scanning optical microscopy and Axial Compressive Strength. It was observed that the predominant compound in the residual sugar cane bagasse ash is silica, with an average content of 80%. After mechanical processing of ash, the methodology adopted to study the solubility of silica in an alkaline environment could extract up to 67,9% of silica present. This silicate was used as activator for the synthesis. Alcalinamente activated composites were produced with the incorporation of various ash contents. Using 100% of residual sugar cane bagasse ash as the precursor material and produced sodium silicate as an activator was possible to obtain a paste with 20 MPa of axial compressive strength. This result is encouraging and this study may contribute to an environmentally sustainable solution to the destination of this waste, rather than being a problem, as it is today.

**Keywords:** Sugar cane bagasse ash, Solubility, Alkaline Activation.

## SUMÁRIO

|       |                                                                  |     |
|-------|------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.    | APRESENTAÇÃO.....                                                | 022 |
| 1.1   | INTRODUÇÃO.....                                                  | 022 |
| 1.2   | OBJETIVOS.....                                                   | 025 |
| 1.2.1 | Geral.....                                                       | 025 |
| 1.2.2 | Específicos.....                                                 | 025 |
| 1.3   | ESTRUTURA DA TESE.....                                           | 026 |
| 2.    | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                       | 028 |
| 2.1   | INTRODUÇÃO.....                                                  | 028 |
| 2.2   | CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....                           | 029 |
| 2.2.1 | Considerações gerais.....                                        | 029 |
| 2.2.2 | Comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar.....           | 032 |
| 2.2.3 | Influência da queima do bagaço nas características da cinza..... | 034 |
| 2.2.4 | Influência da moagem nas características da cinza.....           | 037 |
| 2.2.5 | Solubilidade da sílica.....                                      | 040 |
| 2.2.6 | Caracterização microestrutural.....                              | 044 |
| 2.2.7 | Composição química.....                                          | 054 |
| 2.2.8 | Caracterização física.....                                       | 056 |
| 2.2.9 | Aplicações.....                                                  | 058 |
| 2.3   | METACaulim.....                                                  | 063 |
| 2.4   | ATIVADORES.....                                                  | 067 |
| 2.5   | MATERIAIS ALCALINAMENTE ATIVADOS.....                            | 068 |
| 2.6   | CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                 | 071 |

|         |                                                                                    |     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.      | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....                                                     | 073 |
| 3.1     | INTRODUÇÃO.....                                                                    | 073 |
| 3.2     | MATERIAIS.....                                                                     | 073 |
| 3.2.1   | Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....                                    | 073 |
| 3.2.2   | Cinza obtida da queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar.....                 | 077 |
| 3.2.3   | Metacaulim.....                                                                    | 077 |
| 3.2.4   | Ativadores.....                                                                    | 078 |
| 3.2.5   | Água.....                                                                          | 078 |
| 3.3     | MÉTODOS.....                                                                       | 078 |
| 3.3.1   | Caracterização dos materiais.....                                                  | 078 |
| 3.3.2   | Beneficiamento da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....                  | 079 |
| 3.3.3   | Solubilidade da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar..... | 079 |
| 3.3.4   | Ativação alcalina.....                                                             | 080 |
| 4.      | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....                                                  | 082 |
| 4.1     | INTRODUÇÃO.....                                                                    | 082 |
| 4.2     | EXPERIMENTAL.....                                                                  | 082 |
| 4.2.1   | Materiais.....                                                                     | 082 |
| 4.2.1.1 | Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....                                    | 082 |
| 4.2.1.2 | Metacaulim.....                                                                    | 084 |
| 4.2.5   | Métodos.....                                                                       | 084 |
| 4.2.1.1 | Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....                                    | 084 |
| 4.2.1.2 | Metacaulim.....                                                                    | 086 |
| 4.3     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                                       | 086 |
| 4.2.4   | Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.....                                    | 086 |
| 4.3.1.1 | Caracterização física e química.....                                               | 086 |
| 4.3.1.2 | Caracterização mineralógica.....                                                   | 095 |
| 4.3.2   | Metacaulim.....                                                                    | 104 |
| 4.3.2.1 | Caracterização física e química.....                                               | 104 |
| 4.3.2.2 | Caracterização mineralógica.....                                                   | 106 |

|         |                                                                 |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2     | Considerações finais.....                                       | 109 |
| 5.      | BENEFICIAMENTO DA CINZA.....                                    | 111 |
| 5.1     | INTRODUÇÃO.....                                                 | 111 |
| 5.2     | EXPERIMENTAL.....                                               | 111 |
| 5.2.1   | Materiais.....                                                  | 111 |
| 5.2.2   | Métodos.....                                                    | 112 |
| 5.2.2.5 | Peneiramento.....                                               | 112 |
| 5.2.2.6 | Moagem.....                                                     | 112 |
| 5.2.2.7 | Queima Controlada do bagaço de cana-de-açúcar.....              | 114 |
| 5.2.2.8 | Análise Micro Estrutural.....                                   | 115 |
| 5.3     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                    | 115 |
| 5.3.1   | Análise Física e Química.....                                   | 115 |
| 5.3.1.1 | Peneiramento.....                                               | 115 |
| 5.3.1.2 | Moagem.....                                                     | 117 |
| 5.3.1.3 | Queima Controlada do bagaço de cana-de-açúcar.....              | 121 |
| 5.3.2   | Análise micro estrutural.....                                   | 123 |
| 5.3.2.1 | Efeito do peneiramento.....                                     | 123 |
| 5.3.2.2 | Efeito da moagem.....                                           | 138 |
| 5.3.2.3 | Efeito da Queima Controlada do bagaço.....                      | 149 |
| 5.4     | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                       | 154 |
| 6.      | SOLUBILIDADE DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR..... | 156 |
| 6.1     | INTRODUÇÃO.....                                                 | 156 |
| 6.2     | EXPERIMENTAL.....                                               | 157 |
| 6.2.1   | Materiais.....                                                  | 157 |
| 6.2.2   | Métodos.....                                                    | 157 |
| 6.2.2.1 | Extração da sílica.....                                         | 157 |
| 6.2.2.6 | Caracterização das amostras antes da extração da sílica.....    | 158 |
| 6.2.2.7 | Caracterização das amostras após extração da sílica.....        | 159 |

|       |                                                                                                        |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3   | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                            | 159 |
| 6.3.1 | Caracterização química, física e mineralógica das amostras antes da extração da sílica.....            | 159 |
| 6.3.2 | Caracterização química e mineralógica das amostras após extração da sílica.....                        | 163 |
| 6.3.3 | Rendimento de Sílica Extraída.....                                                                     | 164 |
| 6.4   | SIMPLEX BÁSICO.....                                                                                    | 167 |
| 6.4.1 | Introdução.....                                                                                        | 167 |
| 6.4.2 | Construção do simplex.....                                                                             | 169 |
| 6.4.3 | Resultados e Discussão.....                                                                            | 170 |
| 6.5   | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                                                              | 182 |
| 7.    | ATIVAÇÃO ALCALINA DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....                                   | 183 |
| 7.1   | INTRODUÇÃO.....                                                                                        | 183 |
| 7.2   | EXPERIMENTAL.....                                                                                      | 183 |
| 7.2.1 | Materiais.....                                                                                         | 183 |
| 7.2.2 | Métodos.....                                                                                           | 185 |
| 7.3   | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                                                           | 189 |
| 7.4   | ATIVAÇÃO ALCALINA DE CINZA RESIDUAL DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CONDIÇÕES MAIS SEVERAS DE CURA..... | 197 |
| 7.5   | INCORPORAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO COMERCIAL.....                                                       | 198 |
| 7.6   | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                                                              | 200 |
| 8.    | CONCLUSÕES.....                                                                                        | 202 |
|       | REFERÊNCIAS.....                                                                                       | 205 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 2.1 Evolução da produção brasileira de cana-de-açúcar (MAPA, 2011) .....                                                                                               | 029 |
| Figura 2.2 Distribuição da produção de cana-de-açúcar nos estados da região centro sul (MAPA, 2011) .....                                                                     | 030 |
| Figura 2.3 Distribuição da produção de cana-de-açúcar nos estados da região norte-nordeste (MAPA, 2011) .....                                                                 | 030 |
| Figura 2.4 Esquema demonstrativo da polimerização do silício em plantas (MAUAD <i>et al.</i> , 2008) .....                                                                    | 032 |
| Figura 2.5 Representação esquemática de um corte transversal da fibra de material lignocelulósico (ROSA e GARCIA, 2009) .....                                                 | 032 |
| Figura 2.6 TG, DTG e DTA de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar (MIRANDA, 2009) .....                                                                                     | 033 |
| Figura 2.7 Polimorfismo da sílica (DEER <i>et al.</i> , 1992) .....                                                                                                           | 035 |
| Figura 2.8 Efeito do tempo de moagem sobre a área específica da cinza da cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2004) .....                                                                | 038 |
| Figura 2.9 Solubilidade da sílica amorfa em função do pH (ALEXANDER, 1954) .....                                                                                              | 040 |
| Figura 2.10 Solubilidade da sílica amorfa em função da temperatura (ALEXANDER, 1954) .....                                                                                    | 041 |
| Figura 2.11 Dissolução do pó de quartzo numa solução 4 M KOH em ebulição, em função do tempo (PAYÁ <i>et al.</i> , 2001) .....                                                | 043 |
| Figura 2.12 Difração de raios-x de cinza residual do bagaço de cana de açúcar (SOUZA <i>et al.</i> , 2011) .....                                                              | 046 |
| Figura 2.13 Difração de raios-x da cinza de bagaço de cana-de-açúcar oriunda de queima controlada e submetida ao beneficiamento da moagem. (PAULA <i>et al.</i> , 2008) ..... | 046 |

|                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 2.14 Difração de raios-x da cinza de bagaço de cana-de-açúcar oriunda de queima controlada, após lavagem do bagaço e submetida ao beneficiamento da moagem. (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2009) ..... | 047 |
| Figura 2.15 Espectros no infravermelho do quartzo (Q), caulinita (k), cristobalita (C) e Sílica amorfa (A) (KOBATA e PAPAI, 2008) .....                                                                  | 048 |
| Figura 2.16 Espectros no infravermelho das amostras BP1, BP2 e SA (MARTIN <i>et al.</i> , 2008) .....                                                                                                    | 049 |
| Figura 2.17 Imagem de SEM de cinza produzida a 600°C (a). Em (b), presença de estrutura prismática e celular de alta porosidade (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2009) .....                                    | 050 |
| Figura 2.18 Imagem de SEM de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (GOYAL <i>et al.</i> , 2010) .....                                                                                                        | 050 |
| Figura 2.19 Imagem por elétron retro espalhado de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (POGGIALI, 2010) .....                                                                                               | 051 |
| Figura 2.20 Gráfico típico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (WENHAUSEN, RODRIGUES E MARCHETO, 2010) .....                                                                                    | 052 |
| Figura 2.21 Curva típica de uma análise térmica diferencial. a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica (WENHAUSEN, RODRIGUES E MARCHETO, 2010) .....               | 053 |
| Figura 2.22 DTA de amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (FREITAS, 2005) .....                                                                                                                   | 054 |
| Figura 2.23 Curvas granulométricas de cinzas residuais do bagaço produzidas em diferentes usinas brasileiras (NUNES, 2009) .....                                                                         | 056 |
| Figura 2.24 Curvas granulométricas de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar produzidas na Tailândia com e sem moagem (CHUSILP, JATURAPITAKKUL E KIATTIKOMOL, 2009) .....                          | 057 |
| Figura 2.25 Espectrometria de IV de um metacaulim, bandas entre 400 e 4000 cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                        | 064 |
| Figura 2.26 Espectrometria de IV de um Metacaulim, bandas de 400 a 1500 cm <sup>-1</sup> ...                                                                                                             | 064 |
| Figura 2.27 Espectrometria de IV de um Metacaulim, bandas de 3000 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....                                                                                                          | 065 |
| Figura 2.28 Difratoograma de raios-x do geopolímero (Na, K, Ca – PSS) (PEREIRA <i>et al.</i> , 2005) .....                                                                                               | 069 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 2.29 Imagem de elétrons secundários da interface fibra/matriz obtidas por MEV. (a) CCG15 (75X). (b) CCG15 (1000X). (PEREIRA <i>et al.</i> , 2005) .....                                                                                                                                                                                                                                   | 070 |
| Figura 2.30 Imagem de elétrons secundários da interface agregado/matriz em amostras de CCP e CCG (SILVA <i>et al.</i> , 2006) .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 071 |
| Figura 3.1 Fluxograma do processo produtivo da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 074 |
| Figura 3.2 Imagens do processo produtivo da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. Queima e corte da cana (a), transporte da cana (b), lavagem da cana (c), desfibrilação da cana(d), transporte do bagaço após a moagem (e), depósito do bagaço a céu aberto (f), transporte do bagaço para a caldeira (g), caldeira onde o bagaço é queimado (h) e cinza residual (i) (SOUZA, 2007) ..... | 075 |
| Figura 3.3 Fundo da Grelha: Local de Coleta da Cinza Pesada .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 076 |
| Figura 3.4 Pré-ar: Local de coleta da cinza leve .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 076 |
| Figura 3.5 Esquema da queima do bagaço da cana-de-açúcar .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 077 |
| Figura 4.1 Bagaço de cana-de-açúcar .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 083 |
| Figura 4.2 Cinza do bagaço de cana-de-açúcar .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 083 |
| Figura 4.3 Amostra Coletada no Pré-ar (a) e Amostra Coletada no Fundo da Grelha (b) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 087 |
| Figura 4.4 Curvas Granulométricas das Seis Amostras .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 089 |
| Figura 4.5 Granulometria de Amostras Coletadas no Fundo da Grelha em março ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 089 |
| Figura 4.6 Granulometria de amostras coletadas no pré-ar em março .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 090 |
| Figura 4.7 Granulometria das Amostras da Fonte S .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 090 |
| Figura 4.8 Granulometria das Amostras da Fonte A .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 091 |
| Figura 4.9 Amostra AFM Antes da Calcinação (a) e Depois da Calcinação (b) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 093 |
| Figura 4.10 Espectros de Difração de Raios-X das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 096 |
| Figura 4.11 Espectros de Difração de Raios-X das amostras ( $\Phi \leq 0,075$ mm) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 097 |
| Figura 4.12 Espectros de Infravermelho das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 098 |
| Figura 4.13 Espectros de Infravermelho das amostras de cinzas ( $\Phi < 0,075$ mm) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 099 |
| Figura 4.14 TG e DTA da Amostra SPJ (argônio) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 100 |
| Figura 4.15 TG e DTA da Amostra SPJ (ar) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 101 |

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.16 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra SPJ in natura ..... | 102 |
| Figura 4.17 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra AFJ in natura ..... | 102 |
| Figura 4.18 Microscopia óptica de SPJ ( $\Phi < 75 \mu\text{m}$ ). Superior: 200x e Inferior: 500x      | 103 |
| Figura 4.19 Microscopia óptica de AFJ ( $\Phi < 75 \mu\text{m}$ ). Superior: 200x e Inferior: 500x      | 104 |
| Figura 4.20 Espectros de Difração de Raios-X do Caulim e do Metacaulim .....                            | 107 |
| Figura 4.21 Espectros de IV do Caulim e do Metacaulim .....                                             | 108 |
| Figura 5.1 Moinho de bolas rotativo com bolas de alumina .....                                          | 113 |
| Figura 5.2 Moinho Periquito com Jarras de Porcelana e Bolas de Alumina .....                            | 114 |
| Figura 5.3 Área específica função do tempo de moagem – Moinho Rotativo .....                            | 117 |
| Figura 5.4 Área específica função do tempo de moagem – Moinho Periquito .....                           | 118 |
| Figura 5.5 Área específica função do tempo de moagem – Comparação entre moinhos .....                   | 119 |
| Figura 5.6 Resultado da Moagem das Quatro Amostras .....                                                | 121 |
| Figura 5.7 Composição química de CBCQ .....                                                             | 122 |
| Figura 5.8 Difratoogramas das frações de SPJ .....                                                      | 123 |
| Figura 5.9 Difratoogramas das frações de SFM .....                                                      | 124 |
| Figura 5.10 Difratoogramas das frações de AFJ .....                                                     | 125 |
| Figura 5.11 Difratoogramas das frações de APM .....                                                     | 126 |
| Figura 5.12 Espectros de infravermelho das frações de SPJ .....                                         | 128 |
| Figura 5.13 Espectros de Infravermelho das frações de SFM .....                                         | 129 |
| Figura 5.14 Espectros de Infravermelho das frações de AFJ .....                                         | 130 |
| Figura 5.15 Espectros de Infravermelho das frações de APM .....                                         | 131 |
| Figura 5.16 TG e DTA da amostra SPJ com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....       | 132 |
| Figura 5.17 TG e DTA da amostra SPJ com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....               | 133 |
| Figura 5.18 TG e DTA da amostra SFM com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) ....        | 133 |
| Figura 5.19 TG e DTA da amostra SFM com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....               | 134 |
| Figura 5.20 TG e DTA da amostra AFJ com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....       | 134 |
| Figura 5.21 TG e DTA da amostra AFJ com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....               | 135 |
| Figura 5.22 TG e DTA da amostra APM com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) ....        | 135 |

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5.23 TG e DTA da amostra APM com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) .....                                     | 136 |
| Figura 5.24 Microscopia óptica de frações das amostras SPJ e AFJ .....                                                        | 137 |
| Figura 5.25 Microscopia óptica de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar considerando a fonte e o local de coleta ..... | 138 |
| Figura 5.26 Difração de SPJ em função do tempo de moagem .....                                                                | 139 |
| Figura 5.27 Difração de SFM em função do tempo de moagem .....                                                                | 140 |
| Figura 5.28 Difração de AFJ em função do tempo de moagem .....                                                                | 141 |
| Figura 5.29 Difração de APM em função do tempo de moagem .....                                                                | 142 |
| Figura 5.30 Infravermelho de AFJ em função do tempo de moagem .....                                                           | 143 |
| Figura 5.31 Infravermelho de APM em função do tempo de moagem .....                                                           | 144 |
| Figura 5.32 Infravermelho de SFM em função do tempo de moagem .....                                                           | 145 |
| Figura 5.33 Infravermelho de SPJ em função do tempo de moagem .....                                                           | 146 |
| Figura 5.34 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra AFJ considerando 60 min de moagem .....   | 147 |
| Figura 5.35 Microscopia óptica (aumento de 50x) das amostras SPJ e SFM com e sem moagem .....                                 | 148 |
| Figura 5.36 Microscopia óptica (aumento de 50x) das amostras APM e AFJ com e sem moagem .....                                 | 148 |
| Figura 5.37 Difração de raios-x da amostra CBCQ .....                                                                         | 149 |
| Figura 5.38 Espectro de infravermelho da amostra CBCQ .....                                                                   | 150 |
| Figura 5.39 TG e DTA da Amostra CBCQ (Argônio) .....                                                                          | 151 |
| Figura 5.40 TG e DTA da Amostra CBC (Ar) .....                                                                                | 151 |
| Figura 5.41 Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra CBCQ .....                                | 152 |
| Figura 5.42 Microscopia óptica da amostra CBCQ .....                                                                          | 153 |
| Figura 6.1 Evolução da contribuição da cana-de-açúcar na matriz energética do Brasil .....                                    | 156 |
| Figura 6.2 Difração de raios-x das amostras de cinzas antes da extração da sílica ...                                         | 161 |
| Figura 6.3 Espectros de infravermelho das amostras de cinzas antes da extração da sílica .....                                | 162 |
| Figura 6.4 Difratoogramas de raios-x das amostras após extração da sílica .....                                               | 164 |
| Figura 6.5 Rendimento de sílica extraída (g/g) .....                                                                          | 165 |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 6.6 Quantidade de sílica extraída (g) para 100 g de material .....                                                                         | 166 |
| Figura 6.7 Cadinho de Teflon .....                                                                                                                | 167 |
| Figura 6.8 Taxa de aquecimento da autoclave .....                                                                                                 | 168 |
| Figura 6.9 Planejamento simplex para solubilidade da sílica .....                                                                                 | 170 |
| Figura 6.10 Precipitação da sílica presente na amostra SPJ nas condições dadas pelo ponto P1 do simplex .....                                     | 171 |
| Figura 6.11 Precipitação da sílica presente na amostra AFJ nas condições dadas pelo ponto P1 do simplex .....                                     | 171 |
| Figura 6.12 Rendimento de sílica extraída de acordo com o simplex .....                                                                           | 174 |
| Figura 6.13 Rendimento de sílica extraída na amostra SPJ .....                                                                                    | 174 |
| Figura 6.14 Rendimento de sílica extraída na amostra AFJ .....                                                                                    | 175 |
| Figura 6.15 Influência da relação massa da amostra/volume da solução sobre o rendimento de sílica extraída .....                                  | 176 |
| Figura 6.16 Rendimento de sílica extraída (g/g) .....                                                                                             | 177 |
| Figura 6.17 Quantidade de sílica extraída (g) para 100 g de material .....                                                                        | 178 |
| Figura 6.18 Difractogramas de raios-x após extração da sílica para P4 .....                                                                       | 180 |
| Figura 6.19 Espectro de infravermelho da amostra SPJ correspondente ao ponto P4 do simplex .....                                                  | 181 |
| Figura 6.20 Espectro de infravermelho da amostra AFJ correspondente ao ponto P4 do simplex .....                                                  | 181 |
| Figura 7.1 Imagens SPJ 0 e SPJ 50 (7 Dias) .....                                                                                                  | 186 |
| Figura 7.2 Imagens de AFJ 0 e AFJ 50 (7 Dias) .....                                                                                               | 187 |
| Figura 7.3 Imagem do teste de resistência à compressão axial .....                                                                                | 188 |
| Figura 7.4 Tensão de compressão axial considerando sete dias de cura térmica .....                                                                | 192 |
| Figura 7.5 Tensão de compressão axial considerando quatorze dias de cura térmica .....                                                            | 192 |
| Figura 7.6 Difração de raios-x após o teste de resistência à compressão axial das amostras (SPJ 0 e AFJ 0) curadas durante 14 dias a 55°C .....   | 195 |
| Figura 7.7 Difração de raios-x após o teste de resistência à compressão axial das amostras (SPJ 50 e AFJ 50) curadas durante 14 dias a 55°C ..... | 196 |
| Figura 7.8 Curva tensão – deformação na compressão axial para SPJ 100 .....                                                                       | 197 |
| Figura 7.9 Curva tensão – deformação na compressão axial para AFJ 100 .....                                                                       | 198 |
| Figura 7.10 Curva tensão – deformação de SPJ (*) .....                                                                                            | 199 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1 Área específica (FREITAS, 2005) .....                                                                                            | 039 |
| Tabela 2.2 Massa específica com moagem (FREITAS, 2005) .....                                                                                | 039 |
| Tabela 2.3 Percentual de sílica amorfa livre (FAS) (PAYÁ <i>et al.</i> , 2001) .....                                                        | 042 |
| Tabela 2.4 Teor de sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, segundo diversos autores (MACEDO <i>et al.</i> , 2009) .....       | 055 |
| Tabela 2.5 Composição química de cinzas da casca de arroz do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006) .....                                | 055 |
| Tabela 2.6 Valores de massa específica de cinza de bagaço de cana-de-açúcar .....                                                           | 058 |
| Tabela 4.1 Porcentagem Retida Acumulada .....                                                                                               | 087 |
| Tabela 4.2 Parâmetros da Granulometria .....                                                                                                | 088 |
| Tabela 4.3 Parâmetros Físicos das Amostras .....                                                                                            | 092 |
| Tabela 4.4 Composição química das amostras de cinza .....                                                                                   | 094 |
| Tabela 4.5 Razões molares para as amostras de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e intervalos de Davidovits .....                   | 094 |
| Tabela 4.6 Composição química do caulim e do metacaulim .....                                                                               | 105 |
| Tabela 4.7 Parâmetros Físicos do Caulim e Metacaulim .....                                                                                  | 105 |
| Tabela 5.1 Granulometria das amostras – porcentagem passante .....                                                                          | 115 |
| Tabela 5.2 Composição química das frações com $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ .....                                                              | 116 |
| Tabela 5.3 Relações molares da fração com $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ e das referências de Davidovits .....                                  | 117 |
| Tabela 5.4 Área específica $\times 10^3(\text{cm}^2/\text{g})$ para a amostra SPJ .....                                                     | 118 |
| Tabela 5.5 Eficiência dos moinhos durante a moagem da amostra SPJ, considerando uma área específica de $10.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ..... | 119 |
| Tabela 5.6 Área específica das quatro amostras em função do tempo de moagem ...                                                             | 120 |
| Tabela 5.7 Fração da finura referenciada à finura aos 120 minutos .....                                                                     | 121 |

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 5.8 Relações molares de CBCQ e das referências de Davidovits .....                     | 123 |
| Tabela 6.1 Composição química das amostras antes da extração da sílica em (%) ...             | 159 |
| Tabela 6.2 Parâmetros da caracterização física das amostras antes da extração da sílica ..... | 160 |
| Tabela 6.3 Composição química das amostras pós-extração da sílica em (%) .....                | 163 |
| Tabela 6.4 Parâmetros utilizados para extração da sílica .....                                | 165 |
| Tabela 6.5 Planejamento simplex para solubilidade de sílica .....                             | 170 |
| Tabela 6.6 Composição química da amostra SPJ após extração da sílica em (%) ....              | 172 |
| Tabela 6.7 Composição química da amostra AFJ após extração da sílica em (%) ....              | 172 |
| Tabela 6.8 Composição química das amostras antes da extração da sílica em (%) ...             | 172 |
| Tabela 6.9 Parâmetros utilizados para extração da sílica em SPJ .....                         | 173 |
| Tabela 6.10 Parâmetros utilizados para extração da sílica em AFJ .....                        | 173 |
| Tabela 6.11 Composição química das amostras no ponto P4, pós-extração da sílica em (%) .....  | 176 |
| Tabela 6.12 Parâmetros utilizados para extração da sílica das amostras em P4 .....            | 177 |
| Tabela 7.1 Composição química das amostras de cinza residual consideradas na síntese .....    | 184 |
| Tabela 7.2 Composição dos silicatos produzidos (percentual de massa) .....                    | 184 |
| Tabela 7.3 Nomenclatura e composição das amostras sintetizadas .....                          | 185 |
| Tabela 7.4 Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 0 (7 dias) .....                  | 189 |
| Tabela 7.5 Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 50 (7 dias) .....                 | 189 |
| Tabela 7.6 Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 0 (14 dias) .....                 | 190 |
| Tabela 7.7 Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 50 (14 dias) .....                | 190 |
| Tabela 7.8 Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 0 (7 dias) .....                  | 190 |
| Tabela 7.9 Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 50 (7dias) .....                  | 191 |
| Tabela 7.10 Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 0 (14dias) .....                 | 191 |
| Tabela 7.11 Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 50 (14dias) .....                | 191 |
| Tabela 7.12 Razões molares utilizadas nas séries produzidas e intervalos de Davidovits .....  | 194 |
| Tabela 7.13 Composição em massa (%) da amostra SPJ (*) .....                                  | 199 |

## **CAPÍTULO I**

### **APRESENTAÇÃO**

#### **1.1 INTRODUÇÃO**

A busca de estratégias para a reciclagem de grandes volumes de resíduos e dejetos das mais variadas origens, resultado do desenvolvimento da sociedade moderna, é um dos grandes desafios da atualidade. No mundo inteiro estão surgindo iniciativas para regular e controlar a gestão destes subprodutos, a fim de preservar o meio ambiente, já tão sacrificado pelo volume significativo desses materiais, lançados sem muitos cuidados na natureza. O problema se agrava, pois a quantidade de resíduos gerados tem sido crescente, principalmente em países em desenvolvimento, o Brasil aí incluído. Governo, setor industrial e opinião pública em geral têm demonstrado preocupação, já que, normalmente a maior parte destes resíduos termina em grandes lixões. Assim, alternativas para o destino destes resíduos deve se constituir em objetivo prioritário para todos os setores envolvidos: empresas geradoras e recicladoras, administrações públicas e, sem dúvida, centros de pesquisas e universidades estarão na linha de frente, já que a solução do problema passa por aspectos científicos, técnicos, econômicos, social e ambiental.

Por outro lado, sabe-se que o concreto é um dos principais materiais de engenharia utilizado pelo homem. Estimativas preveem uma produção de cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland anualmente no mundo, quantidade suficiente para a produção de mais de 6 km<sup>3</sup> de concreto por ano ou pelo menos 1m<sup>3</sup> de concreto por habitante (GARTNER, 2004).

Há, no entanto, um desafio a ser enfrentado pela indústria do concreto e pelos ambientalistas, nos dias atuais, que consiste na coexistência do desenvolvimento tecnológico e da preservação do meio ambiente, principalmente em função de problemas

relacionados ao cimento Portland, seu principal constituinte. A produção de uma tonelada de cimento consome cerca de 5GJ de energia (STRUBLE e GODFREY, 2004) e requer aproximadamente 1,7 toneladas de matéria prima, basicamente composta de calcário e argila. A indústria cimenteira mundial é responsável, ainda, pela emissão de cerca de uma tonelada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por tonelada de clínquer produzido, além de outros gases intensificadores do efeito estufa, como  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , em proporções menores (MEHTA, 2002). Malhotra (2002) estima que cerca de 7% de todo  $\text{CO}_2$  antrópico emitido no mundo é devido à produção de cimento Portland o que representa aproximadamente 1,4 bilhões de toneladas por ano. O  $\text{CO}_2$  emitido pela indústria cimenteira é liberado durante a calcinação do calcário e queima de combustíveis fósseis utilizados no processo de fabricação do clínquer. Devido ao alto consumo de cimento em países em desenvolvimento, Malhotra (1999) prevê aumentos substanciais nas taxas de emissão de gases intensificadores do efeito estufa associadas à indústria cimenteira, a menos que medidas atenuadoras sejam adotadas. Apenas China, Índia e Brasil, por exemplo, são responsáveis por cerca de 36% de toda produção mundial de clínquer, descreve o autor.

Neste sentido, a possibilidade de incorporação de produtos oriundos de resíduos minerais e agroindustriais ao cimento Portland, tem despertado interesse de pesquisadores e vários trabalhos, com resultados positivos, se encontram em desenvolvimento no mundo inteiro, inclusive na UFPB, mais precisamente no âmbito da área de materiais do curso de pós-graduação em engenharia mecânica, onde o presente trabalho está inserido. Os esforços vão desde a incorporação destes resíduos na composição do agregado miúdo, à substituição parcial do cimento por materiais cimentícios e/ou pozolânicos no concreto, bem como através de uma alternativa mais radical, qual seja o desenvolvimento de novos materiais como os cimentos alcalinamente ativados.

Na tentativa de resolver o problema causado pelos resíduos sólidos, se vai de pronto ao encontro de duas vantagens principais referentes aos aspectos econômicos e ambientais; do ponto de vista econômico, reduzindo o consumo de cimento, se estará, na mesma proporção, diminuindo o elevado consumo de energia durante o processo de clínquerização e também agregando valor ao resíduo; do ponto de vista ambiental, além de propiciar um destino correto aos resíduos, diminuindo as possibilidades das mais variadas formas de contaminação, se estará reduzindo os efeitos danosos causados pela emissão de  $\text{CO}_2$  na natureza, durante o processo de fabricação do cimento.

Entre os resíduos que têm grande potencial para substituição parcial do cimento destacam-se os derivados do caulim termicamente ativados (metacaulim), oriundos da exploração mineral do caulim e as cinzas residuais de bagaço de cana de açúcar (CBC), oriundas da queima do bagaço. A transformação de resíduo em produtos com valor agregado contribui para a indústria do concreto, ao reduzir despesas com processos de produção e mitigar o impacto ambiental relativo à disposição e à extração de matéria prima para a produção de clínquer.

A possibilidade de incorporação, pela indústria do concreto de resíduos agroindustriais e da indústria de mineração, merece destaque no Brasil, principalmente em razão de grandes montantes gerados atualmente. Estudos apontam que o Brasil ocupa a segunda posição em reservas de caulim no mundo, e terceira posição em produção, com cerca de 6,4 milhões de toneladas anuais (Sumário Mineral. DNPM, 2007). Cerca de 34% da produção bruta é resíduo; são, portanto, 2,2 milhões toneladas anuais, que se constituem em excelente matéria prima para fabricação de metacaulim de alta reatividade.

A produção atual de cana-de-açúcar ultrapassa 612,2 milhões de toneladas por ano (ÚNICA, 2010), sendo que 0,7% permanecem sob a forma de cinza residual, são aproximados quatro milhões de toneladas. Tanto o metacaulim (BARATA, 2002), como as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (MARTIRENA, 1998; SINGH, 2000; PAYÁ, 2002), em virtude da presença preponderante de sílica na composição química, apresentam-se como matérias-primas potenciais na produção de cimentos compostos e/ou de aditivos minerais para pastas, argamassas e concreto. Então, em especial, devido à grande quantidade de matéria-prima disponível e ao conhecimento ainda restrito às aplicações em pastas e argamassas, estudos relacionados com a aplicação destes resíduos industriais como aditivo mineral são de grande valia, pois possibilitam a produção de concretos com maior resistência e durabilidade e a redução de custos e de impactos ambientais decorrentes da disposição dos resíduos.

A escolha, neste trabalho, pelas matérias-primas derivadas da cana-de-açúcar e do caulim deve-se, além das qualidades que as mesmas apresentam, ao potencial em volume de matéria prima existente no Brasil e na Paraíba, em particular.

Em curto prazo e devido ao seu baixo custo, não se esperam grandes alterações quanto ao predomínio tecnológico do cimento Portland. Desta forma, se prever que o cimento Portland com incorporação de cinzas volantes ou escórias continue a ser predominante em termos de mercado. Além disso, existem também grandes

potencialidades, ainda pouco exploradas em termos de mercado, no domínio dos concretos com substituição de cimento por metacaulim (uma pozolana artificial bastante reativa, obtida a partir da desidroxilação do caulim), os quais se caracterizam por terem excelentes qualidades quer em termos mecânicos quer mesmo em termos da sua durabilidade. No entanto, com a entrada em vigor do Protocolo de Quioto, é possível antecipar cenários em que se efetivem penalizações crescentes das empresas com elevadas emissões de CO<sub>2</sub>, o que levará inevitavelmente a um aumento da competitividade dos cimentos alcalinamente ativados.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Geral**

Investigar a viabilidade de utilização da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar, como material precursor total ou parcialmente e ativador, na produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados.

### **1.2.2 Específicos**

- Avaliar a variabilidade composicional e estrutural de cinzas em função do nível tecnológico de sua indústria (fonte fornecedora), do período (safra) e local de coleta (bottom e fly ash), estabelecendo as propriedades físicas, químicas e mineralógicas.
- Propor metodologia de beneficiamento das cinzas para seu emprego como fonte de sílica, através de processos mecânicos e térmico: moagem, peneiramento e queima controlada do bagaço.
- Avaliar o efeito da cristalinidade e da finura no processo de solubilidade e no rendimento de sílica extraída da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.
- Investigar o efeito do teor de incorporação das cinzas, como adições e ativador em materiais cimentícios alcalinamente ativados.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

O texto utilizado para descrever o presente trabalho está dividido em 08 (oito) capítulos. A formatação dada aos capítulos de resultados (IV, V, VI e VII) se justifica pelo fato de que esta tese está estruturada em capítulos no formato de artigos. Assim:

No capítulo I é apresentada uma introdução ao tema enfocando os problemas ambientais provocados pela produção do cimento Portland e pela existência da grande quantidade de resíduos gerados pelas usinas de beneficiamento da cana-de-açúcar e do caulim. Visando minorar a repercussão destes problemas, aponta-se o material alcalinamente ativado como produto alternativo ou de substituição parcial ao cimento Portland, com capacidade, inclusive de imobilizar resíduos industriais. Também são apresentados os objetivos do trabalho que são os norteadores da metodologia a ser empregada durante o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo II é dedicado ao estado da arte sobre o tema, alcançando o desenvolvimento de vários estudos científicos, no mundo inteiro, sobre características e utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, do metacaulim e dos cimentos obtidos por ativação alcalina. Uma revisão bibliográfica criteriosa é muito importante porque vem justificar a tese escolhida a ser defendida.

No capítulo III, tentando elucidar os questionamentos levantados durante a revisão da literatura, um planejamento experimental foi elaborado, contemplando os parâmetros relevantes a serem investigados, na busca de se atingir os objetivos propostos neste trabalho.

No capítulo IV é feita uma ampla caracterização física, química e mineralógica da cinza residual do bagaço da cana-de-açúcar, do metacaulim e dos ativadores, sempre buscando identificar elementos que venham ter influência no processo da geossíntese.

O capítulo V enfoca o beneficiamento da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. O peneiramento, a moagem e a queima controlada do bagaço, foram processos utilizados para aumentar a superfície específica e o grau de amorficidade das partículas, contribuindo para melhorar o nível de solubilidade do material.

No capítulo VI foi discutida a questão da solubilidade da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. O planejamento simplex foi utilizado para otimizar valores das variáveis molaridade e temperatura, de modo incrementar o rendimento de sílica solúvel. Outros materiais como quartzo, metacaulim, caulim e cinza obtida mediante

queima controlada do bagaço também foram consideradas, servindo como elemento de comparação.

No capítulo VII, um material é sintetizado por ativação alcalina variando-se os teores de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar em sua composição, bem como as condições de cura do produto. Os resultados são expressos pelo comportamento durante o ensaio de compressão axial de corpo de prova em várias idades e comparados com a resposta dada por um material de referência.

No capítulo VIII que é seguido pela lista de referências são apresentadas as conclusões finais.

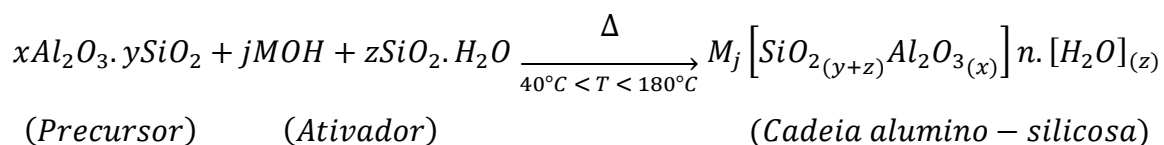
## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o mundo vem se deparando com a necessidade de resolver problemas relacionados às soluções tecnológicas eficazes na tentativa de imobilizar resíduos, principalmente aqueles relacionados com as atividades da agroindústria e da mineração. Estudos demandados para esta finalidade se constituem em importante área de pesquisa atualmente. Desta forma é cada vez mais significativa o auxílio da ciência dos materiais direcionado ao estudo do comportamento e aperfeiçoamento dos materiais, bem como ao desenvolvimento de novos materiais como os cimentantes ou outros compósitos com adequado desempenho termomecânico, vindo a satisfazer não somente as exigências das demandas modernas dos setores produtivos, mas também se constituindo num elemento importante e eficiente no que tange aos aspectos ambientais.

Dentre estes novos materiais cimentantes destacam-se os materiais produzidos pelo processo de ativação alcalina de aluminossilicatos, cuja síntese se dá de acordo com a seguinte reação:



Pensando na incorporação da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como um produto de adição na composição de um produto alcalinamente ativado, a presente revisão bibliográfica está focada no estado da arte referente a este importante resíduo sólido, destacando: suas propriedades físicas, composição química e mineralogia, os processos de

beneficiamento como moagem e queima controlada, a solubilidade da sílica presente e áreas de aplicação. Também são apresentadas as técnicas de análise micro estrutural utilizadas durante o estudo com ilustrações direcionadas para cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Por fim, são feitas considerações sobre a ativação alcalina, aí incluindo a metacaulinita e os ativadores.

## 2.2 CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.

### 2.2.1 Considerações gerais

O Brasil é atualmente o principal país produtor de cana-de-açúcar no mundo e a cada ano tem sido crescente esta produção (figura 2.1), impulsionando a indústria do açúcar e do álcool.

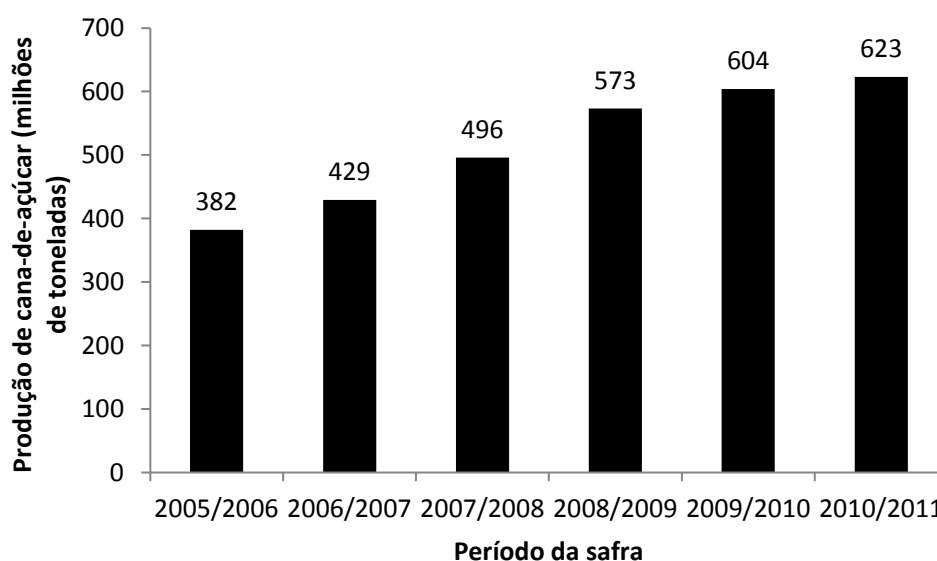


Figura 2.1 - Evolução da produção brasileira de cana-de-açúcar (MAPA, 2011).

A cultura da cana-de-açúcar representa uma das principais atividades agrícolas e no Brasil ocupa uma área plantada de aproximadamente oito milhões de hectares (MAPA, 2011) para diversas finalidades como produção de aguardente, forragem e principalmente como matéria prima da indústria sucroalcooleira e está distribuída por todo território, sendo a produção, por região e estados, ilustrada com as figuras 2.2 e 2.3.

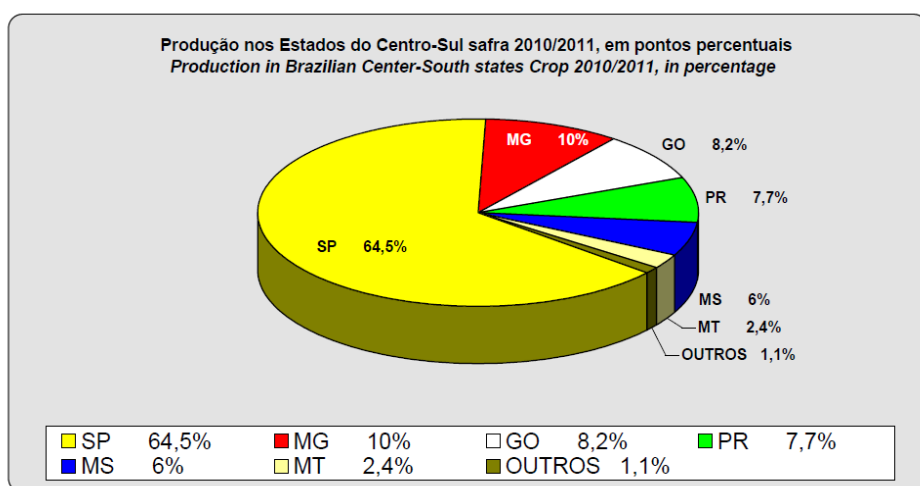


Figura 2.2 - Distribuição da produção de cana-de-açúcar nos estados da região centro-sul (MAPA, 2011).

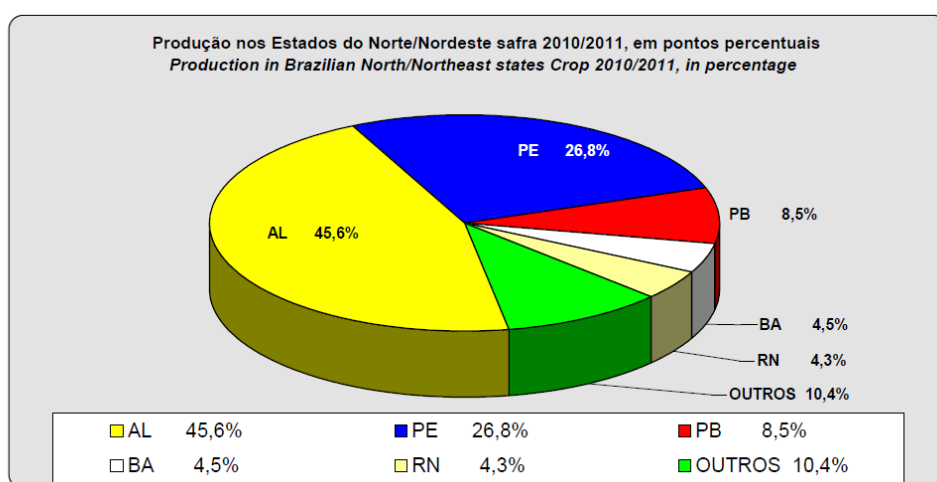


Figura 2.3 - Distribuição da produção de cana-de-açúcar nos estados da região norte-nordeste (MAPA, 2011).

A Paraíba ocupa o terceiro lugar em produção no norte/nordeste, ficando atrás apenas dos estados de Alagoas e Pernambuco, com safra 2009/2010 de 6,2 milhões de toneladas o que representa um pouco mais que um por cento de toda produção nacional. Dados atualizados da safra 2010/2011 (MAPA, 2011) registram uma queda na produção de cana-de-açúcar no estado da Paraíba da ordem de 16 % em relação ao valor verificado na

safra 2009/2010. No entanto, esta queda é circunstancial, estando afeta a irregularidades nas condições climáticas verificadas no estado durante o período abrangido pela safra.

Durante a moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo, há geração de bagaço. Segundo a CONAB (2011), no Brasil durante a safra 2009-2010, o bagaço representou em peso 28 % da matéria prima. Este subproduto é normalmente queimado como combustível em caldeiras que gera vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processo de cogeração de energia. Como resíduo sólido da queima do bagaço, temos a cinza residual que representa 2,5 %, em peso (CORDEIRO *et al.*, 2010). Isto significa 0,70 % de toda matéria prima. Considerando a safra 2009/2010, foram produzidas no Brasil cerca de quatro milhões de toneladas e na Paraíba 40 mil toneladas. É importante ressaltar que a queima do bagaço produz substancial liberação de CO<sub>2</sub>. Entretanto, o balanço nas emissões de CO<sub>2</sub> é praticamente nulo, pois, através da fotossíntese, a biomassa queimada é reposta no ciclo seguinte (anual) da cultura da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2009).

### **Fontes de silício em vegetais**

O silício é absorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar na forma de ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) e, após a saída de água da planta por transpiração, deposita-se na parede externa das células da epiderme como sílica gel. O acúmulo de silício entre a cutícula e a parede das células da epiderme funciona como barreira física à penetração de fungos patogênicos e reduz a perda de água por transpiração (BARBOSA e PRABHU, 2002). Da mesma forma, Sangster (2001) relata que o silício é depositado na lâmina foliar na forma de sílica amorfa SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, sendo polimerizado após o ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) perder água através da transpiração da planta. A polimerização do silício se dá de acordo com o esquema mostrado na figura 2.4. Segundo Mauad *et al.* (2008), a presença do silício tem influência na arquitetura da planta, contribuindo para que as folhas se tornem mais eretas e assim aproveitar melhor a luz solar.

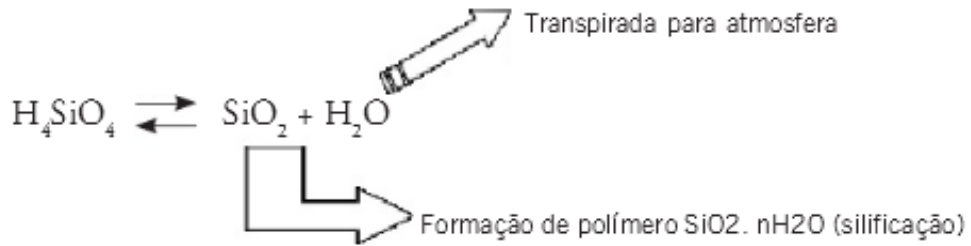


Figura 2.4 - Esquema demonstrativo da polimerização do silício em plantas (MAUAD *et al.*, 2008).

Outra importante fonte de sílica é a areia (quartzo), oriunda da lavoura, que não é totalmente removida durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar. Esta areia permanece no bagaço e pode ser observada nas operações de limpeza dos salões das caldeiras, onde ocorre a combustão (CORDEIRO *et al.*, 2008).

### 2.2.2 Comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar

Após extração do caldo, o bagaço apresenta em sua composição média, 50% de umidade, 2% de Brix (sólidos solúveis em água), 46% de fibra (32 – 50% de celulose, 19 – 25% de hemicelulose e 23-32% de lignina) e 2% de impurezas (HAMELINK *et al.*, 2005; PANDEY *et al.*, 2000).

Num material lignocelulósico a distribuição do material fibroso se faz como na figura 2.5.

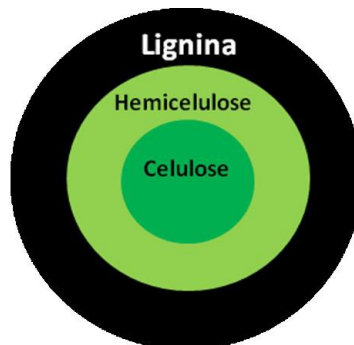


Figura 2.5 - Representação esquemática de um corte transversal da fibra de material lignocelulósico (ROSA e GARCIA, 2009).

Miranda (2009) utilizou as técnicas TG, DTG e DTA para avaliar as transformações que ocorrem na composição do bagaço de cana-de-açúcar quando o mesmo experimenta uma evolução térmica. O resultado é apresentado na figura 2.6.

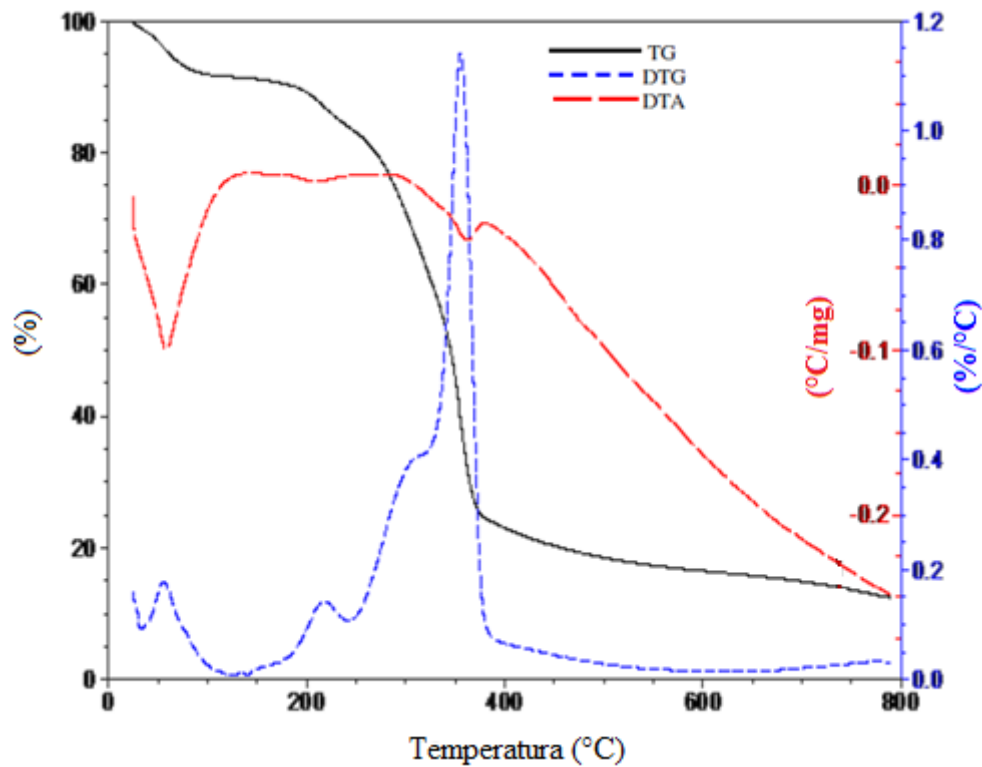


Figura 2.6 - TG, DTG e DTA de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar (MIRANDA, 2009).

A curva TG apresentou três estágios de decomposição. Sendo atribuídos respectivamente à eliminação de umidade, decomposição dos extrativos orgânicos (graxas, ceras, gomas, corantes, proteínas e amido) e decomposição térmica dos principais constituintes orgânicos. O processo de pirólise do material em atmosfera inerte teve início em torno de 200°C e término em torno de 380°C. O resíduo formado após o processo de pirólise foi de aproximadamente de 15 %, na temperatura de 800°C. A TG revelou ainda que a umidade presente no material após o processo de secagem ficou em torno de 7,5 %. O teor de lignina encontrado foi de 20 %, enquanto hemicelulose e celulose perfizeram juntas 60,5 do material.

A DTG detectou a presença de quatro estágios de decomposição para o bagaço de cana-de-açúcar, a saber: eliminação de umidade, decomposição dos extrativos orgânicos presentes, decomposição da lignina, e degradação térmica da hemicelulose e da celulose. A degradação térmica da hemicelulose e da celulose ocorreu conjuntamente, sendo que a velocidade máxima de decomposição ficou em torno de 350°C.

A DTA apresentou três suaves eventos endotérmicos que estão associados respectivamente à eliminação da umidade, ocorrida em torno de 50°C, decomposição térmica dos extrativos orgânicos, ocorrida em 220°C e decomposição dos componentes orgânicos (lignina, hemicelulose e celulose), ocorrida em torno de 350°C.

### 2.2.3 Influência da queima do bagaço nas características da cinza

Apesar de que não haja um consenso quanto à temperatura e ao tempo de queima da cinza para que se obtenha um material amorfo, vários estudos apontam para a importância do controle de queima das cinzas para otimizar a sua reatividade. (MANSANEIRA, 2010; MORALES *et al.*, 2009; KAWABATA, 2008; FRÍAS *et al.*, 2007; CORDEIRO, 2006; PAYÁ *et al.*, 2002; além de COOK, 1986 e SUGITA *et al.*, 1994 citados por GANESAN *et al.*, 2007). Segundo Tashima (2006), a temperatura de combustão de resíduos agrícolas determina o surgimento de fases amorfas ou cristalinas da sílica presente nas cinzas. Paula (2006) relata que, além da temperatura, o tempo de queima também influencia na quantidade e na forma da sílica.

A sílica cristalina pode apresentar-se sob diferentes fases polimórficas, correspondentes aos diversos modos de agrupamento dos tetraedros de silício e oxigênio. As três formas polimórficas da sílica (quartzo, tridimita e cristobalita) possuem estruturas cristalinas muito diferentes e apresentam um campo de estabilidade bem definido, sob condições de equilíbrio. A forma mais estável da sílica, à temperatura ambiente, é o quartzo- $\alpha$ , que se transforma em quartzo- $\beta$  a 573°C. Entre 870°C e 1470°C a sílica cristalina apresenta-se como tridimita- $\beta$ . A tridimita- $\alpha$  pode existir na temperatura ambiente até 117°C, mas não é estável neste intervalo. O mesmo ocorre para a cristobalita- $\alpha$  desde a temperatura ambiente até 200°C-275°C. Por sua vez, a cristobalita- $\beta$ , que pode existir acima de 200°C-275°C é estável desde 1470°C até seu ponto de fusão, 1713°C (CORDEIRO, 2006). Os polimorfismos mais importantes e seus intervalos de temperatura são descritos na Figura 2.7.

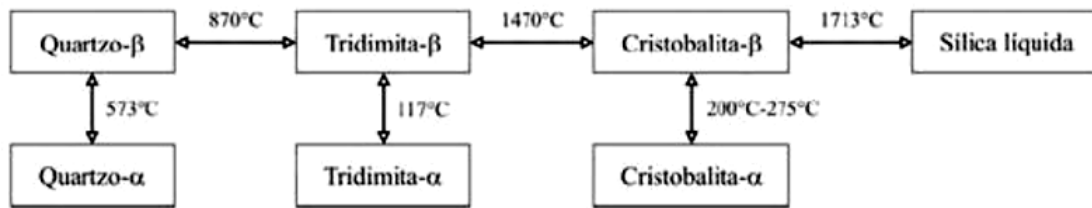


Figura 2.7 - Polimorfismo da sílica (DEER *et al.*, 1992).

De acordo com Soares (2010), a estrutura das fases amorfas é metaestável e, portanto, apresenta a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina (devitrificação), de menor energia livre. A sílica amorfa, caso seja mantida a temperaturas acima de 870°C por um longo período de tempo, recristaliza-se em cristobalita e, eventualmente, em tridimita. Contudo, a devitrificação da sílica amorfa ocorre a uma taxa infinitamente pequena para as condições ambientais de temperatura e pressão. Tal como a sílica, a alumina também apresenta formas estruturais amorfas e cristalinas (CORDEIRO, 2006).

Alguns autores (MOAYAD *et al.*, 1984; JAMES, 1986 citados por GANESAN *et al.*, 2007), relatam que as cinzas de resíduos agrícolas devem ser produzidas com temperaturas de queima abaixo de 700°C, por uma hora, para que o conteúdo de sílica das cinzas se transforme em fase amorfa.

Cook (1986) cita que além de influenciar no grau de cristalinidade da sílica na cinza, as condições de queima também afetam a área de superfície específica das partículas, propriedade com estreita relação da reatividade da cinza. As variações nas condições de queima podem causar grandes modificações nos valores de área de superfície específica através da diminuição da micro porosidade superficial das partículas, decorrente do colapso e coalescência da rede de poros. A micro porosidade e irregularidades das partículas de cinza de bagaço de cana que conferem altos valores de área de superfície específica são relacionadas à quantidade de carbono na cinza. A incineração do bagaço de cana-de-açúcar em condições não controladas gera cinzas que pode conter altos teores de carbono e matéria orgânica. O carbono que se mantém na cinza pode ser retirado, queimando-se novamente o material. Entretanto, a retirada de carbono numa segunda queima a temperaturas mais elevadas demanda tempo e pode modificar a estrutura da sílica contida na cinza (COOK, 1986).

KHURSHID *et al.* (Janeiro 2009) sugerem que o carbono existente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar pode ser aproveitado como fonte de combustível a ser adicionada à produção do cimento Portland durante o processo de clínquerização.

Nos estudos de Payá *et al.* (2002), a cinza de bagaço de cana-de-açúcar pesquisada com temperatura de queima superior a 800°C apresentou elevada cristalinidade. Sugita *et al.* (1994) estimaram que a melhor temperatura de queima se encontra na faixa de 400° a 660° C e que o tempo utilizado não deve ultrapassar 60 minutos.

Nedhi *et al.* (2003), analisando a cinza de casca de arroz mostram que a queima a 750°C com injeção de ar provocou uma diminuição na quantidade de sílica e um aumento no grau de sua cristalinidade em comparação com a queima sem injeção de ar.

As condições de queima afetam fortemente as propriedades da cinza de bagaço de cana-de-açúcar, sendo que as modificações ocorridas no bagaço de cana-de-açúcar durante o processo podem ser descritas da seguinte maneira: inicialmente, a perda de massa ocorrida à temperatura até 100°C resulta na evaporação da água absorvida; a cerca de 350°C, inicia a ignição do material mais volátil, dando início à queima do bagaço da cana-de-açúcar; entre 400 e 500°C, o carbono é oxidado, sendo, neste estágio, observada a perda mais substancial da massa. Após essa etapa a cinza torna-se rica em sílica amorfa. O emprego de temperaturas acima de 700°C pode levar a formação de quartzo, e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação de outras formas cristalinas. Acima de 800°C, a sílica presente na cinza de bagaço de cana-de-açúcar é essencialmente cristalina (PAULA, 2006).

Teixeira (2010) estudando o comportamento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar fez a queima controlada do bagaço em forno com taxa de aquecimento de 10°C/min e usou dois patamares de residência, sendo 20 min em 400° C e 1 h em 800° C. A análise por difração de raios-x identificou material cristalino na cinza, na forma de quartzo, e isto foi relacionado com a presença da areia presente no bagaço de origem.

Cordeiro (2006) caracterizando cinza de Bagaço de cana-de-açúcar queimou o bagaço entre as temperaturas de 400 e 900°C. A temperatura de queima de 600°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min e o tempo de residência de 3 horas foram as condições experimentais mais apropriadas. Com relação à queima do bagaço de cana-de-açúcar em laboratório, a metodologia com dois patamares de queima (a 300 e a 600°C) mostrou-se mais adequada à produção de cinzas com baixo teor de carbono. A temperatura de queima de 600°C, neste caso, possibilitou geração da cinza mais reativa.

Frías *et al.* (2007) comprovaram que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser calcinado de 800 a 1000°C, com alta atividade pozolânica, tendo um valor máximo de ativação aos 800°C, apresentando estrutura amorfa.

Qualquer tipo de cinza vegetal com predominância de sílica, que possa ser produzida no estado amorfo e com finura adequada pode ser usada como aglomerante. Sua reatividade vai depender da composição química, que pode ser influenciada pela matéria-prima que gerou a cinza, pelo solo e pelo processo de produção da cinza (KAWABATA, 2008).

Morales *et al.* (2009) mostraram em seu trabalho que a temperatura de calcinação não apenas influencia a composição mineralógica das cinzas, mas também a morfologia e a composição de suas partículas individuais.

De acordo com Mansaneira (2010), as cinzas de bagaço da cana-de-açúcar apresentam-se, na sua grande maioria, na forma cristalina.

Após esta revisão restou evidenciado que temperaturas e tempos ótimos de calcinação são necessários para se obter um maior grau de amorficidade com repercussão também sobre a área específica, de modo a favorecer à reatividade. Parece verossímil que a amorficidade e a finura de um material calcinado estão diretamente ligadas por variáveis, como o tempo e a temperatura de queima, além, é claro, da natureza e composição do material de partida. As práticas industriais de produção de açúcar e álcool ainda não têm etapas claras e controle específico do processo de queima. O efeito da aleatoriedade do processo sobre as características físico-químicas e estruturais das cinzas de bagaço de cana, especialmente aquelas que são importantes para a extração da sílica, ainda não foram esclarecidos ou avaliados em estudos sistemáticos até o melhor conhecimento do autor. Os diversos trabalhos se apresentam contraditórios em alguns aspectos, indicando a necessidade de estudos mais conclusivos, principalmente sobre o tempo de residência; quanto à temperatura de queima do bagaço, a maioria dos estudos citados aponta para um valor em torno de 600° C.

#### **2.2.4 Influência da moagem nas características da cinza**

A moagem é uma etapa utilizada com a finalidade de promover o aumento da área específica de materiais sólidos particulados, conduzindo ao aumento da superfície de reação.

O tempo de moagem leva a diferentes superfícies específicas. Segundo Santos (1997), existe um tempo ótimo para que a cinza de casca de arroz (CCA) atinja a máxima pozolanicidade. A partir desse tempo ótimo, há um aumento considerável da área específica, que pode dificultar a dispersão da pozolana na argamassa, prejudicando seu resultado final.

Pouey (2006) moendo cinza da casca de arroz adotou a relação 5:1 (massa de bolas/massa da amostra) evidenciou a eficiência do moinho periquito na redução do diâmetro das partículas, porém concluiu que a partir dos 30 minutos de moagem o ganho na redução do tamanho das partículas é inexpressível para o aumento do tempo.

Cordeiro *et al.* (2004) demonstraram que a atividade pozolânica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar aumentou significativamente com o aumento da área específica obtida após moagem em moinhos vibratórios. Os resultados para área específica em função do tempo de moagem são apresentados na figura 2.8.

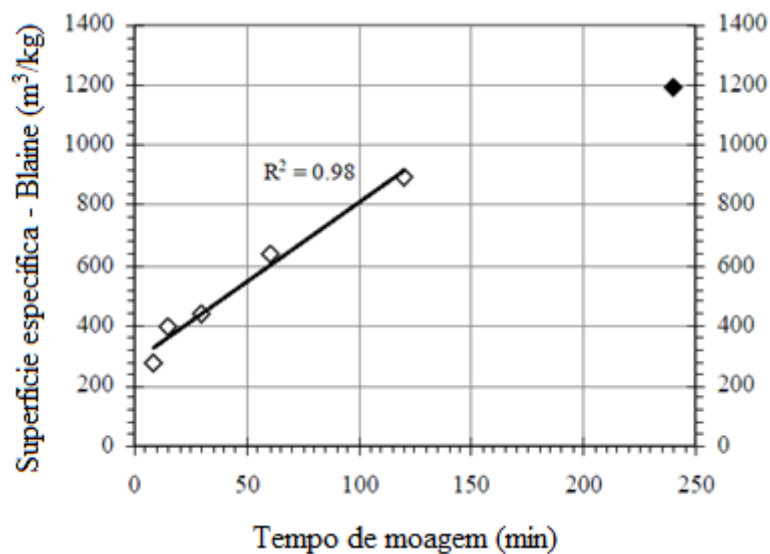


Figura 2.8 - Efeito do tempo de moagem sobre a área específica da cinza da cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2004).

Freitas (2005) moendo cinza obtida da queima do bagaço de cana-de-açúcar por 5h à 600°C e utilizando moinho vibratório, relata que a moagem por um período de até 3 h proporcionou o aumento da área específica da cinza, variando de 852,31 m²/kg a 1760, 45 m²/kg para as cinzas sem moagem e moída por 3 h, respectivamente. Com 4 h de moagem

foi possível observar uma redução da área específica, em virtude da aglomeração das partículas, conforme se nota na tabela 2.1. Por sua vez a densidade da cinza praticamente não foi afetada pela moagem conforme mostra valores da tabela 2.2.

Tabela 2.1 - Área específica (FREITAS, 2005)

| Amostra                        | Área Específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg) |
|--------------------------------|---------------------------------------------|
| COAGRO 600°C/5h – sem moagem   | 852,31                                      |
| COAGRO 600°C/5h – moída 30 min | 1261,28                                     |
| COAGRO 600°C/5h – moída 1 h    | 1535,22                                     |
| COAGRO 600°C/5h – moída 2 h    | 1618,21                                     |
| COAGRO 600°C/5h – moída 3 h    | 1760,45                                     |
| COAGRO 600°C/5h – moída 4 h    | 1722,36                                     |

Tabela 2.2 - Massa específica com moagem (FREITAS, 2005)

| Temperatura e tempo de calcinação | Tempo de moagem | COAGRO (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 600°C/5h                          | 30 min          | 2,50                        |
|                                   | 1 h             | 2,57                        |
|                                   | 2 h             | 2,58                        |
|                                   | 3 h             | 2,59                        |
|                                   | 4 h             | 2,57                        |

Cordeiro (2006) moendo cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e usando moinho de bolas rotativo e vibratório utilizou a relação 3:1 (massa de bolas/massa da amostra). Os resultados de área específica (Blaine) mostraram que o moinho vibratório foi mais eficiente. Enquanto no moinho rotativo o máximo valor da área específica foi de 5.120 cm<sup>2</sup>/g em 960 min, no moinho vibratório foi possível atingir uma área específica de 12.000cm<sup>2</sup>/g em 240 min.

Os tipos de moinhos, tempos de moagem e outras variáveis envolvidas no processo como relação massa de bolas/massa da amostra e taxa de ocupação do moinho,

são variáveis que tem uma relação direta com o valor a ser extraído para a característica mais importante da amostra do ponto de vista de sua reatividade e influenciada pelo beneficiamento da moagem, que é a sua área específica. Apesar de que as referências consultadas não trabalhem estas variáveis de modo uniforme, as informações coletadas foram norteadoras para a definição dos parâmetros da moagem estabelecidos no capítulo referente à metodologia.

### 2.2.5 Solubilidade da sílica

Sabe-se que a solubilidade da sílica depende diretamente do pH da solução e da temperatura da reação. Um estudo realizado por Alexander (1954) evidencia esta dependência através das figuras 2.9 e 2.10.

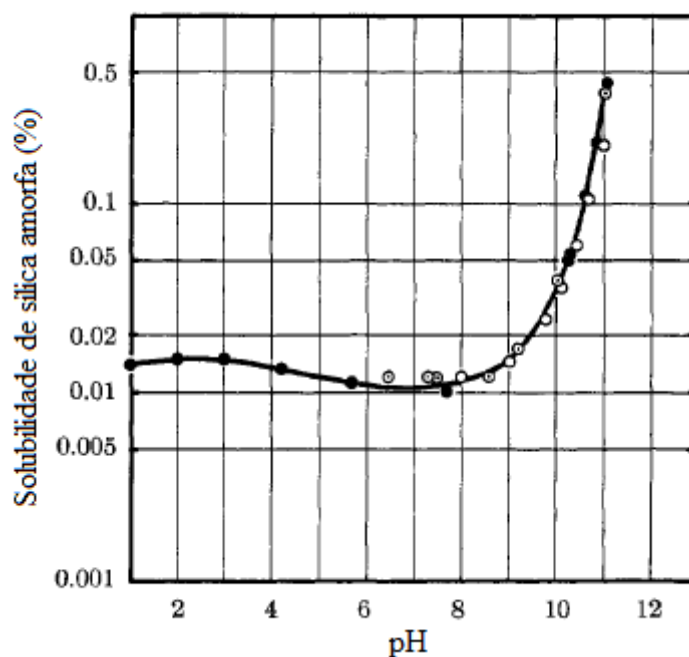


Figura 2.9. Solubilidade da sílica amorfa em função do pH (ALEXANDER, 1954).

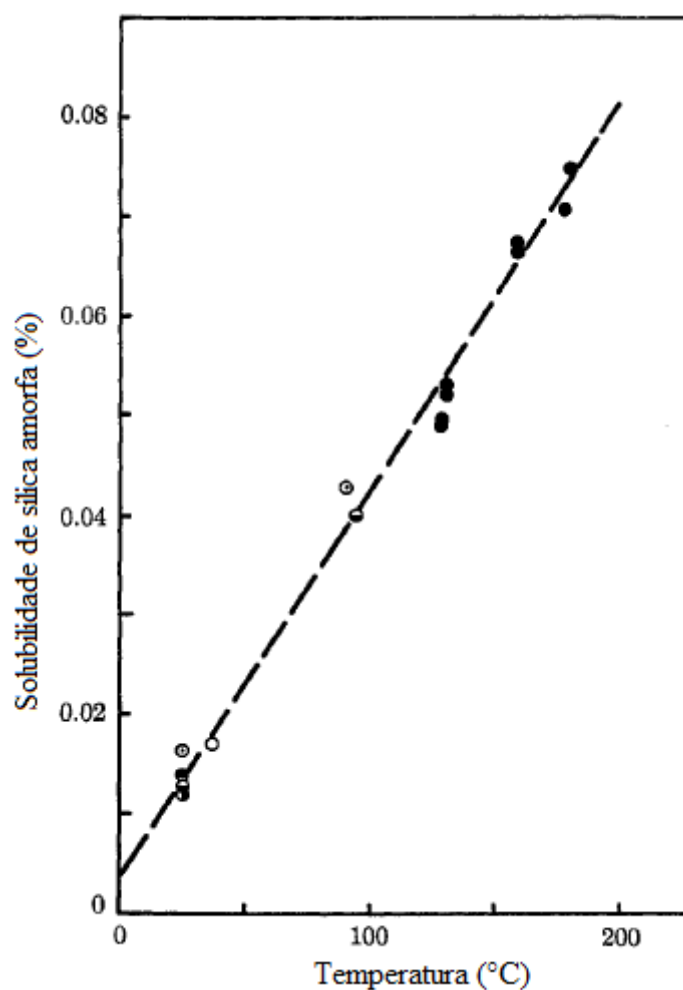


Figura 2.10. Solubilidade da sílica amorfa em função da temperatura (ALEXANDER, 1954).

Alguns estudos de solubilidade de sílica presente em cinzas têm sido conduzidos visando à utilização desta sílica como pozolana.

Kreshkov *et al.* (1965) desenvolveram um método analítico rápido para a determinação da sílica amorfa presente na argila, utilizando glicerol, hidróxido de bário e fenolftaleína como reagentes químicos, conseguindo bons resultados num tempo que variou de 35 a 50 minutos.

Mehta (1973) estabelece que o grau de amorfismo da sílica é estimado pela atividade da sílica, índice que é determinado pelo cálculo da porcentagem de sílica que é dissolvida numa solução 0,5 M de hidróxido de sódio em ebulição durante três minutos.

A norma espanhola UNE 80225 (1993) especifica que a quantidade de sílica presente em pozolanas é determinada pela diferença entre o total de sílica e a sílica que permanece como resíduo insolúvel após o ataque por ácido clorídrico de uma solução 4 M de hidróxido de potássio em ebulição durante quatro horas.

Payá *et al.* (2001) adaptaram o trabalho de Kreshkov *et al.* (1965) para sílica presente na cinza da casca do arroz, tendo, patenteado seu trabalho após comparar seus resultados com aqueles obtidos com base na metodologia recomendada pela norma espanhola. A tabela 2.3 mostra o percentual de sílica amorfa livre (FAS) presentes no pó de quartzo e em várias amostras de cinza de casca de arroz (RHA), onde se observa uma boa concordância, considerado a extração por solução 4 M KOH ( $FAS_{KOH}$ ) durante três minutos e pelo método analítico proposto por Payá ( $FAS_{gly}$ ). Para extração com 4 M KOH o tempo de três minutos foi definido, pois segundo Payá (2001), este é o tempo suficiente para a sílica amorfa dissolver-se totalmente. A figura 2.11 mostra a solubilidade da sílica presente no pó de quartzo, em solução 4 M de KOH em ebulição, em função do tempo. Até três minutos a solubilidade é constante, sendo de responsabilidade dos grupos  $SiO_4$  livres na superfície. Pode ser observado que ao tempo de 1 h correspondeu uma solubilidade de 18 %, isto pode significar que o tempo de reação é uma variável importante quando se deseja solubilizar sílica de amostras com natureza essencialmente cristalina.

Tabela 2.3 - Percentual de sílica amorfa livre (FAS) (PAYÁ *et al.*, 2001)

| Amostra       | $FAS_{KOH}$ | $FAS_{gly}$ |
|---------------|-------------|-------------|
| Quartzo em pó | 4.16        | 4.02        |
| RHA-1         | 8.25        | 8.04        |
| RHA-2         | 8.48        | 8.86        |
| RHA-3         | 9.36        | 9.44        |
| RHA-4         | 10.11       | 12.33       |
| RHA-5         | 11.45       | 9.98        |
| RHA-6         | 13.99       | 12.46       |
| RHA-7         | 26.73       | 26.61       |
| RHA-8         | 29.72       | 28.40       |
| RHA-9         | 60.57       | 58.93       |
| RHA-10        | 83.88       | 82.86       |

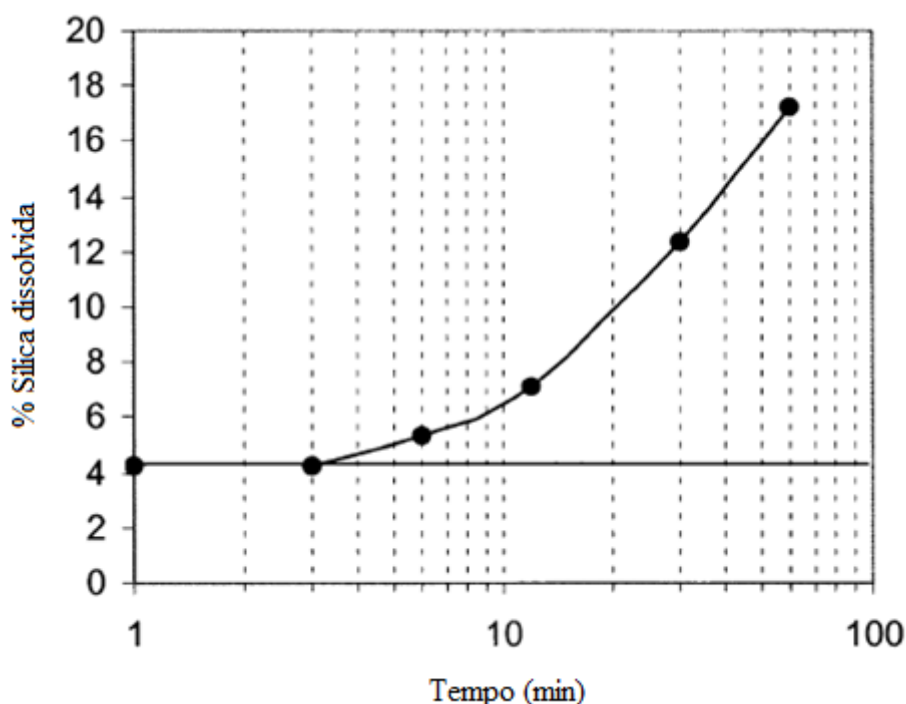


Figura 2.11 - Dissolução do pó de quartzo numa solução 4 M KOH em ebulição, em função do tempo (PAYÁ *et al.*, 2001).

Um método fácil de produção de sílica xerogel com alto grau de pureza, a partir de cinza do bagaço de cana-de-açúcar foi desenvolvido por Affandi *et al.* (2009). A sílica foi extraída, na forma de silicato de sódio, após reação da cinza com solução de hidróxido de sódio. Durante extração da sílica, a misturas de cinza de bagaço e solução de NaOH foi aquecida até ferver por uma hora com agitação constante. A solução foi então filtrada em um filtro com malha menor que a granulometria da cinza para remover o carbono residual. A sílica gel foi obtida da mistura do silicato de sódio com ácido clorídrico.

No artigo, utilização eficaz das cinzas produzidas por incineração de resíduos sólidos urbanos: síntese de materiais zeolíticos e extração da sílica, Bac *et al.* (2010) fizeram variar parâmetros como: relação amostra/solução de NaOH, tempo e temperatura de reação, concentração da solução de NaOH para otimizar o processo de extração de sílica presente naqueles resíduos. Resultados de 25 ensaios experimentais foram considerados e o rendimento de sílica extraída ficou otimizado para as seguintes condições: 1/30 (g/ml), 24 horas de reação a 200°C e solução 2 M de NaOH, quando foi alcançado um rendimento máximo de 24,40 %.

Janjaturaphan e Wanson (2010) estudando a solubilidade de sílica presente em quatro amostras de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar oriundas de usinas na Tailândia determinaram a quantidade de sílica amorfa usando como indicador a perda de massa de cada amostra depois de dissolvida em solução 4 M KOH em ebulição por três minutos. Variando a granulometria das amostras, conseguiu rendimentos que oscilaram de 33,7 % até 49,4 %.

Lima *et al.* (2011) analisando cinza da casca de arroz oriunda da Indústria de Arroz Urbano localizada no município de Jaraguá do Sul, estado de Santa Catarina, utilizando-se de moagem em moinho rotativo, solução 1 M NaOH e temperatura de ebulição com agitação, conseguiram extrair sílica gel com alto grau de pureza, partículas manométricas e estrutura amorfa, alcançando até 31 % de rendimento.

Um projeto em desenvolvimento na Indonésia (HERNAWATI e INDARTO, 2010) prever a construção de uma fábrica visando suprir as necessidades de sílica interna e para exportação. A matéria prima a ser utilizada será a cinza do bagaço de cana-de-açúcar e o processo envolverá as etapas de extração, filtragem, precipitação, lavagem e secagem do precipitado. Esta fábrica prevê a produção, em 2015, de 8.500 toneladas de sílica, funcionando 24 h por dia durante 330 dias. Serão consumidas 11.968 toneladas de cinza e 592.000 m<sup>3</sup> de água.

Pode ser observada a escassez de material de referência específico para o estudo da solubilidade da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. Os poucos trabalhos encontrados não fazem uma referência adequada à metodologia adotada e estão direcionados para obtenção da sílica para uso como pozolana. O estudo de Dias e Pessanha (2004) faz referência à ativação alcalina da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, porém se utiliza de ativadores comerciais à base de silicato de sódio e hidróxido de potássio. O presente projeto busca solubilizar sílica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em condições tais que a solução obtida se constitua em ativador para a produção de materiais cimentícios alcalinamente ativados, inclusive, utilizando como elemento de partida, a própria cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

#### **2.2.6 Caracterização microestrutural**

As técnicas de caracterização micro estrutural ocupam um lugar de destaque em qualquer tipo de pesquisa que discuta o comportamento dos materiais, cuja compreensão

depende muito diretamente da profundidade com que sua micro estrutura pode ser investigada. As técnicas que têm sido normalmente usadas na análise de cinza de bagaço de cana-de-açúcar são a difração dos raios X (DRX), a espectrometria de infravermelho (EIV), a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), além das técnicas de análises térmicas, a exemplo da termogravimetria (TG) e da análise termo diferencial (DTA).

### **Difração de raios-X**

A técnica de difração de raios X permite a determinação das fases mineralógicas dos sólidos cristalinos presente em um material. A identificação das fases cristalinas é baseada na comparação do perfil determinado pelo ensaio com conjuntos de difração padrões.

Nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14 são mostrados os difratogramas de três tipos de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar obtidas em condições diferenciadas. Pode ser observado da figura 2.12, pela importante presença de picos de quartzo, que esta cinza é um material com alto grau de cristalinidade. Na figura 2.13, registra-se uma diminuição dos picos de quartzo e a presença de um halo difuso indicando tratar-se de uma cinza onde a sílica se encontras formas amorfa e cristalina (Q=quartzo, C=cristobalita e M=mulita). O difratograma de raios-X, Figura 2.14, não apresenta evidências de sílica em estado cristalino, pela ausência de picos de quartzo, cristobalita e tridimita. Isto significa que os benefícios de queima controlada e lavagem do bagaço podem emprestar à sílica presente na cinza um caráter amorfo mais acentuado.

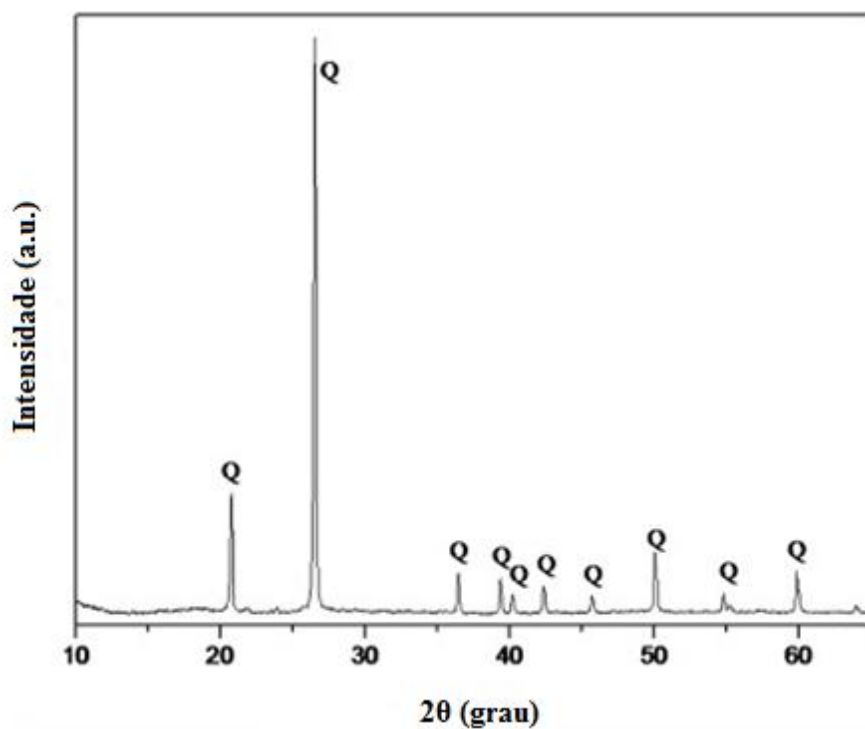


Figura 2.12 - Difração de raios-x de cinza residual do bagaço de cana de açúcar (SOUZA *et al.*, 2011).

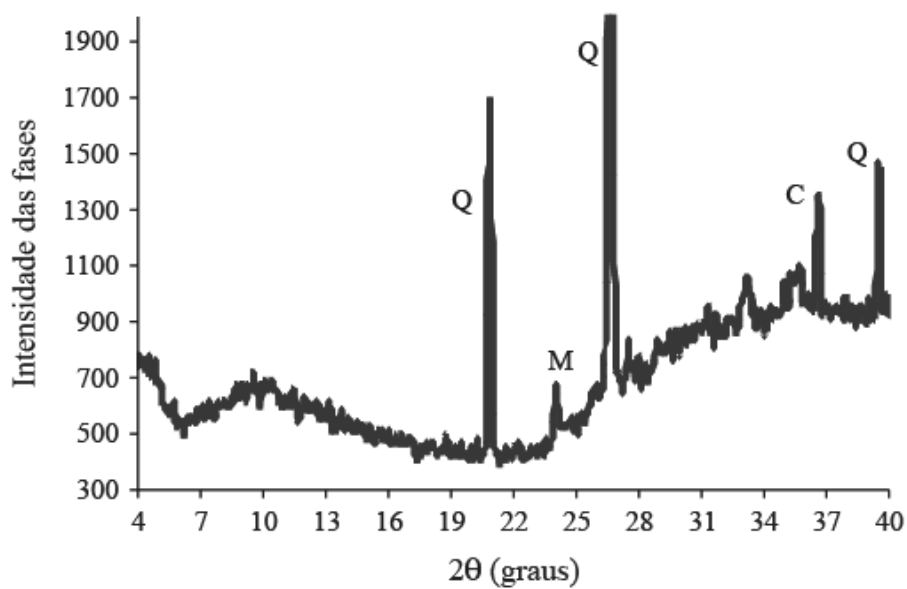


Figura 2.13 - Difração de raios-x da cinza de bagaço de cana-de-açúcar oriunda de queima controlada e submetida ao beneficiamento da moagem. (PAULA *et al.*, 2008).

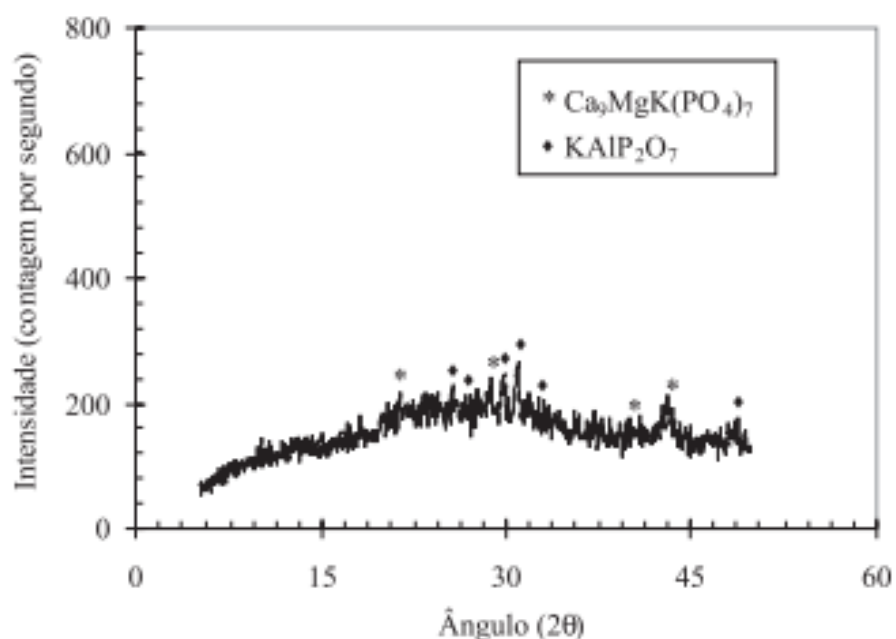


Figura 2.14 - Difração de raios-x da cinza de bagaço de cana-de-açúcar oriunda de queima controlada, após lavagem do bagaço e submetida ao beneficiamento da moagem. (CORDEIRO *et al.*, 2009).

### **Espectrometria de Infravermelho**

Enquanto na técnica de difração de raios X se verifica um padrão específico de difração para cada tipo de cristalino, na espectroscopia de infravermelho cada tipo de ligação química produz um padrão próprio, específico de vibração, que se define em termos de densidade óptica ou absorbância. Assim é possível, com base em referências de partida, identificar os tipos de ligações que estão presentes num dado material e num dado instante.

Como ilustração, na figura 2.15, são mostrados os espectros de minerais que estão relacionados com o presente projeto, a exemplo do quartzo, caulinita, cristobalita e sílica amorfa.

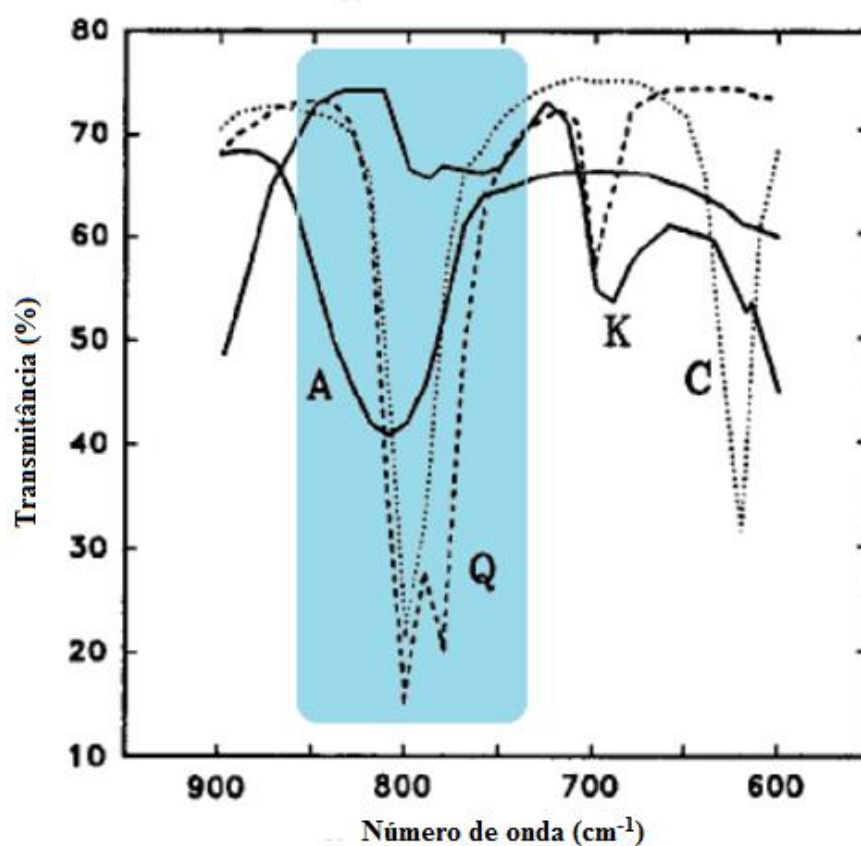


Figura 2.15 - Espectros no infravermelho do quartzo (Q), caulinita (k), cristobalita (C) e Sílica amorfa (A) (KOBATA e PAPAI, 2008).

Na figura 2.16 é apresentado o espectro produzido por Martin *et al.* (2008), para duas amostras de bagaço pirolisado (BP1 e BP2) e uma amostra de cinza do bagaço (SA) onde, segundo os autores, observam-se, em SA, sílica tipo quartzo com banda em torno de  $690\text{ cm}^{-1}$  e sílica amorfa em  $1110$ ,  $800$  e  $480\text{ cm}^{-1}$ .

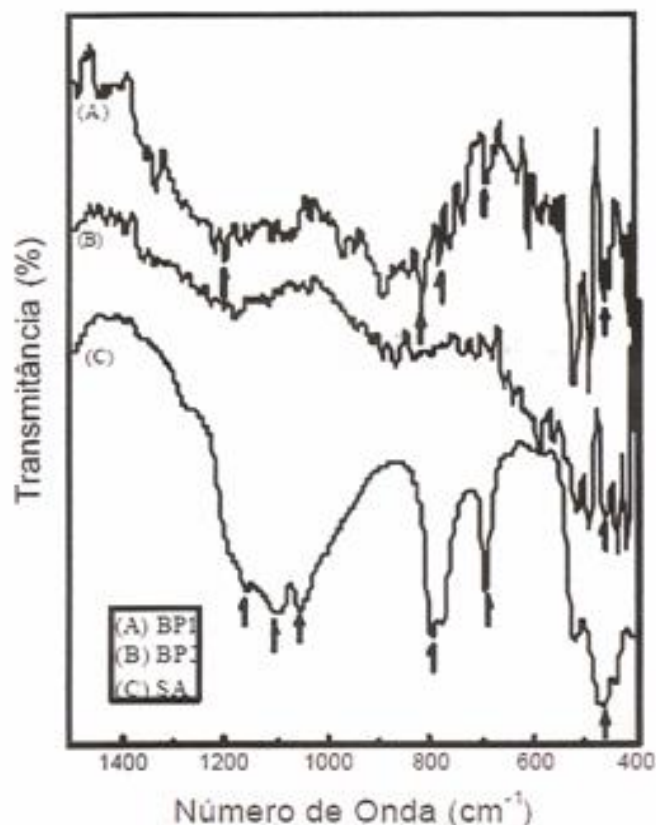


Figura 2.16 - Espectros no infravermelho das amostras BP1, BP2 e SA (MARTIN *et al.*, 2008).

### Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil e imprescindível para análise micro estrutural de materiais sólidos. Com o uso deste equipamento se consegue imagens de alta resolução, na ordem de 2 a 5nm, com aparência tridimensional, que vem dar informações sobre topografia da superfície, composição e cristalografia entre outras características da amostra. Para comparação, o olho humano alcança com boa resolução 0,2 mm e o microscópio ótico até 200 nm.

Uma imagem de cinza de bagaço de cana-de açúcar é apresentada na figura 2.17, onde se constata a presença de partículas prismáticas, com arestas bem definidas em contraste com partículas de estrutura celular e alta porosidade. A elevada porosidade da cinza é consequência da liberação de matéria orgânica durante a queima do bagaço (CORDEIRO *et al.*, 2009). Já na figura 2.18, a imagem revela partículas de variadas

formas e tamanho, sendo que as maiores são angulares, apresentando planos de fraturas bem definidos, sugerindo a presença de material cristalino.

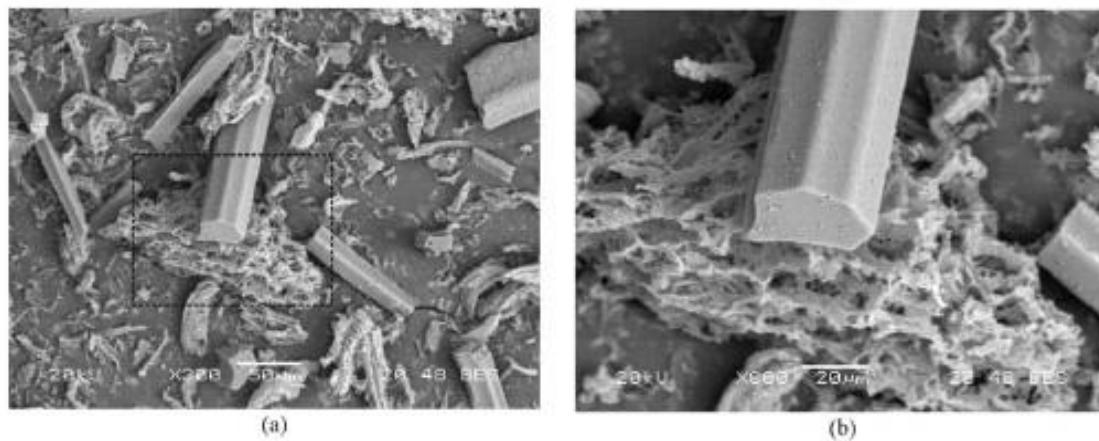


Figura 2.17 - Imagem de SEM de cinza produzida a 600°C (a). Em (b), presença de estrutura prismática e celular de alta porosidade (CORDEIRO *et al.*, 2009).

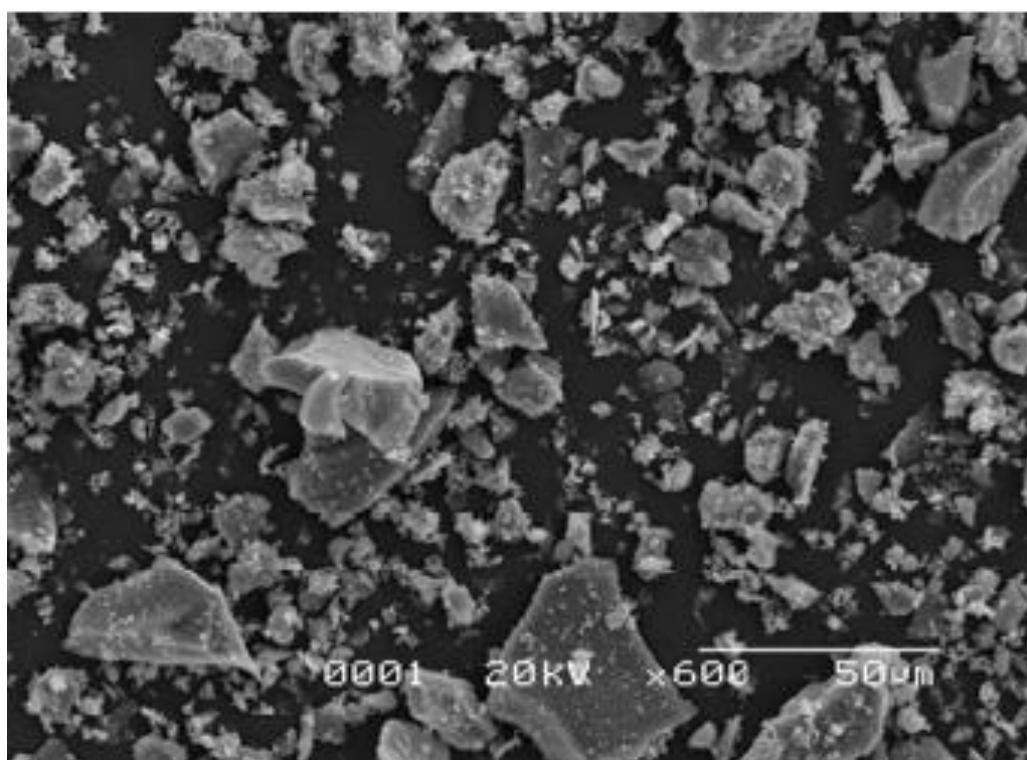


Figura 2.18 - Imagem de SEM de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (GOYAL *et al.*, 2010).

Os elétrons retro espalhados têm forte correlação com o número atômico; quanto maior o número atômico do núcleo, mais provável que a interação aconteça. Por isso, contém informações sobre o elemento químico da amostra, por exemplo: chumbo ( $Z=82$ ) se apresenta muito mais brilhante do que ferro ( $Z=26$ ). A figura 2.19 mostra uma imagem de cinza do bagaço de cana-de-açúcar, que revela além de uma estrutura celular bastante porosa, a presença de quartzo.

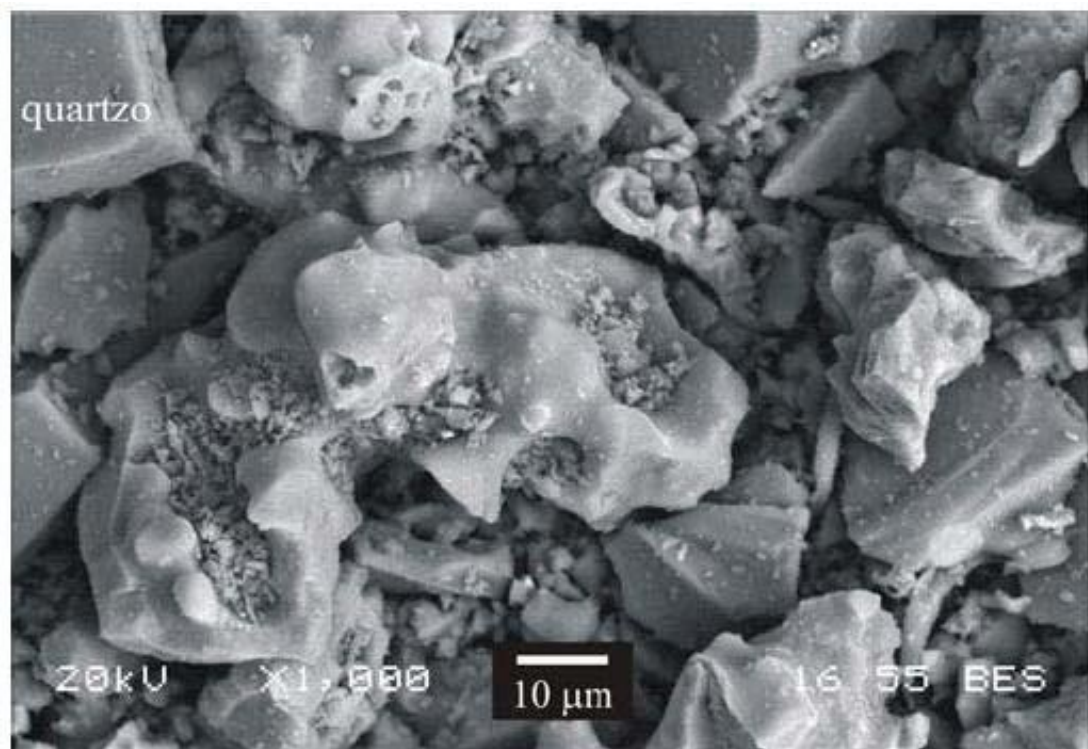


Figura 2.19 - Imagem por elétron retro espalhado de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (POGGIALI, 2010).

### **Técnicas de Análises Térmicas**

A análise térmica é definida como uma série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. Neste trabalho estão sendo utilizadas a termogravimetria (TG) e a análise termo-diferencial (DTA).

### Termogravimetria (TG)

Técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica. Os principais itens medidos com esta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás.

A fim de que a curva termogravimétrica possa ser interpretada de forma mais eficiente é comum se utilizar simultaneamente a derivada em função do tempo desta curva, que é chamada de curva DTG. Os estágios presentes nas curvas de TG podem ser claramente identificados como picos nas curvas DTG, como mostra a figura 2.20.

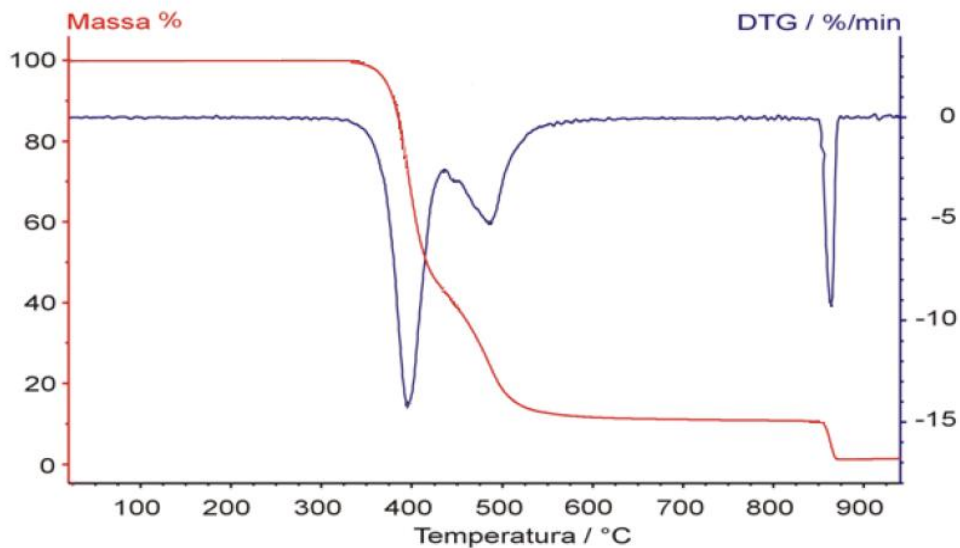


Figura 2.20 - Gráfico típico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (WENHAUSEN, RODRIGUES E MARCHETO, 2010).

### Análise Térmica Diferencial (DTA)

A DTA é a mais utilizada das técnicas de análise térmica. Ela consiste no registro da diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, à medida que ambos são submetidos ao mesmo ciclo térmico.

Quando um evento endotérmico ( $\Delta H$  positivo, por exemplo, fusão) ocorre na amostra, a temperatura da amostra ficará um pouco inferior a da referência, já que a

referência continua a seguir o ciclo térmico programado. Se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência forem registradas em função da temperatura de referência (aproximadamente a mesma do forno), o resultado será um pico, representado pelo ponto c na figura 2.21. Por analogia, o ponto b representa um evento exotérmico.

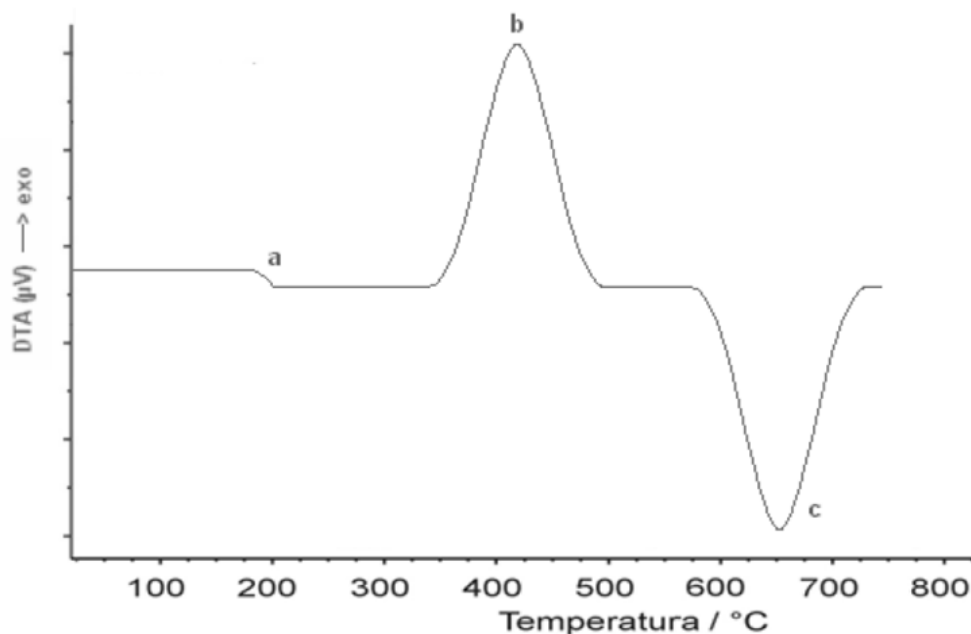


Figura 2.21 - Curva típica de uma análise térmica diferencial. a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica (WENHAUSEN, RODRIGUES E MARCHETO, 2010).

Para ilustração de análise térmica via DTA de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na presença de ar, recorreu-se ao estudo de Freitas (2005). Segundo o autor, as curvas para as amostras coletadas nas usinas Coagro e Paraíso, figura 2.22, apresentaram um pico endotérmico próximo a 60°C e 50°C, que caracteriza a perda de água livre. O pico exotérmico nas proximidades de 330°C revela a presença de carbonato de potássio e o outro pico exotérmico situado em torno de 500°C e 573°C é característico da combustão do carbono.

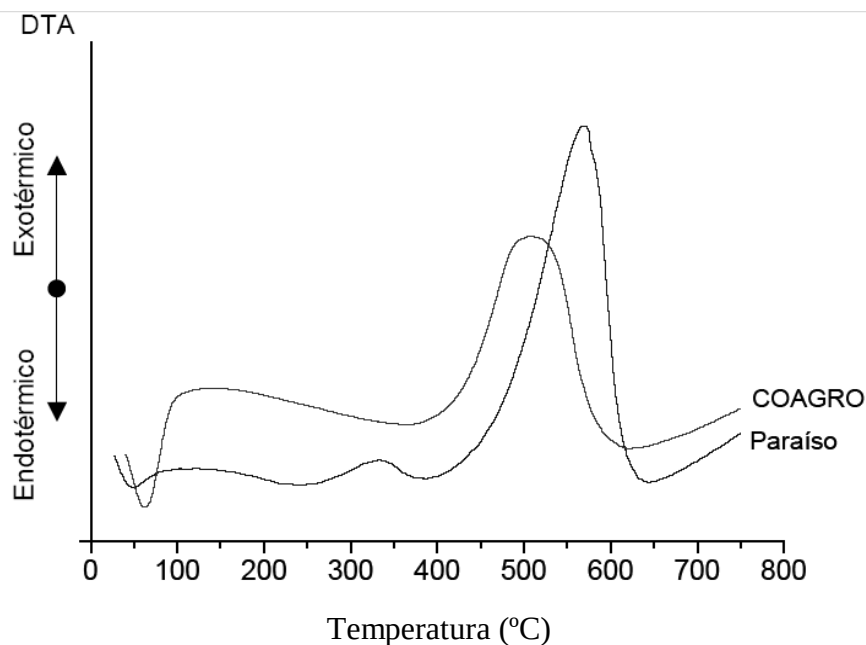


Figura 2.22 - DTA de amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (FREITAS, 2005).

### 2.2.7 Composição química

Além do Brasil, principal produtor, a cultura da cana-de-açúcar está difundida pelo mundo inteiro com destaque para países asiáticos e da América Latina. As características do solo, a espécie de cana plantada, quantitativo e composição de agrotóxicos e fertilizantes utilizados no combate às pragas e para favorecer o amadurecimento da lavoura, as condições de lavagem da cana e estocagem do bagaço, a temperatura de queima do bagaço e os locais de coleta, são os principais fatores que podem influenciar as características física, química e mineralógica da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. Isto pode justificar possíveis discrepâncias de resultados, quanto à caracterização deste resíduo, inclusive composição química, conforme a região de origem do material. Isto fica bem claro quando se olha para os valores do teor de sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar originária de vários países (tabela 2.4). Apesar da variação de valores, se constata que a sílica é o composto fortemente predominante nas cinzas, independente do local de origem.

Tabela 2.4 - Teor de sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, segundo diversos autores (MACEDO *et al.*, 2009)

| Autor                             | Ano  | Local de Coleta                  | País         | Teor de SiO <sub>2</sub> (%) |
|-----------------------------------|------|----------------------------------|--------------|------------------------------|
| Baguant                           | 1995 | Port Louis                       | Is. Maurício | 73,10                        |
| Martirena-Hernández <i>et al.</i> | 1998 | Villa Clara                      | Cuba         | 72,74                        |
| Singh; Singh; Rai                 | 2000 | Captainganj, District Kushinagar | Índia        | 63,16                        |
| Payá <i>et al.</i>                | 2002 | Valle del Cauca                  | Colômbia     | 59,87                        |
| Zardo <i>et al.</i>               | 2004 | Araras, SP                       | Brasil       | 77,30                        |
| Freitas                           | 2005 | Campos dos Goytacazes, RJ        | Brasil       | 65,70                        |
| Paula                             | 2006 | Uracânia, MG                     | Brasil       | 83,71                        |
| Cordeiro                          | 2006 | São João da Barra, RJ            | Brasil       | 78,34                        |
| Borlini <i>et al.</i>             | 2006 | Campos dos Goytacazes, RJ        | Brasil       | 77,50                        |
| Mu' Azu                           | 2007 | Não mencionado                   | Nigéria      | 57,95                        |
| Ganesan; Rajagopal;               | 2007 | Aranthangi, TamilNadu            | Índia        | 64,15                        |
| Santos; Formagini                 | 2008 | Sidrolândia, MS                  | Brasil       | 83,80                        |

Os valores de sílica presentes na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, além de outros compostos constituintes, estão bem próximos dos valores presentes na cinza da casca de arroz, resíduo de conhecido potencial pozolânico, conforme se observa na tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Composição química de cinzas da casca de arroz do bagaço de cana-de-açúcar (CORDEIRO, 2006)

| Composto                       | Quantidade (% , em massa)                  |                                            |                                   |                              |
|--------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
|                                | Cinza de casca de arroz                    |                                            | Cinza do bagaço de cana-de-açúcar |                              |
|                                | (MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998) | (MARTIRENA HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 1998) | (MASSAZA, 1998)                   | (SINGH <i>et al.</i> , 2000) |
| SiO <sub>2</sub>               | 71,7                                       | 72,7                                       | 75,0                              | 63,2                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,6                                        | 5,3                                        | 6,7                               | 9,7                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,5                                        | 3,9                                        | 6,3                               | 5,4                          |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,4                                        | 0,3                                        | -                                 | -                            |
| CaO                            | 10,4                                       | 8,0                                        | 2,8                               | 3,1                          |
| MgO                            | 2,0                                        | 2,9                                        | 1,1                               | 2,9                          |
| SO <sub>3</sub>                | 0,5                                        | 0,1                                        | -                                 | 2,9                          |
| K <sub>2</sub> O               | 3,6                                        | 3,5                                        | 2,4                               | -                            |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,4                                        | 0,8                                        | 1,1                               | -                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,9                                        | 1,6                                        | 4,0                               | -                            |
| Perda ao fogo                  | 0,8                                        | 0,8                                        | 0,9                               | 6,9                          |

### 2.2.8 Caracterização física

Os estudos envolvendo a caracterização física da cinza do bagaço de cana-de-açúcar focam na granulometria, que contribui para a compacidade e trabalhabilidade das pastas e argamassas que contêm este resíduo, na área específica com influência na capacidade reativa do material, além da densidade.

#### Granulometria

A figura 2.23 mostra as curvas granulométricas de cinza residual de bagaço de cana de açúcar coletadas em quatro usinas na região de Maringá, cidade situada no estado do Paraná (NUNES, 2009). Para análise foi considerada a fração passante na malha 30 Mesh (0,595mm). As curvas mostradas na figura 2.24 são referentes a uma cinza residual coletada em uma usina da Tailândia (CHUSILP, JATURAPITAKKUL E KIATTIKOMOL, 2009). A cinza moída em moinhos de bolas apresentou menos de 5% de retenção na peneira 325 mesh. Observa-se que a cinza residual originada da Tailândia tem uma granulometria consideravelmente mais fina, quando comparada com as cinzas coletadas nas usinas de Maringá, mesmo aquela que não foi submetida ao processo de moagem.

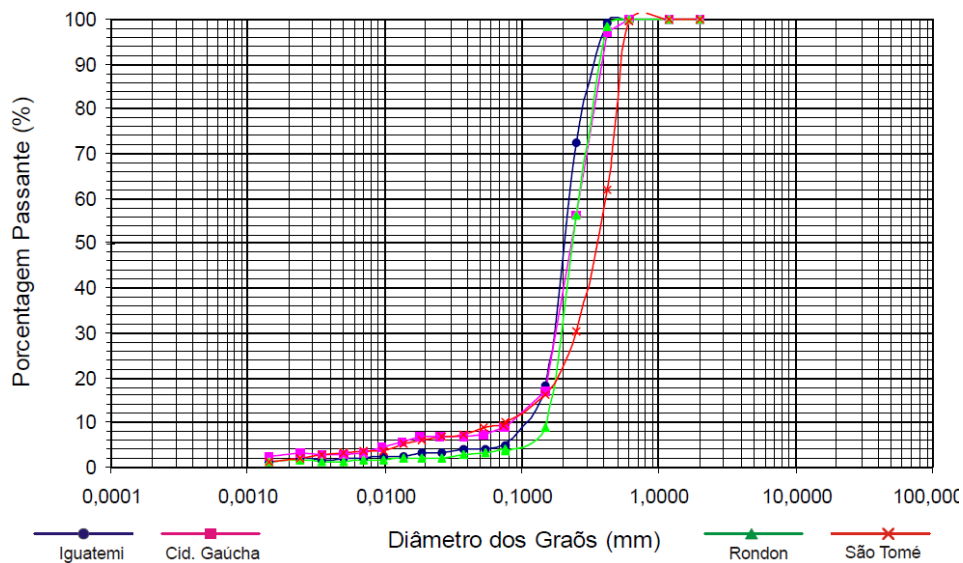


Figura 2.23 - Curvas granulométricas de cinzas residuais do bagaço produzidas em diferentes usinas brasileiras (NUNES, 2009)

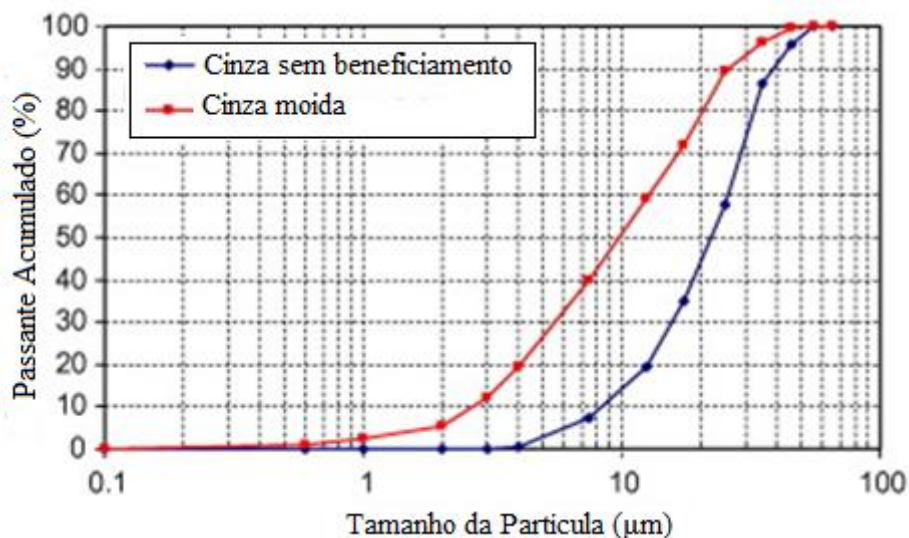


Figura 2.24 - Curvas granulométricas de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar produzidas na Tailândia com e sem moagem (CHUSILP, JATURAPITAKKUL E KIATTIKOMOL, 2009).

### Área específica

Segundo Dias e Pessanha (2004), após moagem de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar em moinho periquito por 30 min o resultado para área específica (Blaine) foi de  $10.240 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Freitas (2005) moendo cinza obtida da queima controlada do bagaço e utilizando moinho vibratório, relata que a moagem por um período de até 3 h proporcionou uma área específica de  $17.605 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Cordeiro (2006) moendo cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e usando moinho de bolas vibratório registra uma área específica de  $12.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  no tempo de 4 h de moagem, enquanto Poggiali (2010) também se utilizando de moagem encontrou o valor de  $11.950 \text{ cm}^2/\text{g}$ . De acordo com Mehta e Monteiro (2008), os valores normalmente encontrados do Blaine para diferentes materiais são: cerca de  $5.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  para a escória de alto-forno (partículas menores do que  $45 \text{ µm}$ ), de  $3.000$  a  $4.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  para a cinza volante (partículas maiores do que  $45 \text{ µm}$ , sendo a maioria menor que  $20 \text{ µm}$ ), de  $400.000$  a  $600.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  para a casca de arroz (partículas menores do que  $45 \text{ µm}$ ) e cerca de  $200.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  para a sílica ativa (partículas com diâmetro médio de  $0,1 \text{ µm}$ ). Verifica-se que os valores de Blaine encontrados para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar moídas são maiores que os relatados para escória de alto-forno e cinza volante. Já

em relação à casca de arroz e à sílica ativa, as partículas de cinza de bagaço moídas estudadas apresentam menores superfícies específicas.

### **Massa específica**

Na tabela 2.6 se mostra valores de massa específica de cinza de bagaço de cana-de-açúcar relatada por alguns autores. Como o mineral predominante na cinza do bagaço de cana-de-açúcar é a sílica, os valores encontrados para sua massa específica estão compreendidos entre os valores de referência 2,20 g/cm<sup>3</sup> e 2,65 g/cm<sup>3</sup> para a sílica ativa e para o quartzo respectivamente.

Tabela 2.6 - Valores de massa específica de cinza de bagaço de cana-de-açúcar

| Autor (Ano)       | Origem da amostra      | Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Freitas (2005)    | Campos dos Goytacaz/RJ | 2,58                                  |
| Lima (2009)       | Ribeirão Preto/SP      | 2,63                                  |
| Cordeiro (2009)   | São João da Barra/RJ   | 2,57                                  |
| Nunes (2009)      | Maringá/PR             | 2,61                                  |
| Akram (2009)      | Paquistão              | 2,20                                  |
| Chusilp (2009)    | Tailândia              | 2,20                                  |
| Mansaneira (2010) | Londrina/PR            | 2,63                                  |
| Goyal (2010)      | Japão                  | 2,52                                  |

### **2.2.9 Aplicações**

Devido ao volume expressivo de cinza e ao fato de que a mesma apresenta em sua composição mineralógica um alto teor de sílica, nunca inferior a 55 %, tal resíduo tem sido alvo de vários estudos no sentido de lhe agregar valor e ao mesmo tempo mitigar os impactos ambientais decorrentes. Assim, incursões bem sucedidas vão desde o uso como agregado miúdo em substituição à areia, até a substituição parcial do cimento Portland nas argamassas e concretos.

Em materiais à base de cimento com incorporação de cinza, a presença de até cerca de 20 % de carbono na cinza não afeta significativamente a resistência à compressão.

Entretanto, o decréscimo na resistência mecânica passa a ter relevância quando são empregadas cinza com mais de 30 % de carbono. Nestes casos, a queda na resistência se dá principalmente devido à queda na quantidade de sílica correspondente. Além da resistência mecânica, a adição de cinza com alto teor de carbono também influencia a pega (COOK, 1986).

FREITAS (1996) estudou as cinzas resultantes da queima do bagaço de cana em mistura com solo-cimento na obtenção de tijolos para uso em construção civil. Adotando o método proposto pela ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) em seu Boletim Técnico nº 111, para a realização dos ensaios de compressão e de absorção d'água, a autora confeccionou tijolos com traços 1:0:12; 1:1:11; 1:2:10; 1:3:9 e 1:4:8 (cimento:cinzas:solo), em volume. O cimento, as cinzas e o solo foram misturados manualmente até obter uma coloração uniforme. Após a mistura seca e para a determinação da umidade ideal, a água foi adicionada aos poucos, sendo em seguida aplicado o teste de esfrelamento no chão. Os resultados desses ensaios revelaram valores de resistência à compressão simples variando de 2,2 a 1,9 MPa, para traços variando de 1:0:12 a 1:4:8. A autora pesquisou, também, a resistência mecânica de tijolos moldados com traços 1:0:10; 1:0:11; 1:0:12; 1:1:10; 1:1:11; 1:1:12; 1:2:10; 1:2:11 e 1:2:12 (cimento:cinzas:solo), em volume, alcançando valores superiores a 4 MPa para a resistência à compressão simples, aos 28 dias de idade, para todos os traços.

FREITAS *et al.* (1998) pesquisaram o efeito da adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na resistência à compressão simples de argamassas confeccionadas com cimento Portland CP-I 32 e areia normal, com substituição parcial do cimento Portland por 0; 5; 10; 15 e 20 % de cinzas em relação ao peso do aglomerante total. Os corpos-de-prova foram rompidos aos 3; 7; 14; 21; 28 e 63 dias de idade, mostrando os resultados que a adição de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar aumentou os valores da resistência à compressão em até 22% (aos 28 dias e para o teor de 15 % de cinzas), em relação à testemunha.

Barbosa *et al.* (1998) estudaram a incorporação de cinzas de casca de arroz e 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 corpos-de-prova, após cura à temperatura média de 29 °C e umidade relativa da ordem de 67%, foram rompidos à compressão simples, flexão e tração na compressão diametral, aos 7 dias de idade. Os resultados

mostraram que houve pequeno decréscimo nos valores da resistência à compressão e pequeno acréscimo nos valores da resistência à flexão com o aumento do teor de cinzas na mistura, tanto para as cinzas de casca de arroz como para as de bagaço de cana-de-açúcar. A resistência à tração na compressão diametral foi determinada apenas para a argamassa com adição de cinzas de casca de arroz, registrando um aumento proporcional ao teor de cinzas empregado na mistura. Nos ensaios de absorção, as argamassas com maiores teores de cinza se mostraram mais permeáveis. Este fato se deve ao crescimento do fator água/cimento com o objetivo de manter a mesma consistência e trabalhabilidade.

De acordo com Valenciano (1999), os resultados da determinação da resistência à compressão simples dos corpos-de-prova confeccionados com diferentes combinações de cimento Portland/cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, aos 7 e 28 dias, apresentaram os maiores valores de resistência alcançados pelas combinações C1 (100 % de cimento e 0 % de cinzas) e C2 (90 % de cimento e 10 % de cinzas) e o menor valor pela combinação C6 (50 % de cimento e 50 % de cinzas). O aumento do teor de cinzas, nas diferentes combinações cimento-cinza testadas provocou decréscimos significativos na resistência à compressão simples dos corpos-de-prova confeccionados com cimento Portland/cinzas do bagaço de cana-de-açúcar a partir da incorporação de 30 % de cinzas na mistura, em ambas as idades.

Em sua dissertação de mestrado (FREITAS, 2005), durante caracterização da cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar, ainda que se utilizando de moagem e calcinação, concluiu que a areia advinda da lavoura e que contamina a cinza é o elemento mais desfavorável no propósito de se obter um índice de atividade pozolânico adequado.

Estudo das características físicas e químicas da cinza de bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção (NUNES *et al.*, 2008), analisa a pozolanicidade da cinza e a sua consequente utilização como substituição parcial do cimento Portland em argamassas e concretos. Após determinação da área específica e do difratograma foram calculados os índices de atividade pozolânica e os resultados indicam que a substituição de cimento por cinzas mostrou-se eficiente em termos de resistência a compressão, nas primeiras idades, até a taxa de 13 %. No entanto houve uma perda da resistência a partir dos 28 dias.

Para melhorar os índices de atividade pozolânica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar um estudo sob condições controladas de queima e moagem do bagaço foi levado a efeito para investigar o potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland (PAULA *et al.*, 2008). A cinza foi obtida do

bagaço de uma usina de Urucânia, MG. O bagaço foi queimado em mufla, durante 6 horas a 600°C, com uma segunda queima por 3 horas a 700°C, para homogeneização da amostra. Para realização dos ensaios, foram coletadas amostras após moagem por 0, 30, 60, 120, 180, 300, 420, 540 e 660 min. O índice de atividade pozolânica médio ficou em torno de 95 %. A análise dos resultados permite concluir que:

1. Os índices de atividade pozolânica comprovam a reatividade da CBC.
2. Argamassas com maiores teores de cinza foram mais porosas e com maior absorção de água.
3. Os resultados de ensaios de compressão aos 28 dias indicaram a viabilidade de substituição de até 20 % de cimento por CBC sem prejuízo de resistência.
4. A obtenção de cinzas com maiores teores de sílica reativa, principalmente por meio de procedimentos de queima melhor ajustados e da lavagem do bagaço, pode permitir maiores teores de substituição ou melhorias mais significativas nas propriedades físicas e mecânicas das argamassas.

Um estudo focado na substituição da areia comum pelas cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar para confecção de argamassas (MARTINS *et al.*, 2009), analisa a resistência de corpos de prova à compressão. Os resultados mostraram que os corpos de prova onde o agregado miúdo foi a cinza, alcançaram resistências maiores, em todos os dias, que os corpos de prova moldados com areia comum.

Também, visando analisar argamassas produzidas com a cinza de bagaço de cana-de-açúcar, em substituição ao agregado miúdo (LIMA *et al.*, 2009), utilizou cinzas retiradas diretamente das caldeiras em quatro usinas localizadas em Ribeirão Preto e Piracicaba, estado de São Paulo, maior produtor de cana-de-açúcar do Brasil. As argamassas produzidas com a CBC em substituição a areia natural apresentaram resultados melhores que os exemplares de referência, referentes a resistência à compressão aos 7, 14 e 28 dias, e a retração por secagem aos 56 dias, no entanto sugere que seja investigada a durabilidade dos materiais para que se possa estabelecer melhores parâmetros de utilização.

Magalhães *et al.* produziram materiais cerâmicos a partir da fusão da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, com temperatura de fusão em torno de 1.500°C, conseguindo propriedades importantes como: zero de absorção de água, dureza maior que das pedras naturais, elevada resistência química e formas variadas de moldagem.

No artigo: Caracterização de Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar para Emprego como Pozolana em Materiais Cimentícios (CORDEIRO, 2009), além dos controles de queima e moagem também foi feita a lavagem do bagaço em laboratório, utilizando água destilada. O bagaço foi coletado em uma usina localizada no município de São João da Barra, estado do Rio de Janeiro. Com base nos resultados, foi possível concluir que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar se apresenta como matéria prima com potencial para a produção de pozolana. Especificamente a cinza produzida a 600°C em forno resistivo, cominuída em moinho planetário e com lavagem do bagaço, apresenta atividade pozolânica adequada com vistas aos requisitos propostos pela NBR 12653/1992. A elevada atividade pozolânica desta cinza pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, ao reduzido tamanho das partículas, à elevada superfície específica e à reduzida perda o fogo.

A adição do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar em pasta para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados (SANTOS, 2009) é outra possibilidade de aproveitamento deste resíduo. Neste trabalho o autor utilizou cinza residual de uma usina localizada no município de Arês, RN e concluiu que através de uma moagem adequada, a cinza pode ser usada como aditivo mineral, atendendo a todos os limites físicos e químicos exigido pela norma 12653 para material pozolânico, se enquadrando como pozolana classe E.

Mansaneira (2010), trabalhando com cinzas obtidas por queima controlada do bagaço e submetida ao beneficiamento por moagem verificou que a resistência à compressão das argamassas indicou a possibilidade de substituição de até 20 % do cimento pela CBCA para o tempo de uma hora de moagem e substituição de até 10 % do cimento pela CBCA moída para o tempo de duas horas de moagem, com aumento da resistência mecânica. De acordo com os resultados obtidos pelo programa experimental, foi possível confirmar a potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana de açúcar em substituição parcial ao cimento Portland na produção de argamassas.

O projeto cinzas pozolânicas produzidas com queima de bagaço de cana-de-açúcar em escala industrial – caracterização e aplicação em concretos (Cordeiro *et al.*, 2010), é na verdade uma inovação que certamente trará consequências promissoras na busca de uma efetiva substituição parcial do cimento Portland. No entanto, o nosso projeto, cuja tese é incorporar a sílica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar aos materiais alcalinamente ativados, continua até hoje com seu caráter de ineditismo e certamente trará

importante contribuição às pesquisas que se desenvolvem no mundo inteiro sobre materiais não convencionais, sobretudo aqueles que trazem um apelo ambiental.

### 2.3 METACaulim

Na Paraíba, as minas de caulim se encontram espalhadas por vários municípios da região do cariri. No processo de beneficiamento do caulim o interesse principal está na busca de matéria prima para ser utilizada na indústria do papel. Durante este processo são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação; o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão significativo, cerca de 8 %. No entanto, o segundo resíduo vindo das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão do alto percentual, 26 % do produto bruto, e que inicialmente se configura como um problema; econômico porque seu depósito requer obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções; ambiental, porque pode contaminar reservas de água, numa região onde a escassez de água é uma dificuldade natural. Todavia, estudos preliminares mostraram que o segundo resíduo é constituído basicamente de caulinita, matéria prima excelente para a fabricação de metacaulinita de alta reatividade (BARATA, 2002). A metacaulinita é um produto amorfo, quimicamente reativo, resultante do processo de desidroxilação da caulinita através de calcinação em temperatura controlada, entre 560°C e 970°C (BARBOSA *et al.*, 2004). O processo de calcinação empregado na obtenção da metacaulinita tem função de remover os grupos estruturais de hidroxila e criar uma instabilidade química pela mudança do número de coordenação do alumínio de VI para IV. Este processamento deve ser capaz de provocar desordem na estrutura cristalina do material para melhorar a sua reatividade na presença dos demais reagentes.

O processo de formação da metacaulinita pode ser compreendido acompanhando as discussões feitas por Pinto(2004) a partir das figuras 2.25, 2.26 e 2.27. Uma amostra de caulim foi submetida a um tempo de exposição de 15, 30, 45, 60, 120 e 300 minutos na temperatura base de 750°C. Nestas figuras, referência significa caulim cru (sem tratamento térmico).

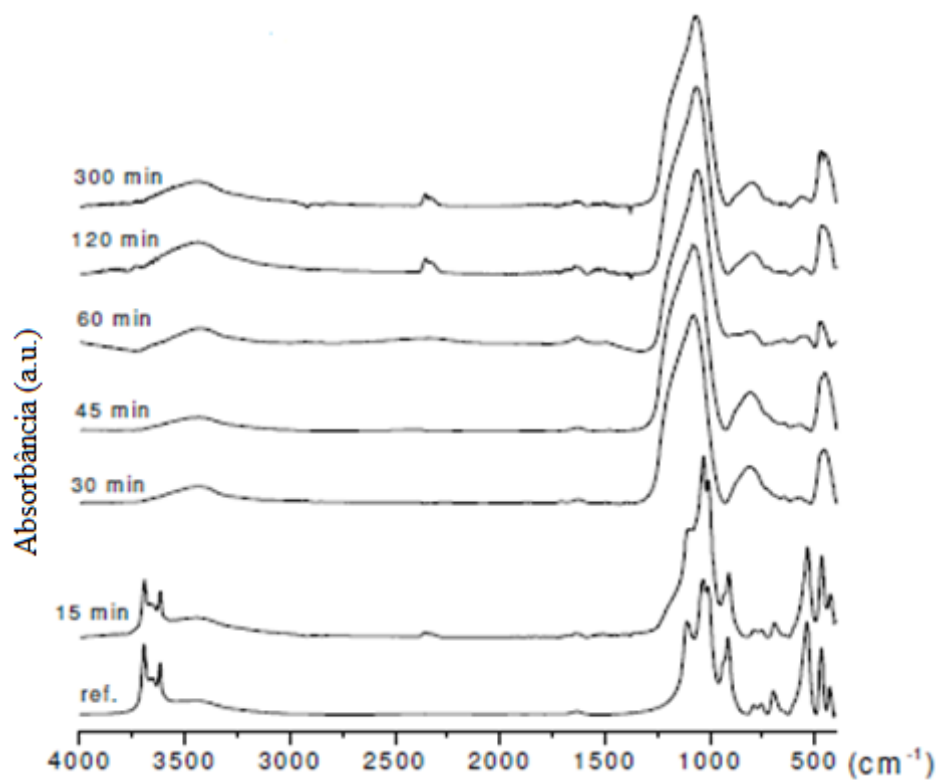


Figura 2.25 - Espectrometria de IV de um metacaulim, bandas entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

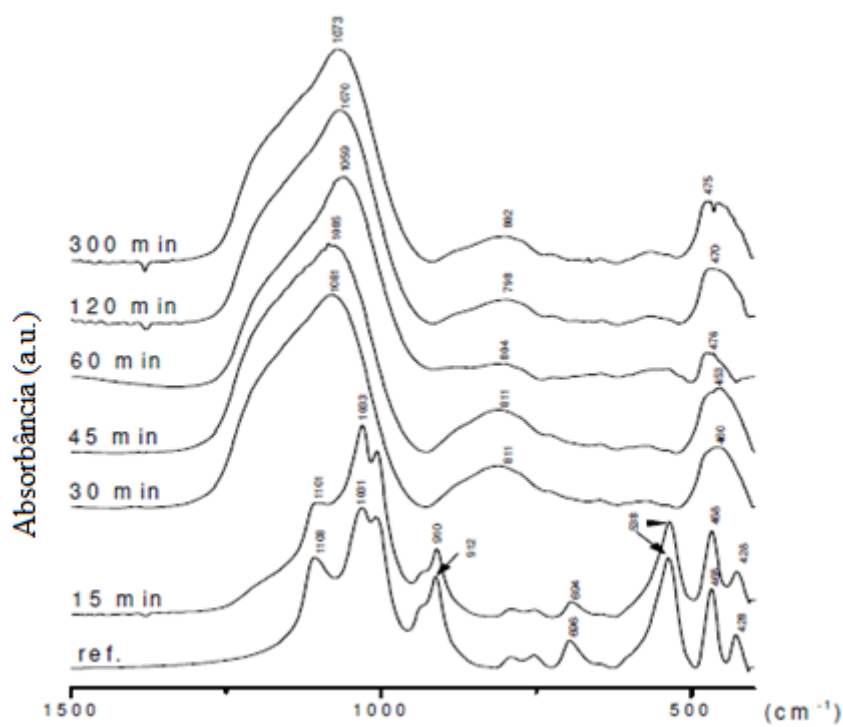


Figura 2.26 - Espectrometria de IV de um Metacaulim, bandas de 400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

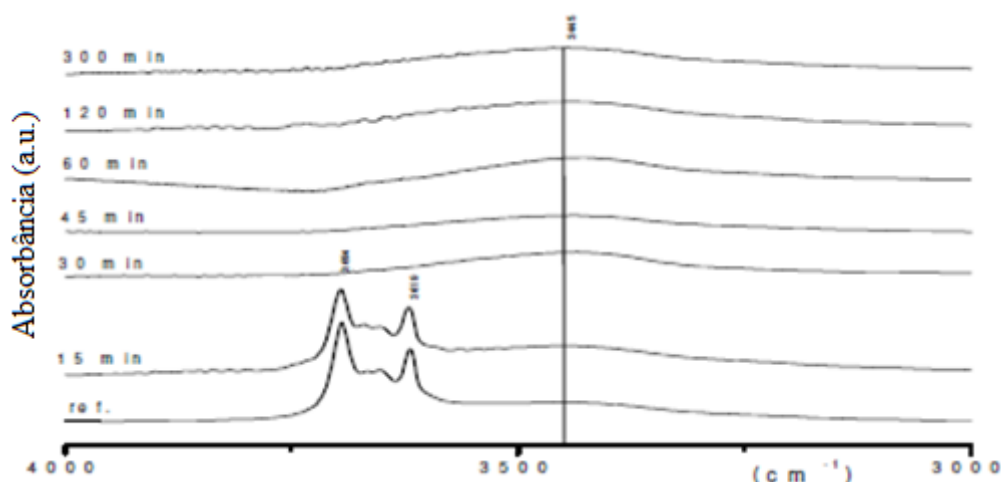


Figura 2.27 - Espectrometria de IV de um Metacaulim, bandas de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A figura 2.25 apresenta espectros entre bandas de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , onde se registram claramente duas zonas; uma entre 400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ampliadas na figura 2.26 (vibrações típicas das ligações com o silício, o alumínio e o oxigênio) e outra entre 3000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , ampliadas na figura 2.27, onde se verifica as ligações do tipo OH.

É nestes intervalos que se verificam as principais modificações estruturais. De resto, no intervalo de 1500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  as alterações são praticamente insignificantes. A ocorrência das espécies constituintes básicas do caulim e das ligações que formam entre si, ocupam claramente as duas zonas que são possíveis no espectro do material cru (referência), ou seja, as bandas 400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  para silício e alumínio e as bandas 3000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  para a água (ligações OH).

A apresentação conjunta dos espectros permite acompanhar a evolução de alterações experimentadas pelo material. Verificamos que ao fim de 30 minutos são pouco sensíveis as modificações resultantes da perda de água. À medida que o grau de desidroxilação vai aumentando, ocorrem transformações estruturais traduzidas na modificação dos espectros. Verifica-se que certas bandas desaparecem quase por completo, dando lugar a outras, enquanto algumas apenas sofrem um deslocamento para a esquerda ou para a direita. O alargamento sucessivo das bandas de absorvância é característico deste processo, significando o aumento do grau de amorfismo; pelo contrário, os picos mais nítidos e mais bem definidos são característicos de materiais ordenados, ou seja, de materiais cristalinos.

A partir dos 15 minutos de exposição o alumínio octaédrico começa a transformar-se em alumínio tetraédrico. As bandas que caracterizam as ligações Al-OH com coordenação VI do alumínio são  $910 - 912 \text{ cm}^{-1}$  e a  $533 \text{ cm}^{-1}$ , como elucida a figura 2.26 através de setas. A banda a  $533 \text{ cm}^{-1}$  desaparece após 15 minutos tal como as bandas  $910 - 912 \text{ cm}^{-1}$ . Após este tempo, duas novas bandas largas surgem, a  $810$  e  $460 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas novas devem-se à formação da estrutura tetraédrica da ligação do alumínio com o oxigênio, Al-O, ou seja, o alumínio de coordenação IV.

Desta forma, pode confirmar-se que ocorreu desidratação do caulim (os quatro grupos de hidróxilos OH- do plano equatorial ligam-se dois a dois, formando uma molécula de água e deixando ficar em seu lugar um átomo de oxigênio), obtendo-se em consequência o metacaulim. Esta transformação é fundamental para permitir que o metacaulim possa ser ativado por via alcalina. A figura 2.27 indica que a desidratação não é total, pois existe uma banda larga a  $3445 \text{ cm}^{-1}$  que significa a existência de vestígios de grupos hidroxilos (OH) ligados ao alumínio. Até 10 % dos grupos hidroxilos podem permanecer residualmente em coordenação VI com o alumínio.

Nas ligações do silício com o oxigênio (Si-O) não ocorre qualquer mudança, mas como o alumínio seu vizinho sofreu uma transformação, as bandas características que representam estas ligações sofrem um pequeno deslocamento, ou seja, estas ligações apresentam bandas com número de ondas diferentes. Os espectros entre  $950 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  deixam de ser intensos (até 15 min) para passarem a uma banda larga (após 15 min.), isto devido à formação de novo material amorfo, o metacaulim, figura 2.27.

Estudos visando melhoria do desempenho do concreto dão o indicativo de que o rejeito do beneficiamento do caulim, ao ser calcinado e moído em condições controladas pode ser empregado, substituindo parcialmente o cimento na produção de concreto de alto desempenho. Barbosa *et al.* (2004) mostram que a metacaulinita confere ao concreto ganho significativo quanto à resistência mecânica e atribui tal performance a maior finura do material, porém registra diminuição na velocidade de onda ultrassônica e relaciona isto ao fato de que os grãos do caulim são mais porosos que os de cimento. Estas qualidades da metacaulinita aliadas ao volume de resíduos disponíveis para sua produção na Paraíba, 2,6 milhões de toneladas acumuladas e mais 816 mil toneladas anuais, justificam o interesse em desenvolver estudos visando determinar a real possibilidade do aproveitamento deste material como aditivo mineral em concretos. Por sua vez, o uso de metacaulinita como

matéria prima para produção de material alcalinamente ativado, pelas suas características estruturais, é mundialmente consolidado.

## 2.4 ATIVADORES

A maioria dos pesquisadores tem dado preferência aos ativadores a base de sódio e ou potássio sob a forma de hidróxidos e silicatos. Alguns autores como Kaps Buchwald (2002) e Barrer *et al.* (1974) estudaram as condições de ativação utilizando hidróxido de lítio, metal alcalino do mesmo grupo do sódio e do potássio, porém muito menos abundante. Os resultados apontaram para materiais estáveis, porém com propriedades e características menos relevantes que as alcançadas pelo sódio ou potássio.

Segundo Granizo (1998), utilizando-se de ativador simples, a concentração 12 M é a menor capaz de promover uma dissolução eficaz para a sílica e para a alumina. Já Davidovits (1999) sugere que a partir da concentração 20 M não se registam mais ganhos nas características e propriedades do produto.

As reações de hidróxido em micro pérolas com água são fortemente exotérmicas, sendo indicado proceder a mistura em banho maria de água arrefecida. Assim, as soluções de hidróxidos devem ser preparadas com antecedência para evitar o efeito da temperatura sobre a pega das pastas geopoliméricas.

Quando se usa ativador simples a base de hidróxidos, as pastas apresentam muita plasticidade, com dificuldades para a trabalhabilidade, podendo resultar numa mistura com baixa homogeneidade e pouca compactação e consequentemente difícil de expulsar as bolhas de ar.

Os ativadores compostos, formados por hidróxidos e silicatos, são menos viscosos e em consequências apresenta melhor trabalhabilidade, sendo possível melhorar o grau de compacidade, já que se tem mais facilidade de expulsar a fase gasosa. Desta forma, ao se usar um ativador composto, podemos reduzir a porosidade, obtendo um ganho na resistência mecânica. Apoiando-se na química dos zeólitos, Davidovits (1999), sugere a mistura de hidróxido com silicato em proporções que satisfaçam a relação molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1,85$ .

## 2.5 MATERIAIS ALCALINAMENTE ATIVADOS

O interesse pelos materiais alcalinamente ativados tem crescido substancialmente graças as suas boas propriedades mecânicas e térmicas, com algumas aplicações já patenteadas (DAVIDOVITS, 1982, 1996, 1999). Do ponto de vista ambiental, esses materiais têm sido desenvolvidos também a partir de resíduos industriais, tendo, por sua vez, potencial para uso como imobilizador de resíduos tóxicos e mesmo radioativo (PALOMO, 2003). Quando comparado com as temperaturas de produção necessárias à fabricação do cimento Portland (1450°C) e a da cal (950°C), a síntese de um material alcalinamente ativado requer temperaturas geralmente amenas (menor do que 100°C) (DAVIDOVITS, 1994). Outro aspecto importante do ponto de vista tecnológico reside no fato de que eles podem ser desenvolvidos a partir de diversos materiais precursores, o que permite agregar valor a diversos outros resíduos de regiões com menor atividade industrial como a região Nordeste do Brasil, a exemplo dos resíduos da indústria de beneficiamento do caulim e da cerâmica vermelha, cujos potenciais de ativação alcalina tem sido comprovados.

A estrutura dos geopolímeros, nome dados aos materiais obtidos por ativação alcalina de aluminossilicatos, pode ser considerada análoga à de polímeros orgânicos no que se refere à conectividade de estruturas químicas em cadeias. No caso dos polímeros tradicionais, estas estruturas são comumente formadas de cadeias carbônicas, enquanto que, no caso dos geopolímeros, as cadeias são formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. Sendo a metacaulinita constituída de tetraedros de silício e alumínio, este material tem sido usado como matéria prima de geopolímero em grande quantidade de trabalhos científicos. O equilíbrio de cargas da estrutura é balanceada por cátions, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sendo assim, sua estrutura tem sido também considerada como análoga a dos zeólitos, mas ao contrário destes que são materiais eminentemente cristalinos, os geopolímeros são materiais de natureza amorfa, conforme se ilustra na figura 2.28, onde o difratograma mostra que a pasta de cimento geopolimérico apresenta um pequeno ombro na posição  $2 \approx 12,5^\circ$  referente a uma fração residual de caulinita e um halo difuso em cerca de  $26\text{-}27^\circ$  referente a aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), proveniente da escória granulada de alto-forno.

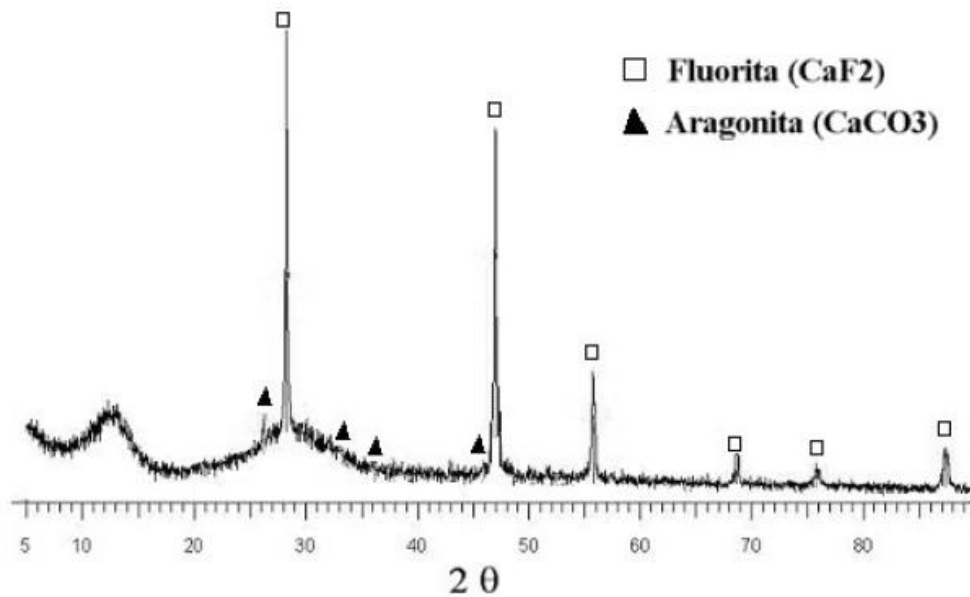


Figura 2.28 - Difratoograma de raios-x do geopolímero (Na, K, Ca – PSS) (PEREIRA *et al.*, 2005).

O estudo de geopolímeros tem abrangido temas os mais diversos, como o uso de novos precursores, estabilidade termoquímica, caracterização micro estrutural e mecânica (BARBOSA *et al.*, 2005, CRIADO *et al.*, 2005, PALOMO *et al.*, 1999, GOMES *et al.*, 2007).

Vários trabalhos têm mostrado vantagens de argamassas e concretos de cimento geopolimérico, do ponto de vista do comportamento mecânico e da durabilidade, quando comparado com o mesmo produto à base de cimento Portland (SILVA *et al.* 2005, DIAS e THAUMATURGO 2009). A explicação pode se encontrar numa melhor interface que é feita e agregados ou fibras.

Todas as informações e contribuições que a microscopia eletrônica de varredura juntamente oferece para a caracterização de um sólido qualquer, sobre topografia, ai incluindo rugosidade, contorno de grão, tamanho do grão, porosidade ou sobre composição quer qualitativa quer quantitativa, pode ser estendida ao material geopolimérico em particular. Todavia em se tratando de geopolímero tais informações têm sido valiosas para explicar o que acontece nas zonas de fratura, ou as condições de aderências na interface agregado-pasta ou fibra-pasta; também podendo explicar a evolução do comportamento do material com o tempo ou quando submetido ao ataque químico.

Pereira *et al.* (2005) avaliando o comportamento da interface fibra metálica/matriz dos compósitos geopoliméricos sugerem que não existem diferenças significativas de porosidade entre a região próxima à fibra e o núcleo da matriz (Fig. 2.29 (a e b)). Este aspecto não é observado em compósitos de cimento Portland, pois a formação de cristais relativamente grandes de Portlandita forma uma região mais porosa na interface do que no núcleo da matriz e, ainda, como estes cristais são menos resistentes prejudicam a qualidade da interface limitando as propriedades mecânicas dos compósitos de cimento Portland.



Figura 2.29 - Imagem de elétrons secundários da interface fibra/matriz obtidas por MEV.

(a) CCG15 (75X). (b) CCG15 (1000X). (PEREIRA *et al.*, 2005)

No estudo de Silva *et al.* (2006) é ressaltada a boa aderência entre a matriz do concreto de cimento geopolimérico (CCG) e a areia. Na figura 2.30, é possível observar que a fissura tende a contornar os agregados pela interface matriz agregado, tanto no CCG como no concreto de cimento Portland (CCP), porém nota-se no CCP uma maior degradação da zona de transição devido à mesma ser mais porosa e rica em cristais de Portlandita, o que limita consideravelmente as propriedades mecânicas do concreto.

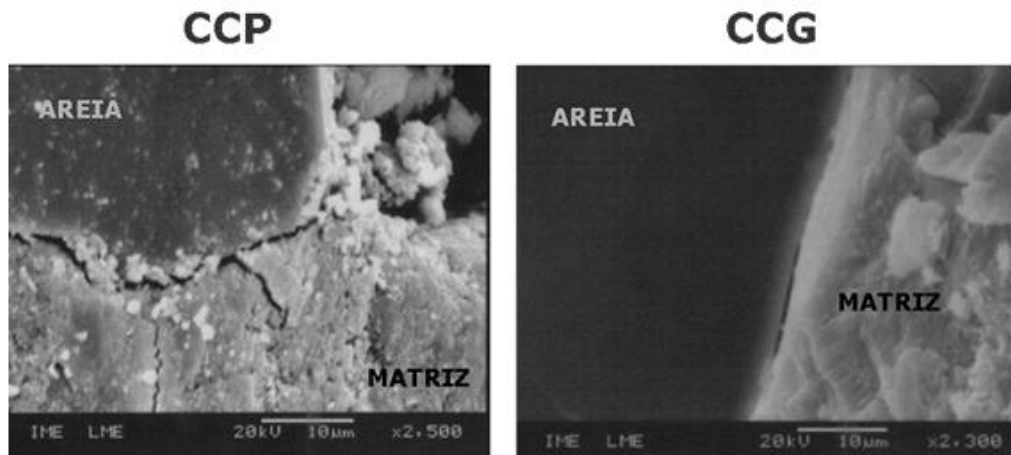


Figura 2.30 - Imagem de elétrons secundários da interface agregado/matriz em amostras de CCP e CCG (SILVA *et al.*, 2006)

## 2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com base numa análise crítica da literatura foi possível identificar e destacar alguns aspectos que carecem de estudos sistemáticos mais aprofundados ou inovadores:

(i) Apesar da abundância em matéria prima estar comprovada, existe uma lacuna referente à caracterização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, especialmente a produzida na Paraíba e no nordeste como um todo.

(ii) Visando aumento da área específica, é preciso um estudo do tempo ótimo de moagem incluindo tipos de moinho.

(iii) Referente à queima controlada do bagaço, mesmo que grande parte dos estudos apontem para uma temperatura de 600°C, é preciso um estudo de otimização do tempo de residência.

(iv) Os trabalhos científicos que buscam oferecer soluções técnicas sustentáveis a este resíduo estão direcionados para a incorporação do resíduo em argamassas e concretos à base de cimento Portland, como substituição parcial seja do agregado miúdo ou do próprio cimento.

(v) Tendo em vistas os objetivos do presente trabalho, ficou evidente uma carência de estudos sistemáticos relativos aos aspectos diretamente relacionados com a solubilidade dos constituintes presentes na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. Neste sentido não está estabelecido na literatura o papel de beneficiamentos mecânicos,

térmicos e químicos (peneiramento, moagem, queima controlada e ambiente alcalino). Que fator prevalece no aumento da solubilidade: (i) a mineralogia ou a (ii) finura?

(vi) É necessário o estabelecimento de uma metodologia clara visando a otimização do processo de extração da sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, com ênfase para as variáveis tempo e temperatura da reação e molaridade da solução alcalina (cinética e termodinâmica).

(vii) Não foram encontrados relatos de estudos sistemáticos visando à incorporação da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de adição durante a síntese de aluminossilicatos em meio alcalino, seja como material precursor ou como ativador (Fonte de silicato). Como este resíduo é rico em sílica contendo também alumina e álcalis e dado que os precursores devam ser fontes de sílica e alumina: é possível desenvolver matrizes com propriedades termomecânicas típicas de geopolímeros com incorporação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar?

Muito já tem sido feito visando o desenvolvimento de matrizes alcalinamente ativadas, porém muito há ainda por fazer até que possa ser consolidado o sucesso industrial e comercial deste produto, sendo, portanto um campo aberto para novas pesquisas. O Brasil ocupa a posição de liderança mundial na produção de cana-de-açúcar e seus derivados, neste contexto pode-se entender que a incorporação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em produtos obtidos por ativação alcalina pode contribuir como uma alternativa, boa para a economia e para a ecologia, podendo vir a ser a cinza do resíduo do bagaço de cana um conteúdo muito positivo do agronegócio, ao invés de ser um problema, como ainda é hoje.

## **CAPÍTULO III**

### **PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

Tentando elucidar os questionamentos levantados durante a revisão da literatura, um planejamento experimental foi elaborado, contemplando os parâmetros relevantes a serem investigados, na busca de se atingir os objetivos propostos neste trabalho. A forma como a tese foi estruturada permitiu que em cada capítulo de resultados (IV, V, VI e VII) fosse implementado uma programação experimental específica. Ainda assim, no capítulo presente são apresentados os materiais e os métodos utilizados, numa forma generalista, com a intenção de possibilitar ao leitor uma visão macro do desenvolvimento das atividades.

#### **3.2 MATERIAIS**

##### **3.2.1 Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

A sequência de etapas que conduzem à obtenção da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar pode ser resumidamente explicada pelo fluxograma mostrado na figura 3.1, que por sua vez é ilustrado através da figura 3.2.

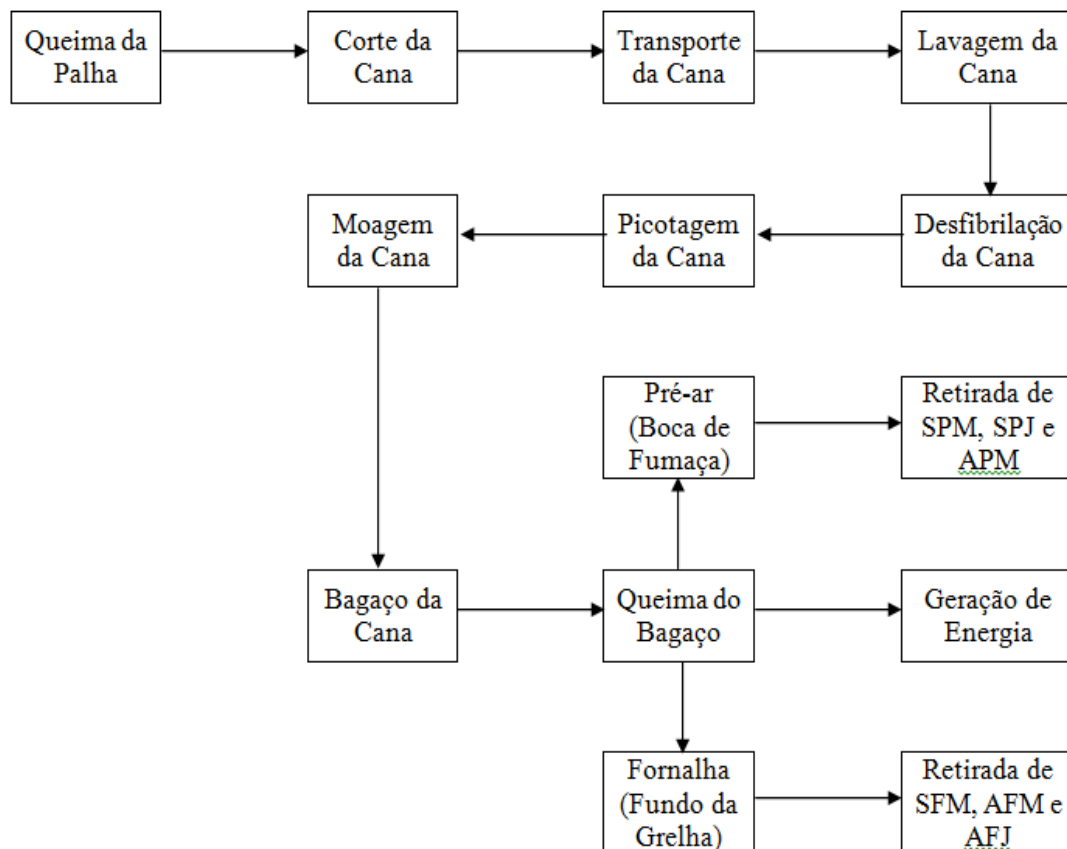


Figura 3.1 - Fluxograma do processo produtivo da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

As cinzas residuais foram coletadas em duas usinas distintas, designadas por S e A. A usina S produz açúcar e álcool, enquanto a usina A produz apenas açúcar.

As amostras de cinzas residuais foram assim identificadas:

SFM – Usina S, coletada do fundo da grelha, em março.

AFM – Usina A, coletada do fundo da grelha, em março.

SPM – Usina S, coletada no pré-ar, em março.

APM – Usina A, coletada no pré-ar, em março.

SPJ – Usina S, coletada no pré-ar, em janeiro.

AFJ – Usina A, coletada do fundo da grelha, em janeiro.



Figura 3.2 - Imagens do processo produtivo da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

Queima das folhas e corte da cana (a), transporte da cana (b), lavagem da cana (c), desfibrilação da cana (d), transporte do bagaço após a moagem (e), depósito do bagaço a céu aberto (f), transporte do bagaço para a caldeira (g), caldeira onde o bagaço é queimado (h) e cinza residual (i) (SOUZA, 2007).

Em cada usina foram coletadas cinzas diretamente das caldeiras em dois locais: na fornalha, do fundo da grelha (Figura 3.3), chamada de cinza pesada e no Pré-ar (Figura 3.4), cinza leve. Ambas as cinzas são chamadas de residuais, porque não sofreram nenhum tratamento.



Figura 3.3 - Fundo da Grelha: Local de Coleta da Cinza Pesada.



Figura 3.4 - Pré-ar: Local de coleta da cinza leve.

### 3.2.2 Cinza obtida da queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido pela fonte S e coletado diretamente de um depósito a céu aberto. Em laboratório foi submetido à secagem em estufa com 100°C por 48 horas. A queima foi feita com dois patamares, sendo 350°C no primeiro patamar e 600°C no segundo, com tempo de residência de 3 horas em cada patamar e taxa de aquecimento de 10° C/min, de acordo com metodologia adotada por Cordeiro *et al.* (2010).

O limite inferior de 350°C foi adotado tendo em vista que até esta temperatura acontece uma perda de massa importante, ao redor de 85 %, correspondente a remoção de compostos voláteis presentes na cinza. O limite superior de 600°C foi estabelecido em função de que para temperaturas superiores a este valor a perda ao fogo não é mais significativa, também vindo a ocorrer uma recristalização das partículas, fenômeno deletério quando se almeja aumentar a reatividade da cinza. Seguindo esta orientação, o esquema de queima adotado está mostrado na figura 3.5.

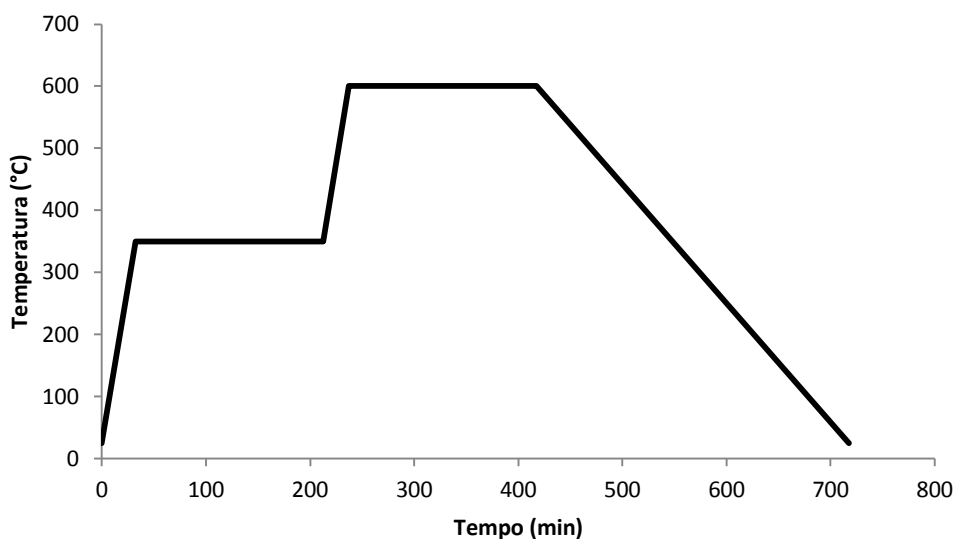


Figura 3.5 - Esquema da queima do bagaço da cana-de-açúcar.

### 3.2.3 Metacaulim

A região produtora do caulim situa-se no cariri paraibano, mais precisamente nos municípios de Juazeirinho, Tenório e Junco, onde estão localizadas as principais jazidas do

estado da Paraíba. A obtenção do metacaulim foi feita mediante a queima do caulim, oriundo desta região, em mufla, a 750°C durante três horas.

### **3.2.4 Ativadores**

O hidróxido de sódio comercial em pérolas com 97 % de pureza foi utilizado durante o estudo da solubilidade produção da sílica presente na cinza residual. Os ativadores utilizados na geossíntese foram os silicatos produzidos (SSPJ e SAFJ) e um silicato comercial (17,62 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 35,42 %  $\text{SiO}_2$  e 46,96 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) ) como fonte complementar de álcalis e sílica.

### **3.2.5 Água**

Utilizou-se água destilada no estudo da solubilidade da sílica e na ativação alcalina dos aluminossilicatos com incorporação de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

## **3.3 MÉTODOS**

### **3.3.1 Caracterização dos materiais**

No capítulo IV foi feita uma caracterização criteriosa dos materiais, com ênfase para a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. A caracterização física avaliou a massa específica, a massa unitária, a finura Blaine e a perda ao fogo. A determinação da composição química foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência de raios-x. O estudo da mineralogia recorreu às técnicas de análises micro estruturais como: Difração de Raios-x (DRX), Espectroscopia por Infravermelho (IRS), Análises Térmicas (TG e DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO).

- Difração de raios-x (DRX) – As amostras foram analisadas utilizando equipamento X-Ray Diffractometer da marca Siemens, modelo D5000, operando com radiação  $\text{K}\alpha$  de cobre, 30KV e 30 mA, com varredura de  $2\theta$  entre 5 e 60°.

- Infravermelho (IRS) - O equipamento principal utilizado foi Varian 3100 FT-IR Excalibur Séries. Para formação da pastilha foi utilizada uma prensa manual e a

amostra foi misturada com brometo de potássio na proporção aproximada de 100:1 (KBr/cinza).

- Análises térmicas (TG e DTA) – As amostras foram analisadas em equipamento 2960 SDT, em cadinho de alumina, sob atmosfera de argônio e ao ar. A temperatura variou de 25°C até 1.000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – As amostras foram submetidas ao microscópio eletrônico de varredura LEO1430 com filamento de tungstênio que tem acoplado um dispositivo para espectroscopia de energia dispersiva (EDS).
- Microscopia óptica (MO) - As amostras foram examinadas no microscópio óptico, equipamento da marca Karl Zeiss, modelo Axiotech 100, visando extrair considerações sobre a morfologia do material.

### **3.3.2 Beneficiamento da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

Visando avaliar o potencial de solubilização da sílica em meio alcalino e seu posterior uso durante a síntese de aluminossilicatos, a cinza foi submetida a processos que propiciaram modificações na superfície específica e/ou no grau de cristalinidade do material. Desta forma, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Peneiramento: com o objetivo de se identificar a influência do tamanho das partículas no grau de cristalinidade do material.
- Moagem: com o objetivo de identificar se há mudança no grau de cristalinidade e na reatividade da cinza residual em meio alcalino.
- Queima controlada do bagaço: com o objetivo de avaliar a influência das condições de queima do bagaço sobre a solubilidade da sílica presente na cinza.

De modo a avaliar os benefícios trazidos, após cada procedimento o material foi submetido à caracterização microestrutura, química e física.

### **3.3.3 Solubilidade da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

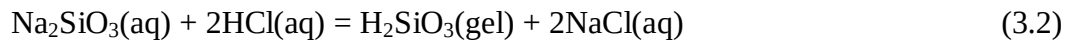
A metodologia utilizada para extração da sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar leva em consideração que a solubilidade da sílica amorfa depende do pH da solução e da temperatura de reação, além de outros fatores como tempo de reação e relação

massa da amostra/volume da solução (ALEXANDER *et al.*, 1954, WORATHANAKUL *et al.*, 2009).

A sílica numa solução de elevado pH permite a formação do silicato de sódio, de acordo com Equação (3.1).



O silicato de sódio na presença de uma solução ácida forma um ácido silícico mais um sal, Eq. (3.2). Com o aquecimento do ácido silícico, a sílica é precipitada como indica a equação (3.3).



Visando aumentar a solubilidade da sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, recorreu-se a um processo de otimização das variáveis: temperatura de reação e molaridade da solução alcalina. Desta forma, foi implementado o planeamento simplex básico que não se baseia em planeamentos fatoriais e requer poucos experimentos para se mover, deslocando-se na direção do ótimo. Objetivando extrair conclusões a respeito da contribuição do caráter amorfo e da finura do material, sobre a solubilidade da sílica, o desenvolvimento do simplex foi levado a efeito se utilizando de duas amostras: SPJ (fração passante na malha 75  $\mu\text{m}$ ) e AFJ (moída por 60 min); a primeira com um caráter amorfo mais acentuado e a segunda dotada de maior área específica. Do material extraído foi feito um estudo da composição química e mineralogia.

### 3.3.4 Ativação alcalina

Após estudo da solubilidade da sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar em ambiente alcalino, se pretende avaliar o desempenho dos silicatos produzidos (SSPJ e SAFJ) nas condições do melhor ponto do simplex (ponto 8) como elemento ativador da síntese de aluminossilicatos.

Foram confeccionadas seis séries, cada uma composta de seis exemplares cilíndricos com diâmetro de 22 mm e altura de 45 mm (tubos de CPVC). Cada série ficou definida pelo tipo de ativador e pelo percentual de cinza residual incorporada ao material precursor de referência que foi o metacaulim. Após cura em estufa a 55°C durante sete e quatorze dias, o comportamento mecânico das amostras foi avaliado através de suas resistências mecânicas.

Visando incorporar um maior teor de cinza ao produto sintetizado, bem como melhorar o seu comportamento mecânico, foram analisadas outras duas situações de cura e composição.

(i) Com o interesse em incorporar ao produto alcalinamente ativado um maior volume do resíduo, as pastas produzidas com as composições SPJ 100 e AFJ 100 (100 % cinza residual) foram submetidas a um processo de cura mais rigoroso. Foi utilizada cura a 180°C por 24 h em autoclave sendo o provete metálico ( $\varnothing$  26,7x 52 mm) acondicionado num cadinho de teflon hermeticamente fechado. O comportamento mecânico foi avaliado através da resistência a compressão axial

(ii) Com o interesse em melhorar o desempenho mecânico do produto obtido por ativação alcalina com incorporação de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, foram moldados corpos de prova com composição previamente definida: (S/A=4, M/S=0,26, M/A=1,2 e H/M=10). Como no metacaulim a razão S/A é de 2,94, sílica complementar foi incorporada, vindo 50 % da cinza residual, SPJ e SSPJ, e 50 % do silicato comercial (SiNa). Foram moldados corpos de provas cilíndricos com  $\varnothing$  22 mm x 45 mm (tubos de CPVC) curados em temperatura ambiente e envoltos em filme de polietileno durante sete, quatorze e vinte e oito dias. O comportamento mecânico foi avaliado através da resistência a compressão axial.

## **CAPÍTULO IV**

### **CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

#### **4.1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo é feita a caracterização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e do metacaulim, com ênfase para os aspectos mais diretamente relacionados com as reações de geossíntese, que são complexas em virtude de que as características dos materiais precursores ainda carecem de estudos aprofundados e não estão plenamente estabelecidos na literatura específica, principalmente no que tange à inclusão da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.

#### **4.2 EXPERIMENTAL**

##### **4.2.1 Materiais**

##### **4.2.1.1 Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

O parque industrial de produtos da cana-de-açúcar na Paraíba é constituído de nove usinas que se localizam na região litorânea, com safra 2009/2010 de 6, 3 milhões de toneladas (ÚNICA, 2010) com plantações em áreas de várzea e tabuleiro. Apenas na Paraíba, anualmente, são geradas em torno de 1,4 milhões de toneladas de bagaço (Figura 4.1) e conseqüentemente 40.000 toneladas de cinzas (Figura 4.2).



Figura 4.1 - Bagaço de cana-de-açúcar.



Figura 4.2 - Cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

A caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar pode permitir uma compreensão do processo produtivo de usinas paraibanas, bem como proporcionar condições para oferecer um destino correto a este resíduo, lhe agregando valor.

Foram estudadas seis amostras de cinzas residuais, as quais foram identificadas conforme a usina fornecedora, o local de coleta e o mês da coleta. Estas amostras são:

SFM – Usina S, coletada do fundo da grelha, em março.

AFM – Usina A, coletada do fundo da grelha, em março.

SPM – Usina S, coletada no pré-ar, em março.

APM – Usina A, coletada no pré-ar, em março.

SPJ – Usina S, coletada no pré-ar, em janeiro.

AFJ – Usina A, coletada do fundo da grelha, em janeiro.

#### **4.2.1.2 Metacaulim**

O caulim de origem foi disponibilizado em sacos de 20 kg. Dados estabelecidos pela empresa fornecedora indicam tratar-se de um pó fino branco, composto basicamente de caulinita (98%) e traços de feldspato, mica e quartzo, sendo que 70% das partículas, em massa, apresentam diâmetro inferior a 2 $\mu$ m. O Metacaulim utilizado no trabalho, mais precisamente durante o processo de ativação alcalina, foi obtido por tratamento térmico deste caulim, nas condições já estabelecidas no capítulo três.

### **4.2.2 Métodos**

#### **4.2.2.1 Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

Depois de uma avaliação crítica da literatura, referente à cinza de bagaço de cana-de-açúcar, foi estabelecido uma programação experimental visando à caracterização deste resíduo, contemplando:

- Seleção das usinas fornecedoras da cinza;
- Coleta do material e identificação das amostras;
- Caracterização física e química da cinza;
- Caracterização Mineralógica da cinza;

### **Seleção das usinas fornecedoras da cinza**

Duas usinas foram selecionadas com fontes de matéria prima e designadas por S e A. A usina S produz açúcar e álcool, processando 650.000 toneladas de cana por ano, enquanto a usina A produz apenas açúcar, processando 850.000 toneladas de cana por ano, as duas juntas perfazendo um total de 25% do processamento de cana-de-açúcar no estado da Paraíba. A moagem se dá durante seis meses ao ano, mais precisamente entre os meses de setembro e março.

### **Coleta do material e identificação das amostras**

Nas duas usinas a coleta foi feita em dois momentos; primeiramente no mês de janeiro quando a moagem se encontrava em pleno desenvolvimento e o segundo, já em março, nos últimos dias de moagem. Em cada usina foram coletadas cinzas diretamente das caldeiras em dois locais: na fornalha, do fundo da grelha chamada de cinza pesada e no Pré-ar, cinza leve. A cinza coletada em janeiro na fonte A é proveniente diretamente da caldeira, do fundo da grelha e comumente chamada de cinza pesada. É de coloração escura com presença importante de uma espécie de fuligem, provavelmente escapada da chaminé, que ficava nas proximidades do ponto de coleta. O material colhido foi armazenado em sacos plásticos e etiquetado com a identificação AFJ. A cinza coletada em janeiro na fonte S é também diretamente da caldeira, porém colhida em um local chamado de boca de fumaça ou pré-ar. Este material apresentou-se mais leve, mais fino e com uma coloração mais clara. O material foi armazenado da mesma forma e recebeu a identificação SPJ.

Foi observado que para uma melhor análise comparativa, era necessário que nas duas usinas os pontos de coleta fossem semelhantes, bem como as condições climáticas e o momento da coleta poderia ser importante. Em março, nas duas usinas, foram coletadas cinzas residuais oriundas do fundo da grelha (SFM e AFM) e do pré-ar (SPM e APM).

### **Caracterização física e química da cinza**

Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização física: análise granulométrica conjugando as normas NBR NM 248 (2003) e NBR 7219 (1987), massa unitária observando a norma NBR NM 45 (2006), massa específica pela NBR 6508 (1984),

finura Blaine do material com  $\emptyset \leq 75\mu\text{m}$  segundo a NBR 7224 (1984) e perda ao fogo usando a NBR NM 18 (2004). A caracterização química recorreu à espectroscopia por fluorescência de raios-x (EFRX). Após cominuição das amostras em almofariz, o material passante na peneira 200 Mesh ( $\emptyset \leq 75\mu\text{m}$ ), foi submetido à fluorescência de raios-x. Neste ensaio o equipamento utilizado foi o Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer, modelo XRF-1800 da Shimadzu.

### **Caracterização Mineralógica da cinza**

A caracterização mineralógica foi feita com o auxílio das técnicas: difração de raios-x (DRX), Infravermelho (IRS), termogravimetria (TG), análise termo diferencial (DTA), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO), em equipamentos e condições já descritos no capítulo anterior.

#### **4.2.2.2 Metacaulim**

O metacaulim utilizado é apresentado e caracterizado fisicamente através da granulometria, finura Blaine e massa específica; a composição química, feita por espectroscopia de fluorescência de raios-x e a microestrutura foi estudada por difração de raios-x e Espectroscopia de Infravermelho. Os mesmos ensaios foram aplicados ao caulim de origem, visando identificar as alterações provocadas pelo tratamento térmico, em particular a mudança de coordenação do alumínio com o oxigênio. As condições de ensaios e os equipamentos utilizados, em cada caso, foram os mesmos já apresentados para cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

## **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.3.1 Cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar**

#### **4.3.1.1 Caracterização física e química**

##### **Caracterização física**

De um modo geral as cinzas coletadas no pré-ar apresentaram uma coloração mais clara e uma granulometria aparente mais fina que as coletadas no fundo da grelha (Figura 4.3).

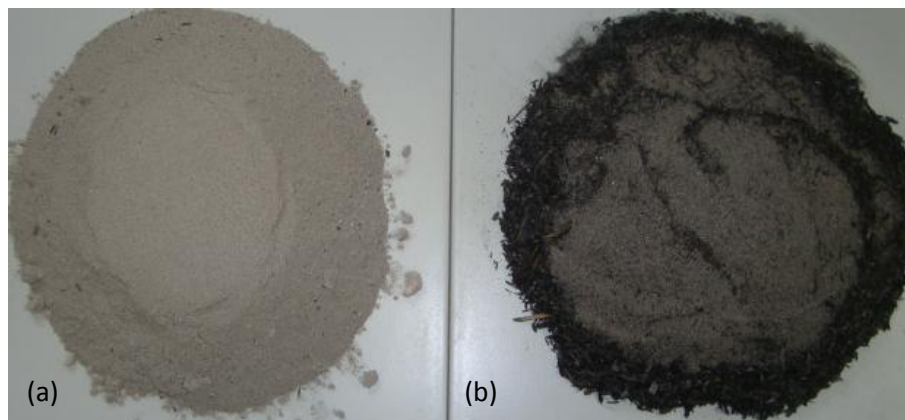


Figura 4.3 - Amostra Coletada no Pré-ar (a) e Amostra Coletada no Fundo da Grelha (b).

O resultado da granulometria é mostrado na tabela 4.1. Observa-se uma larga variação de tamanho das partículas.

Tabela 4.1 - Porcentagem Retida Acumulada

| Peneira |               | % Retida Acumulada |        |        |        |        |        |
|---------|---------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Nº      | Abertura (mm) | SFM                | SPM    | SPJ    | AFM    | APM    | AFJ    |
| 4       | 4,8           | 0,00               | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   |
| 8       | 2,4           | 1,77               | 0,00   | 0,56   | 0,21   | 0,00   | 0,12   |
| 16      | 1,2           | 4,46               | 0,18   | 1,26   | 1,21   | 0,00   | 0,57   |
| 30      | 0,6           | 32,38              | 6,61   | 3,85   | 12,07  | 0,35   | 4,61   |
| 50      | 0,3           | 77,77              | 53,19  | 28,84  | 66,88  | 35,90  | 51,01  |
| 100     | 0,15          | 95,09              | 79,76  | 61,42  | 95,38  | 79,56  | 92,43  |
| 200     | 0,075         | 98,01              | 87,53  | 81,01  | 98,45  | 89,77  | 97,89  |
| Fundo   | <0,075        | 100,00             | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Os resultados postos na tabela geraram os valores de DMC, MF e MP, resumidos na tabela 4.2, onde:

DMC – dimensão máxima característica, representa a abertura em mm, correspondente a uma porcentagem retida acumulada menor que 5%.

MF – Módulo de Finura, soma das porcentagens retidas acumuladas nas peneiras da série normal (até 0,15mm), dividida por 100.

MP – material pulverulento, partículas minerais com dimensão inferior a 0,075mm, incluindo materiais solúveis em água presentes no agregado.

Tabela 4.2 - Parâmetros da Granulometria

| <b>Amostra</b> | <b>DMC (mm)</b> | <b>MF</b> | <b>MP (%)</b> |
|----------------|-----------------|-----------|---------------|
| SFM            | 1,2             | 2,13      | 1,99          |
| SPM            | 1,2             | 1,4       | 12,47         |
| SPJ            | 0,6             | 0,97      | 18,99         |
| AFM            | 1,2             | 1,76      | 1,55          |
| APM            | 0,6             | 1,16      | 10,23         |
| AFJ            | 0,6             | 1,49      | 2,11          |

Em termos de granulometria, os valores para DMC e MF enquadram as amostras de cinza como areia fina e são semelhantes aos relatados por Lima (2011).

Para melhor visualizar aspectos comparativos referentes à granulometria, com base nos dados tabelados, foram construídas as figuras 4.4 até 4.8.

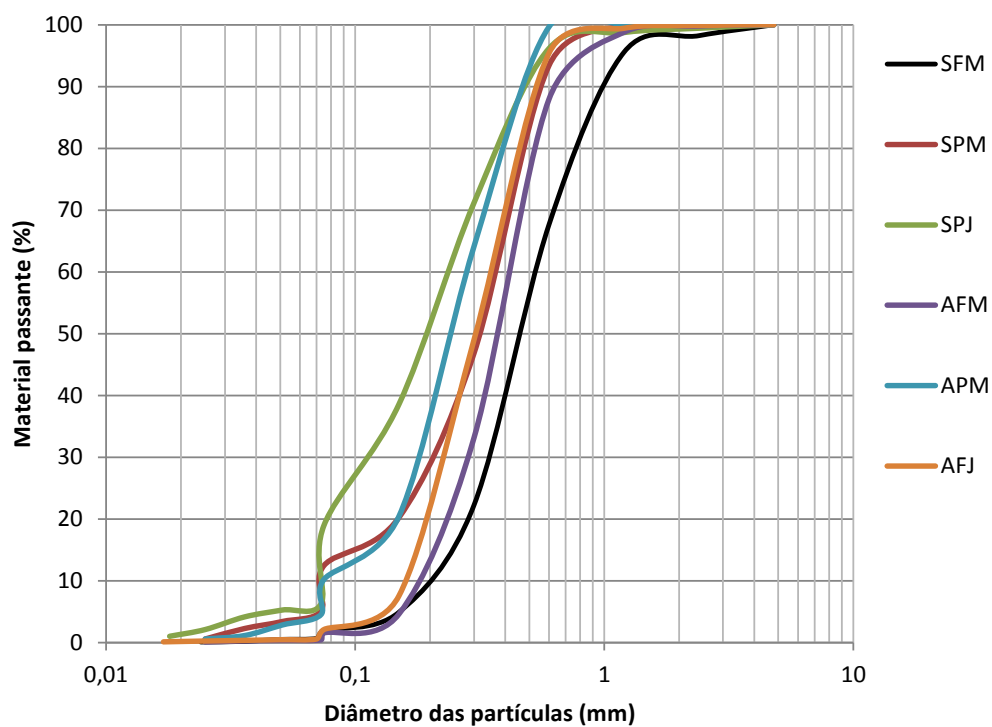


Figura 4.4 - Curvas Granulométricas das Seis Amostras.

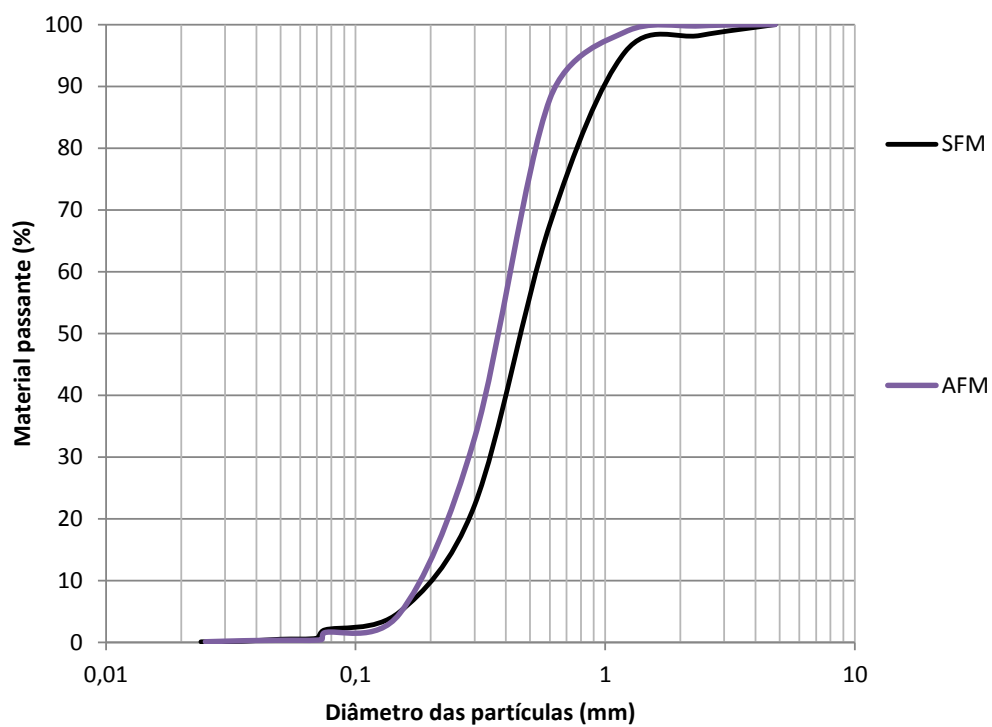


Figura 4.5 - Granulometria de Amostras Coletadas no Fundo da Grelha em março.

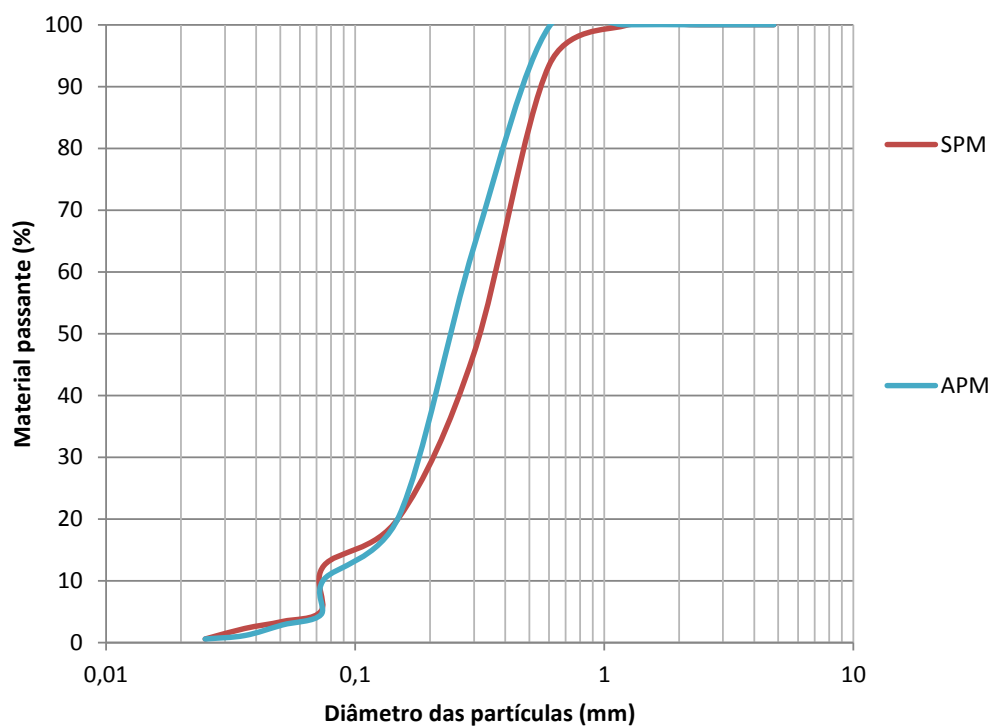


Figura 4.6 - Granulometria de amostras coletadas no pré-ar em março.

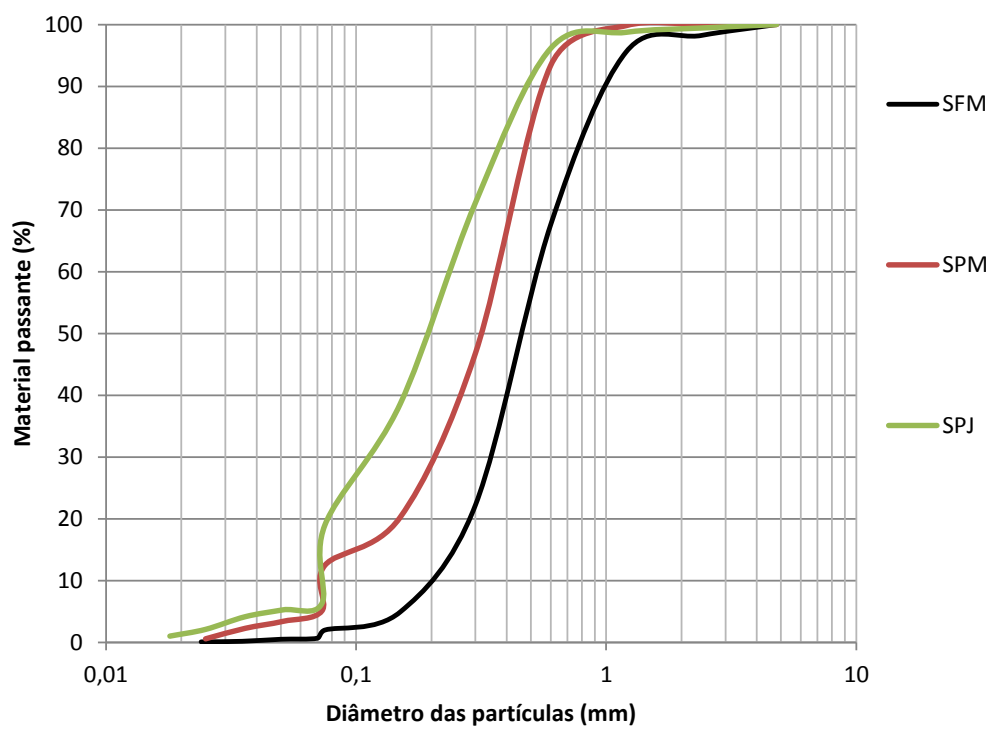


Figura 4.7 - Granulometria das Amostras da Fonte S.

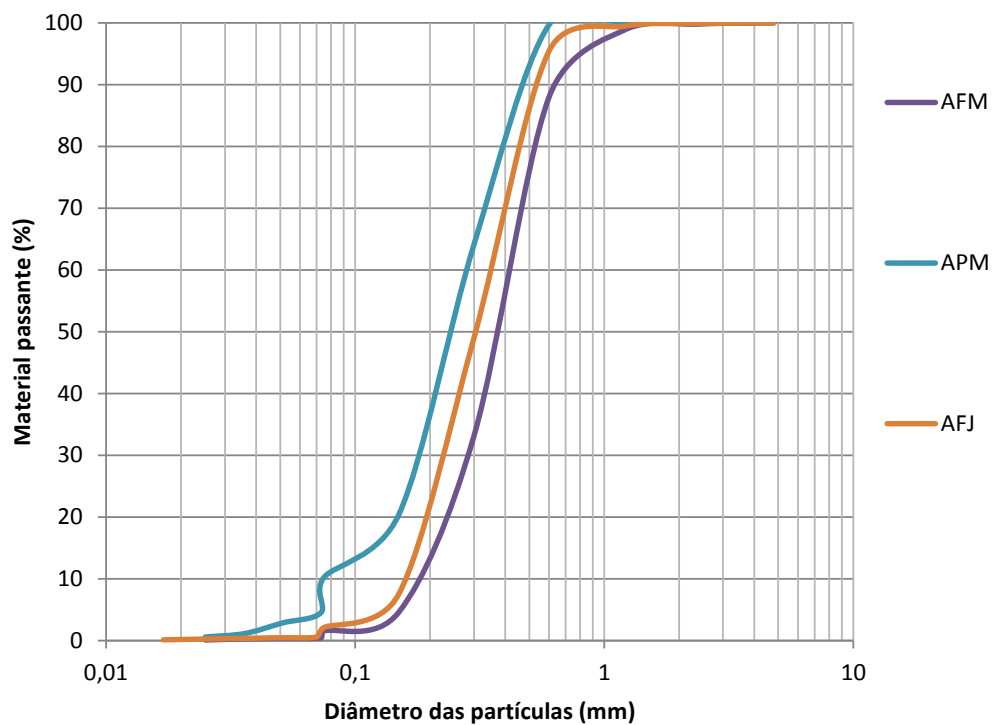


Figura 4.8 - Granulometria das Amostras da Fonte A.

De posse das curvas, podemos concluir: Na figura 4.4, se observa que as amostras coletadas no pré-ar (SPJ, SPM e APM) apresentam uma granulometria mais fina, comparadas com as amostras coletadas no fundo da grelha (SFM, AFM e AFJ). Tal resultado já era esperado, visto que o material colhido no pré-ar é justamente o material mais fino e que tende a ser arrastado pelos gases quentes para a chaminé.

As figuras 4.5 e 4.6 permitem fazer comparações entre as fontes (S e A). Nas duas figuras se nota que a fonte A, apresenta, no geral, um material mais fino, resultado corroborado pelo módulo de finura; no entanto na região explorada por sedimentação, figura 4.4, o material da fonte S se apresenta mais fino, resultado de acordo com os valores tabelados para material pulverulento.

Através das figuras 4.7 e 4.8, é feita a comparação dentro de cada fonte, fazendo variar o local das coletas, bem como outras variáveis como tipo de terreno de colheita, fase do processo produtivo e condições climáticas. Analisando a granulometria da fonte S, figura 4.7, a amostra SPJ apresenta-se como a mais fina, justificado porque se trata de material colhido no pré-ar. Somem-se a isto outros fatores como coleta no mês de janeiro, período sem chuva e meio de safra, terreno de várzea; fatores que minimizam a

contaminação do resíduo por grãos de areia; SPM apesar de coletada no mesmo local, a coleta se deu em março, período chuvoso, fim de safra e terreno de tabuleiro; fatores que contribuem para contaminação por grãos de areia; SFM difere de SPM apenas quanto ao local de coleta, que se deu no fundo da grelha, sendo, portanto, a amostra menos fina.

A figura 4.8 ajuda a compreender a variação da granulometria da fonte A. APM é a única coletada no pré-ar, então apesar dos outros fatores adversos, se apresenta como a mais fina. AFM e AFJ, foram coletadas no fundo da grelha, tendem, portanto a trazer consigo mais grãos de areia, principalmente AFM, com coleta no mês de março em terreno de tabuleiro, sendo, portanto a menos fina.

As curvas granulométricas, principalmente para a amostra SPJ, apresentam sensível semelhança com a curva obtida por Faria *et al.* (2012).

O resultado dos outros parâmetros analisados na caracterização física se encontra na tabela 4.3, onde:  $Y_u \rightarrow$  massa unitária e  $Y_e \rightarrow$  massa específica.

Tabela 4.3- Parâmetros Físicos das Amostras

| <b>Amostra</b> | <b><math>Y_u</math> (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b><math>Y_e</math> (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Perda ao Fogo (%)</b> | <b>Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b> |
|----------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| SFM            | 1.165                                      | 2.545                                      | 2,36                     | 2.333                            |
| SPM            | 1.182                                      | 2.504                                      | 5,30                     | 2.418                            |
| SPJ            | 795                                        | 2.400                                      | 1,78                     | 3.365                            |
| AFM            | 1.123                                      | 2.513                                      | 3,93                     | 6.130                            |
| APM            | 1.310                                      | 2.564                                      | 2,31                     | 1.978                            |
| AFJ            | 943                                        | 2.347                                      | 4,16                     | 3.859                            |

De um modo geral, as amostras de menores massas unitárias têm correspondência com as de menores massas específicas e os valores estão próximos daqueles relatados por Lima *et al.* (2011); como se trata de material previamente calcinado, os valores de perda ao fogo são relativamente baixos. As amostras AFM e AFJ apresentam coloração mais escura, provavelmente devida a uma queima incompleta do bagaço (Figura 4.9) e isto se reflete nos valores mais altos de perda ao fogo. O valor mais baixo de perda ao fogo para SPJ pode ser atribuído a uma menor quantidade de carbono presente na amostra, o que se observa pela sua coloração mais clara. A micro porosidade e irregularidades das partículas de cinza que conferem altos valores de área de superfície específica são relacionadas à

quantidade de carbono na cinza. Para queima entre 450 e 500°C, o carbono é mantido na cinza, que apresenta cor negra, sendo amorfo e combinado a outros elementos (COOK, 1986). Isto vem explicar valores mais elevados de superfície específica para as amostras AFM e AFJ.

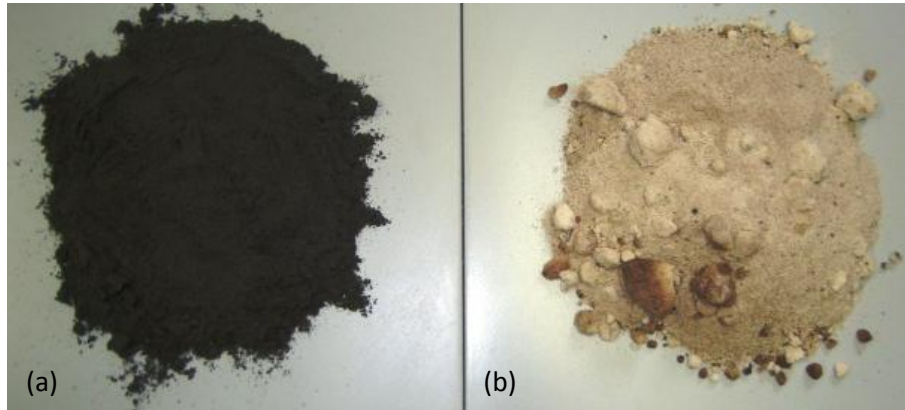


Figura 4.9 - Amostra AFM Antes da Calcinação (a) e Depois da Calcinação (b).

### **Caracterização química**

O resultado é apresentado na tabela 4.4. Quase todas as amostras apresentam uma composição em sílica superior aos 75%, que é acompanhada, em níveis bastante inferiores, pelos óxidos de potássio, alumínio, ferro, cálcio e outros. Resultado coerente com os encontrados por Sales e Lima (2010) e Paula *et al.* (2008). As amostras oriundas da fonte A apresentam maior percentual em sílica, isto pode ser indicativo de que o processo da lavagem de cana é menos eficiente que o implementado pela fonte S, na tentativa de minimizar a contaminação dos derivados da cana pelos grãos de areia trazidos do canavial.

Tabela 4.4 - Composição química das amostras de cinza

| Composto                           | SFM     | AFM     | SPM     | APM     | SPJ     | AFJ     |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 77,9260 | 86,5763 | 76,2815 | 82,7201 | 74,8922 | 89,2400 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 6,0139  | 3,9568  | 7,3798  | 4,5922  | 5,4898  | 1,6900  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 4,6151  | 2,8730  | 2,9712  | 3,5252  | 4,9503  | 3,7400  |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 3,5592  | 1,8542  | 4,5027  | 2,6807  | 2,3636  | 1,2900  |
| <b>CaO</b>                         | 3,0169  | 1,3188  | 3,0378  | 2,1694  | 3,9757  | 1,2900  |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 1,7559  | 0,7744  | 2,1634  | 1,0590  | 2,3337  | 0,6300  |
| <b>MgO</b>                         | 1,6483  | 0,8926  | 1,5191  | 1,2414  | 2,8498  | 0,8000  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,4512  | 0,5288  | 0,3779  | 0,4689  | 0,3875  | 0,1400  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,3739  | 0,1728  | 0,1542  | 0,2665  | 0,9382  | 0,4000  |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0,2446  | 0,5299  | 0,9371  | 0,5544  | 1,1425  | 0,2200  |
| <b>Outros</b>                      | 0,3900  | 0,5224  | 0,6581  | 0,7322  | 0,6767  | 0,5600  |

Segundo Davidovits (1982), para se otimizar as condições de durabilidade e resistência mecânica de um produto obtido por ativação alcalina de aluminossilicatos, as razões molares entre seus principais constituintes devem se encontrar dentro de intervalos predeterminados. Os valores das razões molares para as diversas amostras de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar juntamente com os intervalos de Davidovits são realçados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Razões molares para as amostras de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e intervalos de Davidovits

| Razão molar | SFM   | AFM   | SPM   | AFM   | SPJ   | AFJ   | Davidovits  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| <b>S/A</b>  | 28,83 | 51,10 | 43,64 | 42,28 | 25,69 | 40,48 | 3,3 - 4,5   |
| <b>M/S</b>  | 0,054 | 0,031 | 0,064 | 0,036 | 0,059 | 0,016 | 0,20 – 0,48 |
| <b>M/A</b>  | 1,555 | 1,601 | 2,777 | 1,535 | 1,510 | 0,665 | 0,60 – 1,60 |

Na tabela 4.5: S = número de moles de sílica, A = número de moles de alumina e M = número de moles dos óxidos de sódio e potássio.

Comparando com os valores estabelecidos por Davidovits, verifica-se que todas as amostras de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar apresentam carência dos teores de alumina e álcalis e ao mesmo tempo elevado teor de sílica. No caso da geossíntese utilizando metacaulim como material precursor existe uma carência de sílica, podendo, neste caso, a cinza residual contribuir como fonte suplementar de sílica.

#### **4.3.1.2 Caracterização mineralógica**

##### **Difração de raios-X (DRX)**

A figura 4.10 mostra os difratogramas das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ. A presença dos picos de quartzo confere às amostras um grau acentuado de cristalinidade. Provavelmente a origem principal referente à presença de quartzo está na areia que não foi totalmente eliminada durante a lavagem da cana na usina. Entre as amostras, SPJ é a que apresenta menor intensidade destes picos e conseqüentemente menor grau de cristalinidade.

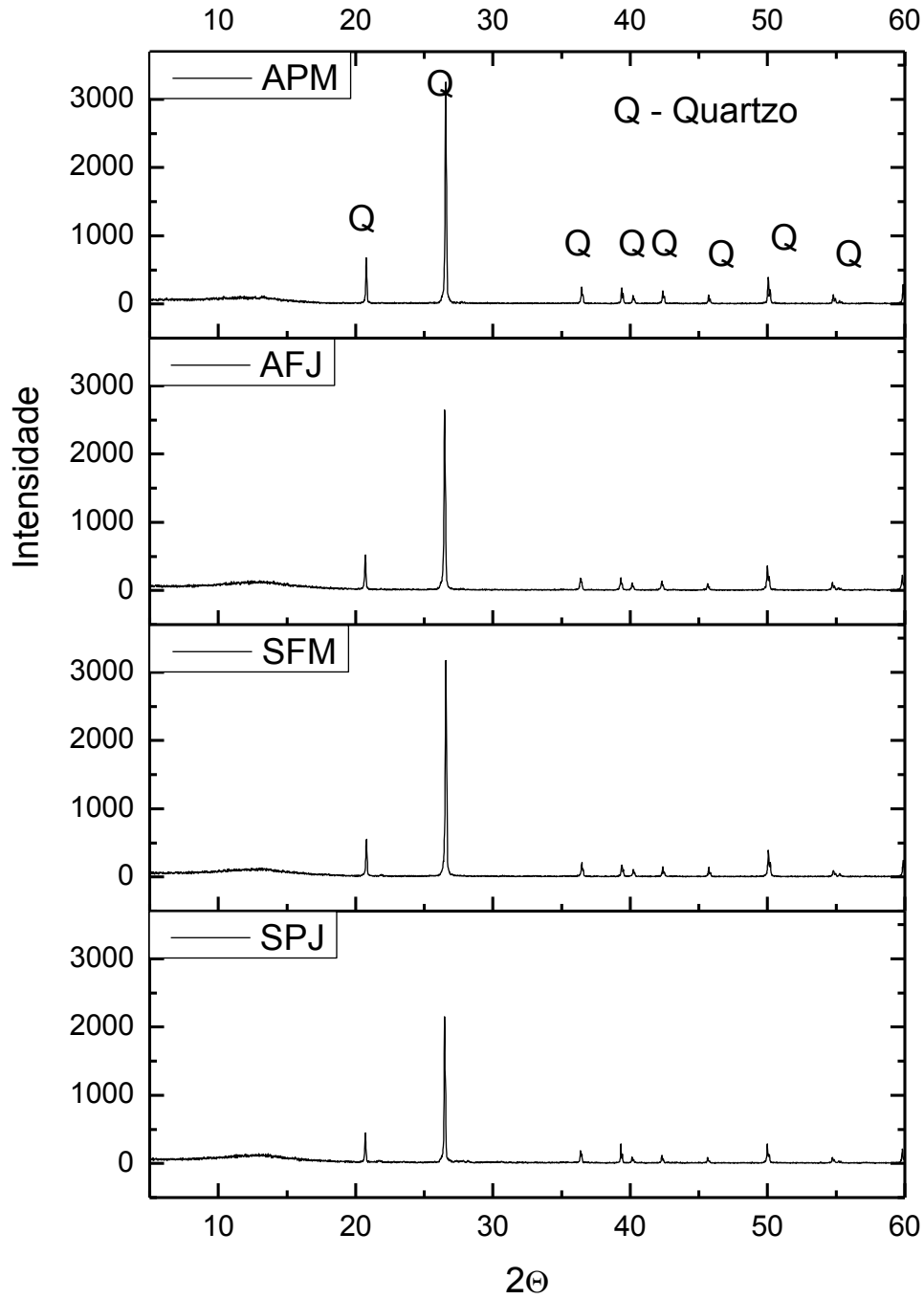


Figura 4.10 - espectros de Difração de Raios-X das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ.

Também foi verificada a resposta de todas as amostras à análise de difração de raios-x, considerando a fração com  $\varnothing \leq 75 \mu\text{m}$  (figura 4.11). Comparando estes difratogramas com aqueles mostrados na figura 4.10, se observa uma menor intensidade dos picos relativos ao quartzo, indicando que uma maior concentração de quartzo ficou

retida nas peneiras de maior abertura. A presença de um halo difuso para  $2\theta$  entre 10 e 17°, é indicativo de material amorfo e pode estar relacionado com a calcinação da caulinita ( $2\theta=12,5^\circ$ ) presente no material argiloso remanescente. Resultado semelhante foi encontrado por Paula *et al.* (2008). Desta forma, se tem em todos os casos uma predominância de material cristalino, mas também certo grau de amorficidade.

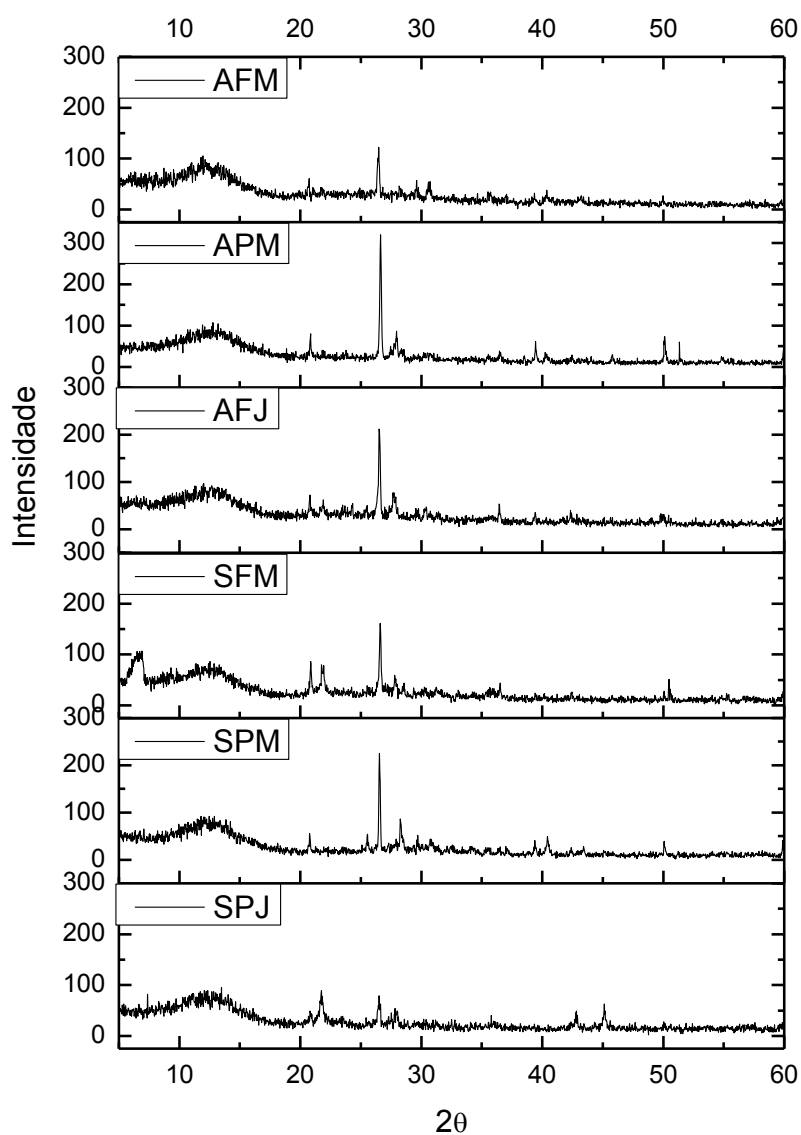


Figura 4.11 – Espectros de Difração de Raios-X das amostras ( $\Phi \leq 0,075$  mm).

### Espectroscopia por Infravermelho (IRS)

A figura 4.12 mostra os espectros de infravermelho das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ. A região entre  $1200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  é a região de interesse para análise de sílica, onde se encontram as atribuições referentes às ligações Si-O-Si. Os picos referentes às bandas localizadas em  $1100$ ,  $800$ ,  $700$  e  $460\text{ cm}^{-1}$  são característicos da presença de sílica nas amostras, sendo que o pico duplo em torno de  $800\text{ cm}^{-1}$  registra a presença de quartzo.

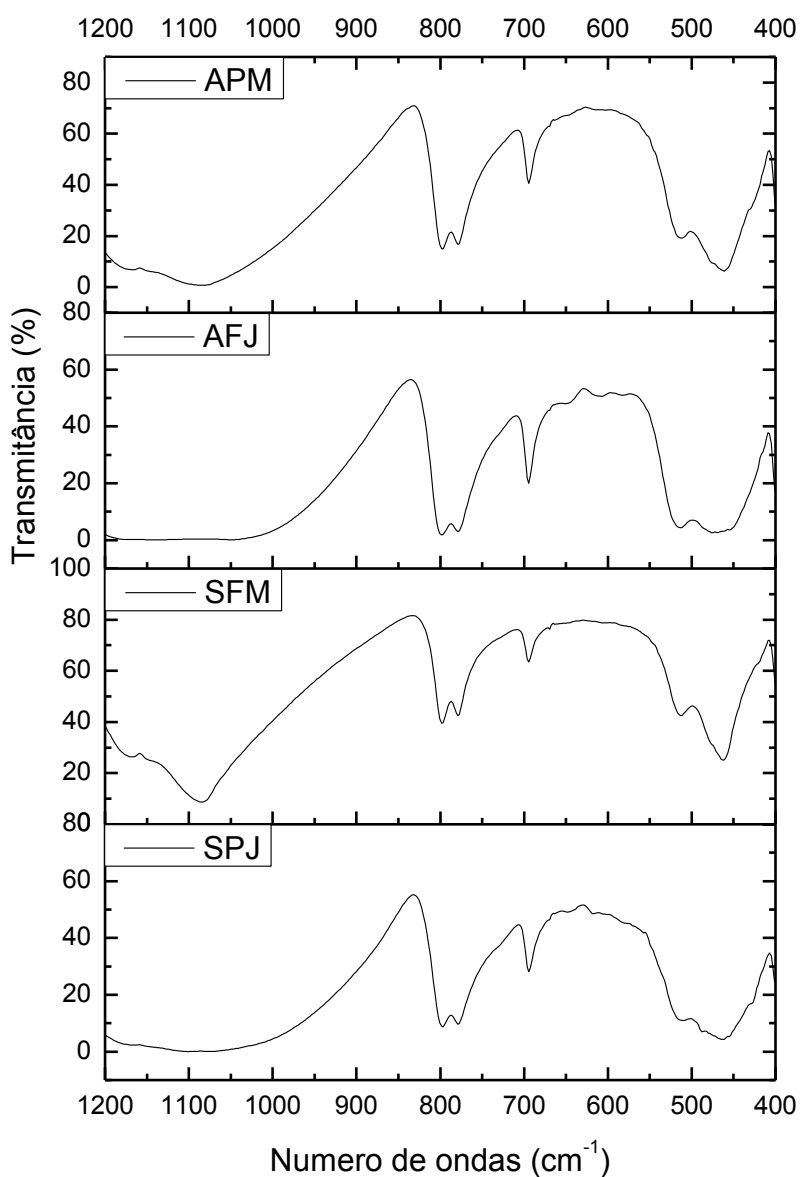


Figura 4.12 - Espectros de Infravermelho das amostras APM, AFJ, SFM e SPJ.

Também foi verificada a resposta de todas as amostras à análise por espectroscopia no infravermelho, considerando a fração com  $\varnothing \leq 75 \mu\text{m}$  (figura 4.13). comparando com os espectros mostrados na figura 4.12, observa-se, de um modo geral, um alargamento dos picos e que o pico duplo em torno de  $800 \text{ cm}^{-1}$  não se apresenta bem definido. O alargamento mais bem definido das bandas correspondentes a 1100, 800 e  $460 \text{ cm}^{-1}$  é registrado para a amostra SPJ. Segundo Martin *et al.* (2008), isto é característico da presença de sílica amorfa na amostra, corroborando com a análise feita por difração de raios-x.

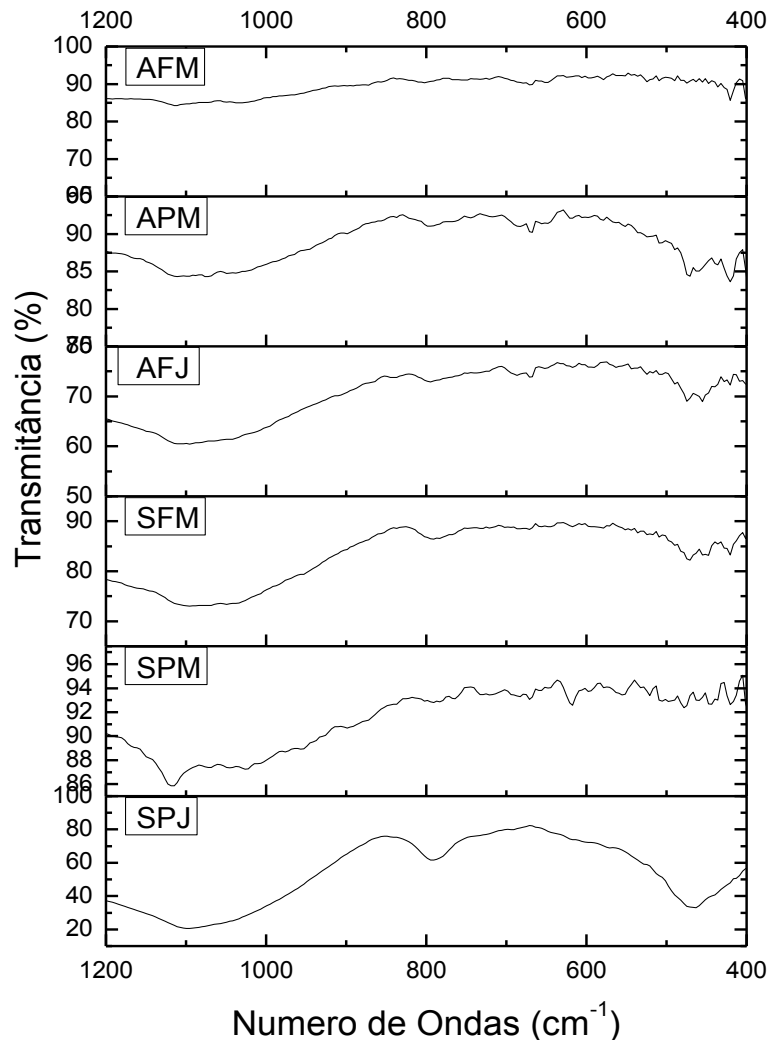


Figura 4.13 - Espectros de Infravermelho das amostras de cinzas ( $\Phi < 0,075 \text{ mm}$ ).

### Análise térmica (TG e DTA)

Como ilustração, é mostrado o resultado para a amostra SPJ considerando atmosfera de argônio (figura 4.14) e ao ar (figura 4.15). O valor baixo, em torno de 1%, para perda de massa obtida pelas curvas termogravimétricas se justifica, pois se trata de um material previamente calcinado e está de acordo com o resultado obtido para perda ao fogo, apresentado na tabela 4.3. O pico endotérmico ao redor de 100°C, no DTA das duas figuras, registra um evento correspondente à perda de umidade da amostra. Outro evento identificado pelo DTA da figura 4.15 é revelado pelo pico exotérmico em torno de 420°C, indicativo de eliminação de substâncias voláteis e combustão do carbono remanescente da queima do bagaço, sinal da presença de matéria orgânica na amostra (FRIAS *et al.*, 2011) e está de acordo com a perda de massa mais acentuada para este nível de temperatura. Os picos em torno de 573°C nas figuras 4.14 e 4.15 são característicos da passagem do quartzo alfa para o quartzo beta, confirmando a presença de quartzo na amostra.

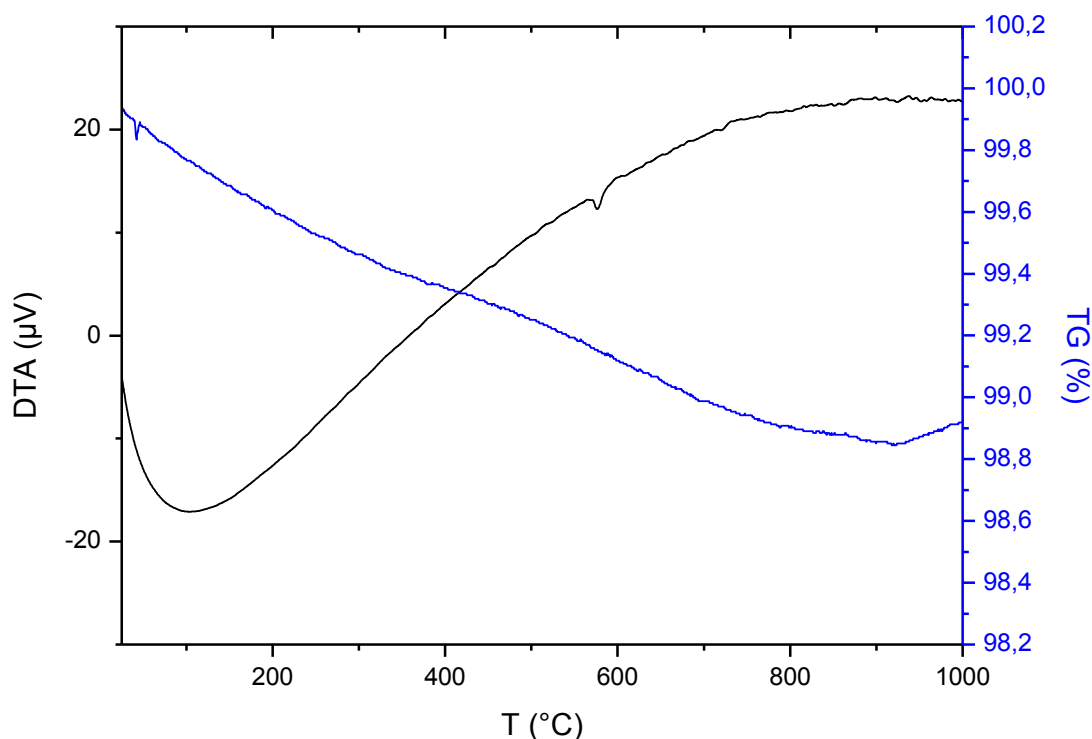


Figura 4.14 - TG e DTA da Amostra SPJ (argônio).

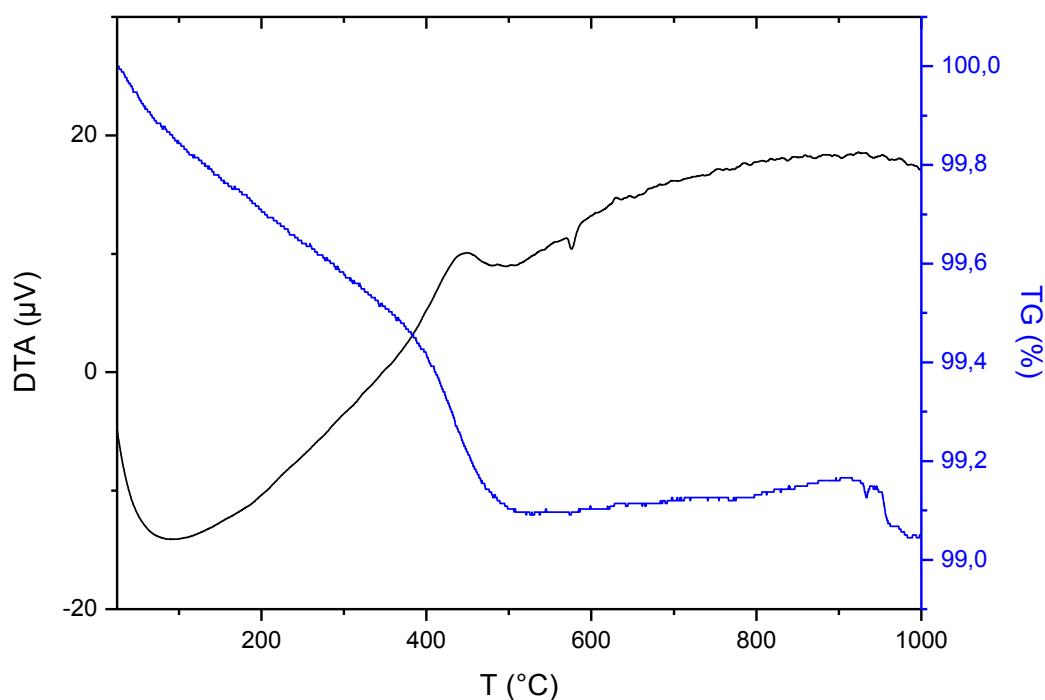


Figura 4.15 - TG e DTA da Amostra SPJ (ar).

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras SPJ e AFJ, sem beneficiamento, obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários é mostrada nas figuras 4.16 e 4.17. Observa-se a presença de partículas das mais variadas formas e tamanhos, o que está de acordo com o estudo da granulometria (Tabela 4.1). As partículas maiores apresentam arestas bem definidas, característica de material frágil, sugerindo a presença de quartzo no material (FARIA *et al.*, 2012), certamente proveniente da areia que não foi totalmente removida durante a lavagem da cana-de-açúcar na usina, corroborando com o resultado de difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho. As partículas menores são porosas e tendem à aglomeração. A presença de partículas de forma esférica em SPJ pode ser indicativa de fase vítrea na amostra.

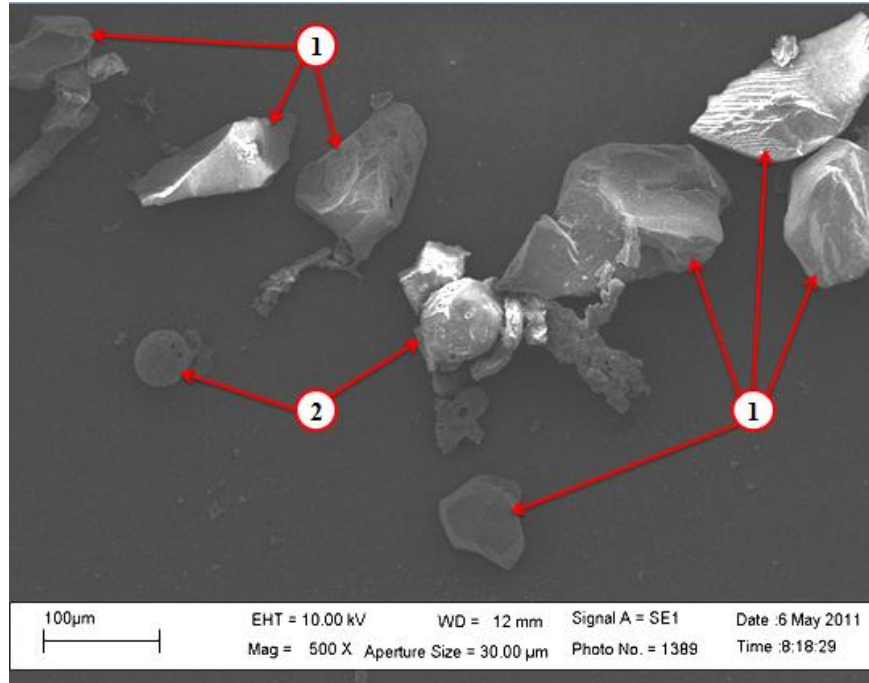


Figura 4.16 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra SPJ in natura (1 – partículas maiores com arestas bem definidas e 2 – partículas de forma esférica).

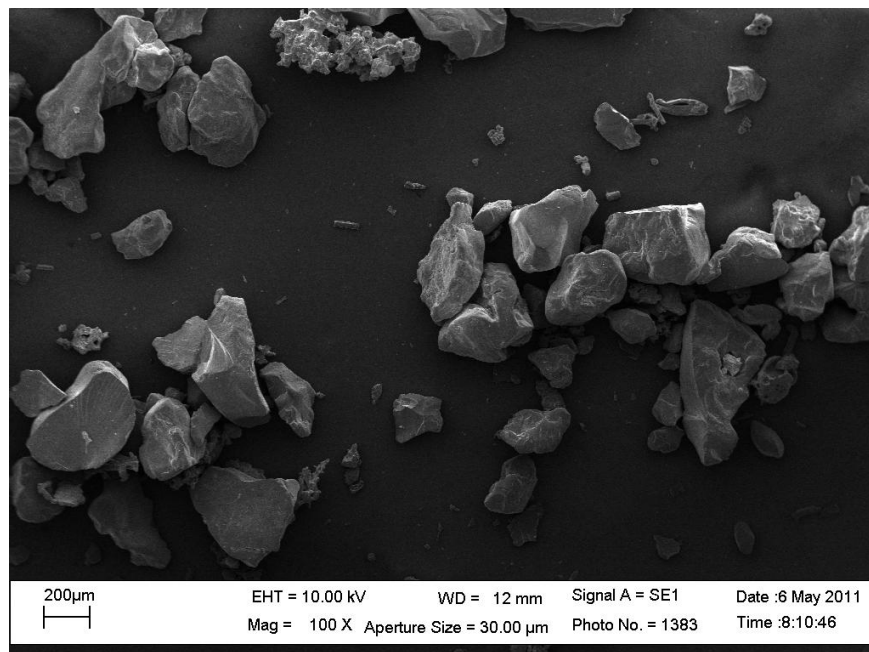


Figura 4.17 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra AFJ in natura.

### Microscopia Óptica

Como ilustração dos resultados, as figuras 4.18 e 4.19 mostram a morfologia das partículas com  $\Phi < 75\mu\text{m}$ , das amostras SPJ e AFJ respectivamente, onde se podem notar partículas mais alongadas e porosas, indicando a presença mais acentuada de partículas de cinza com a consequente diminuição de partículas de quartzo, comparando com o resultado mostrado pelas figuras 4.16 e 4.17.

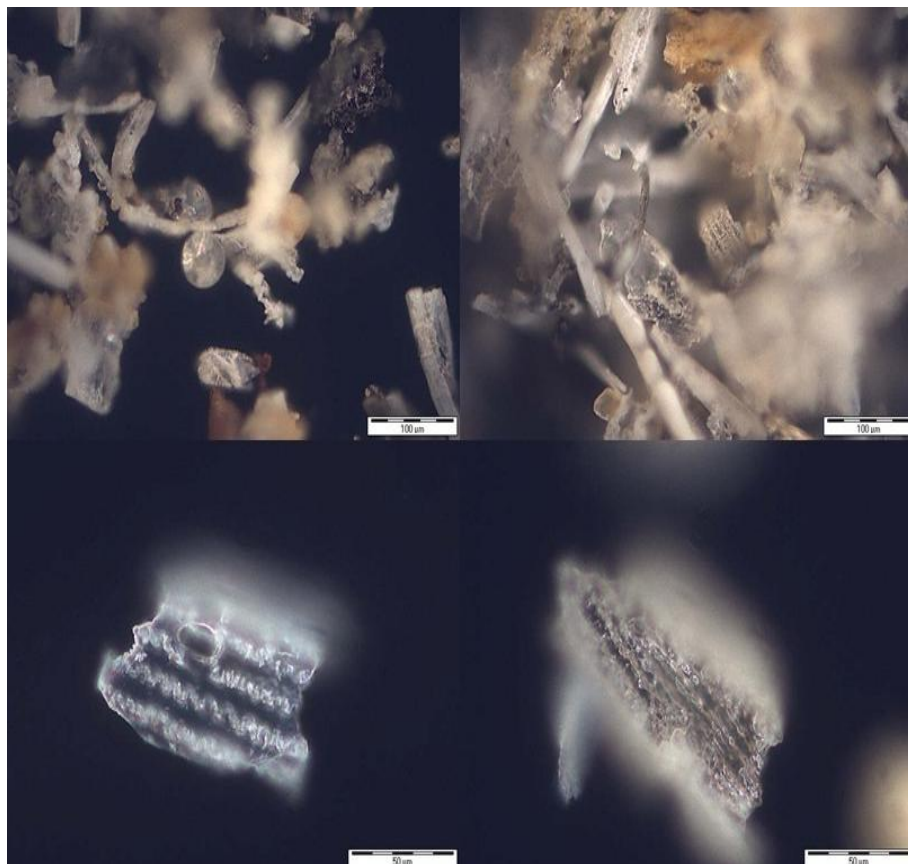


Figura 4.18 - Microscopia óptica de SPJ ( $\Phi < 75\mu\text{m}$ ). Superior: 200x e Inferior: 500x.

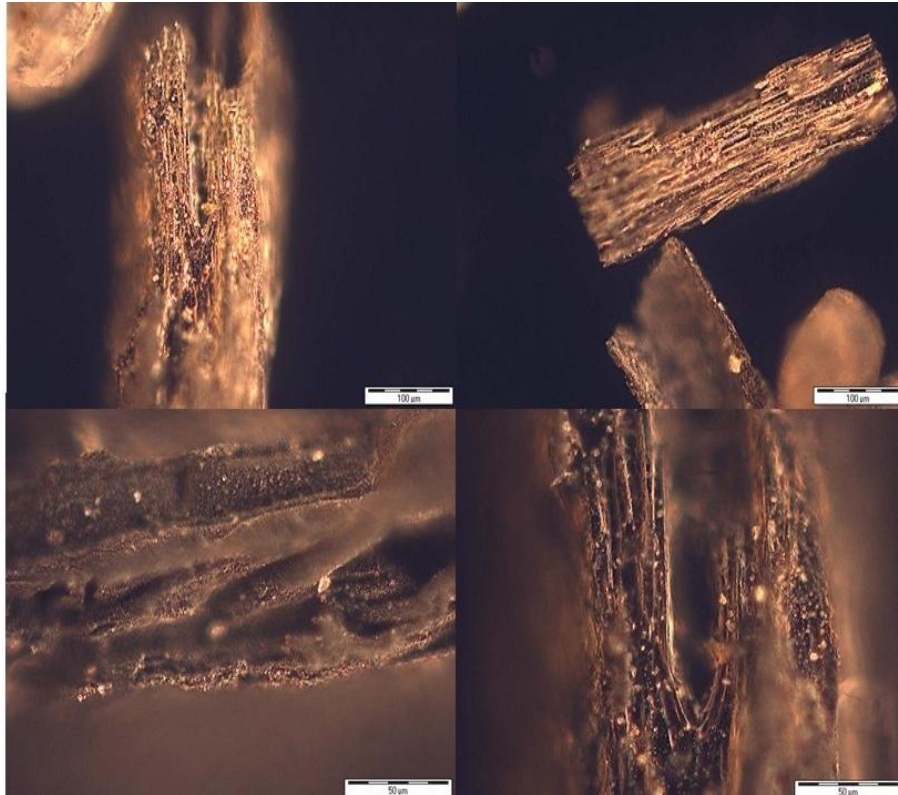


Figura 4.19 - Microscopia óptica de AFJ ( $\Phi < 75 \mu\text{m}$ ). Superior: 200x e Inferior: 500x.

### 4.3.2 Metacaulim

#### 4.3.2.1 Caracterização física e química

A análise da composição química, em termos de óxidos realizada por fluorescência de raios-x no LSR, Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB, apresentou resultados discrepantes, quando comparados com os resultados indicados pela empresa fornecedora, como pode ser notado na tabela 4.6. Os valores a mais em sílica, alumina e óxido de potássio apresentados pelo ensaio realizado no LSR, deve-se principalmente ao fato de não ter considerado a matéria orgânica presente na amostra.

Tabela 4.6 - Composição química do caulim

| Amostra           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | P. fogo | Outros |
|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------|-------------------|---------|--------|
| <b>Metacaulim</b> | 60,86            | 35,1                           | 2,78             | 0,08 | 0,62                           | 0,25 | 0,15              | -       | 00,16  |
| <b>Caulim</b>     | 61,47            | 34,22                          | 2,87             | 0,09 | 0,72                           | 0,25 | 0,15              | -       | 00,22  |
| <b>Caulim (*)</b> | 44               | 40                             | 0,21             | 0,12 | 0,58                           | 0,25 | 0,75              | 13,9    | 00,19  |

Caulim (\*) – Valores fornecidos pela Caulisa.

A composição química do metacaulim gerou os seguintes valores para razão molar entre os óxidos que são relevantes para a reação de geossíntese: S/A = 2,94, M/S = 0,22 e M/A = 0,65. Comparando com os valores de referência de Davidovits, se observa uma leve carência de sílica e álcalis.

Os ensaios de massa específica, feito com o auxílio do picnômetro, e de área específica, feito com o equipamento Blaine, forneceram os resultados mostrados na tabela 4.7, para a fração com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ .

Tabela 4.7- Parâmetros Físicos do Caulim e Metacaulim

| Material          | Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) | Área Específica (cm <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Caulim</b>     | 2,58                                  | 21.297                               |
| <b>Metacaulim</b> | 2,39                                  | 19.391                               |

Os valores de área específica se encontram muito próximo daqueles encontrados por Oliveira e Barbosa (2006), 21.300 e 20.900 cm<sup>2</sup>/g, para caulim e metacaulim respectivamente. O valor a menor para metacaulim comparado com o caulim pode significar que a calcinação provocou aglomeração de partículas. Segundo Souza (2003), este comportamento faz com que sempre haja a necessidade de moagem, quando se usa argilas calcinadas, para aumentar o seu potencial reativo. O valor da densidade encontrada para o caulim, 2,58 g/cm<sup>3</sup>, está coerente com 2,60 g/cm<sup>3</sup> encontrado no estudo feito por Silva (2009). A aglomeração de partículas pode ter contribuído para uma redução da densidade após a calcinação quando o valor foi de 2,39 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.3.2.2 Caracterização mineralógica

##### Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX mostram os picos característicos da caulinita e outros picos característicos de impurezas que o caulim contém. A figura 4.20 apresenta os espectros de difração de raios-x para o caulim e para o metacaulim. No caulim predomina os picos relativos à caulinita a exemplo daqueles em  $2\Theta = 12,4$  e  $24,9^\circ$ , além de picos de impureza como mica em  $8^\circ$ , quartzo em  $26,6^\circ$  e feldspato potássico em  $51^\circ$ . Já no metacaulim observamos o desaparecimento de vários destes picos e o surgimento do halo difuso característico de amorfismo para valores de  $2\Theta$  entre  $15$  e  $40^\circ$ . Os picos característicos de impurezas do caulim permanecem no metacaulim, sendo insensíveis ao tratamento térmico. Por outro lado, verificamos o desaparecimento de vários picos de caulinita no metacaulim, isto acontece com qualquer espécie que tendo água em sua constituição a perdem por efeito do aumento de temperatura.

É sabido que ao elevar-se a entropia de um sistema, diminui a energia de Gibbs e as reações tornam-se espontâneas. Assim, a transformação de um material potencialmente cristalino, como é o caulim, num material quase amorfo como é o metacaulim, potencializa a sua capacidade reativa. Este processo, que naturalmente acontece com as cinzas vulcânicas e com as escórias, deve ser provocado no caulim, visando ampliar a sua capacidade reativa.

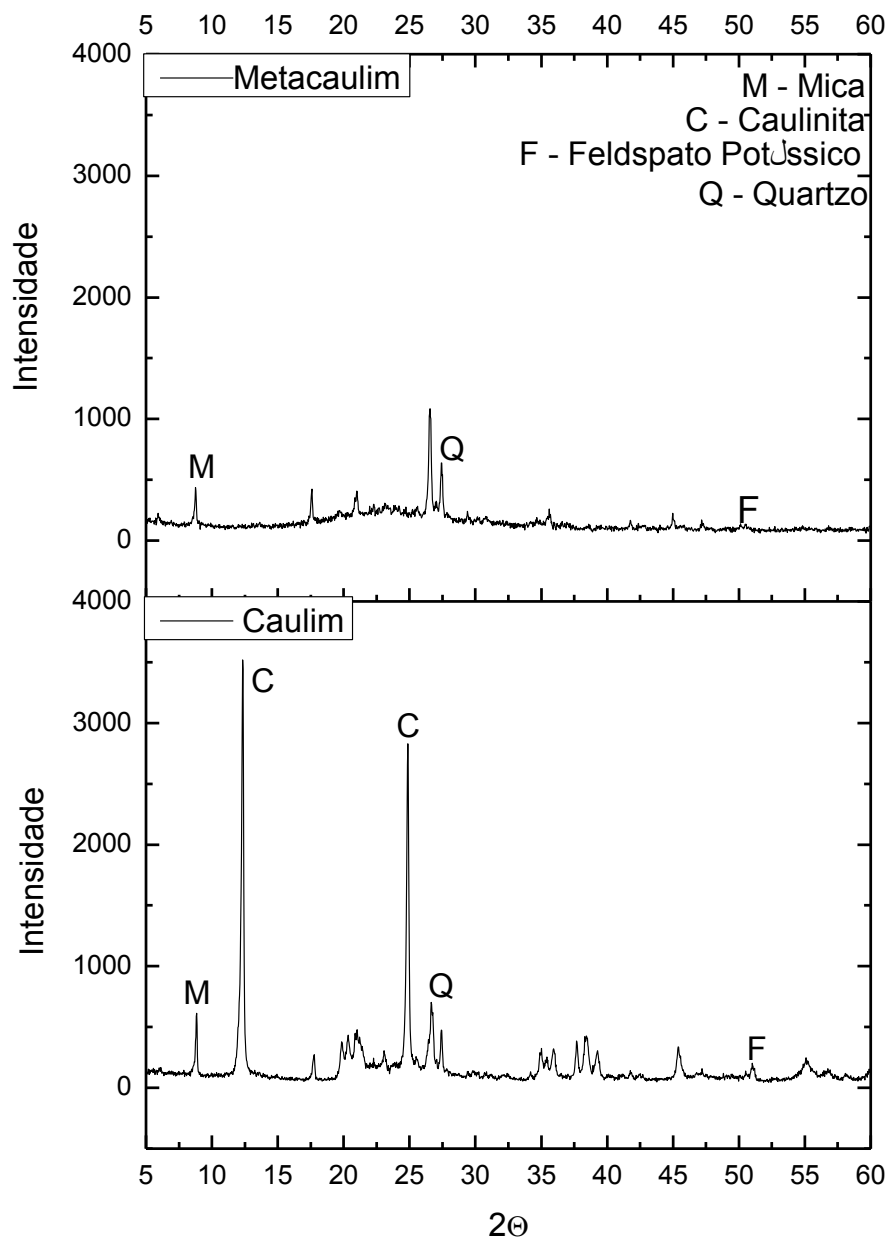


Figura 4.20 - Espectros de Difração de Raios-X do Caulim e do Metacaulim.

### **Espectroscopia de Infravermelho (EIV)**

A figura 4.21 apresenta os espectros de infravermelho do caulim e do metacaulim obtido por queima do caulim durante 03h a 750°C. São mostrados os espectros entre as bandas de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , onde distinguimos duas zonas: uma compreendida entre 400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações típicas das ligações com o alumínio, o silício e o oxigênio) e outra,

compreendida entre 3000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  onde se verificam as ligações do tipo OH. É nestes intervalos que se manifestam as principais modificações estruturais do caulim. No intervalo de 1500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  as alterações são praticamente insignificantes. As ocorrências de espécies constituintes do caulim e das ligações que formam entre si, são vistas claramente na zona de bandas entre 400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  para alumínio e silício e bandas entre 3000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  para a água (ligações O-H).

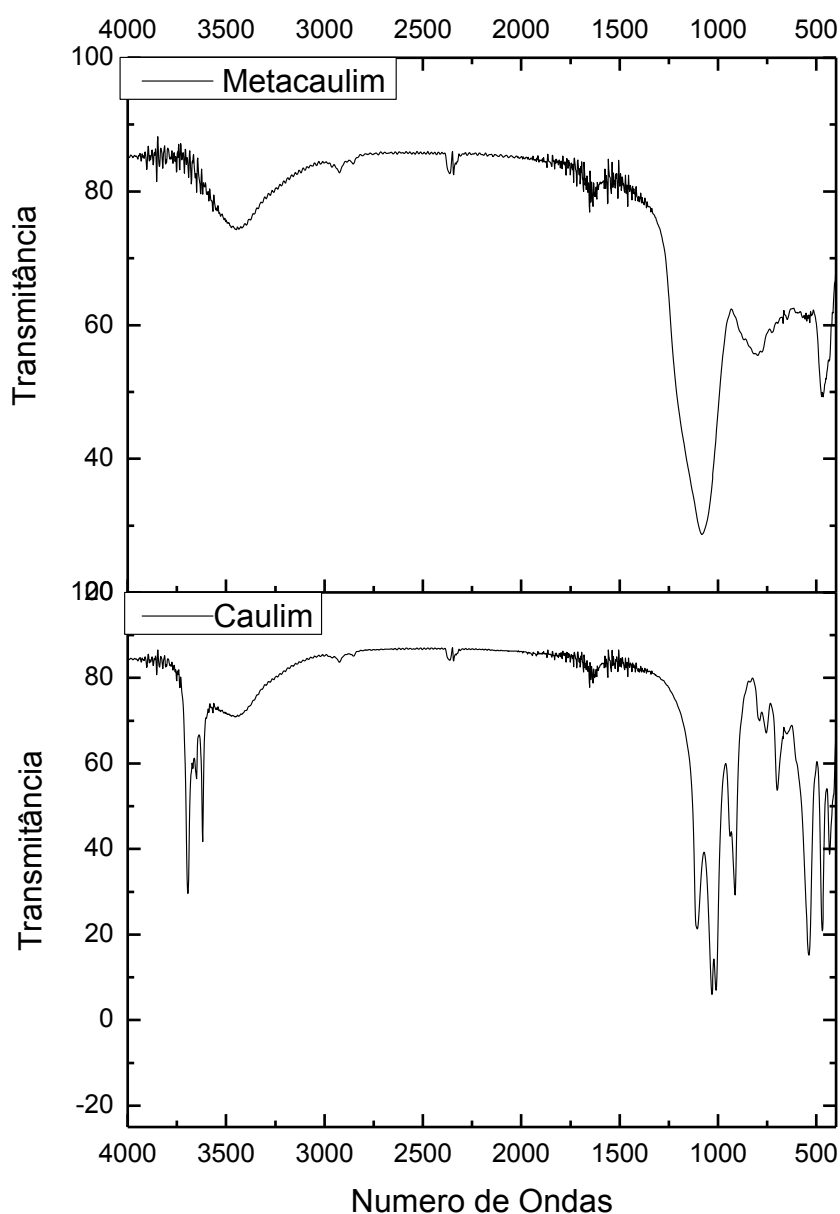


Figura 4.21 - Espectros de IV do Caulim e do Metacaulim.

Com o aumento da temperatura e a consequente desidroxilação, vão acontecendo as transformações estruturais observadas nos espectros. Certas bandas desaparecem enquanto que outras sofrem um **shift**, ou seja, um deslocamento para a direita ou para a esquerda (PINTO, 2004). Observa-se no espectro correspondente ao metacaulim um alargamento das bandas de transmitância, significando um aumento do grau de amorfismo do material. Por outro lado, a presença de picos mais bem definidos ou nítidos no espectro do caulim, aponta para materiais mais bem ordenados, ou seja, materiais cristalinos.

#### 4.4 Considerações finais

- O tempo de 3 h e a temperatura de 750°C, para calcinação do caulim, foram suficientes para a formação do metacaulim.
- A granulometria das cinzas coletadas é semelhante à de uma areia fina.
- A presença de quartzo nas amostras de cinza residual diminui à medida que diminui o tamanho das partículas do material.
- A fonte S coleta mais material pulverulento que a fonte A, podendo ser indicativo de que uma menor quantidade de material poluente está escapando pela chaminé.
- Os valores de óxido de potássio e o baixo teor de metais pesados sugerem que a utilização da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de material para adubação do solo, pode contribuir para corrigir acidez do solo sem contaminar o seu lençol freático.
- Todas as amostras de cinza apresentaram um teor de sílica superior a 70%.
- A sílica presente na cinza se apresenta nas fases cristalina e amorfa.
- A fração amorfa da sílica presente na cinza pode ser extraída e usada como fonte de sílica suplementar na produção de material alcalinamente ativado que têm como material precursor o metacaulim.
- A fração cristalina da sílica pode ser utilizada como material de substituição do agregado miúdo na confecção de argamassas e concretos.
- Parece verossímil que o índice de cristalinidade venha a diminuir mediante um processo mais eficiente da lavagem de cana-de-açúcar na usina; a substituição da colheita manual por colheita mecanizada pode contribuir na mesma direção.

- Diante dos resultados da caracterização das amostras e pensando no aproveitamento do material na sua totalidade, de modo racional, optou-se por desprezar na sequência do estudo, a análise das amostras SPM e AFM. Assim, universo de amostras de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar, doravante, será constituído das amostras SFM, SPJ, APM e AFJ. Ficando preservadas as variáveis: fonte fornecedora, local de coleta e período da coleta.

## **CAPÍTULO V**

### **BENEFICIAMENTO DA CINZA**

#### **5.1 INTRODUÇÃO**

A caracterização física, química e mineralógica das quatro amostras de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar analisadas no capítulo anterior, aponta a sílica como composto predominante na sua composição, com cerca de 80% em massa, presente nas fases cristalina e amorfa. Visando avaliar o potencial de solubilização da sílica em meio alcalino e seu posterior uso durante a síntese de aluminossilicatos, a cinza foi submetida a processos que propiciaram modificações na superfície específica e/ou no grau de cristalinidade do material. Desta forma, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Peneiramento: com o objetivo de se identificar a influência do tamanho das partículas no grau de cristalinidade do material.
- Moagem: com o objetivo de identificar se há mudança no grau de cristalinidade e na reatividade da cinza residual em meio alcalino.
- Queima controlada do bagaço: com o objetivo de avaliar a influência das condições de queima do bagaço sobre a solubilidade da sílica presente na cinza.

#### **5.2 EXPERIMENTAL**

##### **5.2.1 Materiais**

Os materiais utilizados neste estudo foram as cinzas residuais (SPJ, SFM, AFJ e APM) já devidamente caracterizadas no capítulo quatro e o bagaço de cana-de-açúcar coletado diretamente da fonte S, em depósito a céu aberto.

## **5.2.2 Métodos**

### **5.2.2.1 Peneiramento**

Visando extrair considerações sobre a variação da mineralogia das frações granulométricas, as amostras de cinza residual foram submetidas ao processo de peneiramento. Uma análise macroscópica das cinzas indica que elas têm um perfil muito próximo da areia natural com presença de material pulverulento. Sendo assim, a granulometria por peneiramento forçado foi realizada conjugando as normas NBR NM 248 (2003) e NBR 7219 (1987), respectivamente para agregado miúdo e material pulverulento.

### **5.2.2.2 Moagem**

Com o objetivo de aumentar a área específica da amostra, a cinza residual in natura foi submetida ao processo de moagem. Os moinhos comumente empregados em operações de moagem de materiais pozolânicos em laboratório e que foram utilizados nesta pesquisa, são os moinhos de bolas rotativo e periquito.

Dimensão e forma iniciais, dureza, homogeneidade e tendência à aglomeração são características da amostra com influência sobre o rendimento da moagem. As bolas moem por fricção, por isso foram selecionados diferentes tamanhos de bolas, para conseguir um maior rendimento da moagem. As maiores atuando preferentemente na ruptura do material e as de menor tamanho atuando na obtenção de partículas menores. A quantidade de material moída em cada batelada foi tal que cobriu ligeiramente as bolas. Uma quantidade menor poderia levar a um desgaste desnecessário. Um excesso de material retardaria demasiadamente o tempo de moagem. Cordeiro (2006) trabalhando com cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar e usando moinho de bolas rotativo moeu com 5 litros de bolas de alumina, 2,5 litros de cinzas. Considerando a densidade dos dois materiais isto corresponde a uma relação em massa de 3:1. Teixeira (2010) durante moagem de cinza obtida pela queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar em moinho de bolas rotativo adotou a relação 2,5: 1. Já Pouey (2006) moendo cinza da casca de arroz também em moinho de bolas rotativo utilizou a relação 5:1. A relação massa de bolas/massa da amostra adotada neste trabalho foi a mesma para os moinhos de bolas rotativo e periquito, de modo a

permitir comparação de eficiência entre os moinhos. O valor 4:1 adotado foi influenciado pela massa unitária das amostras.

### **Moinho de Bolas Rotativo**

Os moinhos rotativos são compostos por uma carcaça que gira sobre mancais e roletes e uma carga solta de bolas em seu interior. Neste equipamento, os corpos moedores são normalmente elevados pelo movimento da carcaça até certo ponto de onde caem, seguindo uma trajetória parabólica, sobre os outros que estão na parte inferior e sobre o material que ocupa seus interstícios (FIGUEIRA e ALMEIDA, 2002).

O moinho rotativo utilizado, com capacidade de 7,5l, é mostrado na Figura 5.1. As bolas, todas de diâmetro 19 mm, são de alumina com massa total de 1800 g. 450 g da amostram foram moídas em cada batelada. Os tempos considerados foram 60, 240, 480 e 720 min.



Figura 5.1 - Moinho de bolas rotativo com bolas de alumina.

### **Moinho de Bolas Periquito**

O moinho periquito (Figura 5.2) é geralmente utilizado em escala de laboratório, onde as carcaças são dois jarros com movimento em trajetória circular ao redor do seu próprio eixo, ao mesmo tempo em que translada em torno de um ponto fixo central.



Figura 5.2 - Moinho Periquito com Jarras de Porcelana e Bolas de Alumina.

A cinza residual in natura foi levada ao moinho de bolas tipo periquito, com duas jarras de volumes 300 ml e 500 ml. As jarras continham bolas de alumina de diâmetros 14 mm (06), 17 mm (26) e 20 mm (18), com massa total de 500g. Visando obter uma taxa de ocupação aparente igual nas duas jarras, 188g e 312g de bolas foram distribuídas pelas duas jarras, atingindo 28% de taxa de ocupação aparente, incluindo bolas e amostras, moendo 47 e 78 g de material respectivamente. Acordo com Ribeiro e Abrantes (2001) 20 a 25% de taxa de ocupação aparente é uma boa referência. Os tempos de moagem foram 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos.

### 5.2.2.3 Queima Controlada do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar fornecido pela fonte S foi submetido à secagem em estufa com 100°C por 48 horas e em seguida 1.829 g foram levadas ao forno de volume interno 250 dm<sup>3</sup>, numa relação 7,32 g/dm<sup>3</sup>. A programação experimental do processo de queima foi estabelecida no capítulo três. Para análise foi considerada a fração com  $\varphi \leq 75 \mu\text{m}$  e esta amostra foi denominada de CBCQ.

#### 5.2.2.4 Análise Micro Estrutural

A influência do peneiramento, da moagem e da queima controlada do bagaço sobre a mineralogia das cinzas foi analisada por difração de raios-x e por espectroscopia de infravermelho e análise térmica (TG e DTA). A análise morfológica foi feita através da microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e microscopia óptica.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.3.1 Análise Física e Química

##### 5.3.1.1 Peneiramento

O resultado do peneiramento das amostras de cinza residual é apresentado na tabela 5.1

Tabela 5.1 - Granulometria das amostras – porcentagem passante

| Abertura da malha<br>(mm) | SFM    | SPJ    | AFJ    | APM    |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 4,8                       | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 2,4                       | 98,23  | 99,44  | 99,88  | 100,00 |
| 1,2                       | 95,54  | 98,74  | 99,43  | 100,00 |
| 0,6                       | 67,62  | 96,15  | 95,39  | 99,65  |
| 0,3                       | 22,23  | 71,16  | 48,99  | 64,10  |
| 0,15                      | 4,91   | 38,58  | 7,57   | 20,44  |
| 0,075                     | 1,99   | 18,99  | 2,11   | 10,23  |

Como esperado o percentual de material pulverulento ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ) é menor para as amostras coletadas no fundo da grelha (SFM e AFJ). Entre as amostras coletadas no Pré-ar, SPJ se mostrou mais fina que APM e comparando as amostras coletadas no fundo da grelha, AFJ foi mais fina que SFM.

A composição química das amostras considerando a fração com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$  é mostrada na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Composição química das frações com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$

| <b>Composto</b>                    | <b>SFM</b> | <b>APM</b> | <b>SPJ</b> | <b>AFJ</b> |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 66,28      | 70,19      | 71,60      | 60,25      |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 8,86       | 7,12       | 6,66       | 12,75      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 8,58       | 8,46       | 7,92       | 9,41       |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 5,28       | 4,44       | 2,97       | 4,55       |
| <b>CaO</b>                         | 4,21       | 3,37       | 4,41       | 4,38       |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 3,29       | 2,32       | 2,78       | 3,47       |
| <b>MgO</b>                         | 2,56       | 2,49       | 2,74       | 3,14       |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,55       | 0,94       | 0,44       | 1,01       |
| <b>MnO<sub>2</sub></b>             | 0,15       | 0,10       | 0,16       | 0,14       |
| <b>Outros</b>                      | 0,24       | 0,57       | 0,32       | 0,90       |

Comparando o resultado da composição química das frações com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$  (tabela 5.2), com o resultado da composição química das amostras com seu total conteúdo (tabela 4.4), verifica-se uma queda nos valores determinados para sílica, indicando retenção maior de quartzo nas malhas de abertura superior a  $75 \mu\text{m}$ . Observa-se também que esta queda é menos acentuada para a amostra SPJ, sinalizando para uma menor quantidade de sílica cristalina (quartzo) nesta amostra.

Ao mesmo tempo em que houve redução de sílica, aconteceu um ganho nos óxidos de potássio e alumínio, principalmente, melhorando os valores das razões molares interessantes ao processo de ativação alcalina, conforme se nota ao comparar os valores postos na tabela 5.3 com aqueles constantes na tabela 4.5.

Tabela 5.3 - Relações molares da fração com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$  e das referências de Davidovits

| AMOSTRA    | S/A       | M/S        | M/A        |
|------------|-----------|------------|------------|
| SFM        | 13,13     | 0,09       | 1,12       |
| APM        | 14,07     | 0,07       | 0,96       |
| SPJ        | 15,28     | 0,06       | 0,91       |
| AFJ        | 11,11     | 0,13       | 1,50       |
| DAVIDOVITS | 3,3 – 4,5 | 0,2 – 0,48 | 0,8 – 1,60 |

### 5.3.1.2 Moagem

#### Moinho de bolas rotativo

Os resultados para a amostra SPJ são mostrados na figura 5.3, onde se observa uma variação linear da área específica com o tempo de moagem. Entre 60 min e 480 min a taxa de crescimento foi de  $14 \text{ g/cm}^2/\text{s}$ , caindo para  $7,5 \text{ g/cm}^2/\text{s}$  nos tempos maiores. Aos 720 min de moagem foi possível atingir uma área específica de  $10.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ , valor bastante superior ao apresentado pelo cimento Portland.

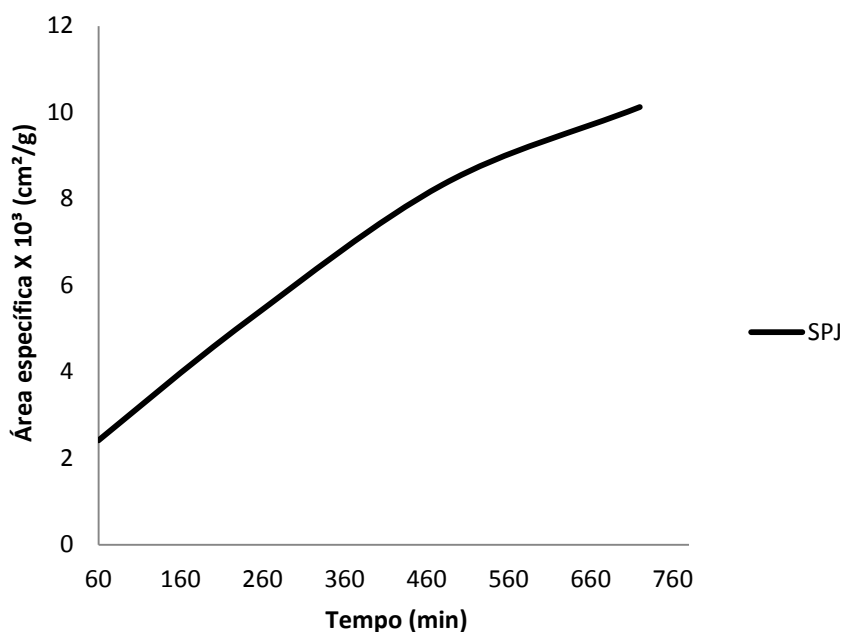


Figura 5.3 - Área específica função do tempo de moagem – Moinho Rotativo.

### Moinho de bolas periquito

O resultado para a amostra SPJ está posto na figura 5.4. Observamos que para tempos de moagem superiores a 60 min a taxa de crescimento da área específica diminuiu de modo significativo, passando de 202 g/cm<sup>2</sup>/s nos primeiros tempos para 23,3 g/cm<sup>2</sup>/s entre 60min e 120 min.

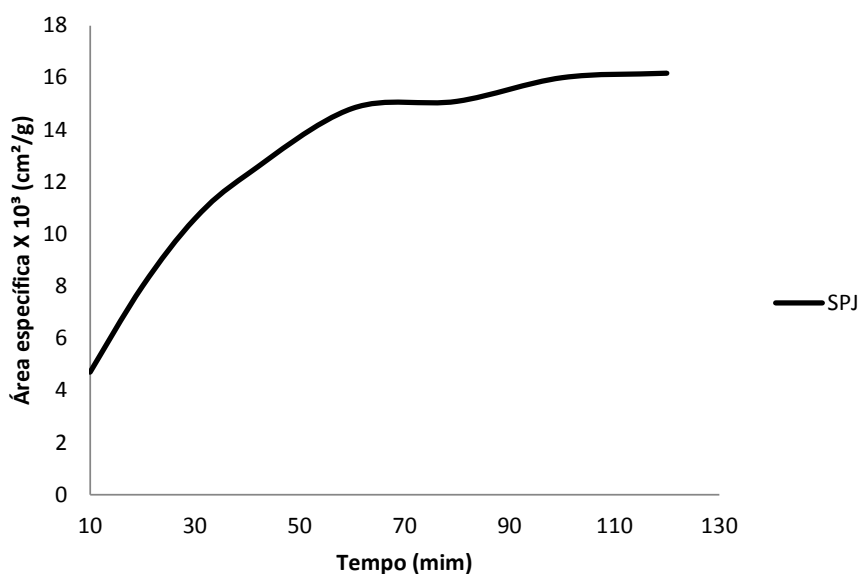


Figura 5.4 - Área específica função do tempo de moagem – Moinho Periquito.

A Tabela 5.4 e a figura 5.5 permitem a comparação entre os tipos de moinho, no que diz respeito ao ganho de área específica. Uma área específica ao redor de 10.000 cm<sup>2</sup>/g foi alcançada em 30 min de moagem no moinho periquito, passando para 720 min no moinho rotativo.

Tabela 5.4 - Área específica x 10<sup>3</sup>(cm<sup>2</sup>/g) para a amostra SPJ

| Tempo (min)           | 10  | 20  | 30   | 40   | 60   | 80   | 100  | 120  | 240 | 480 | 720  |
|-----------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| <b>Tipo de moinho</b> |     |     |      |      |      |      |      |      |     |     |      |
| <b>Rotativo</b>       | -   | -   | -    | -    | 2,4  | -    | -    | -    | 5,2 | 8,3 | 10,1 |
| <b>Periquito</b>      | 4,7 | 8,0 | 10,5 | 12,3 | 14,8 | 15,1 | 16,0 | 16,2 | -   | -   | -    |

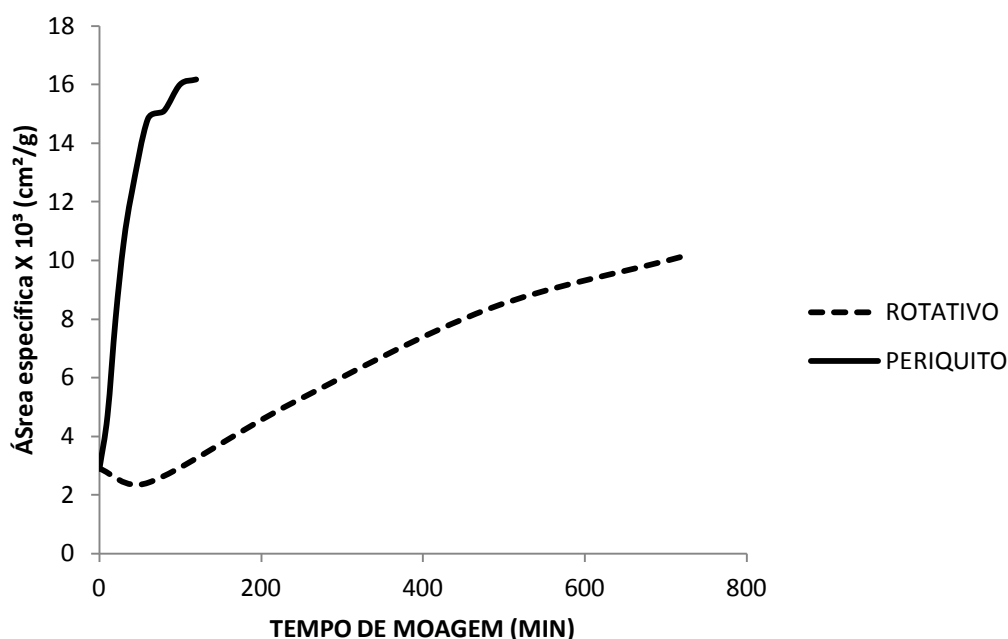


Figura 5.5 - Área específica função do tempo de moagem – Comparação entre moinhos.

Nos valores apresentados na tabela 5.5 pode ser observada uma melhor eficiência do moinho periquito, com relação ao moinho rotativo, apesar da quantidade de material moído por batelada ser inferior.

Tabela 5.5 - Eficiência dos moinhos durante a moagem da amostra SPJ, considerando uma área específica de 10.000 cm<sup>2</sup>/g

| TIPO DE MOINHO | POTÊNCIA (W) | TEMPO (h) | ENERGIA (Wh) | MASSA MOÍDA (g) | ENERGIA/MASSA MOÍDA (Wh/g) |
|----------------|--------------|-----------|--------------|-----------------|----------------------------|
| ROTATIVO       | 600          | 6,0       | 3.600        | 450             | 8                          |
| PERIQUITO      | 740          | 0,5       | 370          | 125             | 3                          |

Tendo em vista a eficiência do moinho periquito, com respeito à área específica, ele foi escolhido para dar sequência ao processo de moagem das demais amostras. Definido o tipo de moinho e a relação massa de bolas/massa da amostra, as quatro amostras foram submetidas ao beneficiamento por moagem, visando determinar a variação da área específica em função do tempo de moagem para cada amostra, com resultado

mostrado através da tabela 5.6 e figura 5.6. Os valores para 30 minutos em moinho periquito estão muito próximos do valor determinado por Dias e Pessanha (2004), 10.240 cm<sup>2</sup>/g, nas mesmas condições. Olhando para estes resultados, parece razoável considerar 60 min como tempo ótimo de moagem, quando se alcançou até 92% da finura correspondente ao tempo de 120 min, Tabela 5.7. Segundo Darolt *et al.* (2010), grandes tempos de moagem tornam-se desnecessários, pois acarretariam uma pequena alteração na curva de distribuição de tamanhos, porém com alto custo energético. Sendo assim para análises posteriores serão consideradas as frações correspondentes ao tempo 0 min e ao tempo 60 min.

Tabela 5.6 - Área específica das quatro amostras em função do tempo de moagem

| Tempo de moagem (min) | Finura Blaine x 10 <sup>3</sup> (cm <sup>2</sup> /g) |        |        |        |
|-----------------------|------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                       | AFJ                                                  | SFM    | SPJ    | APM    |
| 10                    | 5,555                                                | 4,380  | 4,704  | 2,563  |
| 20                    | 6,322                                                | 8,203  | 8,004  | 6,714  |
| 30                    | 9,965                                                | 10,946 | 10,593 | 9,649  |
| 40                    | 13,050                                               | 12,996 | 12,297 | 11,969 |
| 60                    | 15,100                                               | 15,010 | 14,821 | 14,232 |
| 80                    | 16,107                                               | 14,785 | 15,095 | 14,874 |
| 100                   | 17,428                                               | 15,314 | 16,000 | 15,917 |
| 120                   | 17,534                                               | 16,562 | 16,173 | 16,848 |

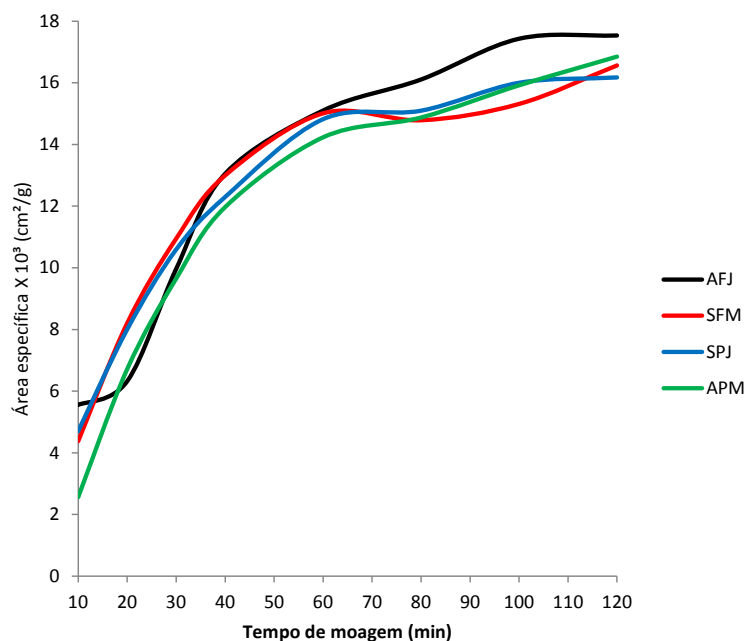


Figura 5.6 - Resultado da Moagem das Quatro Amostras.

Tabela 5.7 - Fração da finura referenciada à finura aos 120 minutos

| Tempo de moagem (min) | AFJ  | APM  | SFM  | SPJ  |
|-----------------------|------|------|------|------|
| 60                    | 0,86 | 0,73 | 0,91 | 0,92 |

### 5.3.1.3 Queima Controlada do bagaço de cana-de-açúcar

O rendimento da amostra CBCQ obtida pela programação estabelecida para queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar foi de 2,84%. Este valor está bem próximo daquele citado por Rodrigues (2001), segundo o qual, fornalhas de caldeiras consideradas eficientes operando com bagaço seco, produzem, em massa, aproximadamente 2,5% de cinza residual.

A densidade obtida com auxílio do picnômetro foi de 2,68 g/cm<sup>3</sup> e uma vez que a densidade da sílica é em torno de 2,6 g/cm<sup>3</sup>, isto pode apontar para a predominância de sílica na amostra. A área específica, medida pelo método Blaine, foi de 59.282 cm<sup>2</sup>/g, valor superior aos apresentados pelas cinzas residuais, mesmo aquelas submetidas ao processo de moagem. Teixeira (2010) estudando o comportamento da cinza de bagaço de cana-de-açúcar fez a queima controlada do bagaço em forno com taxa de aquecimento de 10°

C/min e usou dois patamares de residência, sendo 20 min em 400° C e 1 h em 800° C. O resultado para área específica foi de 57.400 cm<sup>2</sup>/g.

A composição química, figura 5.7, obtida por fluorescência de raios-x, confirma a predominância de sílica na amostra.

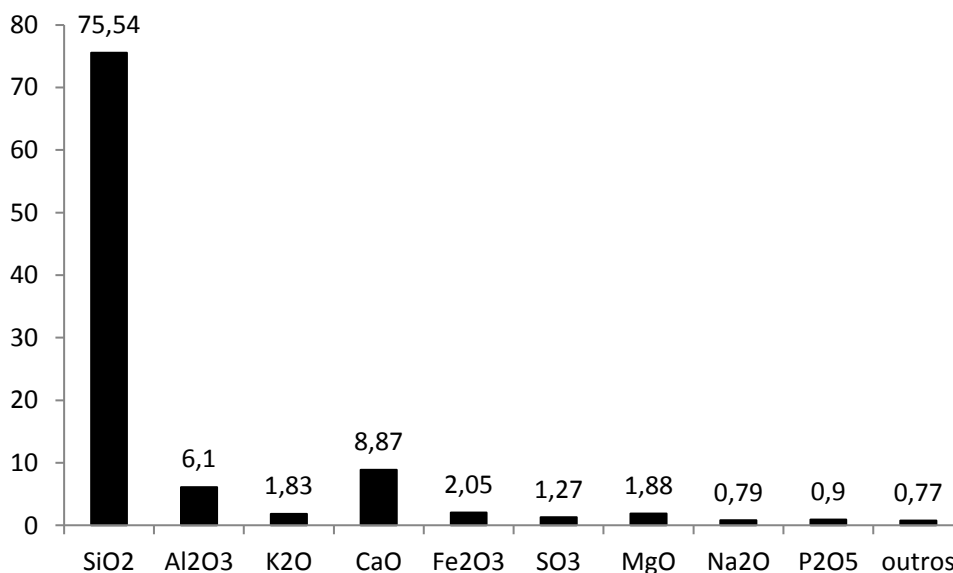


Figura 5.7 - Composição química de CBCQ.

Comparando o resultado da composição química da amostra CBCQ com as amostras de cinzas residuais oriundas da fonte S, verifica-se que o resultado para sílica se aproximou da média, enquanto que aconteceu uma redução de óxido de potássio com um consequente aumento da alumina e do óxido de cálcio.

As relações molares dos compostos com repercussão na ativação alcalina presentes na amostra CBCQ são mostrados na tabela 5.8, juntamente com os valores de referência propostos por Davidovits (1982). Pode ser notado que a amostra CBCQ apresenta carência significativa de alumina, o que também se verificou nas amostras de cinzas residuais.

Tabela 5.8 - Relações molares de CBCQ e das referências de Davidovits

| AMOSTRA           | S/A       | M/S        | M/A        |
|-------------------|-----------|------------|------------|
| <b>CBCQ</b>       | 20,97     | 0,03       | 0,54       |
| <b>DAVIDOVITS</b> | 3,3 – 4,5 | 0,2 – 0,48 | 0,8 – 1,60 |

### 5.3.2 Análise micro estrutural

#### 5.3.2.1 Efeito do peneiramento

##### Difração de raios-x

As figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 mostram os difratogramas de raios-x considerando as frações das quatro amostras de cinza residual analisadas.

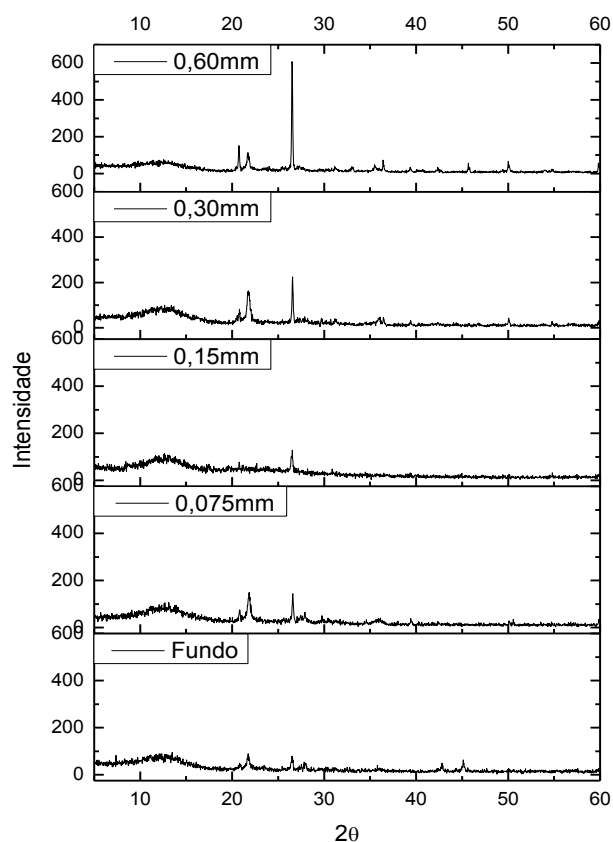


Figura 5.8 - Difratogramas das frações de SPJ.

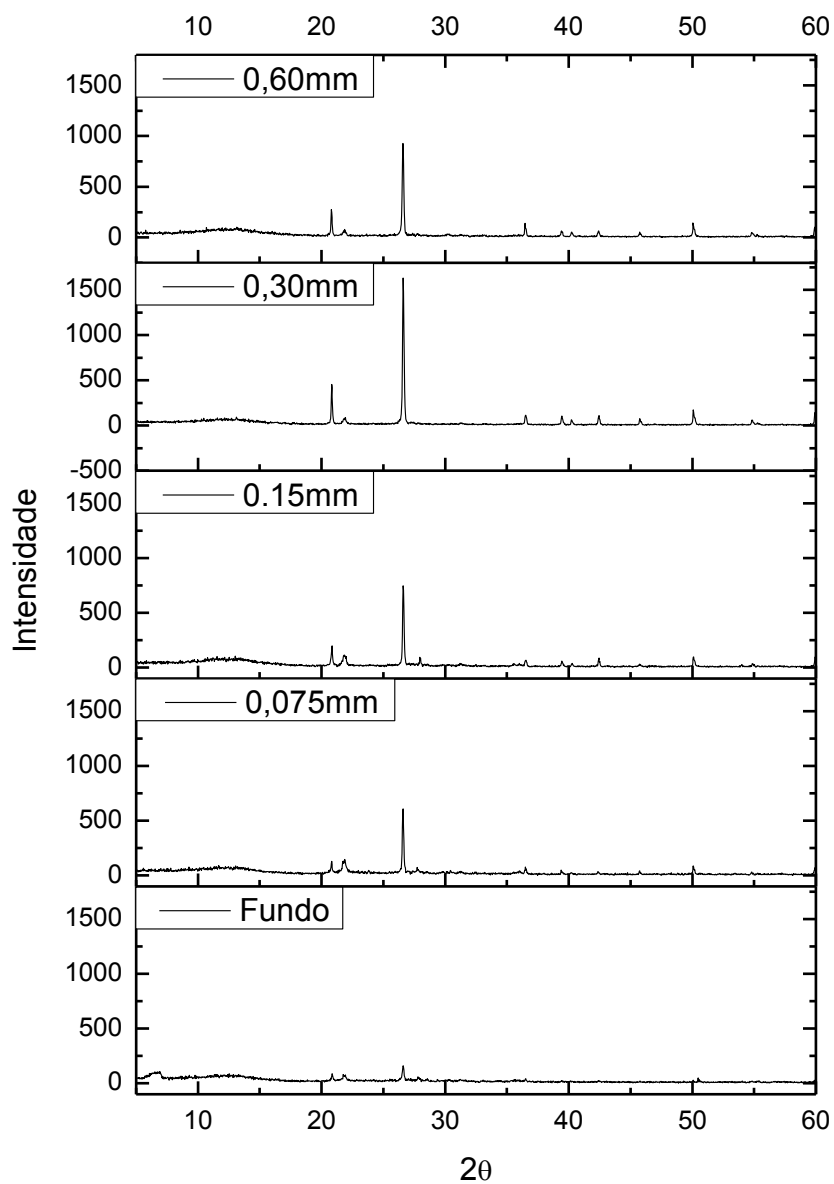


Figura 5.9 - Difratoigramas das frações de SFM.

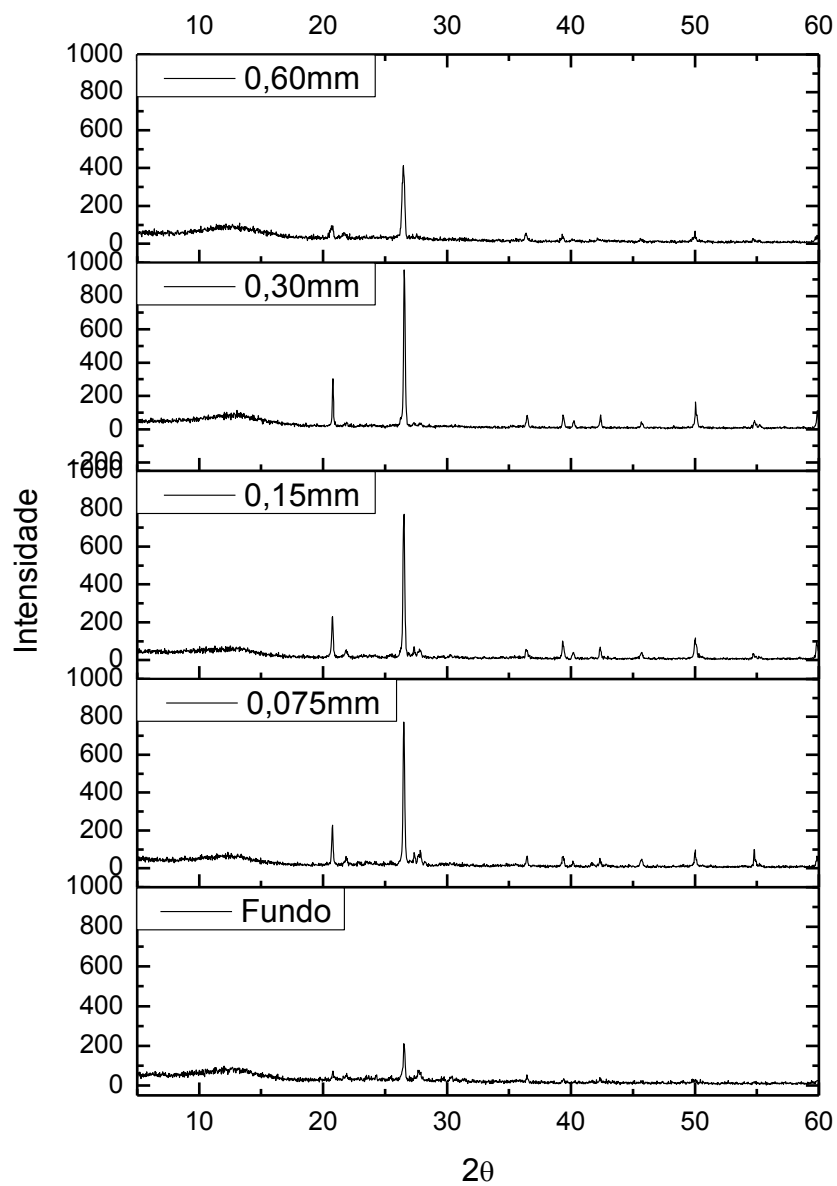


Figura 5.10 - Difratomogramas das frações de AFJ.

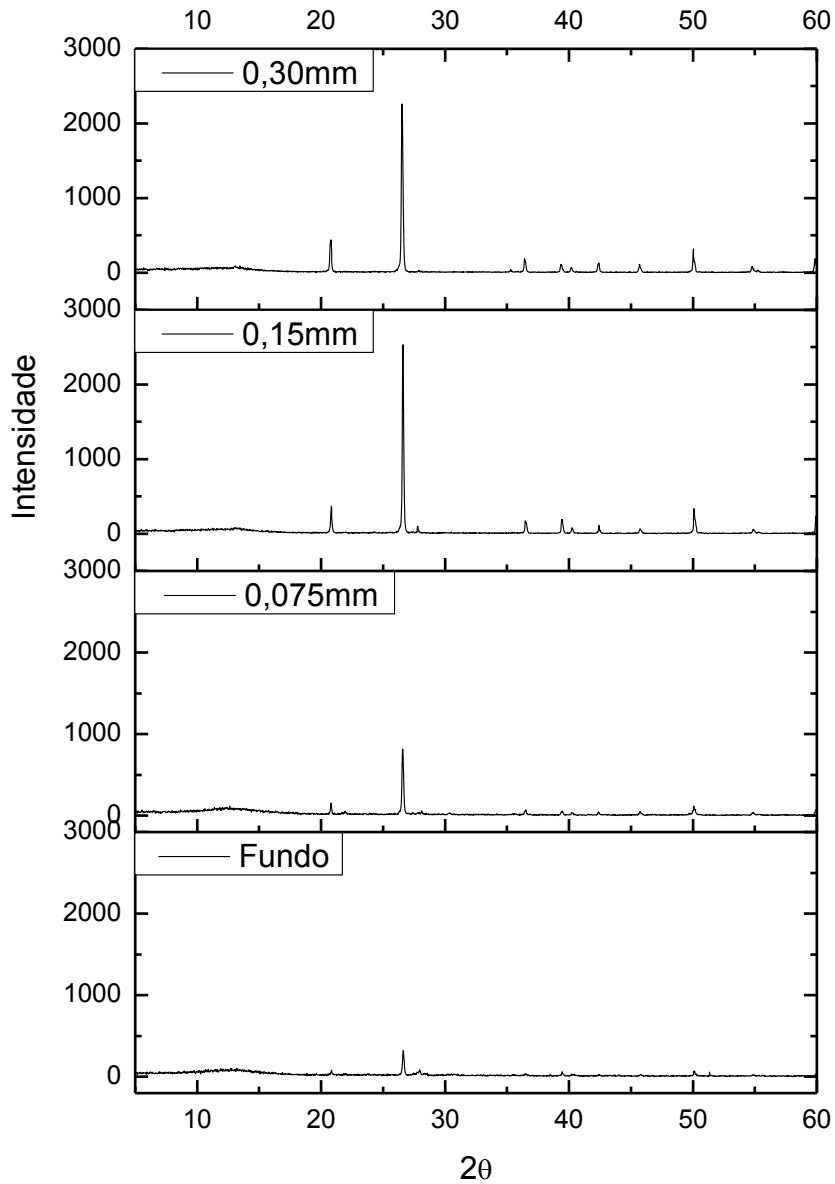


Figura 5.11 - Difractogramas das frações de APM.

Observa-se, de um modo geral, que a presença de quartzo diminui à medida que diminui o tamanho das partículas do material. Isto sinaliza que o processo de peneiramento pode trazer benefícios, do ponto de vista mineralógico, ao reduzir a intensidade de quartzo presente nas amostras.

O fato de que as frações com partículas de diâmetros superiores a 0,6 mm apresentaram intensidade de picos de quartzo inferiores aos apresentados pela fração 0,3

mm pode ser explicada em função de que a malha 0,6 mm reteve maior quantidade de partículas alongadas de bagaço com queima inadequada.

Na comparação entre as fontes, nota-se que as amostras coletadas na fonte A apresentam maior intensidade de quartzo. Agora comparando os locais de coleta, observa-se que na fonte S o Pré-ar retém menos quartzo que o fundo da Grelha, acontecendo o contrário na fonte A. Isto pode indicar que a fonte S, que produz etanol e açúcar, dispõe de um processo produtivo com mais eficácia sobre o processo de lavagem da cana e controle do sistema exaustor que a fonte A, que produz apenas açúcar.

### **Infravermelho**

As figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 mostram os espectrômetros de infravermelho, considerando as frações das quatro amostras de cinza residual analisadas, na região de bandas entre 400 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , que é a zona de interesse relativo à presença das ligações Si-O, Si-O-Si e O-Si-O.

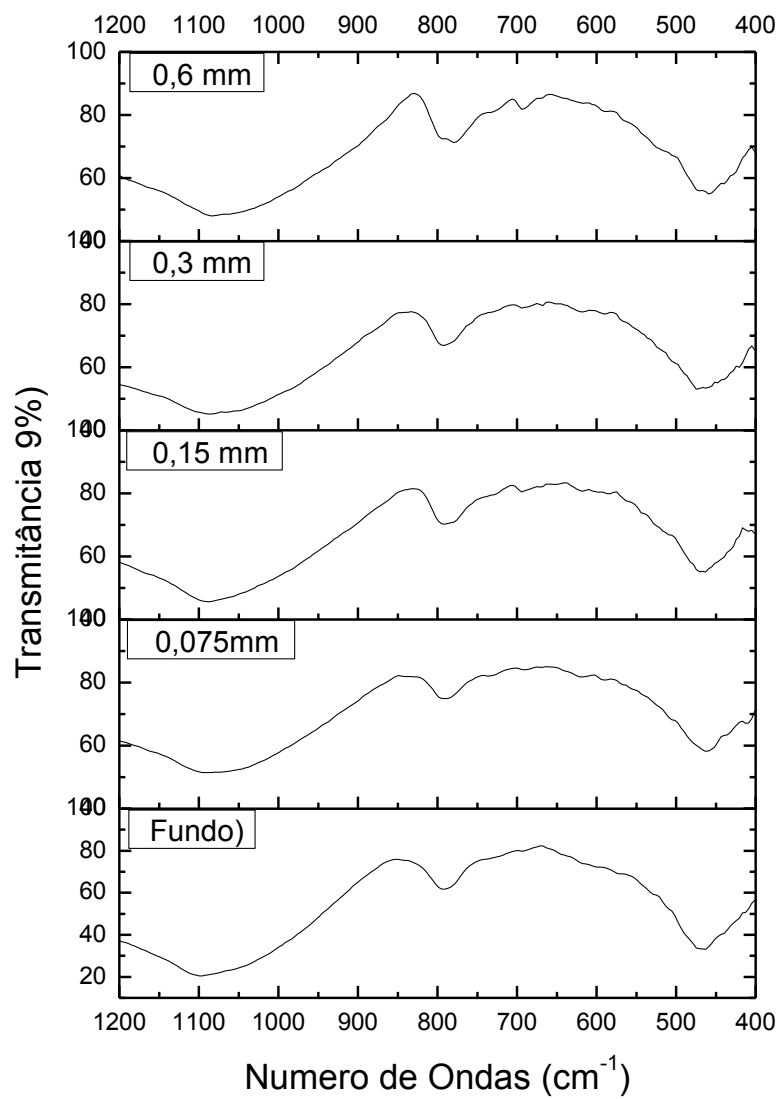


Figura 5.12 - Espectros de infravermelho das frações de SPJ.

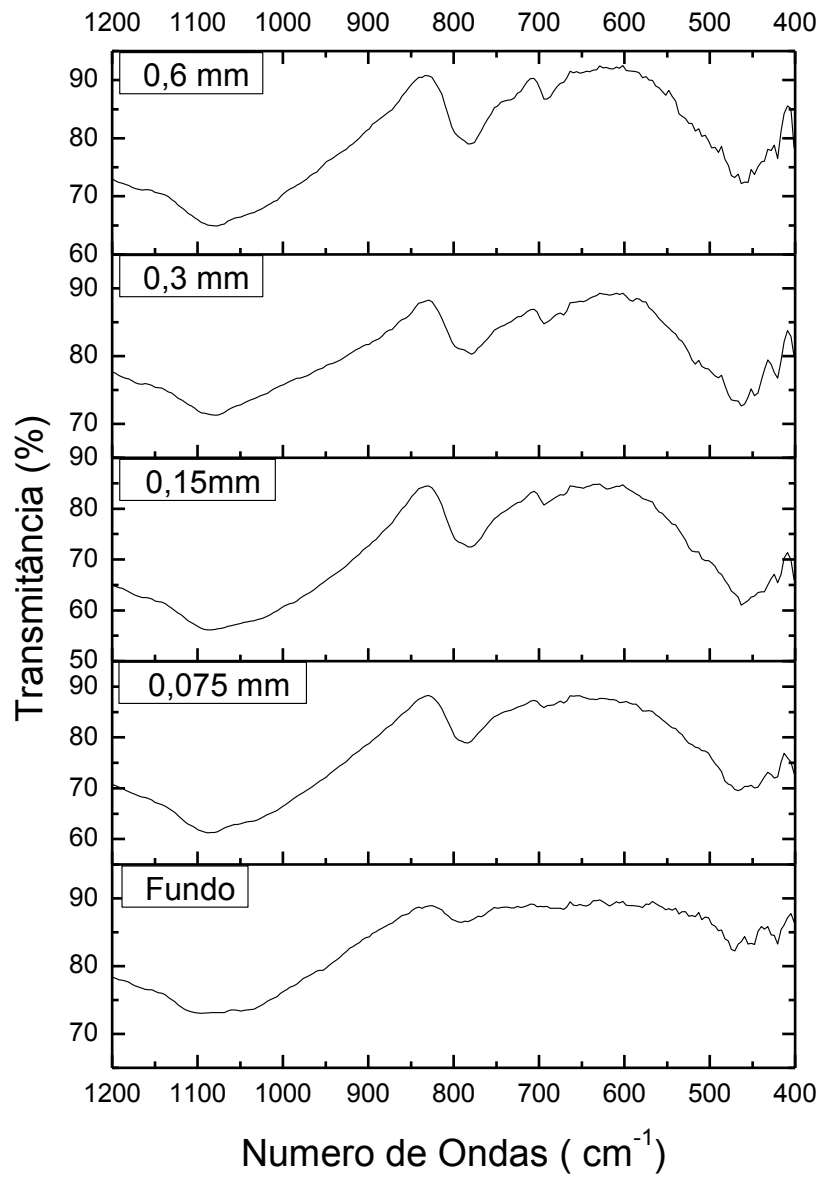


Figura 5.13 - Espectros de Infravermelho das frações de SFM.

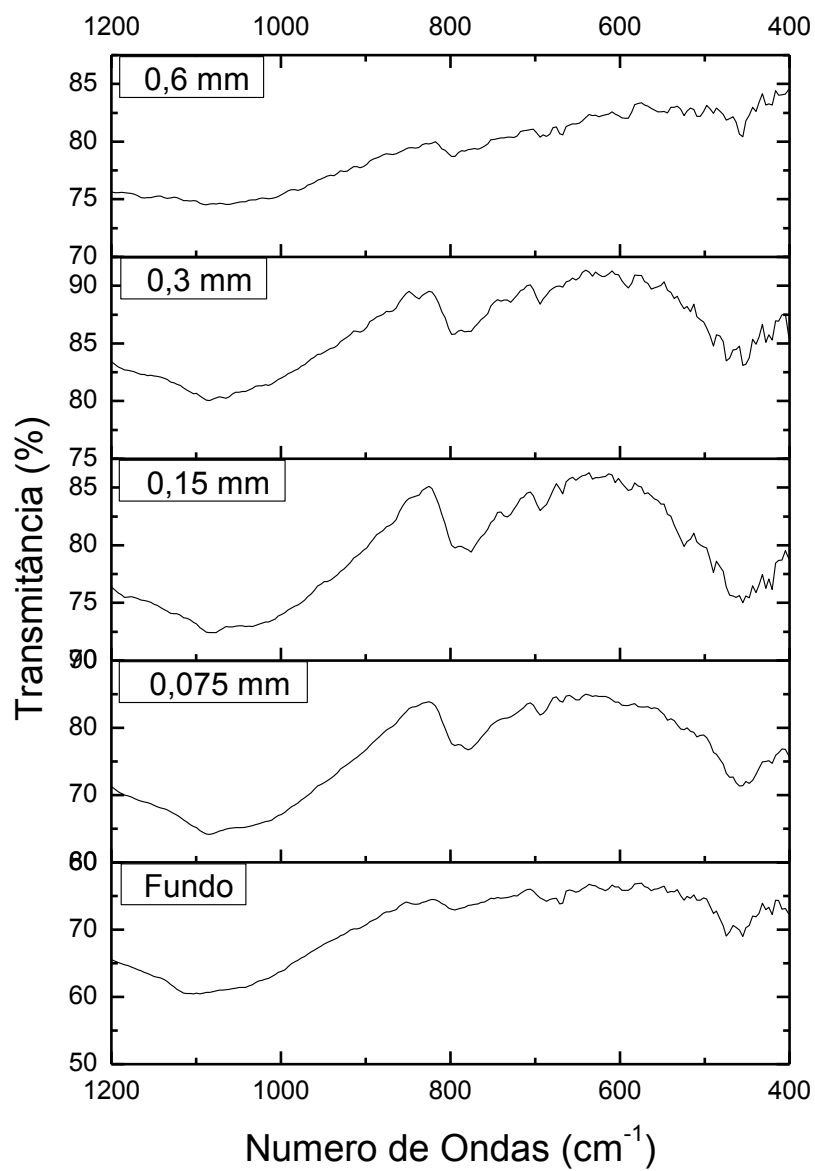


Figura 5.14 - Espectros de Infravermelho das frações de AFJ.

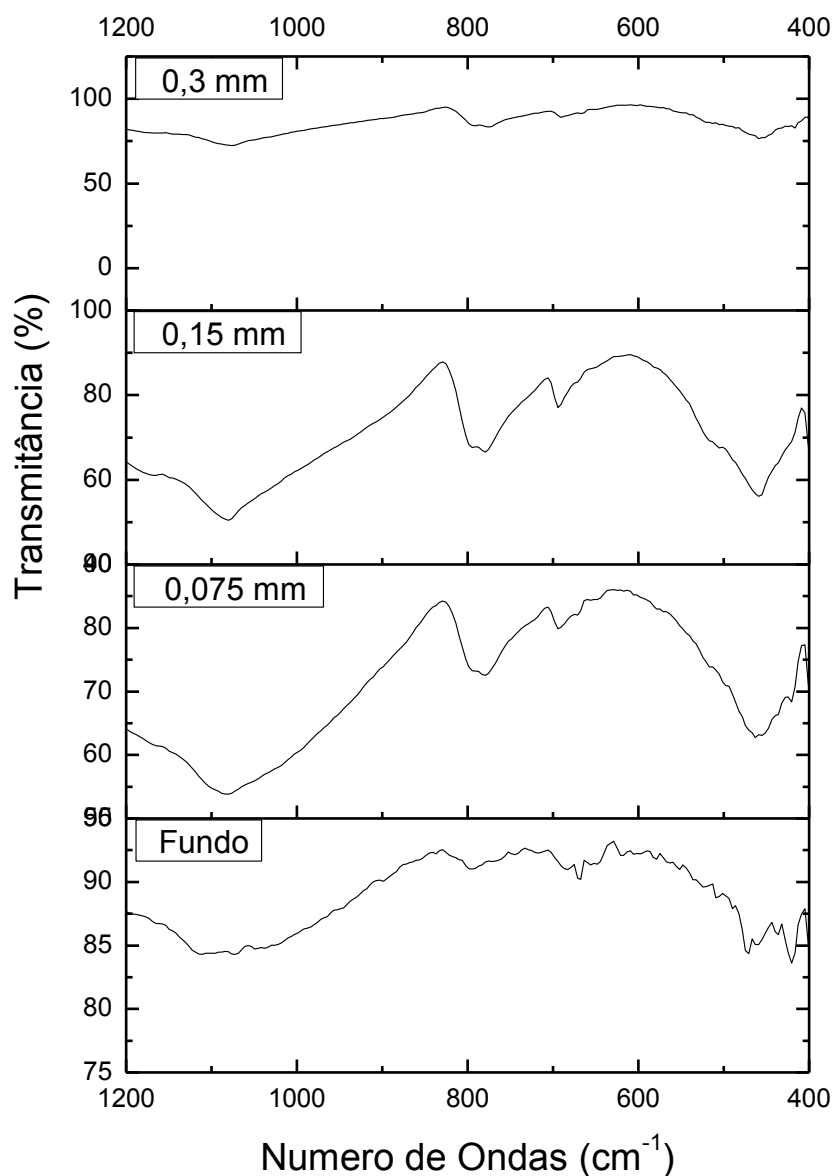


Figura 5.15 - Espectros de Infravermelho das frações de APM.

De um modo geral, é possível notar que a definição do pico duplo presente na banda ao redor de  $800 \text{ cm}^{-1}$  vai aumentando à medida que o tamanho das partículas também aumenta. Isto é um indicativo importante de que a presença de quartzo diminui conforme o tamanho da partícula também diminui, estando de acordo com o resultado já apresentado pela análise por difração de raios-x. Numa comparação entre as fontes fornecedoras de cinza residual, verifica-se que o pico duplo em  $800 \text{ cm}^{-1}$  é mais bem definido para as amostra oriundas da fonte A, indicando maior grau de cristalinidade e,

provavelmente, menor solubilidade em meio alcalino. Este resultado também está de acordo com a discussão feita em difração de raios-x.

### Análise térmica (TG e DTA)

A análise térmica feita para a fração com  $\phi \leq 75 \mu\text{m}$  para as amostras SPJ, SFM, SFJ e APM, considerou o ambiente com atmosfera inerte de argônio e ao ar. O resultado é mostrado nas figuras 5.16 até 5.23.

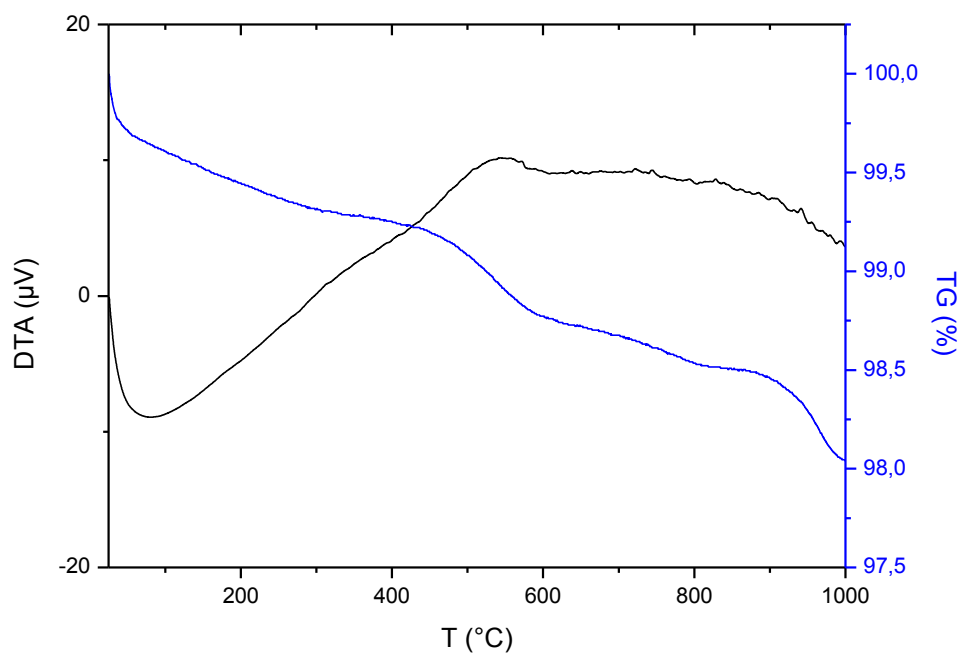


Figura 5.16 - TG e DTA da amostra SPJ com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

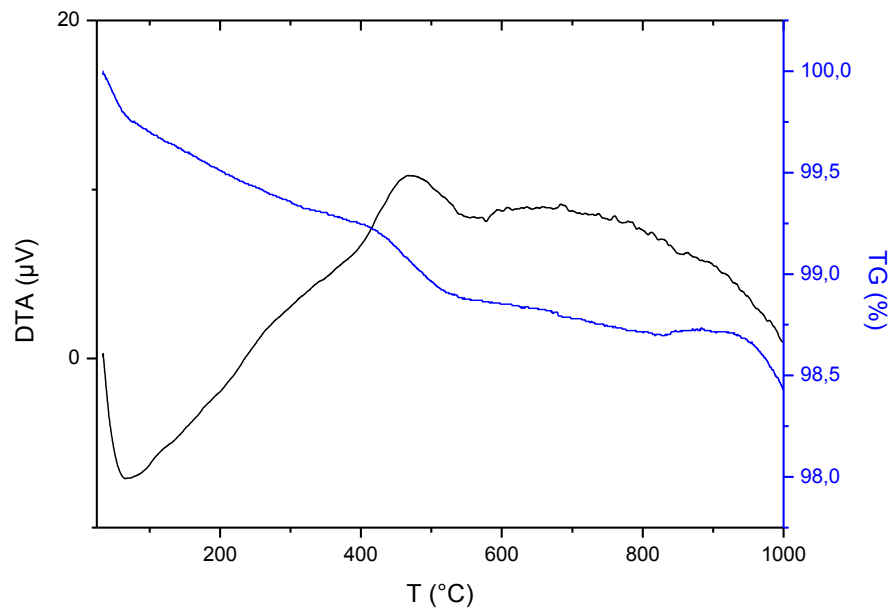


Figura 5.17 - TG e DTA da amostra SPJ com atmosfera ar ( $\varphi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

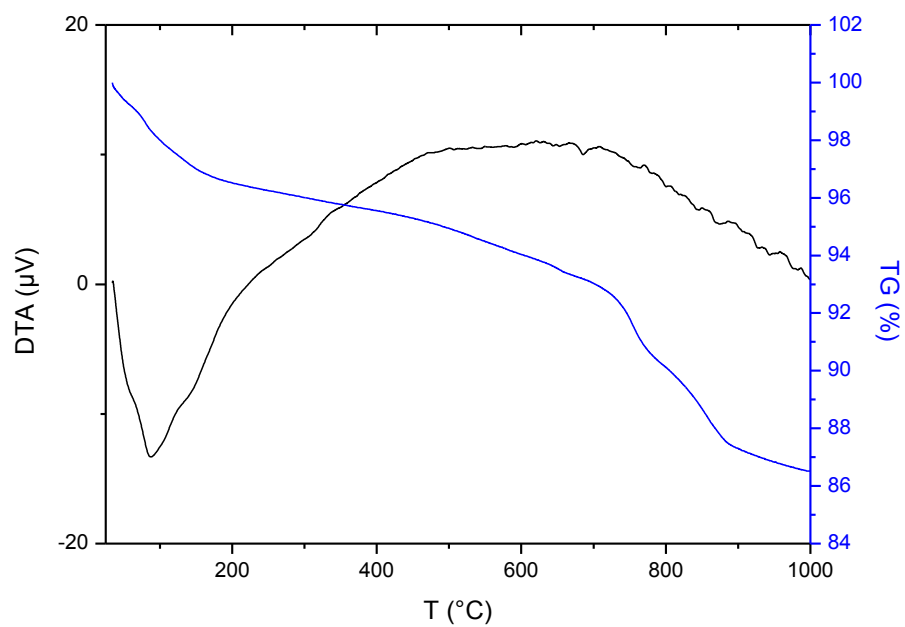


Figura 5.18 - TG e DTA da amostra SFM com atmosfera de argônio ( $\varphi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

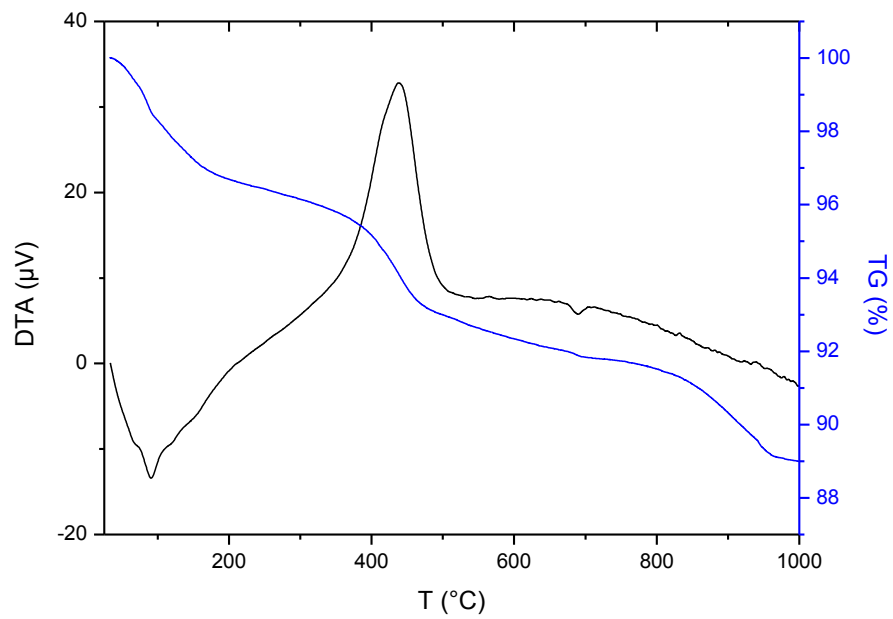


Figura 5.19 - TG e DTA da amostra SFM com atmosfera ar ( $\varphi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

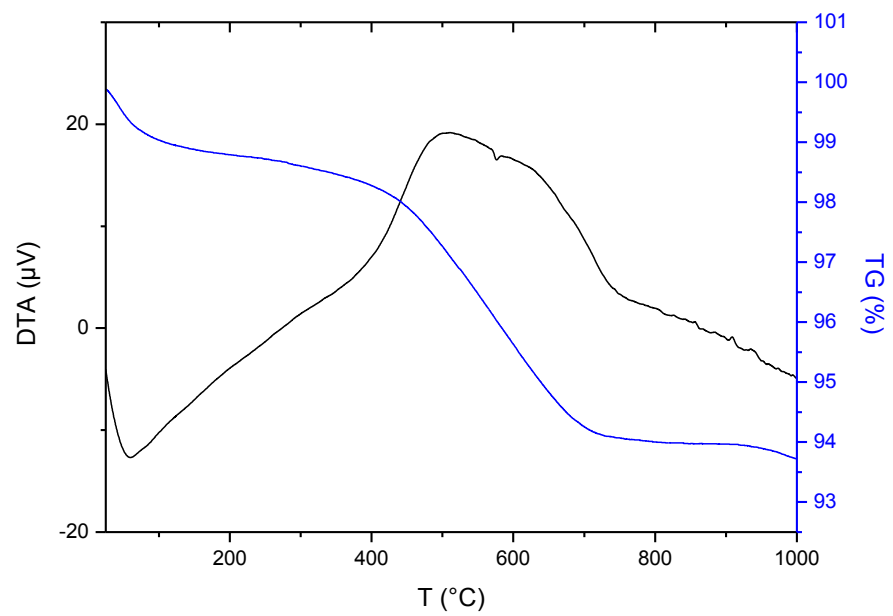


Figura 5.20 - TG e DTA da amostra AFJ com atmosfera de argônio ( $\varphi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

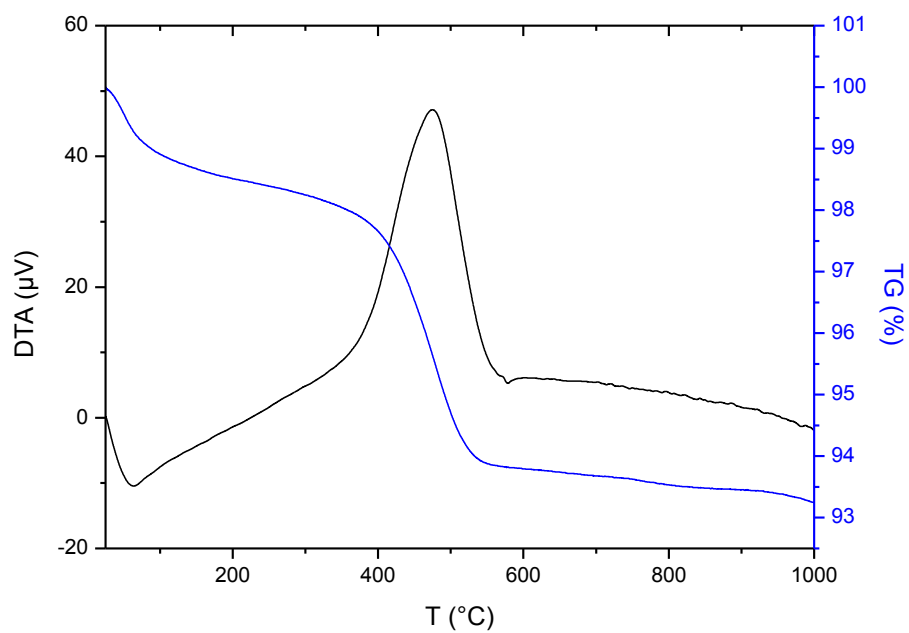


Figura 5.21 - TG e DTA da amostra AFJ com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

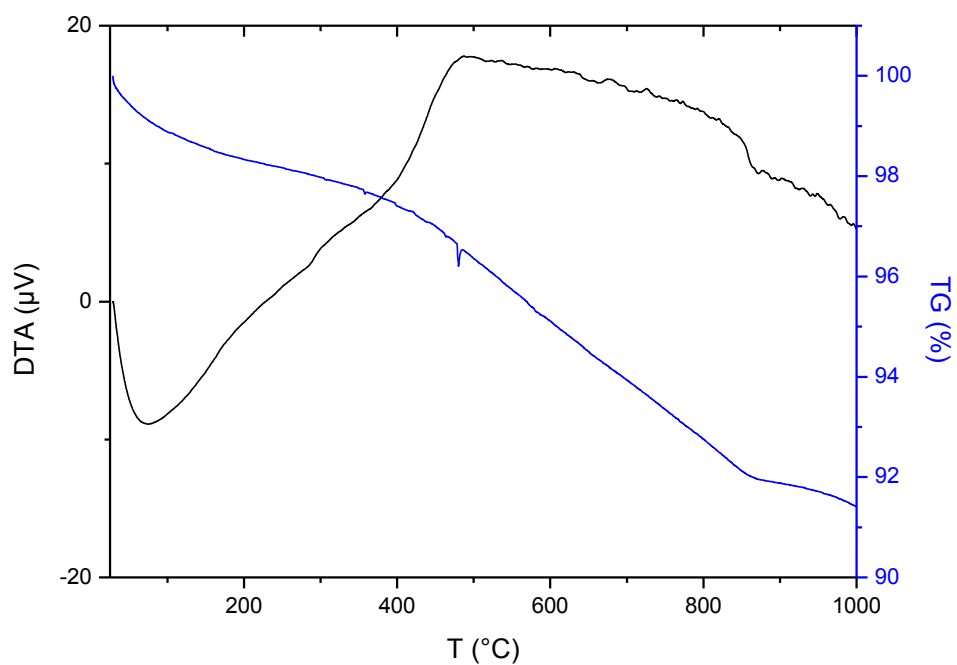


Figura 5.22 - TG e DTA da amostra APM com atmosfera de argônio ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

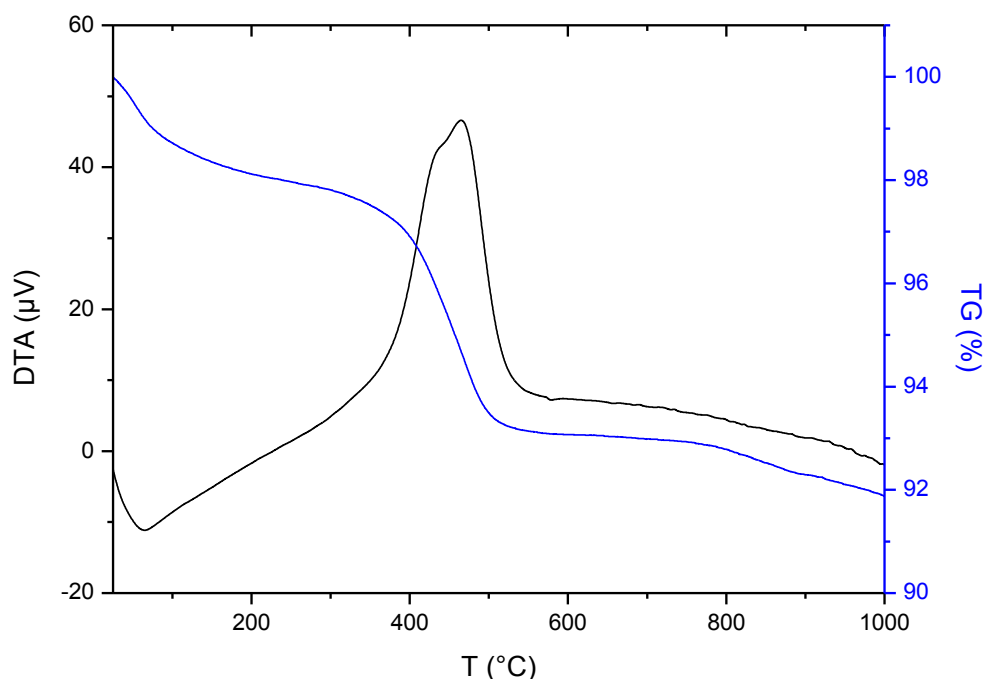


Figura 5.23 - TG e DTA da amostra APM com atmosfera ar ( $\phi \leq 75 \mu\text{m}$ ).

A perda de massa para todas as amostras dada pela TG é maior que a perda de massa obtida pelo ensaio de perda ao fogo realizado considerando o conteúdo total das amostras (tabela 4.3). Este dado reforça a indicação de que a presença de quartzo nas amostras diminui quando o tamanho das partículas também diminui, visto que o quartzo não registra perda de massa para este nível de temperatura.

A DTA revela três picos principais. O primeiro ao redor dos 100°C, endotérmico, é referente à perda de umidade das amostras. O segundo e maior localizado entre 400°C e 450°C, exotérmico, é indicativo da perda de massa por pirólise ou combustão do carbono remanescente. O terceiro e mais discreto pico se encontra nas proximidades de 570°C e aponta para a presença de quartzo nas amostras, pois este pico é característico da transformação do quartzo  $\alpha$  em quartzo  $\beta$ .

### Microscopia óptica (MO)

A figura 5.24, mostra a morfologia das amostras SPJ e AFJ obtida por microscopia óptica.

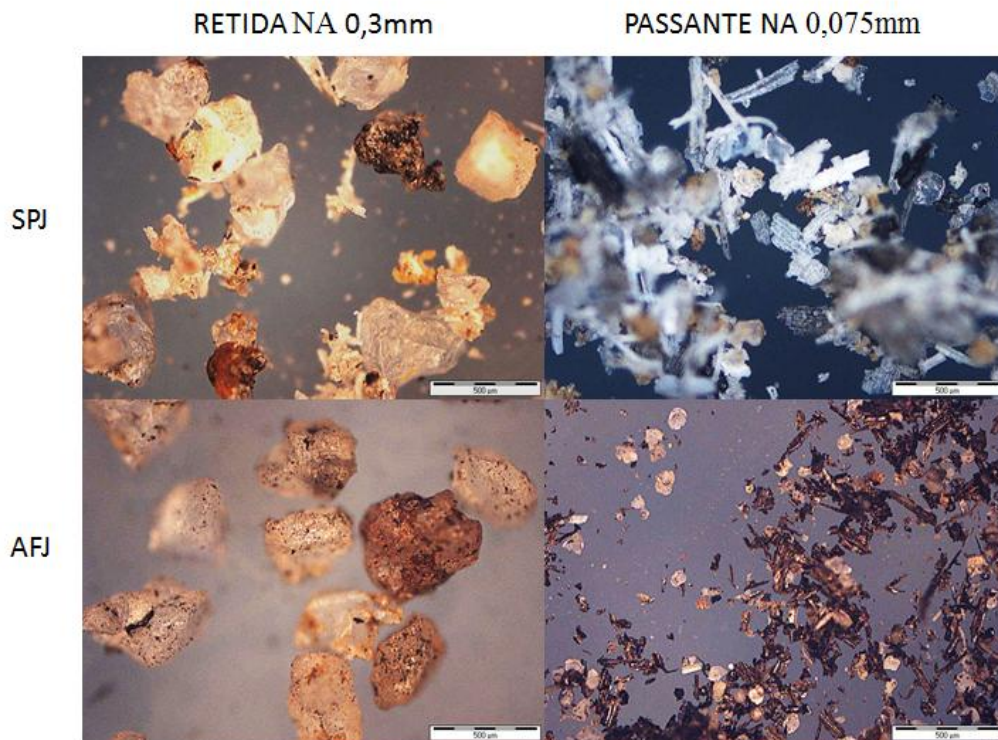


Figura 5.24 - Microscopia óptica de frações das amostras SPJ e AFJ.

Há evidências de que, em ambas as amostras, a concentração de quartzo diminui quando o diâmetro da malha também diminui, confirmando indicações obtidas por difração de raios-x e infravermelho e termogravimetria.

Através da figura 5.25 é possível observar que a fonte A retém proporcionalmente mais quartzo que a fonte S independente do local de coleta da cinza, assim como a coloração mais escura da cinza originária da fonte A pode indicar um processo menos eficiente de queima do bagaço.

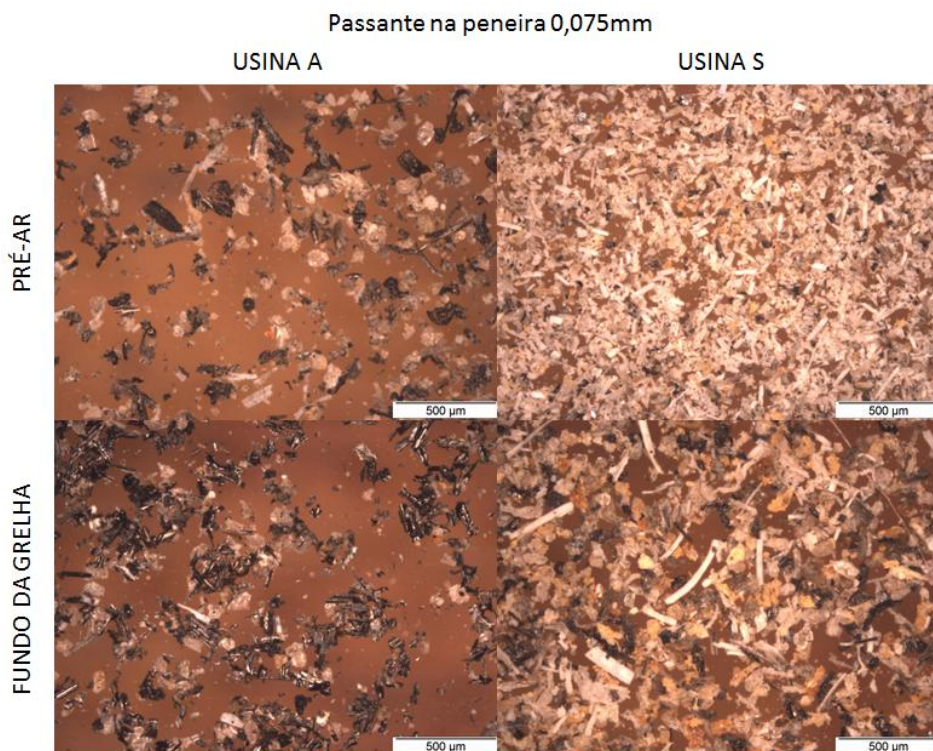


Figura 5.25 - Microscopia óptica de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar considerando a fonte e o local de coleta.

### 5.3.2.2 Efeito da moagem

#### Difração de raios-x

O efeito da moagem se reflete nas características físicas da amostra, mais precisamente sobre sua área superficial, com os resultados já apresentados na tabela 5.6 e na figura 5.6. No entanto, pode ser feita uma discussão do ponto de vista mineralógico, ao se comparar as características da amostra in natura (almofariz) com a amostra moída em moinho periquito por 60 min.

Nas figuras 5.26 até 5.29 são mostrados os difratogramas de raios-x das amostras de cinza residual, com e sem moagem.

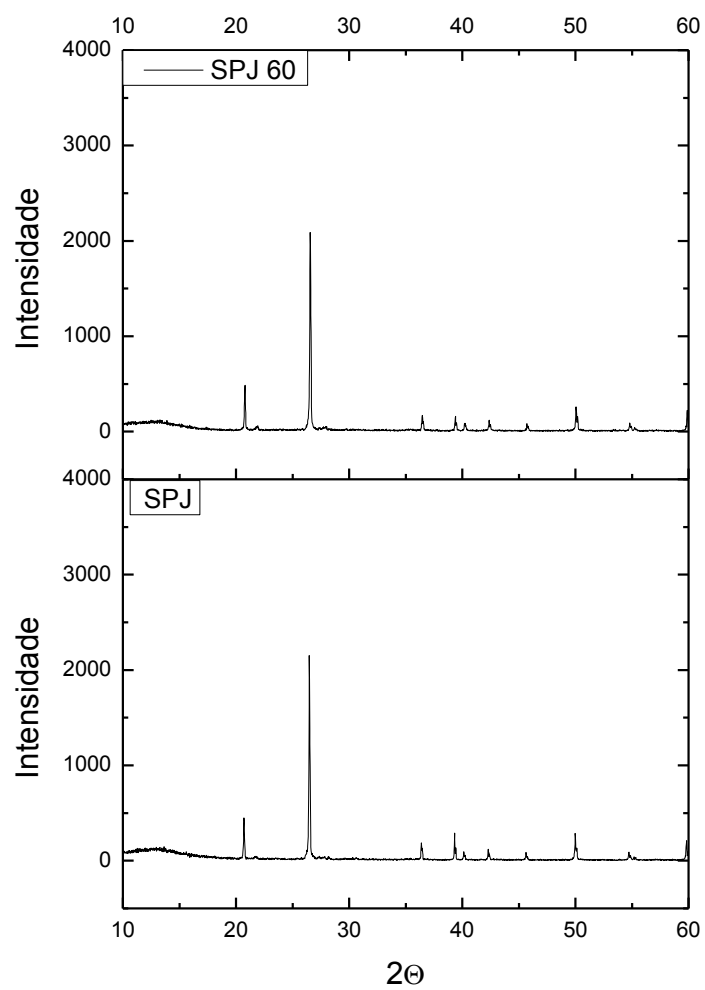


Figura 5.26 - Difração de SPJ em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

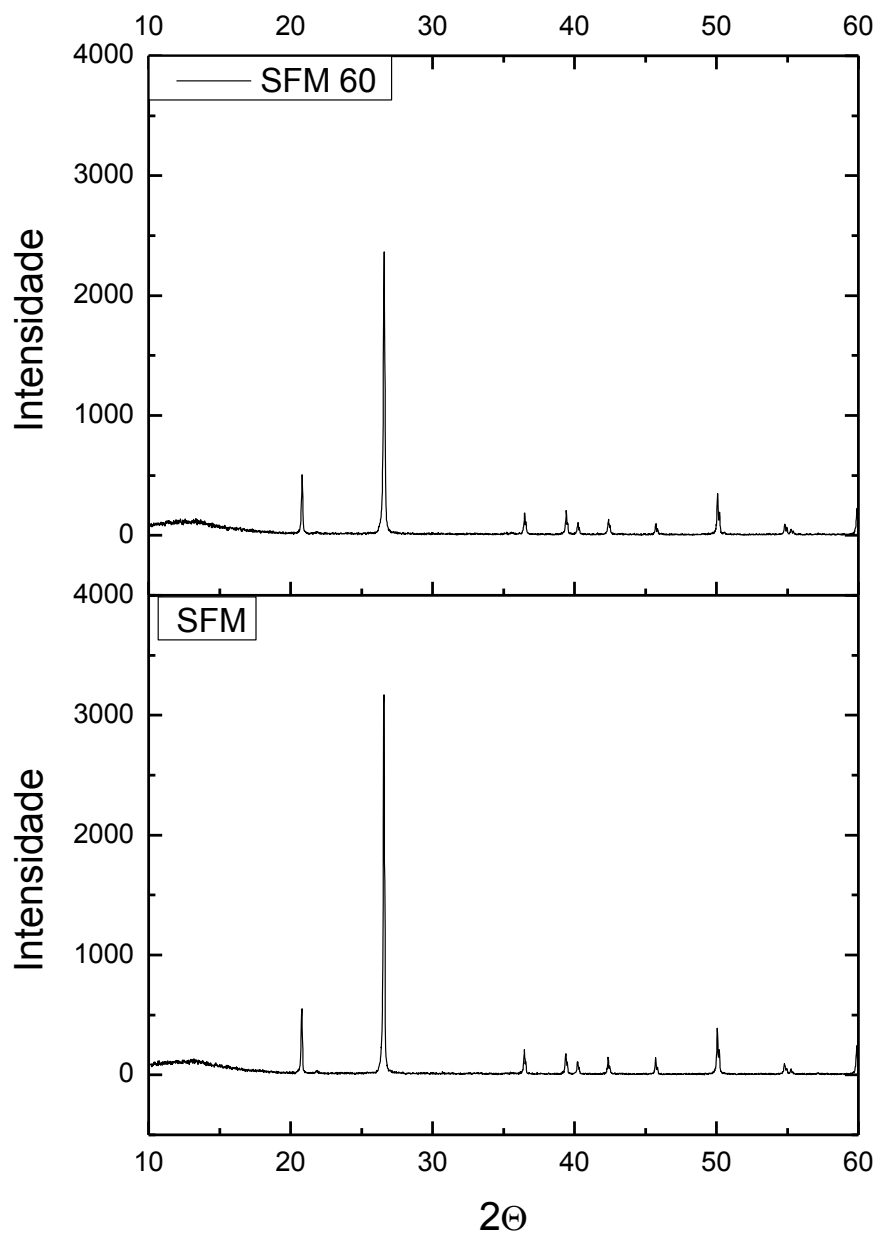


Figura 5.27 - Difração de SFM em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

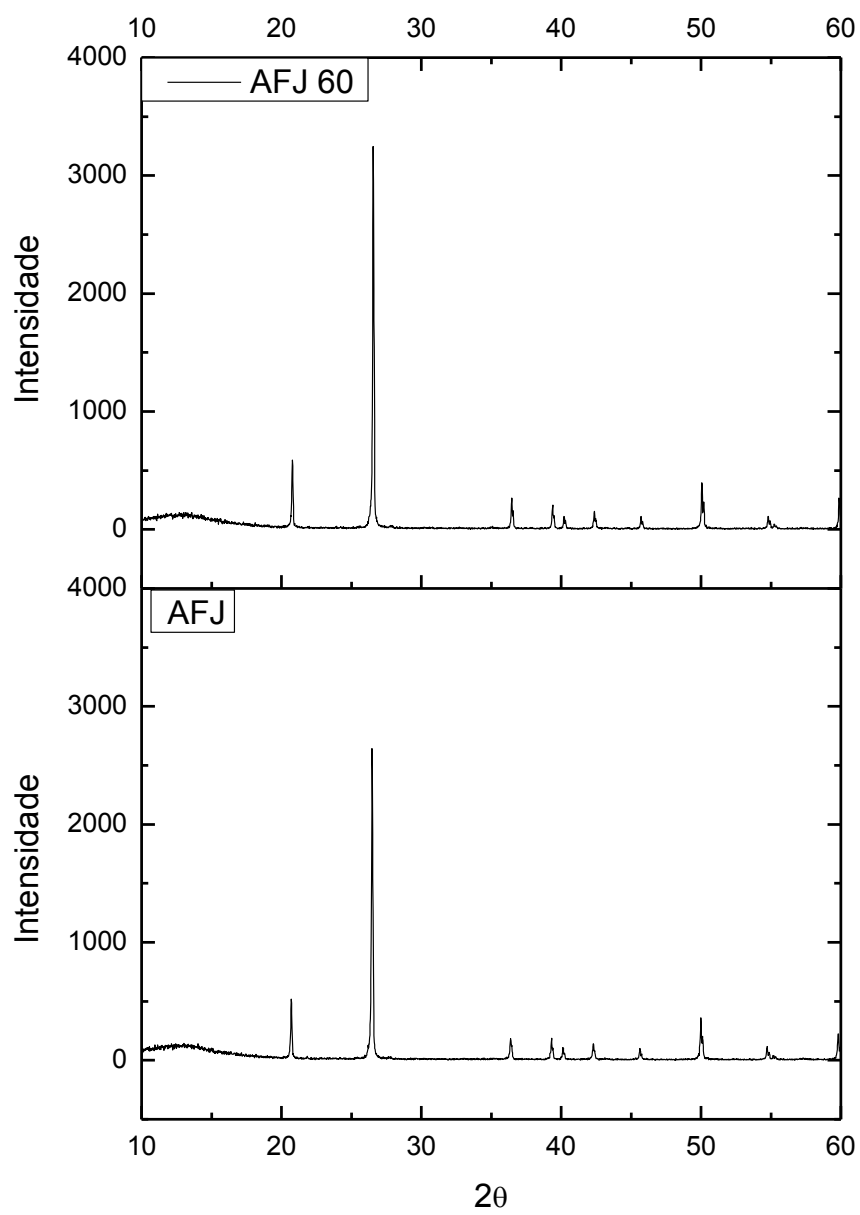


Figura 5.28 - Difração de AFJ em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

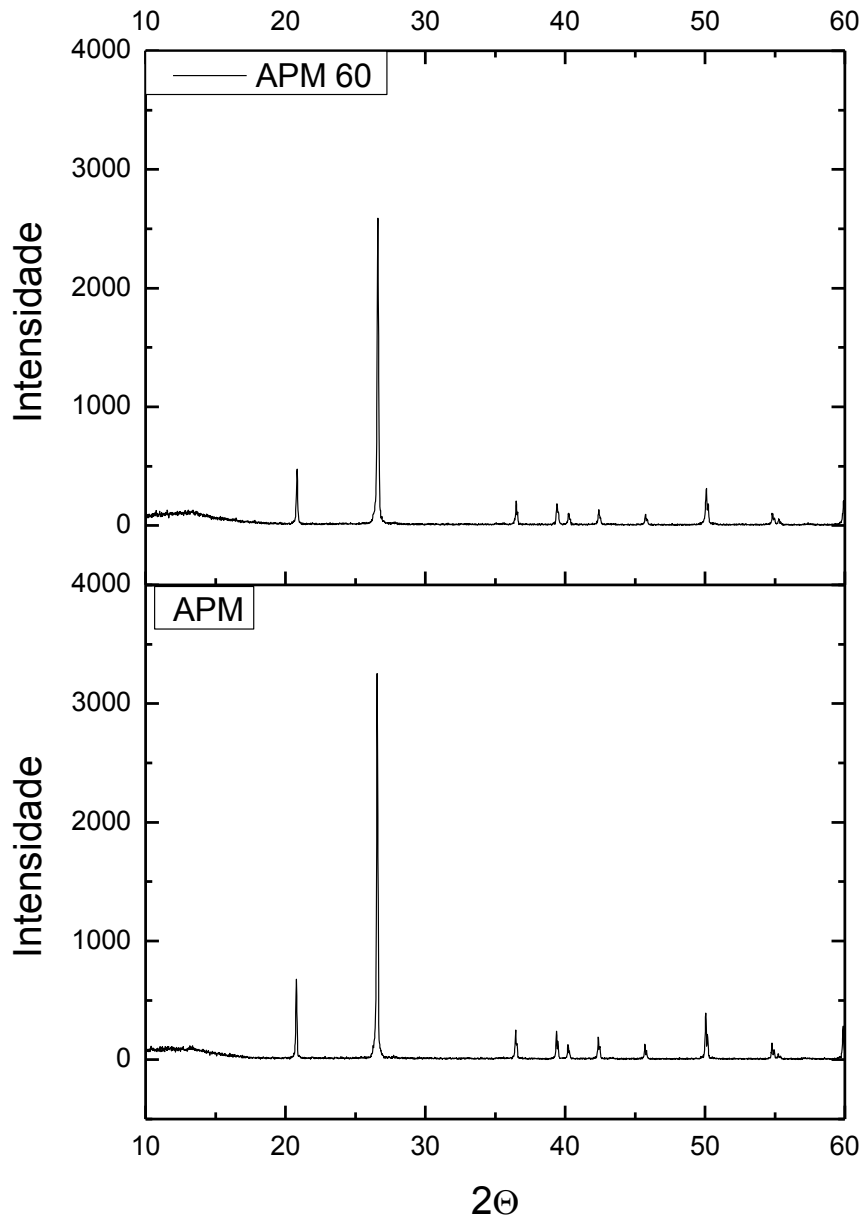


Figura 5.29 - Difração de APM em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

Comparando os difratogramas de cada amostra verifica-se que não há alteração importante quando se altera as condições de moagem, indicando que o processo de moagem não exerceu influência sobre o comportamento mineralógico das amostras.

## Infravermelho

As figuras 5.30 até 5.33 mostram os espectrômetros de infravermelho das amostras de cinza residual com e sem moagem.

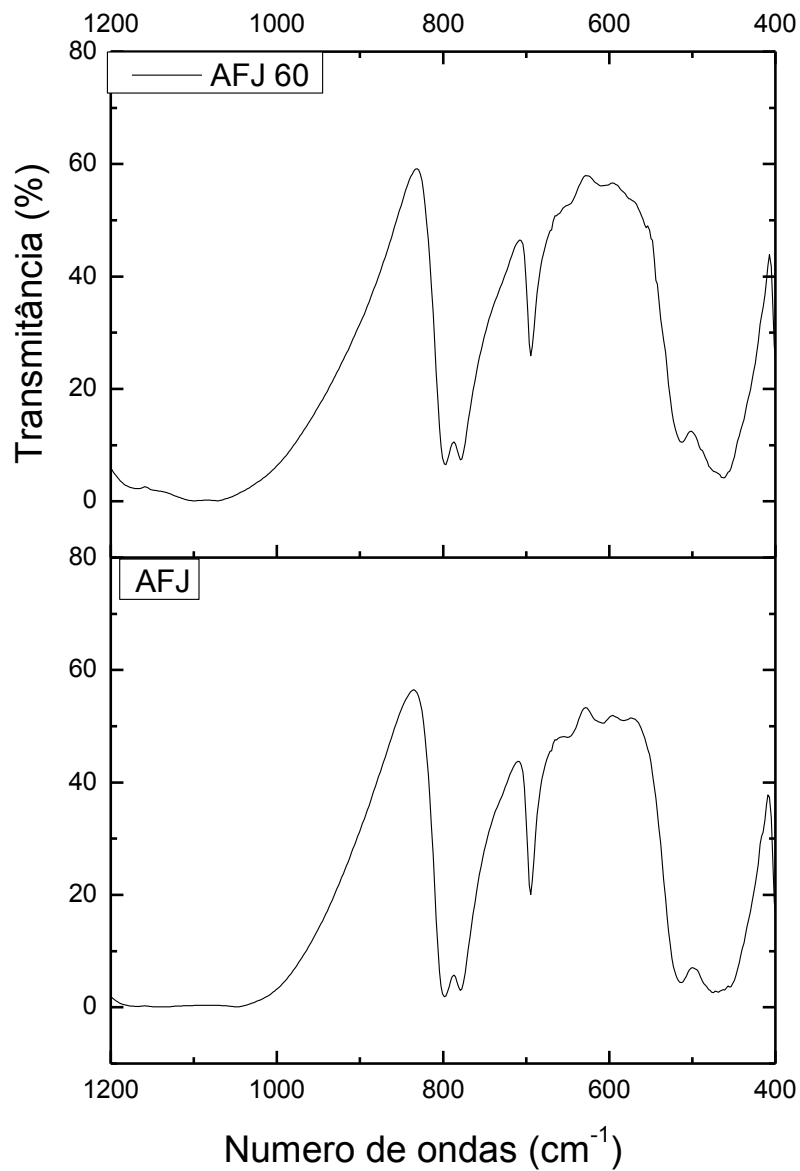


Figura 5.30 - Infravermelho de AFJ em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

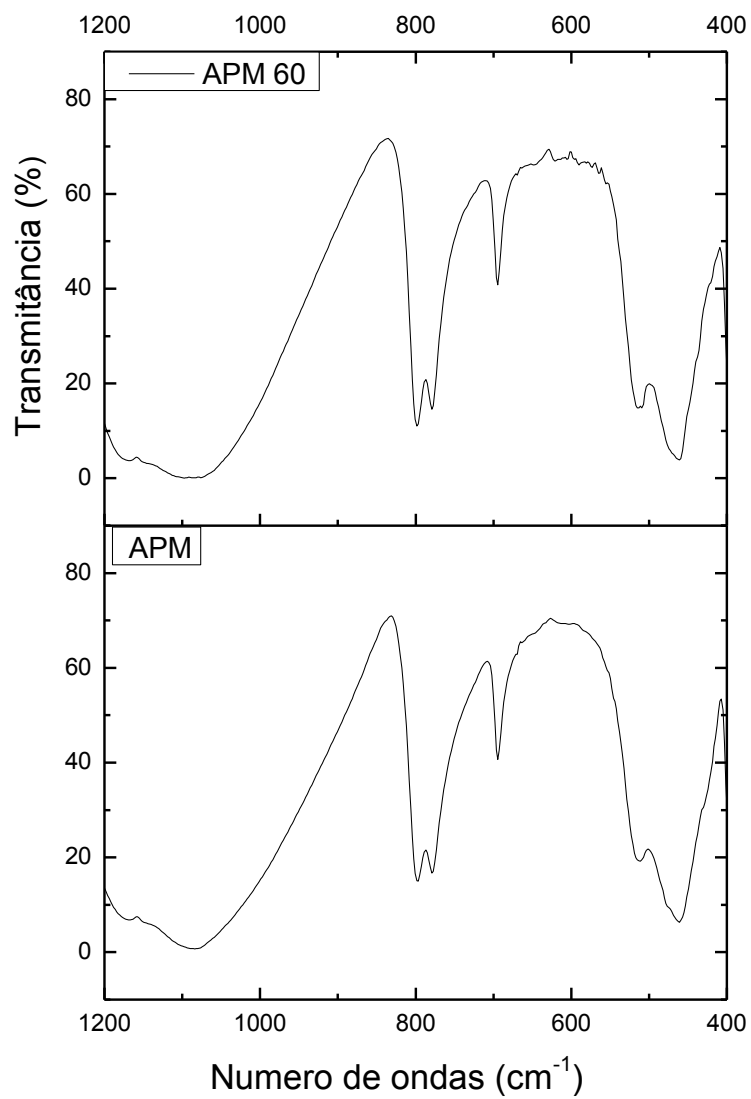


Figura 5.31 - Infravermelho de APM em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

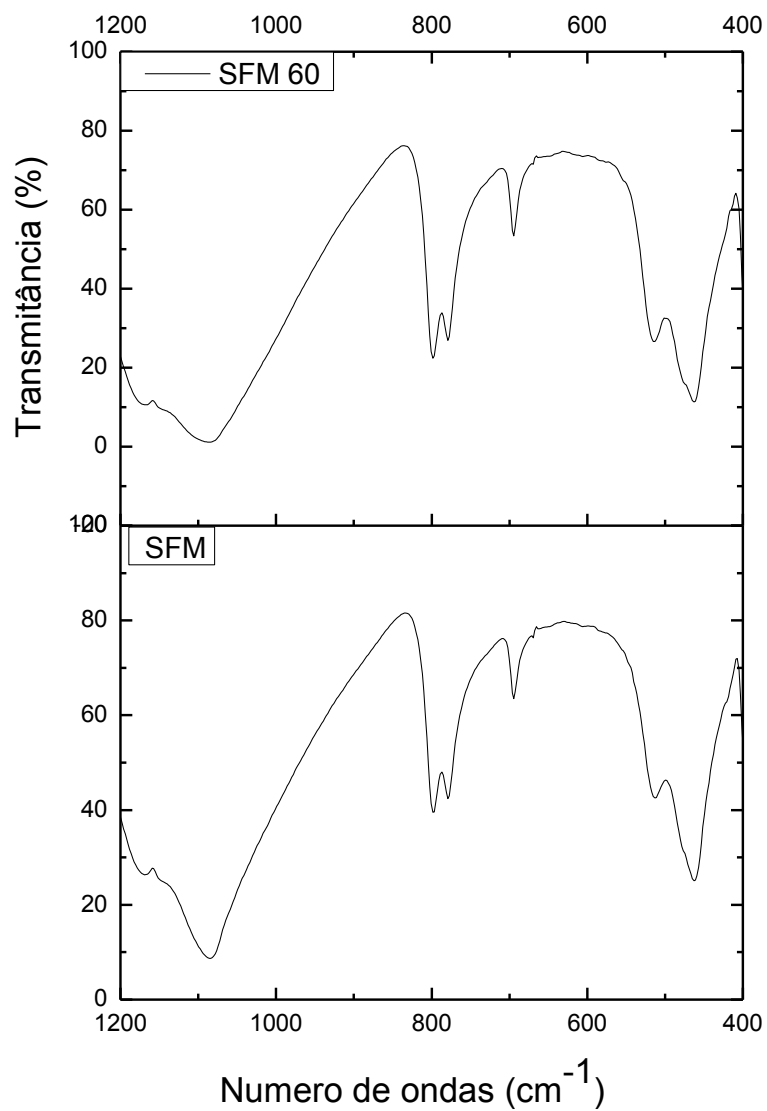


Figura 5.32 - Infravermelho de SFM em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

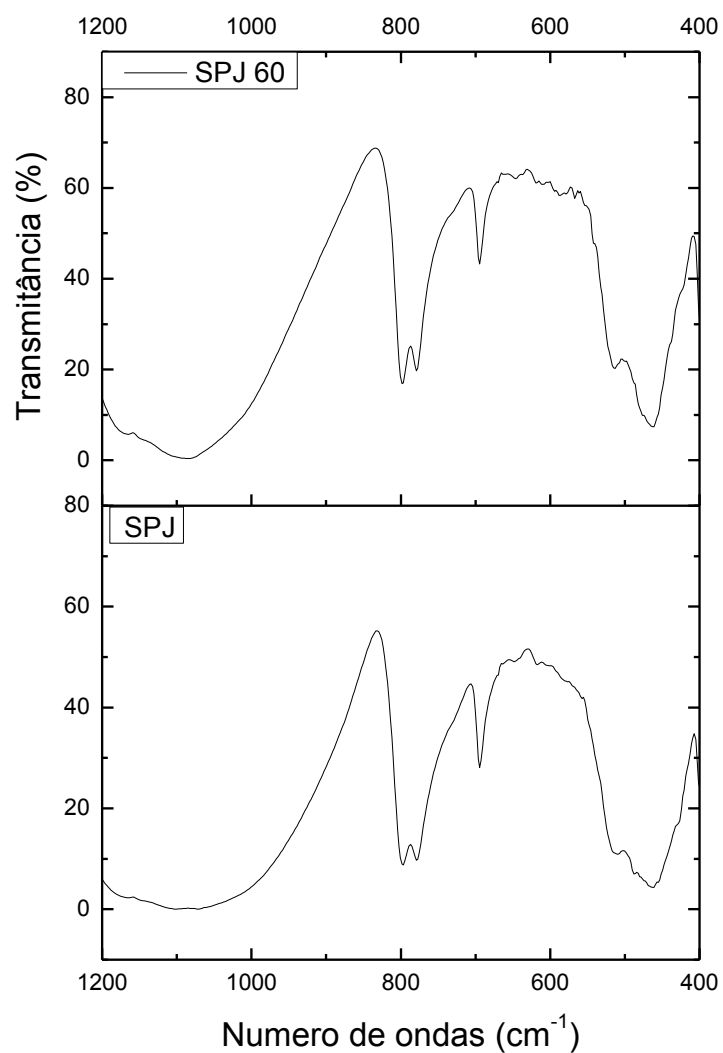


Figura 5.33 - Infravermelho de SPJ em função do tempo de moagem (com 60 min de moagem e sem moagem).

A exemplo do resultado já colocado na análise por difração de raios-x, os espectrômetros de infravermelho não mudam com as condições de moagem, confirmando que o processo de moagem não influenciou a mineralogia das amostras. O pico duplo ao redor da banda  $800\text{ cm}^{-1}$  está igualmente bem definido em todas as amostras, indicando que o grau de cristalinidade é comandado pelo quartzo.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 5.34 é apresentada a morfologia da amostra AFJ submetida ao beneficiamento por moagem por 60 min.

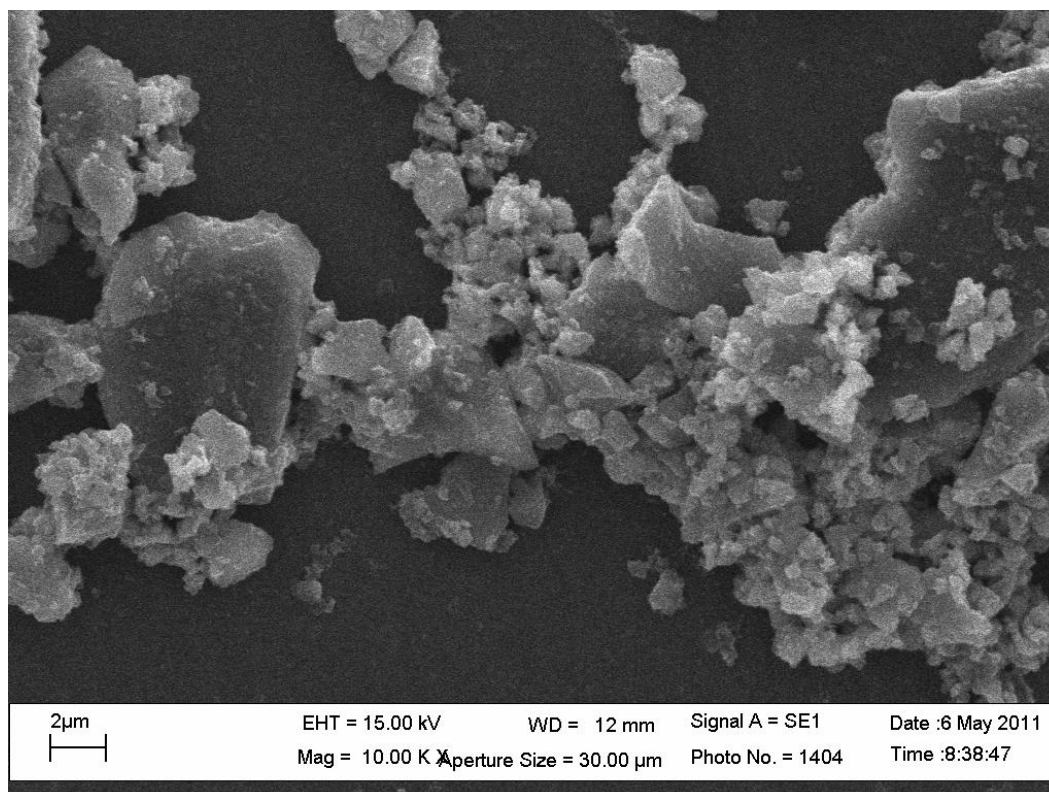


Figura 5.34 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra AFJ considerando 60 min de moagem.

Constata-se que o processo de moagem foi eficiente, reduzindo significativamente o tamanho das partículas, conforme se nota ao comparar esta imagem com aquela referente à mesma amostra in natura (figura 4.17).

### Microscopia óptica (MO)

As amostras SPJ, SPM, AFJ e APM foram analisadas no microscópio óptico para tentar esclarecer o efeito da moagem sobre os diversos tipos de partículas. Estas imagens são mostradas através das figuras 5.35 e 5.36.

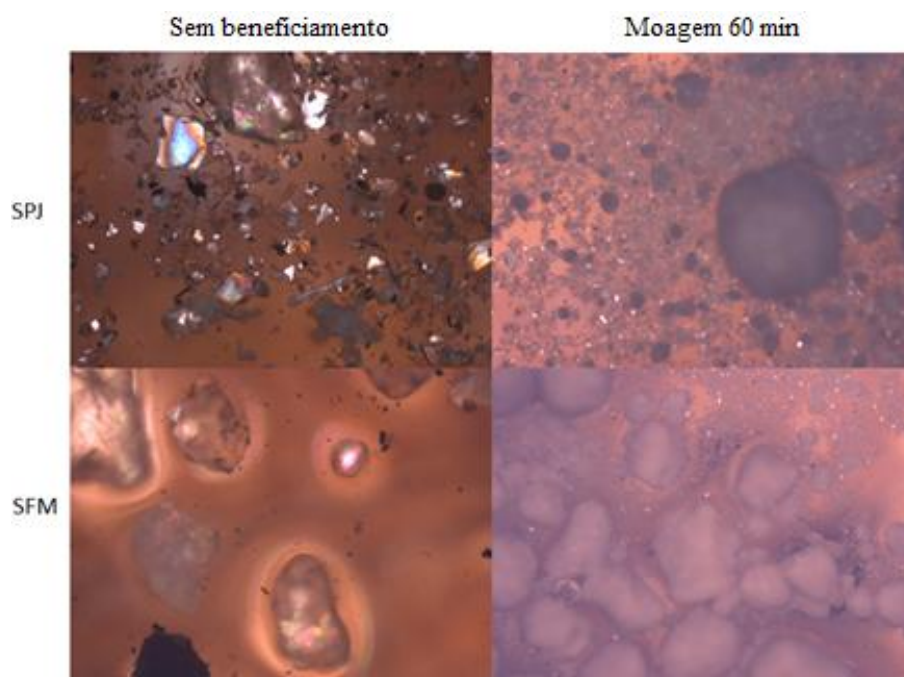


Figura 5.35 - Microscopia óptica (aumento de 50x) das amostras SPJ e SFM com e sem moagem.

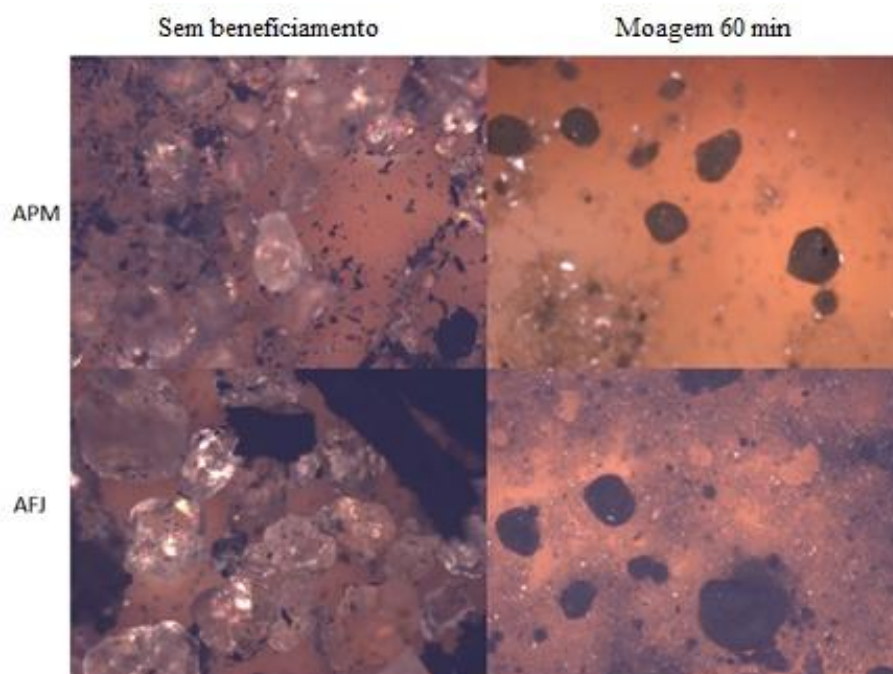


Figura 5.36 - Microscopia óptica (aumento de 50x) das amostras APM e AFJ com e sem moagem.

Em todos os casos observa-se que o processo da moagem repercutiu tanto sobre as partículas de quartzo (mais claras) como sobre as partículas de cinza (mais escuras) e que após moagem as partículas de cinza tendem a uma aglomeração.

### 5.3.2.3 Efeito da Queima Controlada do bagaço

#### Difração de raios-x

A figura 5.37 mostra o espectro de difração de raios-x da amostra obtida por queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar (CBCQ).

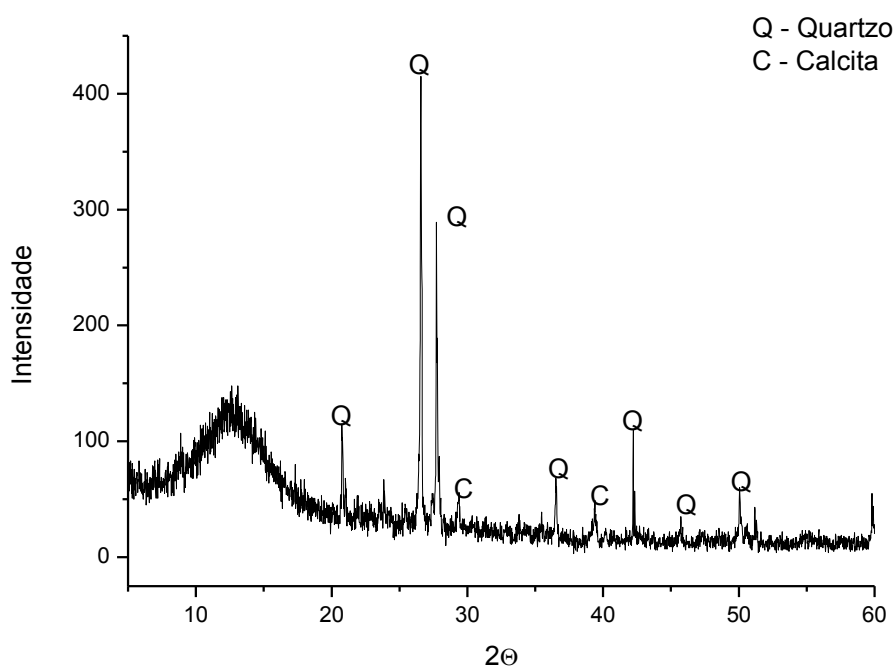


Figura 5.37 - Difração de raios-x da amostra CBCQ.

A presença de picos de quartzo na amostra significa que grãos de areia vindos do canavial ficaram retidos no bagaço. Óxido de cálcio é o segundo composto com maior participação na composição química da amostra (figura 5.7). Isto explica os picos referentes à calcita. Um desvio na linha de base entre 10 e 17° pode significar um halo de amorficidade da amostra.

### Infravermelho

A figura 5.38 mostra o espectro de infravermelho da amostra obtida por queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar (CBCQ).

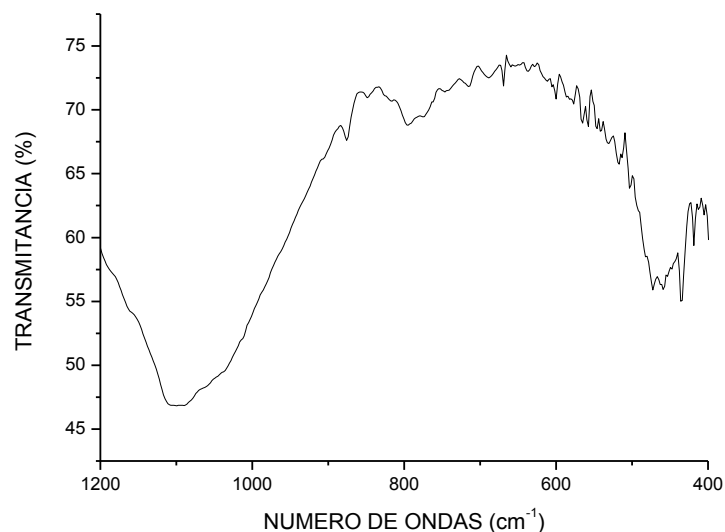


Figura 5.38 - Espectro de infravermelho da amostra CBCQ.

A presença de quartzo na amostra é evidenciada pela presença do pico duplo nas proximidades de  $800\text{ cm}^{-1}$ .

### Análise térmica (TG e DTA)

A amostra CBCQ foi submetida aos ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial. Os resultados considerando atmosfera de argônio e ao ar são apresentados através das figuras 5.39 e 5.40 respectivamente.

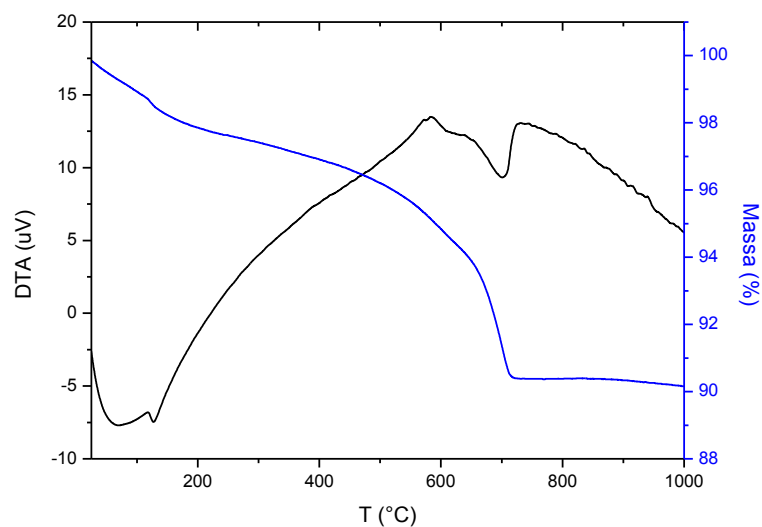


Figura 5.39 - TG e DTA da Amostra CBCQ (Argônio).

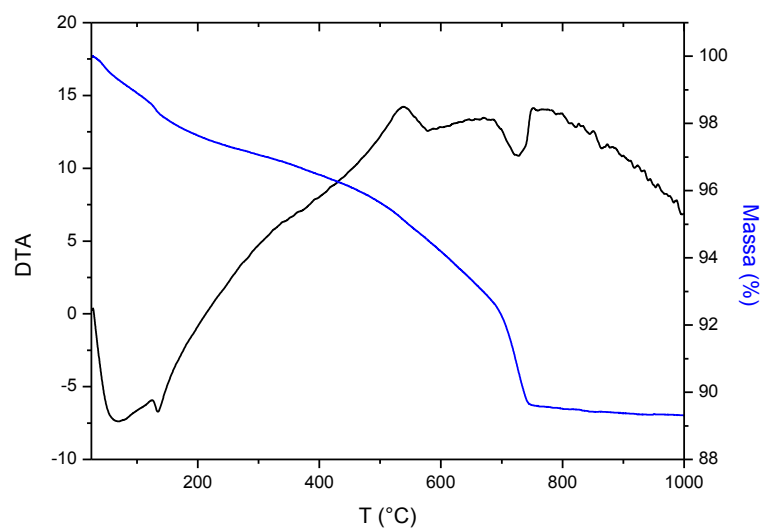


Figura 5.40 - TG e DTA da Amostra CBC (Ar).

Apesar de material previamente calcinado, a perda de massa atingiu um valor médio considerável de 11%. Isto se explica, pois a temperatura máxima de calcinação do bagaço de cana-de-açúcar foi de 600°C e a TG revela uma queda acentuada para temperaturas acima deste valor, só se estabilizando para valores de temperatura acima de 750°C. O limite superior de 600°C foi adotado visando a obtenção de uma cinza com um

teor de amorficidade mais elevado, pois sabe-se que sob temperaturas maiores a cinza tende a uma recristalização.

No DTA de ambas as figuras observam-se quatro eventos. O pico endotérmico próximo dos 100°C é de responsabilidade da evaporação de água livre. O outro pico endotérmico em 750°C é indicativo da decomposição do carbonato de cálcio. O pico discreto em 570° representa a passagem do quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ . Entre 500°C e 600°C o pico exotérmico significa pirólise do carbono no caso da atmosfera de argônio e combustão para atmosfera ao ar.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da figura 5.41 se discute a morfologia da amostra CBCQ.

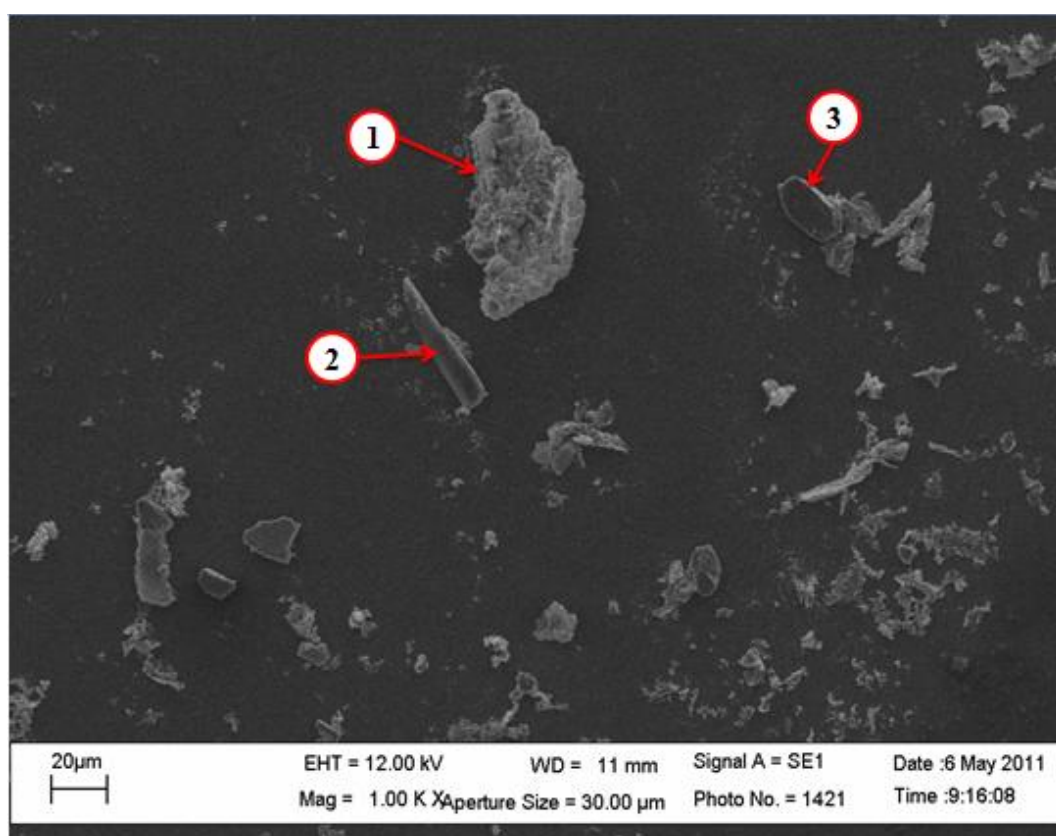


Figura 5.41 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra CBCQ (1 – aglomeração de partículas, 2 – partículas alongadas e 3 – partículas com arestas bem definidas).

Observa-se que as partículas mesmo não sofrendo o processo de moagem, apresentam uma granulometria fina, a ponto de se aglomerarem. A presença de partículas mais alongadas denuncia que as condições de calcinação usadas não foram suficientes para uma queima completa do bagaço. Partículas com arestas bem definidas sugere a presença de material frágil, podendo ser quartzo oriundo da areia aderida ao bagaço.

### **Microscopia óptica (MO)**

O resultado da microscopia óptica de CBCQ é ilustrado pela figura 5.42.

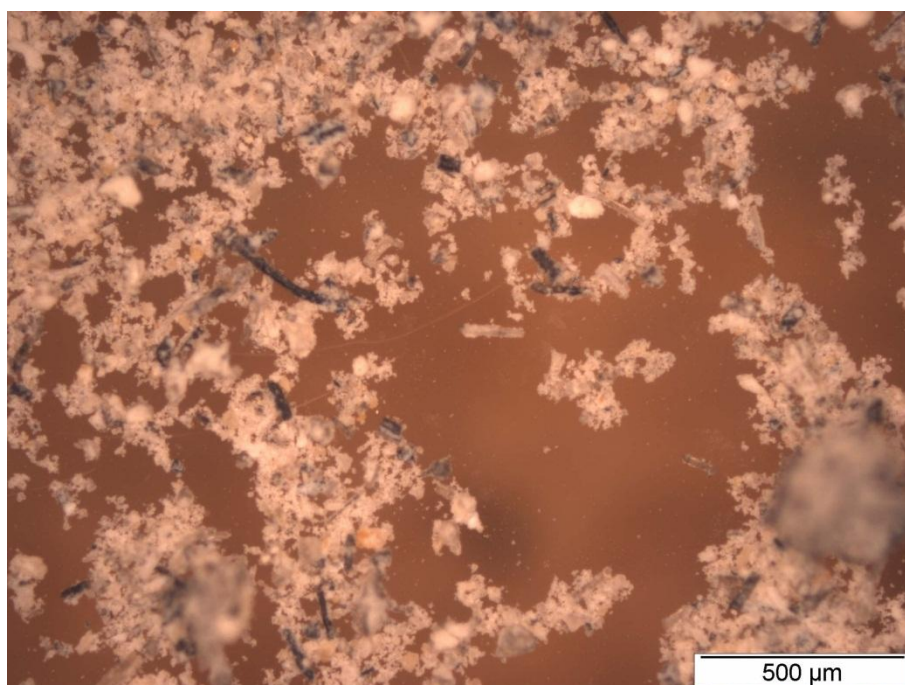


Figura 5.42 - Microscopia óptica da amostra CBCQ.

Observam-se partículas pequenas de cinza aglomeradas. As partículas mais escuras bem como as partículas mais alongadas são fibras de bagaço com queima incompleta. Isto pode justificar o valor mais alto da perda de massa obtida pela termogravimetria (figuras 5.39 e 5.40).

## 5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O processo de peneiramento trouxe benefícios, do ponto de vista mineralógico, aumentando o caráter amorfo do material, ao reduzir a intensidade de quartzo presente nas amostras.
- As amostras obtidas do beneficiamento por peneiramento da cinza residual ( $\phi \leq 75\mu\text{m}$ ) mostraram características de amorficidade superiores às apresentadas pelas amostras de cinza residuais submetidas ao beneficiamento por moagem.
- O principal benefício trazido pelo processo da moagem da cinza residual diz respeito ao ganho em área específica, alcançando índices superiores a 500% em moinho de bolas periquito por 60 minutos.
- Com o objetivo de aumentar a área específica das amostras, o moinho de bolas tipo periquito foi mais eficiente que o moinho de bolas rotativo, para o mesmo tempo de moagem.
- A partir dos 60 minutos de moagem no moinho periquito, a taxa de acréscimo da área específica diminuiu sensivelmente.
- Aos 60 minutos de moagem no moinho periquito se alcançou até 92% da área específica obtida no tempo máximo de moagem estipulado em 120 minutos. Desta forma, 60 minutos foram considerados o tempo ótimo de moagem, se pensando também na relação custo benefício.
- No tempo de 60 minutos e para tempos superiores, AFJ foi a amostra que apresentou maior área específica, atingindo  $15.100\text{ cm}^2/\text{g}$  no tempo de 60 minutos.
- A moagem repercutiu tanto sobre as partículas de cinza como sobre as partículas de quartzo.
- A queima controlada do bagaço trouxe benefício do ponto de vista físico, propiciando um ganho de área específica da cinza, superando os valores apresentados pelas cinzas residuais, mesmo aquelas submetidas ao processo de moagem.
- A queima controlada do bagaço também trouxe benefício do ponto de vista mineralógico da amostra de cinza, com respeito à amorficidade da sílica presente.
- O valor encontrado para perda de massa da amostra CBCQ, obtido por termogravimetria, significa que a queima do bagaço a uma temperatura máxima de 600 foi insuficiente para a eliminação total do carbono.

- Entre as amostras de cinza residual, SPJ apresentou um caráter amorfo mais acentuado, enquanto AFJ apresentou maior área específica em 60 minutos de moagem. Em função deste resultado, estas amostras foram escolhidas para o estudo da solubilidade e da ativação alcalina.

## CAPÍTULO VI

### SOLUBILIDADE DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

#### 6.1 INTRODUÇÃO

A cada ano é crescente a contribuição da biomassa da cana-de-açúcar na matriz energética do Brasil (TOLMASQUIM *et al.*, 2007). A figura 6.1 mostra esta evolução.

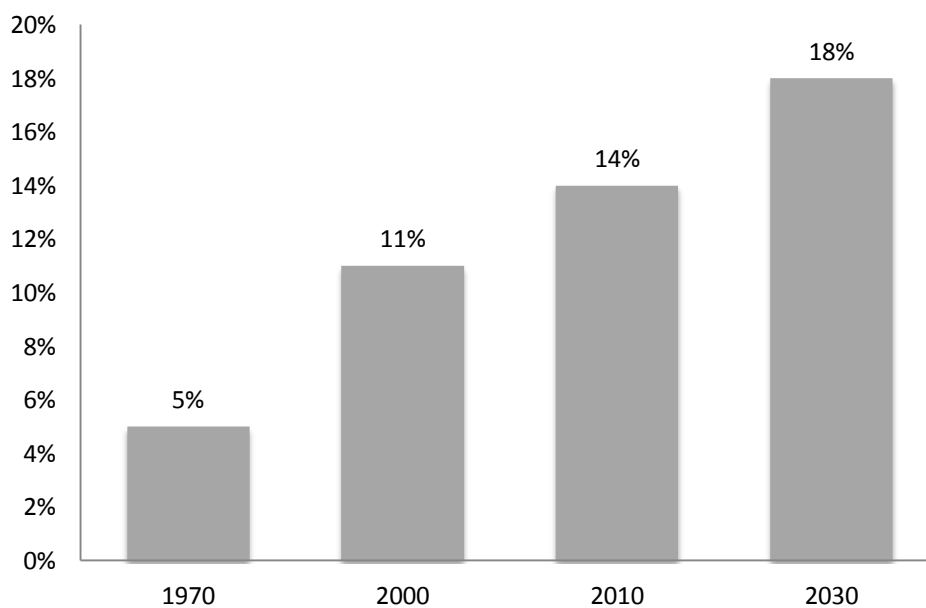


Figura 6.1 - Evolução da contribuição da cana-de-açúcar na matriz energética do Brasil.

Assim, se avolumam as montanhas de cinzas residuais provenientes da queima do bagaço que é utilizado para a geração de energia que aciona as caldeiras das usinas.

A caracterização química feita no capítulo quatro aponta a sílica como composto predominante na constituição da cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar. O estudo da

mineralogia indica tratar-se de um material de natureza predominantemente cristalina. No capítulo cinco este resíduo foi submetido a processos de beneficiamento visando contribuir com uma melhor reatividade do material. Neste estudo, pretende-se determinar o rendimento de sílica solúvel, contida no resíduo, e o consequente potencial para sua utilização como fonte de sílica na obtenção de produtos alcalinamente ativados.

## **6.2 EXPERIMENTAL**

### **6.2.1 Materiais**

As amostras de cinza residual foram coletadas nas usinas S e A localizadas no município de Santa Rita, região litorânea do estado da Paraíba e o bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido pela usina S. A cinza residual gerou duas amostras: uma coletada no Pré-ar da usina S, analisada através da fração passante na peneira 200 mesh (SPJ) e outra coletada no fundo da grelha das caldeiras da usina A, obtida pela moagem, por 60 minutos, em moinho de bolas tipo periquito (AFJ). A terceira amostra, (CBCQ), é uma cinza obtida pela queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar fornecido pela Usina S. Para análise foi considerada a fração passante na peneira 200 mesh.

Para dar significado ao rendimento de sílica extraída da cinza residual, com e sem moagem, e da cinza obtida mediante queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar, o resultado foi comparado com o rendimento de sílica extraída de amostras de outros materiais, tidos como referência, a exemplo do metacaulim (META), do caulim (CAULIM) e do quartzo (QP), utilizando o mesmo método.

As soluções alcalinas foram produzidas a partir do hidróxido de sódio comercial com 97% de pureza.

### **6.2.2 Métodos**

#### **6.2.2.1 Extração da sílica**

A metodologia adotada para extração da sílica leva em conta que a sílica amorfa aumenta sua solubilidade em soluções de elevado pH e como consequência, na presença de solução ácida, a sílica presente no silicato alcalino é precipitada. A temperatura e o tempo

de reação bem como a molaridade da solução alcalina e a relação massa de amostra/volume da solução, são variáveis importantes para a solubilidade da sílica (BAC *et al.*, 2010).

Inicialmente o processo de extração da sílica se deu nas seguintes condições: temperatura ambiente (25°C), 24 h de reação, solução alcalina 2M NaOH e relação massa de amostra/volume da solução (g/ml) igual a 1/30. Estes valores foram utilizados por Bac *et al.* (2010), quando estudava a solubilidade da sílica presente em resíduos sólidos urbanos. Assim foi adotada a seguinte sequência de procedimentos:

- Cada amostra foi imersa em uma solução 2M NaOH de acordo com a relação 1/30 (g/mL), por 24 horas em temperatura ambiente.
- O produto da reação foi filtrado em membrana com diâmetro do poro de 0,45µm.
- O material retido foi considerado insolúvel e descartado do processo e o material passante pela membrana foi denominado silicato de sódio produzido, que posteriormente foi utilizado como ativador.
- Com o objetivo de visualizar o volume de material precipitado, parte do silicato de sódio produzido (100 mL) foi misturado com uma solução de HCl, para neutralizar o pH que ficou em torno de 8,5, favorecendo a precipitação da sílica.
- Após a precipitação o material foi levado à estufa por 24 horas em 110°C.
- O resíduo sólido foi pesado e submetido à caracterização química e mineralógica, através de fluorescência de raios-x e difração de raios-x, para quantificar e identificar a natureza da sílica presente no material extraído.

#### **6.2.2.2 Caracterização das amostras antes da extração da sílica**

A caracterização física avaliou a densidade com auxílio do picnômetro e a área específica utilizando o equipamento Blaine. A caracterização química determinou a composição em óxidos através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-x e a caracterização mineralógica recorreu às técnicas de espectroscopia por infravermelho e difração de raios-x para identificar as fases presentes nas amostras.

### 6.2.2.3 Caracterização das amostras após extração da sílica

Visando avaliar a quantidade de sílica presente após o processo de extração, as amostras foram submetidas ao ensaio de espectroscopia por fluorescência de raios-x e para identificar a natureza da sílica extraída foi utilizada a técnica de difração de raios-x e espectroscopia por infravermelho.

## 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.3.1 Caracterização química, física e mineralógica das amostras antes da extração da sílica

A caracterização química através da análise por espectroscopia de fluorescência de raios-x forneceu o resultado mostrado na tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição química das amostras antes da extração da sílica em (%)

| Amostra | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Outros |
|---------|------------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|-----------------|------|-------------------|-------------------------------|--------|
| SPJ     | 71,07            | 4,13                           | 7,53             | 4,72 | 2,59                           | 1,75            | 3,04 | 0,74              | 2,83                          | 1,60   |
| AFJ     | 89,24            | 3,74                           | 1,69             | 1,29 | 1,29                           | 0,22            | 0,87 | 0,44              | 0,63                          | 0,59   |
| CBCQ    | 75,54            | 6,10                           | 1,83             | 8,87 | 2,05                           | 1,27            | 1,88 | 0,79              | 0,90                          | 0,77   |
| META    | 60,86            | 35,1                           | 2,78             | 0,08 | 0,62                           | -               | 0,25 | 0,15              | 0,07                          | 0,09   |
| CAULIM  | 61,47            | 34,22                          | 2,87             | 0,09 | 0,72                           | 0,05            | 0,25 | 0,15              | 0,08                          | 0,10   |
| QP      | 98,38            | 0,85                           | 0,29             | 0,07 | 0,08                           | -               | -    | 0,33              | -                             | 0,00   |

Todas as amostras apresentam predominância de sílica em sua composição com índices sempre superiores a 60%. Entre as amostras de cinza, o valor mais elevado em sílica para AFJ aponta para a presença de grãos de areia trazida do canavial e que ficou impregnada na cana mesmo após lavagem. O fato de SPJ e CBCQ apresentarem teores inferiores em sílica, diz que parte desta areia ficou retida nas malhas de abertura superior a 75µm.

A caracterização física avaliou a densidade e a área específica das partículas e o resultado é apresentado na tabela 6.2.

Tabela 6. 2 - Parâmetros da caracterização física das amostras antes da extração da sílica

| <b>Amostra</b> | <b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Área específica (cm<sup>2</sup>/g)</b> |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>SPJ</b>     | 2,50                                | 2.892                                     |
| <b>AFJ</b>     | 2,68                                | 15.100                                    |
| <b>CBCQ</b>    | 2,68                                | 59.282                                    |
| <b>META</b>    | 2,39                                | 19.391                                    |
| <b>CAULIM</b>  | 2,58                                | 21.297                                    |
| <b>QP</b>      | 2,65                                | 13.300                                    |

A caracterização mineralógica priorizou as amostras de cinza. A figura 6.2 retrata o padrão de difração de raios-x apresentado pelas amostras de cinzas antes da extração da sílica.

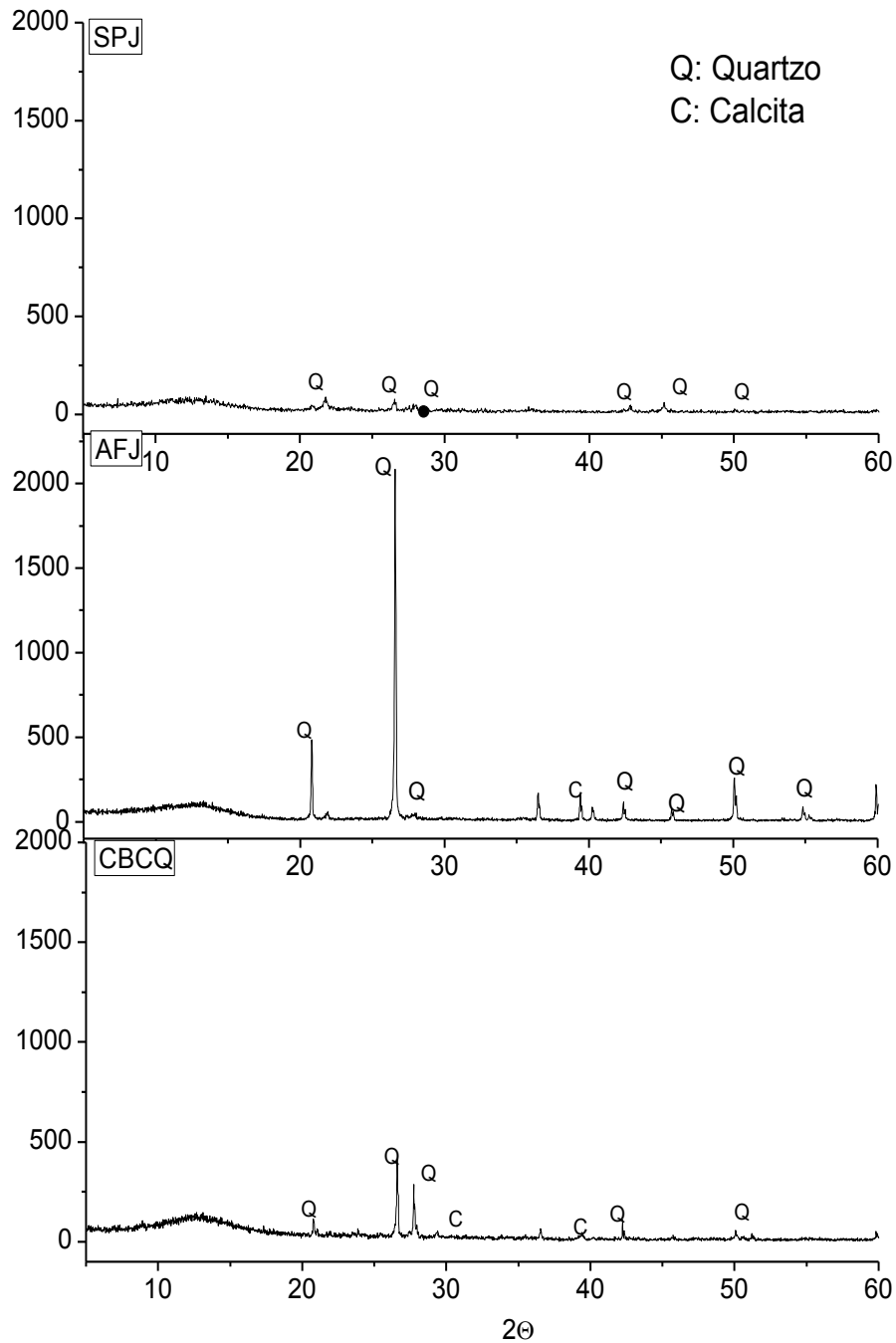


Figura 6.2 - Difração de raios-x das amostras de cinzas antes da extração da sílica.

São identificadas fases cristalinas de quartzo e calcita. O halo difuso entre os ângulos de Bragg de 10° a 17° pode apontar para existência de material no estado amorfo. A grande quantidade de picos com elevada intensidade conferem à amostra AFJ um caráter cristalino mais acentuado.

A figura 6.3 mostra o espectro de infravermelho das amostras de cinzas na região entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  que é a região de interesse para análise de sílica, onde se encontram as atribuições referentes às ligações Si-O-Si (MARTIN *et al.*, 2007).

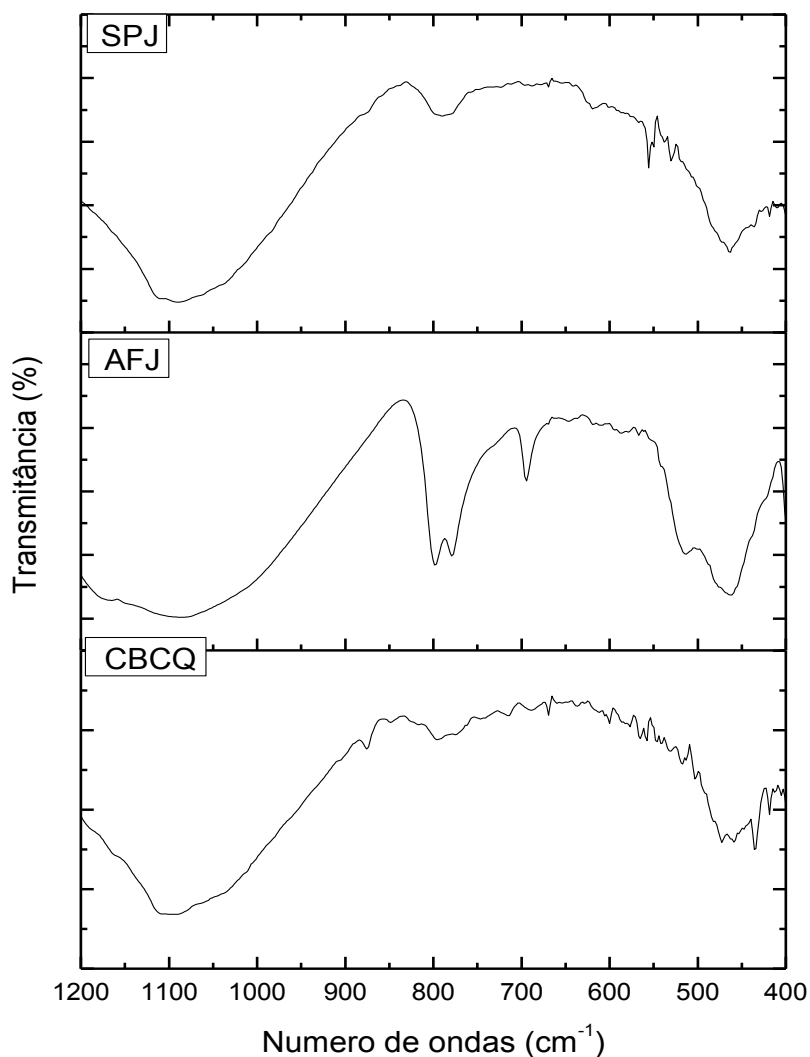


Figura 6.3 - Espectros de infravermelho das amostras de cinzas antes da extração da sílica.

As bandas mais largas ao redor de  $800\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de sílica amorfa nas amostras SPJ e CBCQ, enquanto que as bandas estreitas em  $800\text{ cm}^{-1}$  (pico duplo) e  $690\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença do quartzo na amostra AFJ, conferindo-lhe menor

reatividade comparada com SPJ e CBCQ. Isto está de acordo com o resultado já apresentado pela difração de raios-x e apresentado na figura 6.2.

### 6.3.2 Caracterização química e mineralógica das amostras após extração da sílica

A composição química, em termos de óxidos, das amostras após a extração é apresentada na tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Composição química das amostras pós-extração da sílica em (%)

| Amostra | Cl    | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Outros |
|---------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|--------------------------------|--------|
| SPJ     | 50,54 | 45,48             | 2,51             | 0,42                           | 0,41             | 0,47            | 0,04 | 0,02                           | 0,11   |
| AFJ     | 50,32 | 46,21             | 2,13             | 0,45                           | 0,52             | 0,09            | 0,18 | 0,02                           | 0,08   |
| CBCQ    | 49,64 | 44,32             | 2,58             | 1,96                           | 0,34             | 1,03            | 0,04 | 0,02                           | 0,07   |
| META    | 46,92 | 42,13             | 6,18             | 4,50                           | 0,1              | 0,03            | 0,08 | 0,04                           | 0,02   |
| CAULIM  | 50,08 | 46,65             | 2,0              | 1,12                           | 0,05             | 0,03            | 0,03 | 0,02                           | 0,02   |
| QP      | 51,57 | 47,30             | 0,84             | 0,19                           | 0,03             | -               | 0,05 | 0,02                           | 0,00   |

Os valores mais elevados para cloro e sódio se justificam em função da presença das soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico utilizadas no processo de extração. No que diz respeito à sílica, a amostra que apresentou maior valor foi a META e o menor coube a QP. Relativo às amostras de cinza, CBCQ apresentou o melhor rendimento em sílica. Isto se explica pela menor finura e pelo caráter amorfo conferido pela queima controlada. O rendimento de sílica extraída na SPJ foi superior ao extraído na AFJ, isto significa que, neste caso, o caráter amorfo foi mais relevante que a finura, quanto à reatividade do material.

A figura 6.4 mostra os difratogramas de raios-x das amostras de cinzas após extração da sílica. A ausência de picos de sílica atesta a natureza amorfa da sílica extraída.

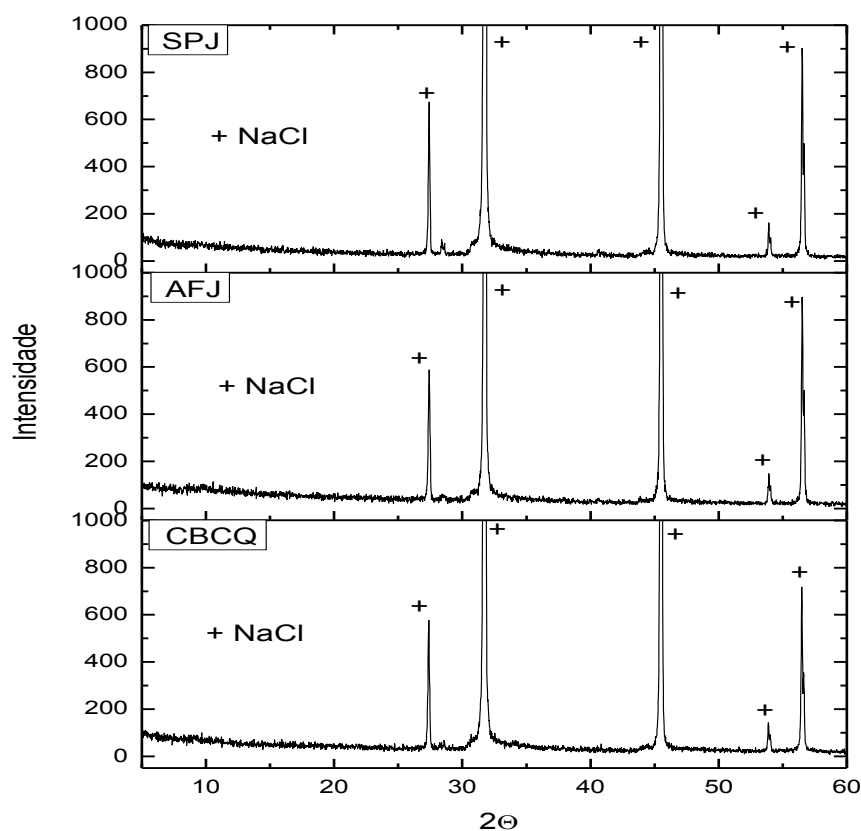


Figura 6.4 - Difratomogramas de raios-x das amostras após extração da sílica.

### 6.3.3 Rendimento de Sílica Extraída

O rendimento (R) de sílica extraída dado em % (g/g) foi calculado com o emprego da fórmula 6.1.

$$R = M_2 \times C_2 / M_1 \times C_1 \quad (6.1)$$

Onde:

$M_2$  = massa da amostra após procedimento de extração

$M_1$  = Massa da amostra antes da extração

$C_2$  = Composição em massa da sílica presente na amostra após procedimento de extração

$C_1$  = Composição em massa da sílica presente na amostra antes da extração

$M_2 \times C_2$  = massa de sílica na amostra após procedimento de extração

$M_1 \times C_1$  = massa de sílica na amostra antes da extração

Os valores de  $C_1$  e  $C_2$  para cada amostra foram obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios-x e seus valores, juntamente com  $M_1$ ,  $M_2$  são apresentados na tabela 6.4. Os valores obtidos para R são mostrados na figura 6.5.

Tabela 6.4 - Parâmetros utilizados para extração da sílica

| Amostra | $M_1$ (g) | $M_2$ (g) | $C_1$ (%) | $C_2$ (%) | V (ml) |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| SPJ     | 3,3333    | 11,29     | 71,07     | 2,51      | 100    |
| AFJ     | 3,3333    | 11,49     | 89,24     | 2,23      | 100    |
| CBCQ    | 3,3333    | 12,18     | 75,54     | 2,58      | 100    |
| META    | 3,3333    | 11,22     | 60,86     | 6,18      | 100    |
| CAULIM  | 3,3333    | 10,45     | 61,47     | 2,00      | 100    |
| QP      | 3,3333    | 11,37     | 98,38     | 0,83      | 100    |

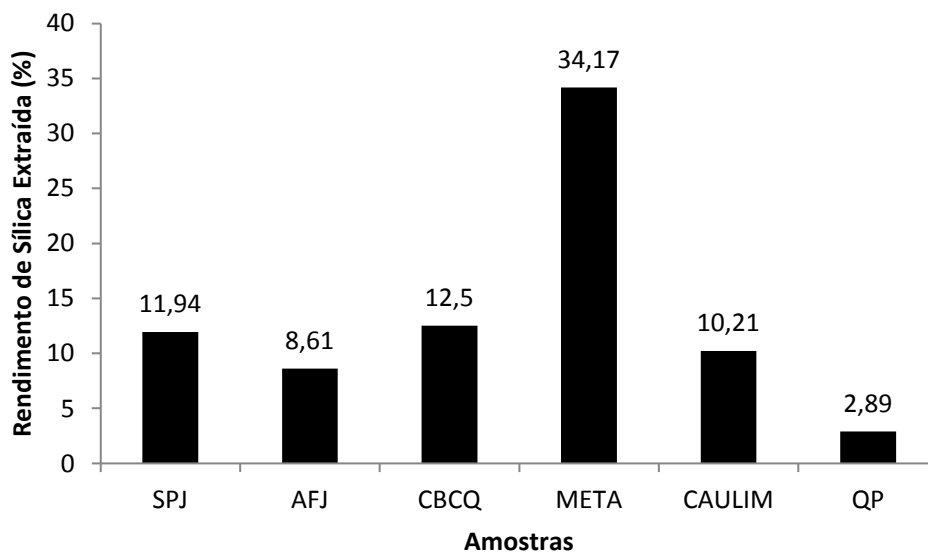


Figura 6.5 - Rendimento de sílica extraída (g/g).

Apesar dos números apresentados colocarem a sílica presente nas cinzas mais próxima da natureza cristalina que da natureza amorfa, a metodologia adotada mostrou que é possível extrair sílica da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e que para um maior

rendimento de sílica extraída, o caráter amorfo do material contribuiu mais que a sua finura.

O rendimento de sílica extraída das cinzas pode ser incrementado a partir da adoção das seguintes medidas:

- Lavagem mais eficiente da cana-de-açúcar ou do bagaço e queima controlada do bagaço; isto contribuiria para aumentar o caráter amorfo do material.
- Otimização do processo de moagem visando aumentar a finura do material.
- Otimização das variáveis independentes envolvidas nas reações químicas, destacando temperatura, tempo, molaridade das soluções e relação massa da amostra (g) / volume da solução alcalina (ml).

Como a composição em sílica varia em cada amostra, não necessariamente um maior rendimento vai implicar numa maior quantidade de sílica extraída. A figura 6.6 mostra a quantidade de sílica extraída (g), considerando 100 g de cada amostra. Pode ser notado que a amostra AFJ, por exemplo, comparada com a amostra CAULIM, apresenta uma maior quantidade de sílica extraída, apesar de o rendimento (Figura 6.5) ter sido inferior.

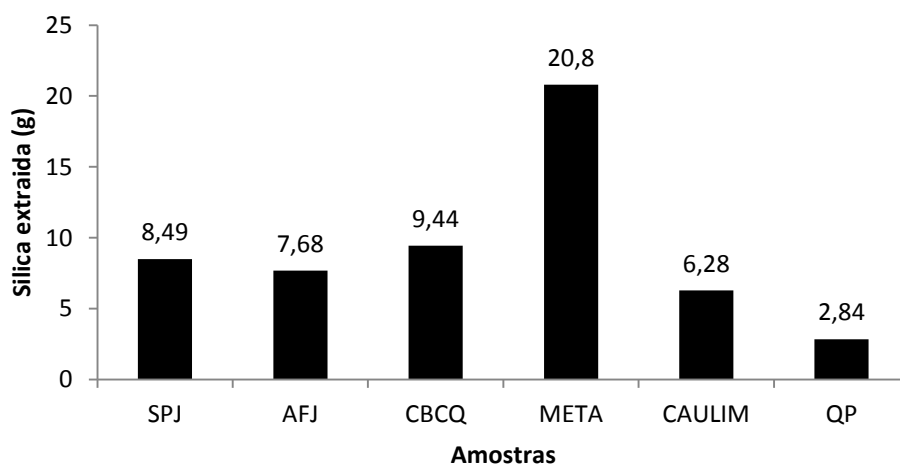


Figura 6.6 - Quantidade de sílica extraída (g) para 100 g de material.

## 6.4 SIMPLEX BÁSICO

### 6.4.1 Introdução

Visando aumentar a solubilidade da sílica presente na cinza do bagaço de cana-de-açúcar, recorreu-se a um processo de otimização das variáveis: temperatura de reação e molaridade da solução alcalina, mantendo-se o tempo de reação em 24 horas. Com o objetivo de extrair uma maior quantidade de sílica com o mesmo volume de solução alcalina, foi feita a opção por aumentar a relação massa da amostra/volume da solução, que passou a ser de 1/10 (g/ml). A molaridade pôde variar de zero até 10 e a temperatura de 25°C até 180°C. O limite de 10 para a molaridade está relacionado com a dificuldade de filtragem de soluções com alta molaridade, acarretando rompimento da membrana filtrante de modo muito rápido. O limite superior estabelecido para a temperatura de reação ficou definido em função da capacidade térmica do cadinho de teflon (figura 6.7) utilizado para conter a solução.



Figura 6.7 - Cadinho de Teflon.

Com estas condições, foi implementado o simplex básico, introduzido na sua forma original por Spendley *et al.* (1962), que não se baseia em planejamentos fatoriais e por isso requer poucos experimentos para se mover, deslocando-se na direção do ótimo. Como são duas variáveis, a figura geométrica base do simplex é um triângulo equilátero. A metodologia para os experimentos é a mesma descrita no item 6.2.2.1, apenas acrescentando o equipamento autoclave, usado para a reação em temperaturas maiores que 25°C, e cuja taxa de aquecimento é mostrada na figura 6.8.

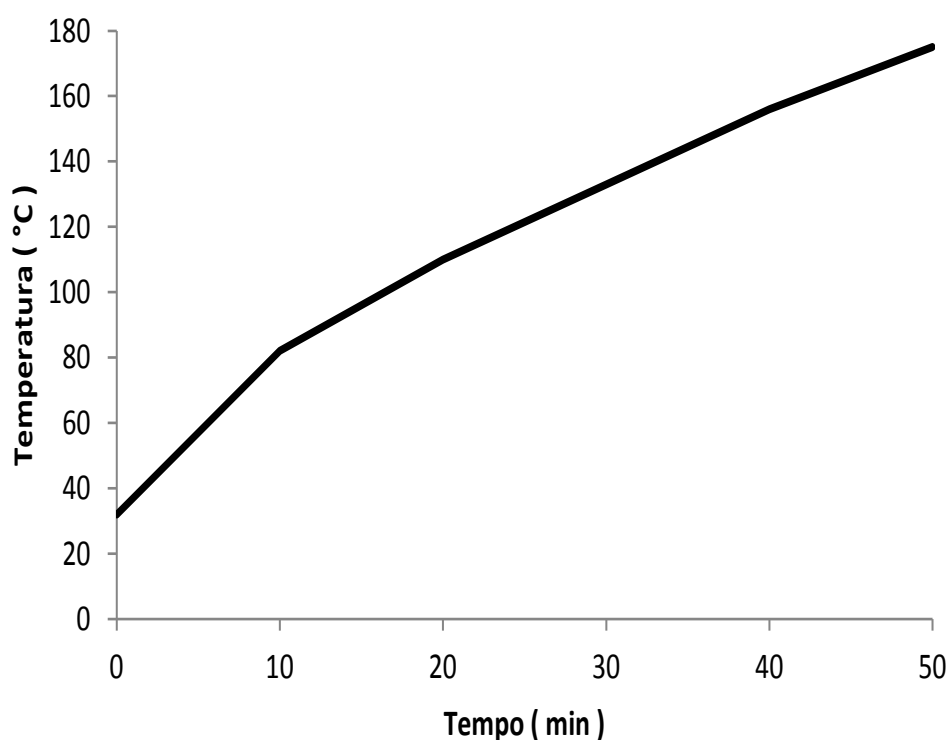


Figura 6.8 - Taxa de aquecimento da autoclave.

Objetivando extrair conclusões a respeito da contribuição do caráter amorfo e da finura do material, sobre a solubilidade da sílica, o desenvolvimento do simplex foi levado a efeito se utilizando de duas amostras: SPJ e AFJ; a primeira com um caráter amorfo mais acentuado, conforme figuras 6.2 e 6.3 e a segunda dotada de maior área específica, conforme tabela 5.6 e figura 5.6.

### 6.4.2 Construção do simplex

A escolha das coordenadas (25°C, 2M) para o primeiro ponto, P1, apesar de poder ser feita aleatoriamente, se justifica em função de que são coordenadas já utilizadas pela metodologia estabelecida no item 6.2.2.1. As coordenadas do ponto P2 foram definidas a partir da expectativa de que a solubilidade aumentaria com o aumento da temperatura e da molaridade e o ponto P3 ficou imposto pela condição de formação do triângulo equilátero.

Uma vez iniciado, o simplex é deslocado a cada obtenção de resposta. Experimentos separados foram realizados para os pontos deste primeiro simplex (P1, P2, P3) e o ponto P1 apresentou o pior resultado, sendo, portanto ignorado e o vértice desta resposta substituído por sua imagem especular através da hiperface dos vértices restantes, porque uma conclusão lógica é que a melhor resposta está na direção oposta a este ponto. Assim, o simplex move-se para a região de resposta ótima.

Este procedimento e a condição de formação de triângulo equilátero geraram os demais simplex (P2, P3, P4), (P2, P4, P5), (P4, P5, P6) e (P5, P6, P7). O experimento para o ponto P6 não foi realizado devido à limitação térmica do cadinho de teflon, no entanto, a tendência de formação do simplex permitiu estimar um melhor resultado para este ponto, comparado com P4. Na sequência o simplex aponta para o experimento correspondente ao ponto P7, que diante da mesma limitação também não foi realizado. O progresso do simplex em direção ao ótimo somente pode ser efetuado numa taxa constante (ZANELLA, 2009). Cadinhos de outros materiais a exemplo de cerâmica, porcelana e aço inox foram testados, porém trouxeram dificuldades para o processo de extração de sílica à medida que, em alta temperatura e molaridade, reagem com a solução, contaminando a amostra. Assim, devido à limitação imposta pelas variáveis, o último ponto do simplex é P5.

Segundo Granizo (1998), em sua investigação sobre metacaulim, 12M de hidróxido de sódio é a menor concentração capaz de promover a dissolução da sílica e da alumina. Por outro lado Davidovits (1999) sugere que 20M é a concentração máxima a partir da qual não se registram mais efeitos sobre os produtos obtidos. Assim e diante das limitações impostas pelas variáveis independentes envolvidas no planejamento, parece razoável, mesmo estando fora do simplex, realizar o experimento nas condições do ponto P8 (180°C, 10M).

As coordenadas dos pontos geradores do simplex são mostradas na tabela 6.5 e na figura 6.9.

Tabela 6.5 - Planejamento simplex para solubilidade de sílica

| PONTO | TEMPERATURA (°C) | MOLARIDADE |
|-------|------------------|------------|
| P1    | 25               | 2,0        |
| P2    | 90               | 5,0        |
| P3    | 110              | 0,7        |
| P4    | 175              | 3,7        |
| P5    | 156              | 8,0        |
| P6    | 240              | 6,7        |
| P7    | 221              | 11,0       |
| P8    | 180              | 10,0       |

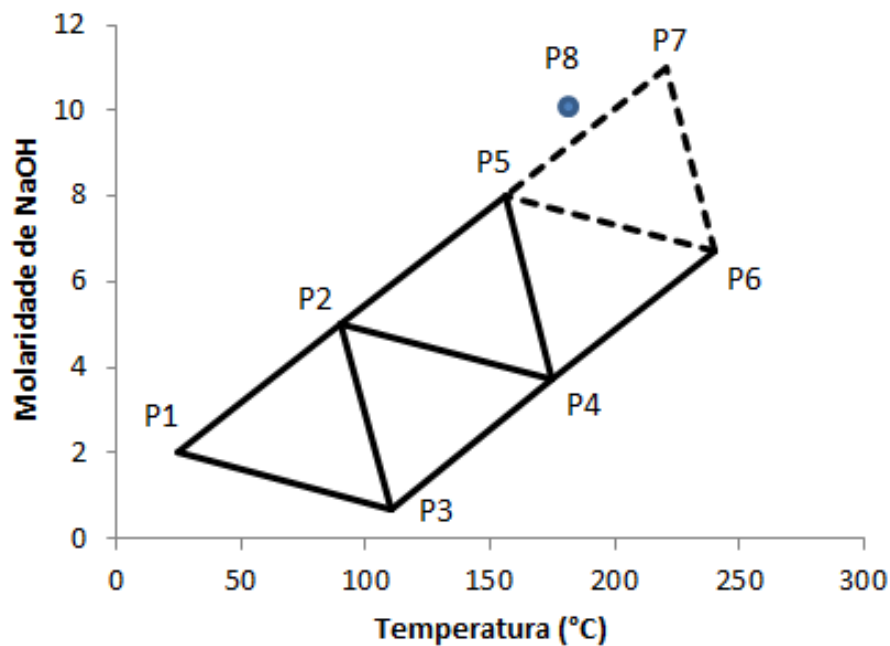


Figura 6.9 - Planejamento simplex para solubilidade da sílica.

### 6.4.3 Resultados e Discussão

Nas figuras 6.10 e 6.11 são apresentadas as imagens das amostras SPJ e AFJ após os processos de extração e neutralização necessários para precipitação da sílica. Estas

imagens foram obtidas para as condições dadas pelo ponto P1 do simplex. De uma amostra para outra, o volume de precipitado não sofreu alteração significativa.

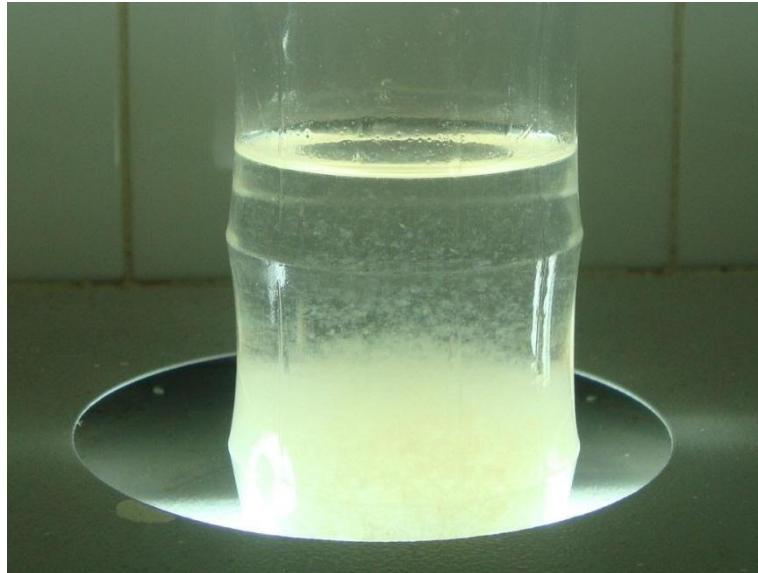


Figura 6.10 - Precipitação da sílica presente na amostra SPJ nas condições dadas pelo ponto P1 do simplex.

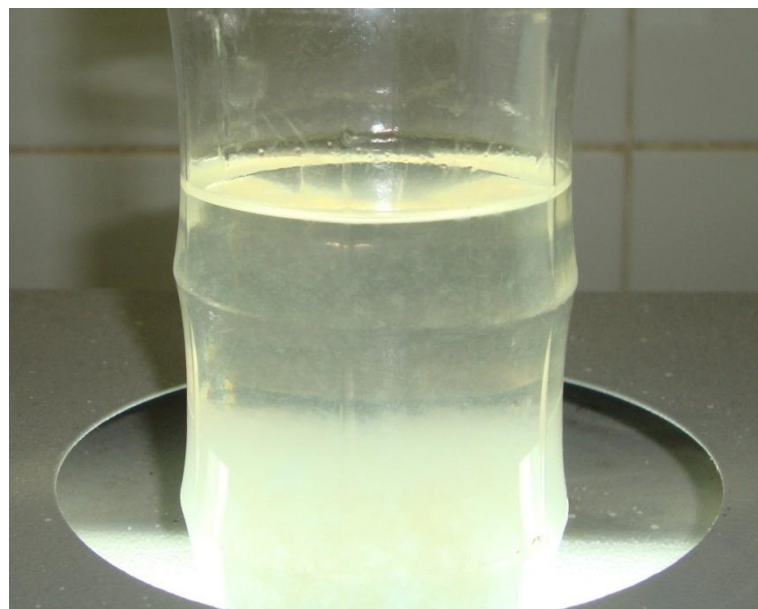


Figura 6.11 - Precipitação da sílica presente na amostra AFJ nas condições dadas pelo ponto P1 do simplex.

O rendimento de sílica extraída obedecendo ao planejamento simplex foi calculado utilizando-se da fórmula 6.1 e os valores de C1, C2, M1 e M2 sendo obtidos das tabelas 6.6 até 6.10.

Tabela 6.6 - Composição química da amostra SPJ após extração da sílica em (%)

| <b>Ponto</b> | <b>Cl</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>SO<sub>3</sub></b> | <b>Outros</b> |
|--------------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| <b>P1</b>    | 49,96     | 42,09                  | 3,76                   | 0,50                               | 2,10                  | 1,22                  | 0,36          |
| <b>P2</b>    | 43,53     | 37,46                  | 14,19                  | 0,31                               | 2,32                  | 1,79                  | 0,40          |
| <b>P3</b>    | 39,28     | 35,15                  | 19,35                  | -                                  | 4,60                  | 1,21                  | 0,41          |
| <b>P4</b>    | 45,16     | 36,39                  | 14,94                  | -                                  | 2,19                  | 0,91                  | 0,41          |
| <b>P5</b>    | 45,76     | 38,91                  | 12,95                  | -                                  | 1,27                  | 0,79                  | 0,32          |
| <b>P8</b>    | 47,22     | 38,66                  | 10,97                  | 0,29                               | 1,67                  | 0,86                  | 0,33          |

Tabela 6.7 - Composição química da amostra AFJ após extração da sílica em (%)

| <b>Ponto</b> | <b>Cl</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>SO<sub>3</sub></b> | <b>Outros</b> |
|--------------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| <b>P1</b>    | 50,24     | 43,19                  | 3,48                   | 0,58                               | 1,19                  | 1,03                  | 0,29          |
| <b>P2</b>    | 44,19     | 42,33                  | 11,42                  | 0,33                               | 0,83                  | 0,84                  | 0,06          |
| <b>P3</b>    | 31,69     | 28,23                  | 36,71                  | 0,46                               | 2,26                  | 0,49                  | 0,16          |
| <b>P4</b>    | 42,79     | 36,70                  | 17,55                  | 0,47                               | 1,22                  | 0,81                  | 0,46          |
| <b>P5</b>    | 45,67     | 41,43                  | 11,37                  | -                                  | 0,60                  | 0,86                  | 0,07          |
| <b>P8</b>    | 46,19     | 39,13                  | 12,47                  | 0,40                               | 0,84                  | 0,86                  | 0,11          |

Tabela 6.8 - Composição química das amostras antes da extração da sílica em (%)

| <b>Amostra</b> | <b>SiO<sub>2</sub>(C1)</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>CaO</b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>SO<sub>3</sub></b> | <b>MgO</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>Outros</b> |
|----------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------|------------------------------------|-----------------------|------------|------------------------|-----------------------------------|---------------|
| <b>SPJ</b>     | 71,07                      | 4,13                               | 7,53                  | 4,72       | 2,59                               | 1,75                  | 3,04       | 0,74                   | 2,83                              | 1,60          |
| <b>AFJ</b>     | 89,24                      | 3,74                               | 1,69                  | 1,29       | 1,29                               | 0,22                  | 0,87       | 0,44                   | 0,63                              | 0,59          |

Tabela 6.9 - Parâmetros utilizados para extração da sílica em SPJ

| <b>Ponto</b> | <b>M<sub>1</sub> (g)</b> | <b>M<sub>2</sub> (g)</b> | <b>C<sub>1</sub> (%)</b> | <b>C<sub>2</sub> (%)</b> | <b>V (ml)</b> |
|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| <b>P1</b>    | 10                       | 20,64                    | 71,07                    | 3,76                     | 100           |
| <b>P2</b>    | 10                       | 23,61                    | 71,07                    | 14,19                    | 100           |
| <b>P3</b>    | 10                       | 9,12                     | 71,07                    | 19,35                    | 100           |
| <b>P4</b>    | 10                       | 27,01                    | 71,07                    | 14,94                    | 100           |
| <b>P5</b>    | 10                       | 30,19                    | 71,07                    | 12,95                    | 100           |
| <b>P8</b>    | 10                       | 43,97                    | 71,07                    | 10,97                    | 100           |

Tabela 6.10 - Parâmetros utilizados para extração da sílica em AFJ

| <b>Ponto</b> | <b>M<sub>1</sub> (g)</b> | <b>M<sub>2</sub> (g)</b> | <b>C<sub>1</sub> (%)</b> | <b>C<sub>2</sub> (%)</b> | <b>V (ml)</b> |
|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| <b>P1</b>    | 10                       | 21,17                    | 89,24                    | 3,48                     | 100           |
| <b>P2</b>    | 10                       | 29,75                    | 89,24                    | 11,42                    | 100           |
| <b>P3</b>    | 10                       | 8,14                     | 89,24                    | 36,61                    | 100           |
| <b>P4</b>    | 10                       | 28,08                    | 89,24                    | 17,55                    | 100           |
| <b>P5</b>    | 10                       | 35,93                    | 89,24                    | 11,37                    | 100           |
| <b>P8</b>    | 10                       | 47,73                    | 89,24                    | 12,46                    | 100           |

Nas duas amostras, os maiores valores para C2 são apresentados pelo ponto P3, indicando uma maior concentração de sílica no material, no entanto isto não significa necessariamente maior rendimento de sílica extraída, pois a massa de material foi a menor, devido à baixa molaridade da solução e o consequente reduzido volume de ácido clorídrico utilizado na neutralização da solução.

Os valores do rendimento de sílica extraída são apresentados nas Figuras 6.12, 6.13 e 6.14.

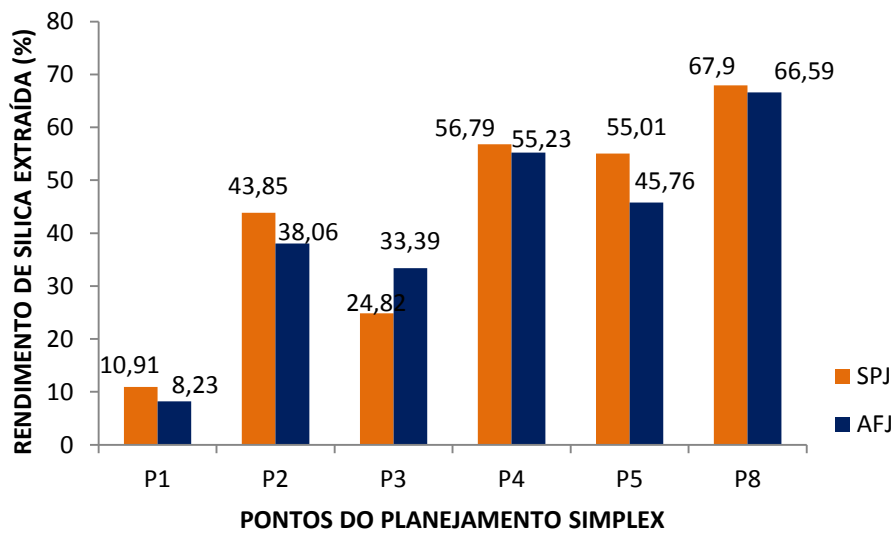


Figura 6.12 - Rendimento de sílica extraída de acordo com o simplex.

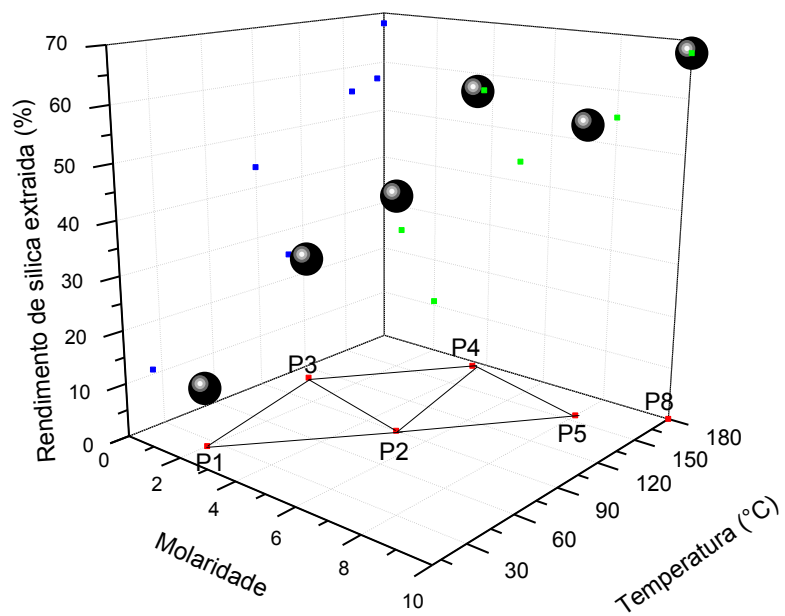


Figura 6.13 - Rendimento de sílica extraída na amostra SPJ.

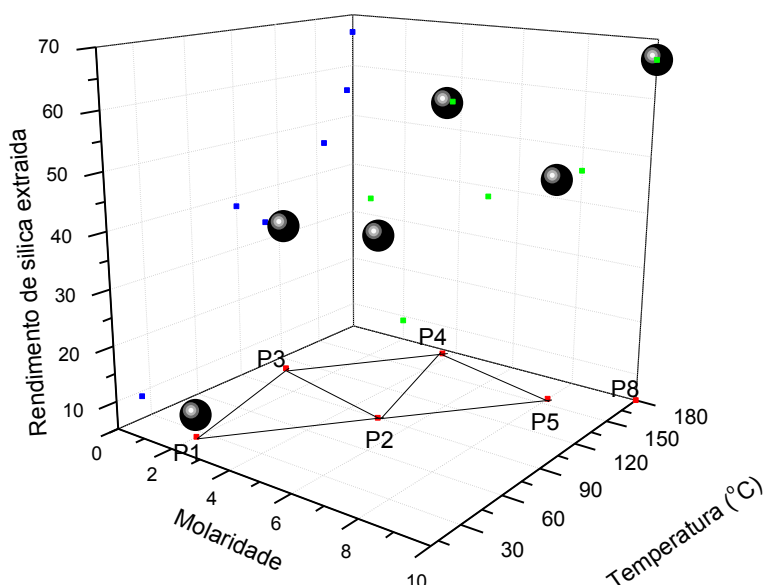


Figura 6.14 - Rendimento de sílica extraída na amostra AFJ.

Observa-se que os pontos P1 e P8 foram os que apresentaram o pior e o melhor resultado, respectivamente, confirmando a expectativa de que a solubilidade da sílica aumenta com o aumento da temperatura e da molaridade, no entanto, a exposição dos resultados não deixa claro qual das variáveis foi mais importante. Com exceção de P3, o rendimento de sílica extraída em SPJ foi superior a AFJ, indicando que o caráter amorfo da amostra contribuiu mais que a sua finura. O resultado apresentado por P3 pode indicar que a contribuição da finura do material sobre o rendimento de sílica extraída é mais influenciada pela temperatura de reação do que pela molaridade da solução.

Ao compararmos o rendimento de sílica extraída nas condições do ponto P1 para as amostras SPJ e AFJ (figura 6.12) com aquele apresentado na figura 6.5, podemos perceber a influência que a relação massa da amostra/volume da solução exerceu sobre este resultado. Como esperado, o rendimento de sílica extraída diminui quando esta relação aumenta (figura 6.15).

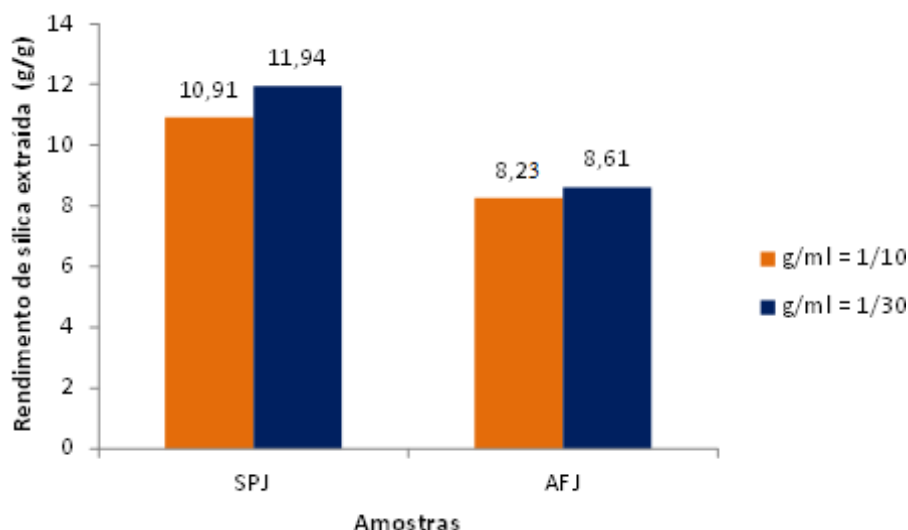


Figura 6.15 - Influência da relação massa da amostra/volume da solução sobre o rendimento de sílica extraída.

Para efeito comparativo do rendimento de sílica extraída, todas as amostras estudadas nas condições do ponto P1 (pior resultado) também foram analisadas no ponto P4 (segundo melhor resultado). Apesar do ponto P8 apresentar o melhor resultado, a alta molaridade da solução alcalina, acarretava rompimento frequente da membrana filtrante, dificultando o processo de obtenção do silicato produzido, e, por isso, utilizou-se o ponto P4 ao invés do ponto P8.

Os valores da composição, em termos de óxidos, destas amostras antes da extração da sílica são os mesmos já apresentados na tabela 6.1. A composição química das amostras referentes ao ponto P4 do simplex, após a extração da sílica é apresentada na tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Composição química das amostras no ponto P4, pós-extração da sílica (%)

| Amostra | Cl    | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Outros |
|---------|-------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------|
| SPJ     | 45,16 | 36,39             | 14,94            | -                              | 2,19             | 0,91            | -                             | 0,41   |
| AFJ     | 42,79 | 36,70             | 17,55            | 0,47                           | 1,22             | 0,81            | -                             | 0,11   |
| META    | 49,15 | 42,86             | 4,77             | 0,61                           | 1,78             | 0,81            | -                             | 0,02   |
| CAULIM  | 48,69 | 42,06             | 6,99             | 0,66                           | 1,53             | -               | -                             | 0,07   |
| QP      | 48,09 | 44,76             | 6,03             | -                              | 0,10             | 0,89            | -                             | 0,13   |

A tabela 6.12 mostra os valores dos parâmetros utilizados no cálculo do rendimento de sílica extraída nas condições oferecidas pelo ponto P4 do simplex. O rendimento de sílica extraída é mostrado na figura 6.16.

Tabela 6.12 - Parâmetros utilizados para extração da sílica das amostras em P4.

| <b>Amostra</b> | <b>M<sub>1</sub> (g)</b> | <b>M<sub>2</sub> (g)</b> | <b>C<sub>1</sub> (%)</b> | <b>C<sub>2</sub> (%)</b> | <b>V (ml)</b> |
|----------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| <b>SPJ</b>     | 10                       | 27,01                    | 71,07                    | 14,94                    | 100           |
| <b>AFJ</b>     | 10                       | 28,08                    | 89,24                    | 17,55                    | 100           |
| <b>META</b>    | 10                       | 19,06                    | 60,86                    | 4,77                     | 100           |
| <b>CAULIM</b>  | 10                       | 18,84                    | 61,47                    | 6,99                     | 100           |
| <b>QP</b>      | 10                       | 26,14                    | 98,38                    | 6,03                     | 100           |

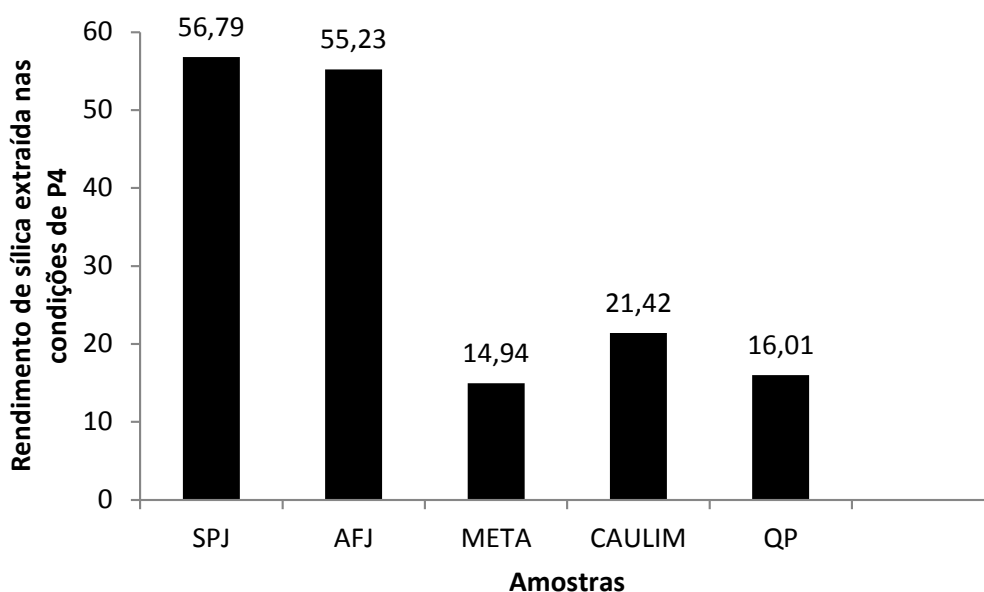


Figura 6.16 - Rendimento de sílica extraída (g/g).

Uma comparação dos valores apresentados na figura 6.16, com os valores estabelecidos na figura 6.5, diz que, apesar do aumento na relação massa da amostra/volume da solução, o aumento da temperatura de reação e da molaridade da solução contribuiu muito para o acréscimo do rendimento de sílica extraída, mesmo do quartzo e do caulim, materiais de natureza essencialmente cristalina. A exceção ficou por

conta do metacaulim (META), cuja explicação pode se encontrar no fato de que encontrando um ambiente favorável, alta temperatura e alta molaridade da solução alcalina, a sílica e a alumina se juntaram permitindo a formação de compostos micro estruturais que ficaram retidos na malha com  $\varphi \leq 0,45 \mu\text{m}$ .

O valor de 16,01 % encontrado para o rendimento da amostra quartzo puro está próximo dos 18 % encontrado por Payá (2001), utilizando uma solução 4M KOH em ebulição durante uma hora.

Os valores de rendimento das cinzas residuais AFJ e SPJ, respectivamente 55,23 e 56,79 % podem ser comparados com os resultados de Janjaturaphan e Wanson (2010) quando estudaram a solubilidade de sílica presente em quatro amostras de cinzas residuais de bagaço de cana-de-açúcar oriundas de usinas na Tailândia e determinaram a quantidade de sílica amorfa dissolvida em solução 4M KOH em ebulição por três minutos, conseguindo rendimentos que oscilaram de 33,7% até 49,4%. A diferença, para maior, dos valores de rendimento das amostras AFJ e SPJ pode ser creditada à solubilidade do quartzo presente nestas amostras, após o tempo de três minutos.

A figura 6.17 mostra a quantidade de sílica extraída (g), considerando 100 g de cada amostra.

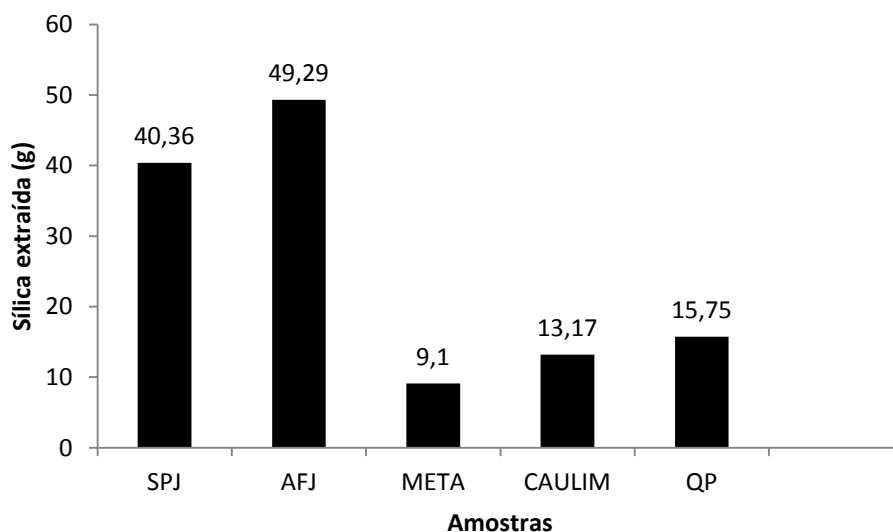


Figura 6.17 - Quantidade de sílica extraída (g) para 100 g de material.

Apesar de o rendimento de sílica extraído na amostra SPJ ter sido maior que na amostra AFJ (figura 6.65), a quantidade em gramas de sílica extraída em SPJ foi inferior a AFJ (figura 6.17). Isto se justifica pelos teores de sílica presente em cada uma destas amostras.

Da mesma forma que apresentado na figura 6.4, mostra-se na figura 6.18 o difratograma das amostras SPJ e AFJ correspondentes ao ponto P4 do simplex, onde a ausência de picos de quartzo atesta o caráter amorfo da sílica extraída. Também, de acordo com KOBATA e PAPAI (2008), a ausência do pico duplo ao redor da banda  $800\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de infravermelho apresentados nas figuras 6.19 e 6.20 é característica da presença de sílica amorfa.

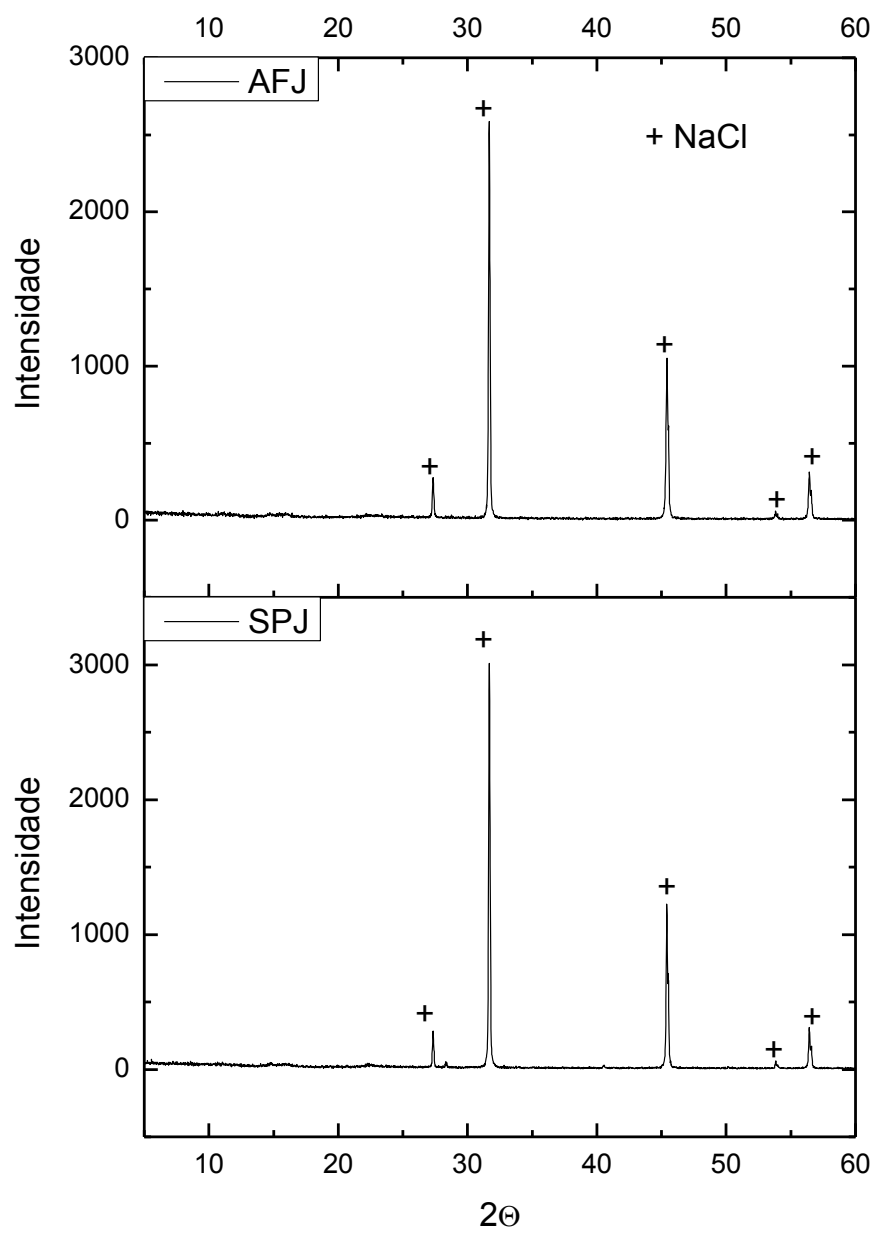


Figura 6.18 - Difratoogramas de raios-x após extração da sílica para P4.

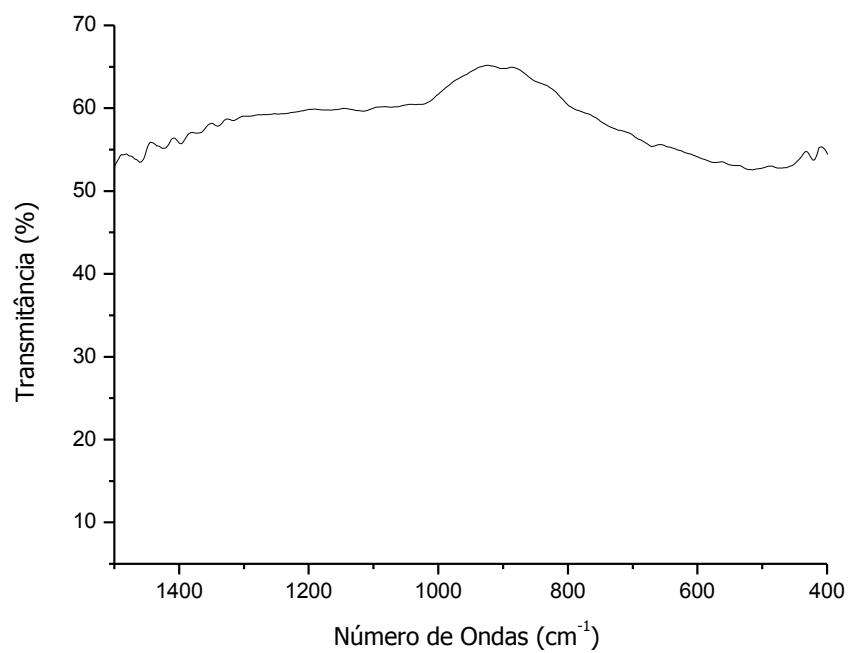


Figura 6.19 - Espectro de infravermelho da amostra SPJ correspondente ao ponto P4 do simplex.

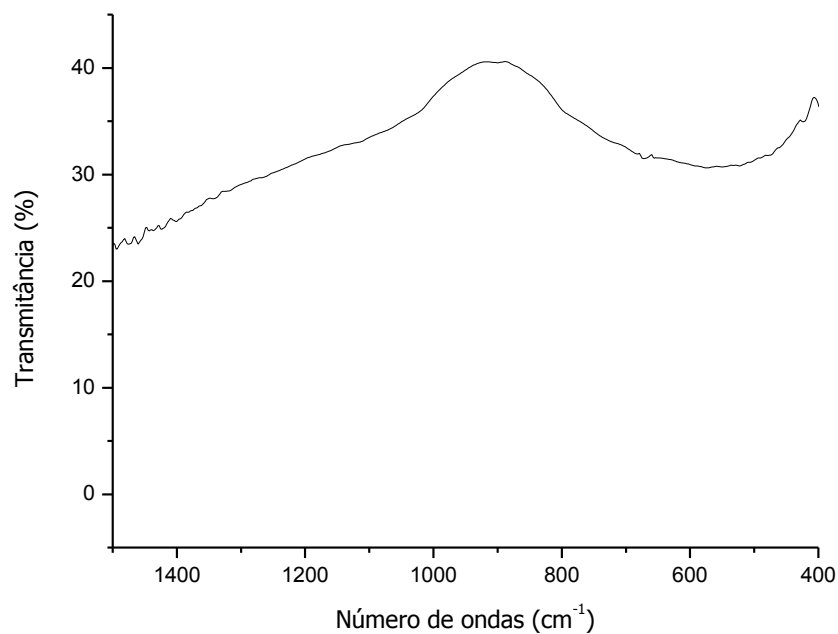


Figura 6.20 - Espectro de infravermelho da amostra AFJ correspondente ao ponto P4 do simplex.

## 6.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A metodologia adotada conseguiu extrair sílica de todas as amostras.
- A sílica extraída das amostras de cinzas se encontra no estado amorfo.
- A solubilidade da sílica aumenta com o aumento da temperatura e da molaridade.
- A contribuição da finura do material sobre o rendimento de sílica extraída é mais influenciada pela temperatura de reação do que pela molaridade da solução.
- Sob baixa temperatura e baixa molaridade da solução de NaOH, a amostra de quartzo, material reconhecidamente de natureza cristalina, foi a que apresentou o menor rendimento de sílica extraída, enquanto a amostra de metacaulim apresentou o maior rendimento.
- Parece verossímil que para reação a 175°C durante 24 h em solução 3,7 M NaOH a ativação alcalina do metacaulim foi suficiente para formação de micro compostos.
- Entre as cinzas residuais, o rendimento de sílica extraída da amostra obtida pelo processo da moagem foi quase sempre inferior ao obtido pela amostra que continha a fração de cinza residual com  $\Phi \leq 75\mu\text{m}$ , isto significa que o caráter amorfo foi mais relevante que a finura, quanto à reatividade do material.
- O rendimento de sílica extraída diminui quando relação massa da amostra/volume da solução aumenta.
- Nem sempre um maior rendimento de sílica extraída significou uma maior quantidade de sílica extraída.
- Tendo em vista o grande volume de matéria prima disponível, os valores alcançados para o rendimento de sílica extraída das cinzas é significativo.
- O rendimento e a quantidade de sílica extraída nas cinzas residuais podem ser incrementados a partir de um controle mais efetivo da temperatura dos fornos e das condições de lavagem da cana-de-açúcar.

## **CAPÍTULO VII**

### **ATIVAÇÃO ALCALINA DA CINZA RESIDUAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

#### **7.1 INTRODUÇÃO**

Após estudo da solubilidade da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar em ambiente alcalino, se pretende avaliar o desempenho mecânico de pastas produzidas com incorporação total ou parcial deste resíduo, através do mecanismo de ativação alcalina. Desta forma se estará agregando valor e contribuindo para mitigar os impactos ambientais causados pela estocagem deste resíduo.

#### **7.2 EXPERIMENTAL**

##### **7.2.1 Materiais**

##### **Cinza residual do bagaço de cana de açúcar**

Entre as amostras de cinzas residuais inicialmente caracterizadas no capítulo IV e posteriormente beneficiadas pelos processos de moagem ou peneiramento no capítulo V, foram consideradas no processo de síntese as amostras SPJ (fração passante na malha 200 mesh) e AFJ (moída durante 60 min em moinho de bolas periquito), cujo estudo da solubilidade da sílica foi feito no capítulo VI. A composição química destas amostras é destacada na tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Composição química das amostras de cinza residual consideradas na síntese

| <b>Amostra</b> | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>CaO</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | <b>MgO</b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> |
|----------------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| <b>SPJ</b>     | 71,07                  | 6,66                  | 7,92                               | 2,97                               | 4,41       | 2,78                              | 2,74       | 0,44                   | -                      |
| <b>AFJ</b>     | 89,24                  | 1,69                  | 3,74                               | 1,29                               | 1,29       | 0,63                              | 0,80       | 0,14                   | 0,40                   |

### **Metacaulim**

Material reativo, rico em sílica e alumina, já caracterizado no capítulo IV.

### **Ativador alcalino**

Utilizando a massa de óxidos extraídos no capítulo VI, suas composições e densidades, se estabeleceu a composição do silicato produzido. O resultado é mostrado na tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Composição dos silicatos produzidos (percentual de massa)

| <b>ATIVADOR</b>  | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>H<sub>2</sub>O</b> |
|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| <b>SSPJ (*)</b>  | 15,00                  | 4,27                   | 0,65                  | 0,12                               | 79,96                 |
| <b>SAFJ (**)</b> | 16,24                  | 5,17                   | 0,35                  | 0,17                               | 78,08                 |

(\*) Silicato produzido pela solubilidade da amostra SPJ nas condições do ponto P8 do simplex.

(\*\*) Silicato produzido pela solubilidade da amostra AFJ nas condições do ponto P8 do simplex.

O silicato de sódio comercial utilizado como fonte complementar de álcalis e sílica apresentou a seguinte composição fornecida pelo fabricante: Na<sub>2</sub>O (17,62 %), SiO<sub>2</sub> (35,42 %) e H<sub>2</sub>O (46,96 %).

### 7.2.2 Métodos

#### Preparo, moldagem e cura dos corpos de prova

Foram confeccionadas seis séries, cada uma composta de seis exemplares cilíndricos com diâmetro de 22 mm e altura de 45 mm (tubos de CPVC). A nomenclatura e composição de cada série são mostradas na tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Nomenclatura e composição das amostras sintetizadas

| Nomenclatura   | Material precursor          | Ativador | Ativador/precursor<br>(ml/g) | Água/sólidos<br>(ml/g) |
|----------------|-----------------------------|----------|------------------------------|------------------------|
| <b>SPJ 0</b>   | Metacaulim                  | SSPJ     | 0,700                        | 0,540                  |
| <b>AFJ 0</b>   | Metacaulim                  | SAFJ     | 0,700                        | 0,530                  |
| <b>SPJ 50</b>  | 50% Metacaulim +<br>50% SPJ | SSPJ     | 0,625                        | 0,490                  |
| <b>AFJ 50</b>  | 50% Metacaulim +<br>50% AFJ | SAFJ     | 0,500                        | 0,400                  |
| <b>SPJ 100</b> | SPJ                         | SSPJ     | 0,500                        | 0,400                  |
| <b>AFJ 100</b> | AFJ                         | SAFJ     | 0,400                        | 0,320                  |

As pastas foram produzidas obedecendo ao seguinte ciclo de mistura:

- Introdução do aglomerante (material precursor).
- Homogeneização do aglomerante.
- Introdução gradativa do ativador.
- Mistura e homogeneização manual dos materiais.
- Moldagem dos corpos de prova.
- Vibração dos corpos de prova.

Os materiais obtidos por ativação alcalina são muito sensíveis à forma como são curados. Segundo Pinto (2004), a cura em temperatura ambiente dá lugar a fissuras devido à evaporação da água das camadas mais exteriores do material, isto porque a reação de ativação alcalina sendo espontânea é exotérmica. Depois, água do interior pode aflorar à superfície por efeito de capilaridade. A saída desta água inibe o desenvolvimento da

reação, além de vir carregada de íons  $\text{Na}^+$  que combinado com o  $\text{CO}_2$  atmosférico pode formar carbonato de sódio.

Para atenuar estas dificuldades optou-se por acelerar o processo de cura através do aumento de temperatura. A escolha por  $55^\circ\text{C}$  com provetes envoltos em filme de polietileno até a data da ruptura teve por base o trabalho de Gomes (2011) que nestas condições obteve uma matriz geopolimérica com bom comportamento mecânico.

As figuras 7.1 e 7.2 são ilustrativas dos corpos de prova curados durante sete dias.



Figura 7.1 - Imagens SPJ 0 e SPJ 50 (7 Dias).

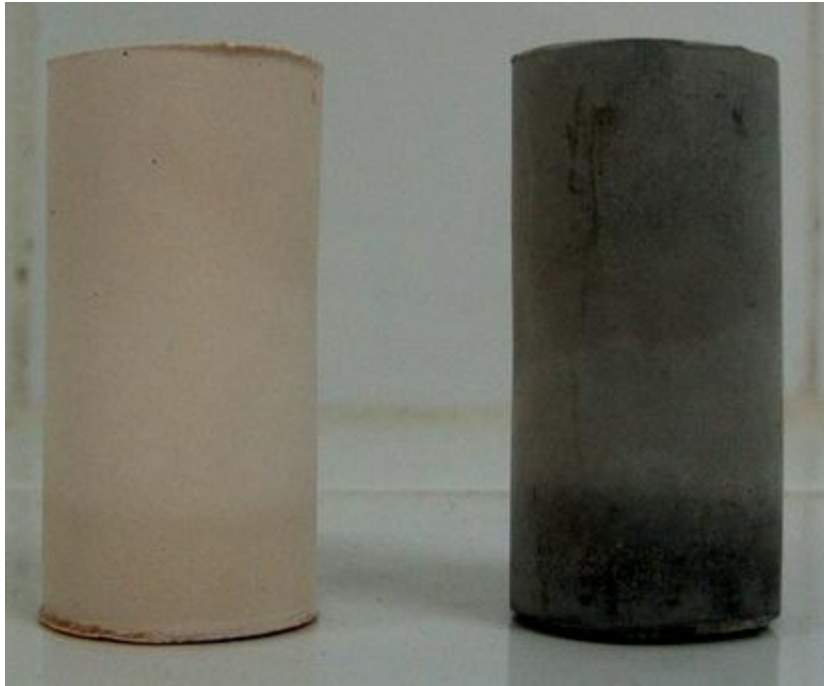


Figura 7.2 - Imagens de AFJ 0 e AFJ 50 (7 Dias).

Independentemente do tempo de cura, as pastas produzidas com as composições SPJ 100 e AFJ 100 não endureceram.

#### **Ensaio de resistência à compressão axial**

Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Shimadzu, modelo Autograph AG-X 10 KN (figura 7.3). A velocidade de carregamento foi de  $0.05\text{N/mm}^2/\text{seg}$ .

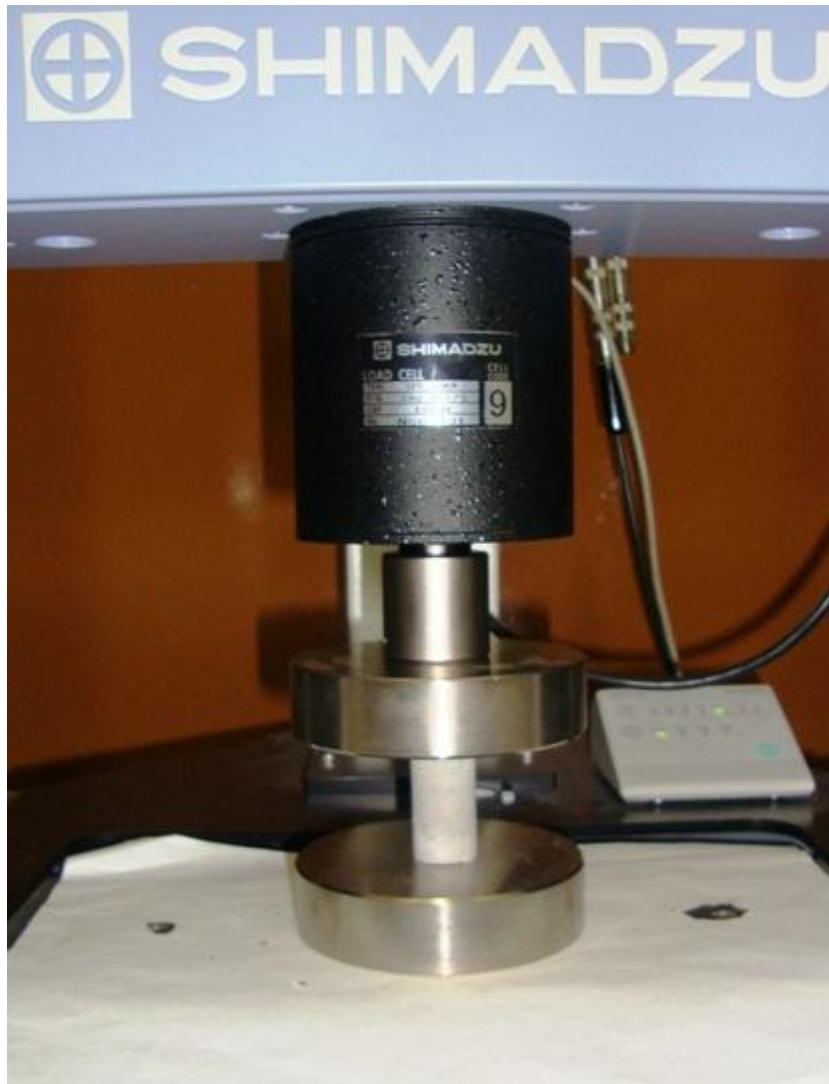


Figura 7.3 - Imagem do teste de resistência à compressão axial.

### **Difração de Raios-X**

Após o teste de resistência à compressão axial das amostras curadas durante 14 dias a 55°C (SPJ 0, AFJ 0, SPJ 50 e AFJ 50), resíduos do material foi submetido ao processo de moagem e então analisados por difração de raios-x.

### 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### Resistência à compressão axial

As pastas SPJ 100 e AFJ 100 não iniciaram o mecanismo de ganho de resistência. Os resultados para os testes de compressão axial das outras quatro séries, considerando os tempos de 7 e 14 dias de cura, estão estabelecidos nas tabelas 7.4 a 7.11.

Tabela 7.4 - Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 0 (7 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\epsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>1</b>             | 7,32                                    | 0,88                                    |
| <b>2</b>             | 4,82                                    | 0,62                                    |
| <b>3</b>             | 4,85                                    | 0,58                                    |
| <b>Média</b>         | 5,66                                    | 0,69                                    |
| <b>Desvio padrão</b> | 1,43                                    | 0,16                                    |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,82                                    | 0,09                                    |

Tabela 7.5 - Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 50 (7 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\epsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>1</b>             | 6,53                                    | 1,78                                    |
| <b>2</b>             | 11,05 (*)                               | 1,97 (*)                                |
| <b>3</b>             | 5,58                                    | 1,26                                    |
| <b>Média</b>         | 6,06                                    | 1,52                                    |
| <b>Desvio padrão</b> | 0,68                                    | 0,33                                    |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,48                                    | 0,23                                    |

Tabela 7.6 - Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 0 (14 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 7,15                                    | 2,14                                       |
| <b>2</b>             | 4,24                                    | 1,08                                       |
| <b>3</b>             | 5,67                                    | 1,00                                       |
| <b>Média</b>         | 5,69                                    | 1,41                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 1,45                                    | 0,64                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,84                                    | 0,37                                       |

Tabela 7.7 - Resultado do ensaio de compressão axial para SPJ 50 (14 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 6,30                                    | 2,28                                       |
| <b>2</b>             | 6,47                                    | 1,76                                       |
| <b>3</b>             | 6,79                                    | 1,99                                       |
| <b>Média</b>         | 6,52                                    | 2,01                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 0,25                                    | 0,26                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,14                                    | 0,15                                       |

Tabela 7.8 - Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 0(7 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 5,99                                    | 6,27                                       |
| <b>2</b>             | 5,72                                    | 6,47                                       |
| <b>3</b>             | 6,33                                    | 8,30                                       |
| <b>Média</b>         | 6,01                                    | 7,01                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 0,31                                    | 1,12                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,18                                    | 0,64                                       |

Tabela 7.9 - Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 50 (7dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 6,29                                    | 5,99                                       |
| <b>2</b>             | 5,00                                    | 2,64                                       |
| <b>3</b>             | 7,68                                    | 3,73                                       |
| <b>Média</b>         | 6,32                                    | 4,12                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 1,34                                    | 1,71                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,77                                    | 0,99                                       |

Tabela 7.10 - Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 0 (14 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 7,07                                    | 6,57                                       |
| <b>2</b>             | 11,42 (*)                               | 5,02 (*)                                   |
| <b>3</b>             | 7,07                                    | 5,50                                       |
| <b>Média</b>         | 7,07                                    | 6,04                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 0,00                                    | 0,76                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,00                                    | 0,54                                       |

Tabela 7.11 - Resultado do ensaio de compressão axial para AFJ 50 (14 dias)

| <b>Exemplar</b>      | <b><math>\sigma_{\max}</math> (Mpa)</b> | <b><math>\varepsilon_{\max}</math> (%)</b> |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>1</b>             | 8,04                                    | 5,63                                       |
| <b>2</b>             | 5,88                                    | 4,89                                       |
| <b>3</b>             | 8,78                                    | 6,19                                       |
| <b>Média</b>         | 7,57                                    | 5,57                                       |
| <b>Desvio padrão</b> | 1,51                                    | 0,65                                       |
| <b>Erro padrão</b>   | 0,87                                    | 0,37                                       |

Para efeito de análise estatística dos resultados, os valores tabelados e destacados com (\*) foram desconsiderados no cálculo da média, no entanto é bom ressaltar que estes valores são reais, o que é animador. O salto para maior apresentado por estes exemplares

pode indicar que a etapas de vibração e definição da planicidade da seção melhor ajustados podem trazer ganhos significativos do ponto de vista do comportamento mecânico.

Para possibilitar uma visualização mais clara dos aspectos comparativos, foram traçadas as figuras 7.4 e 7.5, mostrando o resultado da tensão de compressão axial, valor médio, considerando sete e quatorze dias de cura térmica respectivamente.

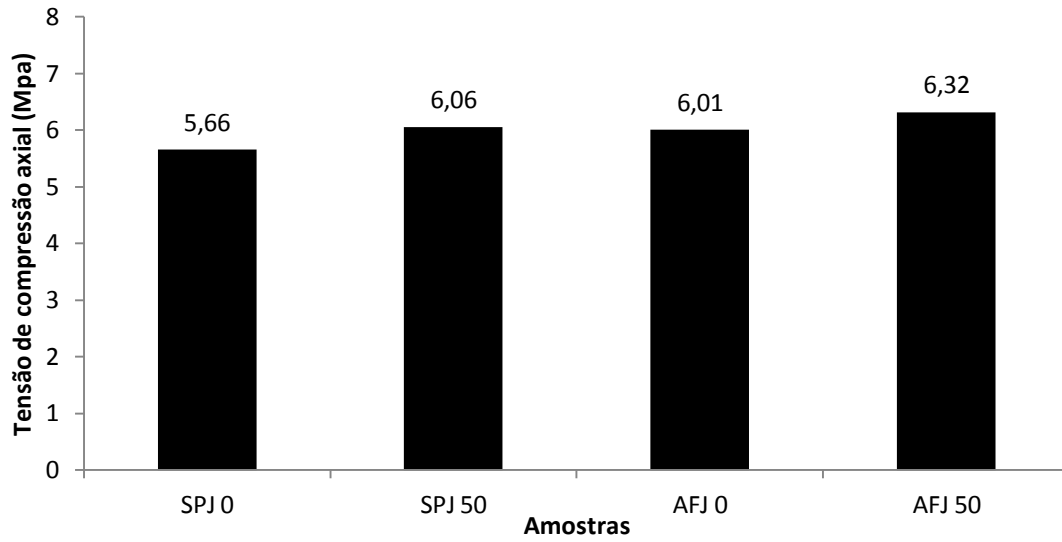


Figura 7.4 - Tensão de compressão axial considerando sete dias de cura térmica.

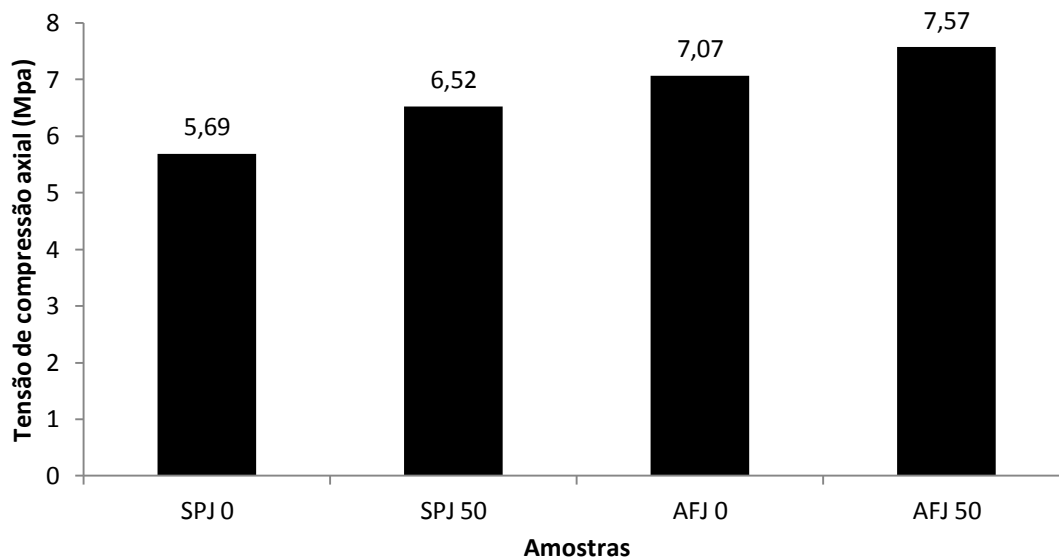


Figura 7.5 - Tensão de compressão axial considerando quatorze dias de cura térmica.

Pode se notar que:

- A tensão de compressão axial de todas as séries aumentou com o tempo.
- Independente do tempo de cura, as amostras com inclusão de 50% de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar tiveram um ganho de resistência de compressão axial quando comparadas com as amostras de referência (100% metacaulim).
- A amostra com melhor desempenho quanto à tensão de compressão axial foi AFJ 50 e com pior desempenho foi SPJ 0.
- As amostras AFJ apresentaram maior tensão de compressão axial que as amostras SPJ, nas mesmas condições.

As características de um material obtido por ativação alcalina de aluminossilicatos dependem fortemente dos valores estabelecidos para as razões molares dos seus principais constituintes: sílica, alumina, álcalis e água. A resistência mecânica, por exemplo, aumenta quando a razão molar sílica/alumina também aumenta e quando a relação ativador/precursor (mL/g) diminui mantidas as demais razões dentro de intervalos aceitáveis. Na tabela 7.12 estão relacionadas às razões molares utilizadas nas seis séries produzidas, juntamente com os intervalos sugeridos por Davidovits (1982) de forma a otimizar as condições de durabilidade e resistência mecânica de um produto obtido por ativação alcalina de aluminossilicatos.

As evidências observadas nos aspectos comparativos guardam consonância com estas afirmativas, quando se olha para as razões molares utilizadas nas quatro séries que foram submetidas ao ensaio de compressão axial (tabela 7.12) e para as relações ativador/precursor, postas na tabela 7.3. As dificuldades encontradas com as amostras SPJ 100 e AFJ 100, nas condições de cura estabelecidas, podem ser justificadas em função de que uma elevação exorbitante das razões molares S/A gerou como consequência um desajuste nos valores das outras razões molares. O grau de cristalinidade do material precursor também concorreu na mesma direção.

Tabela 7.12 - Razões molares utilizadas nas séries produzidas e intervalos de Davidovits

| <b>Amostra</b>    | <b>S/A</b> | <b>M/S</b>  | <b>M/A</b>  | <b>H/M</b> |
|-------------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <b>SPJ 0</b>      | 3,100      | 0,393       | 1,217       | 8,362      |
| <b>AFJ 0</b>      | 3,130      | 0,405       | 1,266       | 8,002      |
| <b>SPJ 50</b>     | 5,439      | 0,280       | 1,524       | 9,709      |
| <b>AFJ 50</b>     | 6,801      | 0,212       | 1,445       | 9,036      |
| <b>SPJ 100</b>    | 15,640     | 0,160       | 2,500       | 11,330     |
| <b>AFJ 100</b>    | 41,080     | 0,090       | 3,510       | 13,350     |
| <b>Davidovits</b> | 3,3 – 4,5  | 0,20 – 0,48 | 0,80 – 1,60 | 10 - 25    |

### **Difração de Raios-X**

Na figura 7.6 são mostrados os espectros de difração de raios-x para as amostras SPJ 0 e AFJ 0, onde o material precursor foi constituído 100% de metacaulim, estando as diferenças estreitamente relacionadas com o ativador que foram SSPJ e SAFJ, respectivamente. De acordo com os valores apresentados na tabela 7.2 a composição destes dois ativadores é semelhante. Com isto não aconteceu diferenças sensíveis nos espectros.

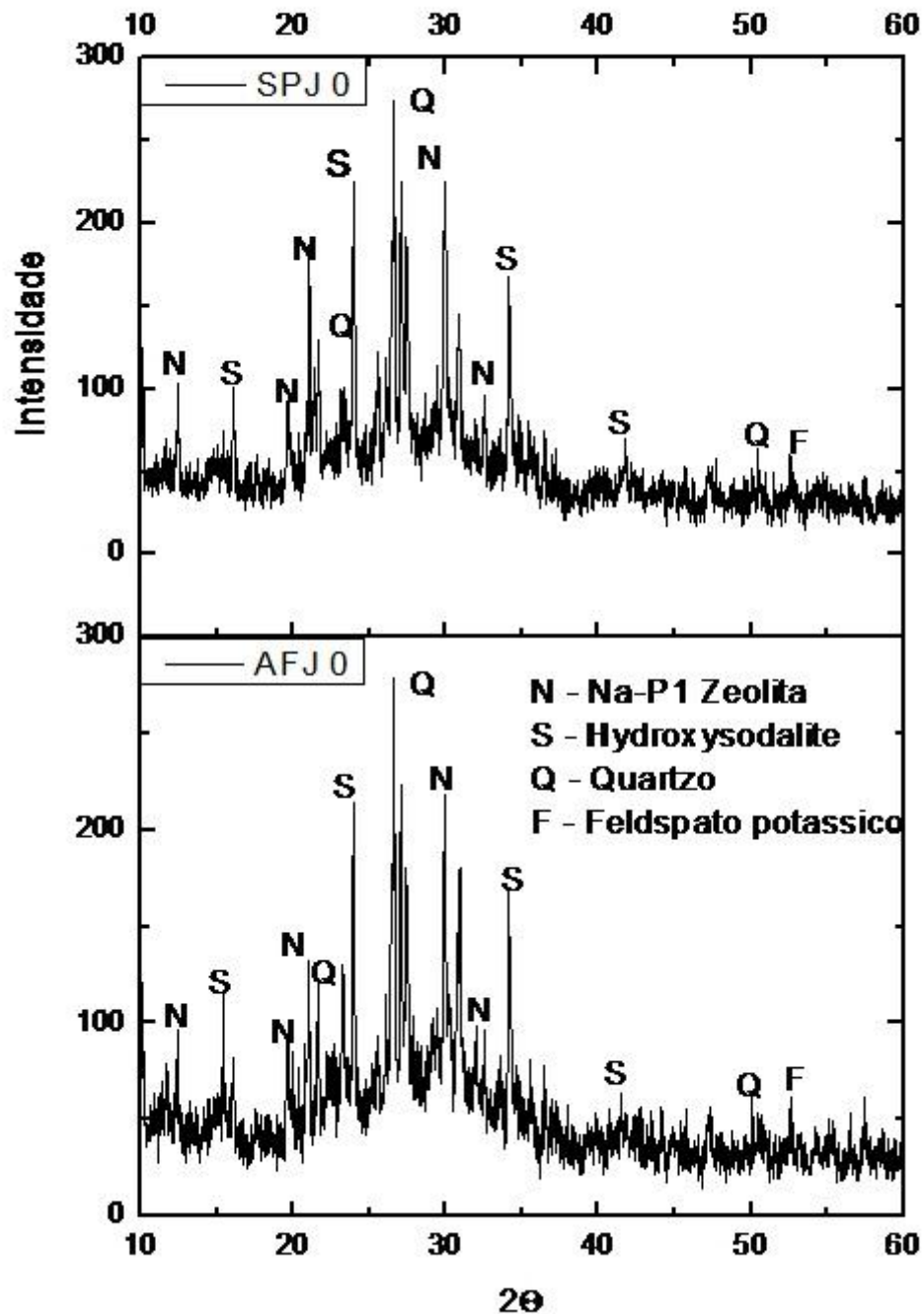


Figura 7.6 - Difração de raios-x após o teste de resistência à compressão axial das amostras (SPJ 0 e AFJ 0) curadas durante 14 dias a 55°C.

O material sintetizado trata-se de um compósito. O halo amorfo para  $2\theta$  entre 20°C e 35°C e picos de outros minerais cristalinos, a exemplo do quartzo e do feldspato potássico, herdados do metacaulim, são característicos do geopolímero que tem como

material precursor o metacaulim. Por outro lado, os picos referentes à Na-P1 zeólita (N) e hydroxysodalite (S) indica a presença de zeólitas no compósito.

Na figura 7.7 são mostrados os espectros de difração de raios-x para as amostras SPJ 50 e AFJ 50, onde o material precursor foi constituído 50% de metacaulim e 50% de cinza residual.

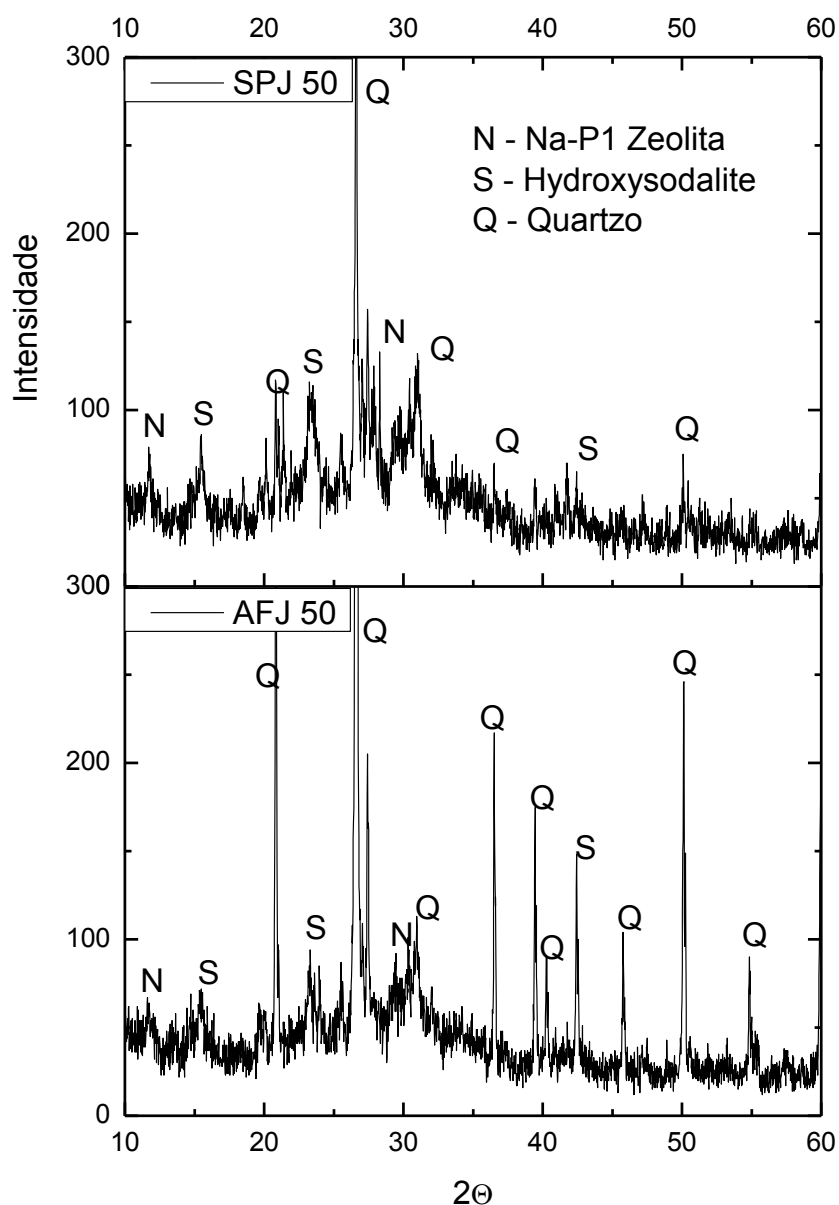


Figura 7.7 - Difração de raios-x após o teste de resistência à compressão axial das amostras (SPJ 50 e AFJ 50) curadas durante 14 dias a 55°C.

A presença do metacaulim justifica um discreto halo amorfo para  $2\theta$  entre  $20^\circ\text{C}$  e  $35^\circ\text{C}$  nas duas amostras. A amostra AFJ 50 apresenta um grau de cristalinidade maior que a amostra SPJ 50 e isto se justifica porque a amostra de cinza AFJ (ver figura 5.21 AFJ 60) é bem mais cristalina que a amostra SPJ (ver figura 5.11 SPJ fundo). Também se observa que se formou um compósito com constituintes geopoliméricos e zeolíticos.

#### 7.4 ATIVAÇÃO ALCALINA DE CINZA RESIDUAL DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM CONDIÇÕES MAIS SEVERAS DE CURA

Com o interesse em incorporar ao produto alcalinamente ativado um maior volume do resíduo, as pastas produzidas com as composições SPJ 100 e AFJ 100 foram submetidas a um processo de cura mais rigoroso. Foi utilizada cura a  $180^\circ\text{C}$  por 24 h em autoclave sendo o provete metálico ( $\varnothing 26,7 \times 52 \text{ mm}$ ) acondicionado num cadinho de teflon hermeticamente fechado. O resultado dos testes de compressão axial é mostrado através das figuras 7.8 e 7.9.

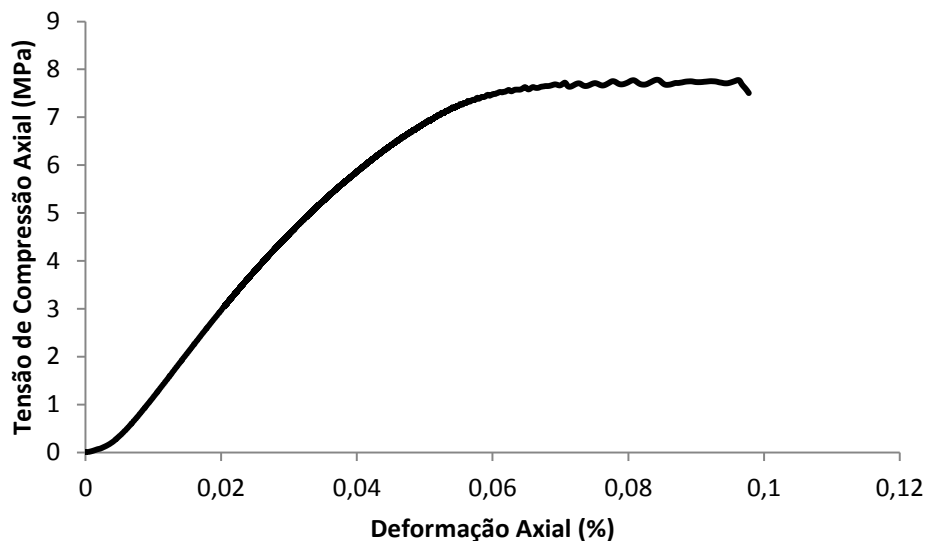


Figura 7.8 - Curva tensão – deformação na compressão axial para SPJ 100.

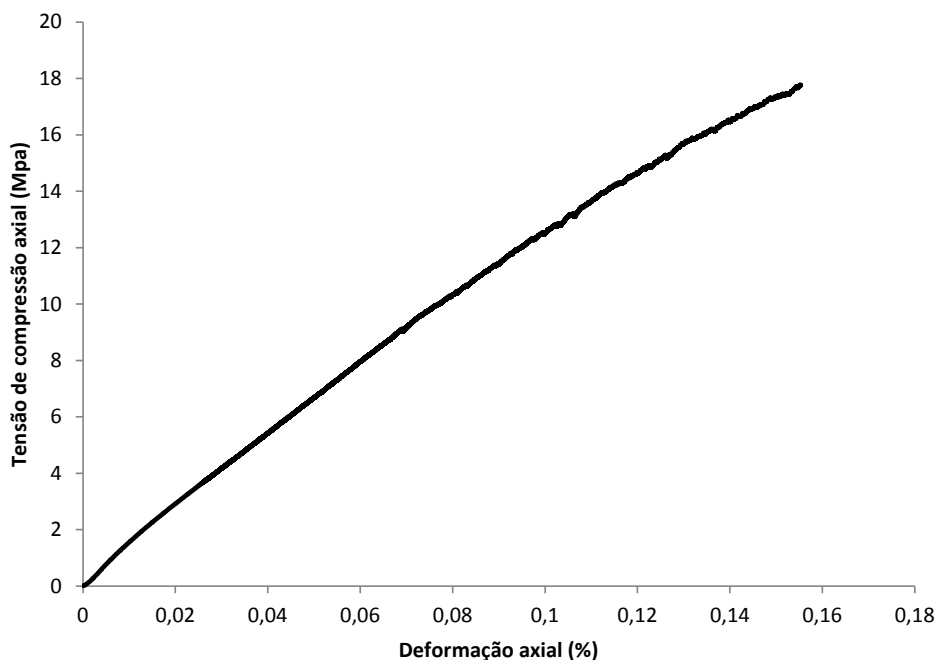


Figura 7.9 - Curva tensão-deformação na compressão axial para AFJ 100.

Comparando os resultados para as duas amostras, observa-se:

- Uma melhor resposta, do ponto de vista da resistência à compressão axial, da amostra AFJ comparada com SPJ. Esta constatação está em consonância com o resultado discutido na seção 7.2.
- Os resultados também são quase sempre superiores aos obtidos nas condições da seção 7.3, indicando a importância das condições de cura do material, mesmo se tratando de um material precursor possuidor de um grau de cristalinidade mais elevado.

## 7.5 INCORPORAÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO COMERCIAL E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Com o interesse em melhorar o desempenho mecânico do produto obtido por ativação alcalina com incorporação de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, foram moldados corpos de prova com composição previamente definida: (S/A=4, M/S=0,26, M/A=1,2 e H/M=10). Como no metacaulim a razão S/A é de 2,95, sílica complementar foi incorporada, vindo 50% da cinza residual, SPJ e SSPJ, e 50% do silicato comercial (SiNa). Para atender as demais razões molares, foi utilizado também hidróxido de sódio. Esta

amostra foi identificada como SPJ (\*). A composição em massa da pastaficou definida como mostrado na tabela 7.13.

Tabela 7.13 - Composição em massa (%) da amostra SPJ (\*)

| Amostra | Metacaulim | SPJ  | NaOH  | SSPJ  | SiNa  |
|---------|------------|------|-------|-------|-------|
| SPJ (*) | 43,20      | 6,20 | 10,60 | 26,80 | 13,25 |

Foram moldados corpos de provas cilíndricos com  $\phi$  22 mm x 45 mm (tubos de CPVC) curados em temperatura ambiente e envoltos em filme de polietileno durante sete, quatorze e vinte e oito dias. O resultado do ensaio de compressão axial é apresentado na figura 7.10.

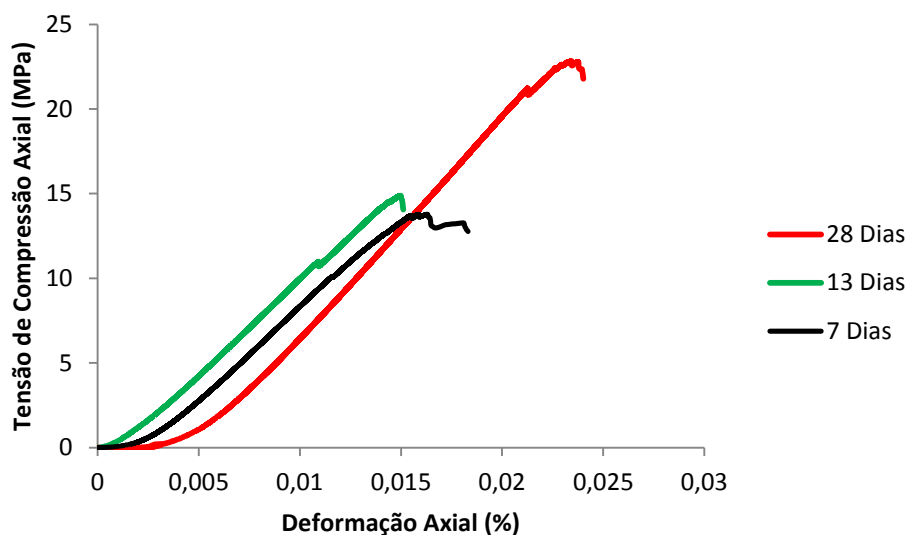


Figura 7.10-Curva tensão – deformação de SPJ (\*)

Do resultado exposto na forma da figura 7.10 podemos extrair as seguintes considerações:

- A resistência à compressão axial da amostra aumentou com o tempo.
- O módulo de elasticidade do material praticamente não variou com o tempo.
- Apesar das condições de cura ser menos severas que as impostas para as pastas produzidas nas condições da seção 6.3, o comportamento do material, do ponto de

vista da resistência à compressão axial, foi sempre melhor independente da idade. A explicação pode estar na natureza amorfa da sílica vinda do silicato comercial.

## 7.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- É possível a ativação alcalina da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar.
- Em todos os casos a resistência à compressão axial da amostra aumentou com o tempo.
- As condições de cura das pastas alcalinamente ativadas com incorporação de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar exercem um papel fundamental quanto ao comportamento mecânico.
- Matrizes alcalinamente ativadas com o silicato produzido (SSPJ e SAFJ), sendo o material precursor constituído de 100 % de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, não iniciaram o mecanismo de ganho de resistência quando curados por 14 dias a 55°C.
- Matrizes alcalinamente ativadas com o silicato produzido (SSPJ e SAFJ), sendo o material precursor constituído de 50 % metacaulim e 50 % cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, alcançaram até 11,05 MPa de resistência axial de compressão quando curados por 7 dias a 55°C.
- Matrizes alcalinamente ativadas com o silicato produzido (SSPJ e SAFJ), sendo o material precursor constituído de 100 % de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, alcançaram até 20 MPa de resistência axial de compressão quando submetidas a 180°C por 24 h em autoclave sendo o provete acondicionado num cadinho de teflon hermeticamente fechado.
- Matrizes alcalinamente ativadas com silicato comercial e silicato produzido (SSPJ), sendo o material precursor constituído de 85 % metacaulim e 15 % cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar, alcançaram até 23 MPa de resistência axial de compressão, mesmo curadas a temperatura ambiente.
- Nas mesmas condições de cura e composição do material precursor, as matrizes com incorporação de AFJ responderam melhor, do ponto de vista da resistência axial de compressão, que as matrizes com incorporação de SPJ. A explicação ser atribuída

ao fato de que em AFJ a razão molar sílica/alumina foi maior e a relação ativador/precursor (mL/g) foi menor.

- O produto sintetizado é um compósito com características geopoliméricas e zeolíticas.

## **CAPÍTULO VIII**

### **CONCLUSÕES**

Acerca da variabilidade composicional e estrutural de cinzas em função do nível tecnológico de sua indústria (fonte fornecedora), do período (safra) e local de coleta (bottom e fly ash), estabelecendo as propriedades físicas, químicas e mineralógicas, pode-se concluir:

- Todas as amostras de cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram uma granulometria semelhante a uma areia fina. O principal composto presente é a sílica, com teor superior a 70%, presente nas fases cristalina e amorfa. Os constituintes com menor concentração foram os óxidos de potássio, alumínio, ferro, cálcio e magnésio.

- Há indicações de que um melhor nível tecnológico do processo produtivo afeta diretamente a composição do resíduo da cinza de bagaço de cana. Isto tem como evidência principal o fato de que, de acordo com a análise granulométrica, a quantidade de material pulverulento foi maior para as cinzas fornecidas pela usina produtora de etanol e açúcar (maior nível tecnológico). Também, de acordo com a composição química e análise mineralógica, a quantidade de sílica, na forma quartzo, foi maior nas cinzas fornecidas pela fonte produtora apenas de açúcar (menor nível tecnológico).

- No tocante ao local de coleta, as amostras obtidas do pré-ar (fly ash) apresentam maiores teores de material pulverulento e menor teor de sílica cristalina, evidenciado pelo menor módulo de finura e menor ocorrência de quartzo das amostras independentemente da fonte e período de coleta, respectivamente.

Acerca da metodologia de beneficiamento das cinzas para seu emprego como fonte de sílica, através de processos mecânicos e térmico: moagem, peneiramento e queima controlada do bagaço, pode-se concluir:

- O principal benefício trazido pelo processo de moagem da cinza residual diz respeito ao ganho em área específica, alcançando índices superiores a 500%. Através do peneiramento foi possível identificar uma redução no teor da cristalinidade das amostras a medida que o tamanho das partículas diminuem, evidenciado pela análise microestrutural. A cinza obtida por queima controlada do bagaço de cana-de-açúcar trouxe benefícios do ponto de vista tanto mineralógico como físico, propiciando um ganho de área específica da cinza, superando os valores apresentados pelas cinzas residuais, mesmo aquelas submetidas ao processo de moagem.

Acerca do efeito da cristalinidade e da finura no processo de solubilidade e no rendimento de sílica extraída da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, pode-se concluir:

- A metodologia adotada possibilitou a extração de sílica de todas as amostras, estando esta no estado amorfo, evidenciado pela análise mineralógica. O grau de cristalinidade foi mais relevante que a finura, quanto o rendimento da extração da sílica. Foi possível solubilizar mais de 50% da sílica presente na cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar. O rendimento de sílica extraída das cinzas residuais pode ser incrementado a partir de um controle mais efetivo da temperatura dos fornos e das condições de lavagem da cana-de-açúcar na indústria.

Acerca do efeito do teor de incorporação das cinzas, como adições em materiais cimentícios alcalinamente ativados, no comportamento mecânico, pode-se concluir:

- A síntese de materiais cimentícios alcalinamente ativados a partir da cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar necessita de condições especiais de cura, especialmente no tocante à temperatura.

- Materiais cimentícios alcalinamente ativados com silicatos produzidos (SSPJ-silicato extraído da cinza SPJ e SAFJ-silicato extraído da cinza APJ), tendo 100% de cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar como material precursor, curados a 55°C por 14 dias, não iniciaram o mecanismo de ganho de resistência. Quando submetidos a 180°C por 24 h, os materiais alcançaram até 20 MPa de resistência axial de compressão .

- Matrizes alcalinamente ativadas com o silicato produzido (SSPJ e SAFJ), sendo o material precursor constituído de 50% metacaulim e 50% cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar, alcançaram até 11,05 MPa de resistência axial de compressão quando curados por 7 dias a 55°C.

- Matrizes alcalinamente ativadas com silicato comercial e silicato produzido (SSPJ), sendo o material precursor constituído de 85% metacaulim e 15% cinza residual de bagaço de cana-de-açúcar, alcançaram até 23 MPa de resistência axial de compressão, mesmo curadas a temperatura ambiente.

### **Considerações Finais**

Tendo em vista o grande volume de cinza residual de bagaço de cana em diversas regiões do mundo, o aporte de novas tecnologias de beneficiamento propostas neste trabalho permite a viabilização da produção de uma fonte alternativa e sustentável de sílica solúvel. Com isso, esta tecnologia também permite avançar no desenvolvimento de novos materiais estruturais com grandes teores de incorporação de cinza da agroindústria. Os materiais sintetizados por esta fonte alternativa de silício também contribuem para o desenvolvimento de tecnologia sustentável à medida que agregam diretamente valor a um resíduo importante dentro da cadeia da produção agroindustrial. Dentre os parâmetros estudados, especial atenção deve ser dada ao controle da fonte de cinza, principalmente no que se refere à minimização do teor de sílica cristalina. Um processo de lavagem da cana mais eficiente e um controle adequado da temperatura de queima do bagaço certamente contribuem nesta direção.

## REFERÊNCIAS

- AFFANDI, S., SETYAWAN, H., WINARDI, S., PURWANTO, A. e BALGIS, R, 2009, **A facile method for production of high-purity silica xerogel from bagasse ash.** The Society of Powder Technology Japan, Published by Elsevier B.V and The Society of Powder Technology Japan.
- AKRAM, T., *et al.*, 2008, **Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash.** Construction and Building Materials. v. 23, Issue 2, February 2009, pp. 703-712, Pakistan.
- ALEXANDER, G.B., *et al.*, 1954, “**The solubility of amorphous silica in water**”, *J. Phys. Chem.*, pp 453-455.
- ASPEX CORPORATION. **Resumo dos principios da microscopia eletrônica de varredura.** Disponível em: <http://www.aspexcorp.com>. Acessado em: 10 Fev 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). **NBR 6508 – Determinação de massa específica utilizando picnômetro**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987). **NBR 7219 – Teor de material pulverulento**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987). **NBR 7219 – Teor de material pulverulento**, Rio de Janeiro.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). **NBR 7224 – Determinação da área específica de cimentos e outros materiais em pó empregando o permeâmetro de Blaine**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). **NBR NM 18 – Determinação da perda ao fogo do cimento**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2003). **NBR NM 248 – Determinação da composição granulométrica de agregados**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2003). **NBR NM 248 – Determinação da composição granulométrica de agregados**, Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2006). **NBR NM 45 – Determinação da massa unitária e do teor de vazios**, Rio de Janeiro.
- BAC, B. H., SONG, Y., MOON, Y., KIM, M. H. e KANG, M., 2010, **Effective utilization of incinerated municipal solid waste incineration ash: zeolitic material synthesis and silica extraction**. Waste Management and Research.
- BARATA, M. S, 2002, **Avaliação preliminar do resíduo caulínítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de metacaulinita altamente reativa**. Ambiente Construído, v. 2, n. 1, pp. 69-78, Porto Alegre.
- BARBOSA, V.F.F., MACKENZIEB, K.J.D., THAUMATURGO, C., 2000, **Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers**. International Journal of Inorganic Materials. pp. 309-317.
- BARBOSA, M. P. e PRABHU, A.S, 2002, **Aplicação do silicato de cálcio na cultura do arroz**. Embrapa: Santo Antônio de Goiás.

- BARBOSA, N. P., *et al.*, 2004, **Estudo do caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland**. Nocmat.
- BARRER, R., *et al.*, 1974, **Chemistry of soil minerals – part IV – action of some basic solutions on metakaolinite and kaolinite**. J.S.C. Dalton Publishers.
- BLEICHER, L. e SASAKI, J. M, 2000, **Introdução à difração de raios x em cristais**. Fortaleza: Editora da UFC.
- CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., KIATTIKOMOL, K, 2009, **Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material concrete**. Revista Construction and Building Materials, v. 23, Issue 11, pp. 3352-3358.
- CONAB. **A geração termoeletrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil. Análise do desempenho da safra 2009-2010**.
- COOK, D. J, 1986, **Concrete technology and design**. In: Cement replacement materials.
- COOK, D. J., 1986, **Rice husk ash** In: Swamy, R. N. (ed), Concrete technology and design – v. 3, Cement Replacement materials, London: Blackie and Son Ltd.
- CORDEIRO *et al.*, 2004, **Influence of mechanical grinding on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash**. Use of recycled materials in building and structures, Barcelona.
- CORDEIRO, G. C., 2006, **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, pp. 445, Rio de Janeiro.

- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO R. D., FAIRBAIRN, E. M. R, 2009, **Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios**. Revista Química Nova, v.32, n. 1, pp. 82-86.
- CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO R. D., FAIRBAIRN, E. M. R, 2010, **Ultrafine sugar cane bagasse ash: high potential Pozzolana material for tropical countries**. Revista Ibracom de estruturas e materiais, v. 3, n. 1, pp. 50-67.
- CRIADO, M., PALOMO, A., FERNANDEZ-JIMENEZ, A, 2005, **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**. Fuel 84, pp. 2048-2054.
- DAROLT, R. D. *et al.*, 2010, **Estudo do efeito do tempo de moagem via seca**. Cerâmica Industrial, 2010.
- DAVIDOVITS, J. *Mineral polymers and methods of making them*. US Patent 4.349.386 (1982). 14 Set 1982.
- DAVIDOVITS, J. **Global warning impact on the cement and aggregates industries**. World Resource Review 6, 263 (1994).
- DAVIDOVITS, J. **Method for bonding fiber reinforcement on concrete and steel structures and resultant products**. U.S. Patent 5.925.449 (1999). 20 Jul 1999.
- DAVIDOVITS, J. **Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials**. U.S. Patent 5.539.140 (1996). 23 Jul 1996.
- DAVIDOVITS, J, 1999, **“Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology”**. Proceedings of the Second International Conference Geopolymère.

- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J, 1992, **Minerais constituintes das rochas—Uma introdução**, 2 ed., pp. 558, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- DIAS, D. P. e PESSANHA, M. C. R, 2004, **Cimento ecológico para a construção civil: Ativação alcalina da cinza do bagaço de cana**. Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável.
- FARIA, K. C. P., GURGEL, R. F., HOLANDA, J. N. F., 2012, **Recycling of sugar cane bagasse ash waste in the production of clay bricks**. Journal of environmental management, v. 101, pp. 7-12.
- FIGUEIRA, H. V. O., ALMEIDA, S. L. M, 2002, **“Cominuição”**. In: Luz, A. B. *et al.* Tratamento de minérios, 3 ed, pp. 111-191. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.
- FREITAS, E. S., 2005, **Caracterização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- FRIAS, M., *et al.*, 2011, **Brazilian sugarcane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture**. Cement and concrete composites, v. 33, issue 4, pp. 490-496.
- FRÍAS, M., VILLAR-COCIÑA, E., MORALES, E. V., 2007, **Characterisation of sugar cane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters**. Waste management 27, pp. 533-538.
- GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K, 2007, **Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material**. Cement and Concrete Composites, Barking, v. 29, pp. 515-524.

- GOMES, K.C., NÓBREGA, A.F., VIEIRA, A.P., TORRES, S.M., de BARROS, S., BARBOSA, N.P, 2007, **Ativação Alcalina de Resíduos de Caulim**, In: International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies: Ecological Materials and Technologies for Sustainable Building, Alagoas. Brasil NOCMAT 2007.
- GOMES, K. C., 2011, **Distribuição do Fe em compósitos geopoliméricos a base de precursores ricos em ferro**. Tese de doutorado, UFPB, João pessoa.
- GOVINDARAJAN, D. e JAYALAKSHMI, G, 2011, **XRD, FTIR and microstructure studies of calcined sugar cane bagasse ash**. In: Advances in Applied Science Research Department of Physics, Annamalai University, Annamalai Nagar.
- GOYAL, A., KUNIO, H., HIDEHIKO, O, 2010, **Properties and reactivity of sugarcane bagasse ash**. Tottori University, Japan.
- GRANIZO, M. L, 1998, “**Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes**”. Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.
- HAMELINCK, C. N. *et al.*, 2005, **Etanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short, middle and long term**. Biomass and Bioenergy, v. 28, pp. 384-410.
- HERNAWATI, N. S. e INDARTO, D. P. **Factory of silica from bagasse ash with precipitation process**. Final project, Faculty of Industrial Technology – Institute of technology Sepuluh Nopember Surabaya Indonesian, 2010.
- JANJATURAPHAN, S. e WANSOM, S, 2010, **Pozzolanic activity of industrial sugar cane bagasse ash**. Suranaree J. Sci. Technol. 17(4): 349-357.

- KAPS, C. e BUCHWALD, A, 2002, **Property controlling influences on the generation of Geopolymeric binders based on clay**. Proceedings of the geopolymer conference, Melbourne.
- KAWABATA, Y. K, 2008, **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na composição de compostos fibrosos e concreto leve para construção rural**. Tese de (Doutorado), Faculdade de Zootecnia e Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, SP, pp. 169.
- KHURSHID, A., AMIN, N. U., MOHAMMAD, T. H, 2009, **Physicochemical study of bagasse and bagasse ash from the sugar industries of NWFP, Pakistan and its recycling in cement manufacturing**. J. CHEM. SOC. PAK, v. 1, n. 3.
- KOBATA, P. Y. G. e PAPAI, M, 2008, **Técnicas empregadas na análise de sílica livre cristalina**. In: II Jornada sobre a exposição à sílica e silicose na indústria de revestimentos cerâmicos. São Paulo: IPT.
- KRESHKOV, A. P., CHIVIKOVA, A. N., ZAGOROVSKAVA, A.A, 1965, **A rapid method for determining free amorphous silica in clay**. URSS: J. Anal. Chem 1295-1296.
- LIMA, S. A. *et al.*, 2011, **Concretes made with sugarcane bagasse ash: evolution of the durability for carbonation and abrasion tests**. Ambiente construído, v. 11, n. 2, pp. 201-212, Porto Alegre.
- LIMA, S. A, 2011, **Utilização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado miúdo em concretos para artefatos de infraestrutura urbana**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- LIMA, S. P. B. ET AL, 2011, **Production of silica gel from residual rice husk ash**. Química Nova, v. 34, n. 1, pp. 71-75.

- MACEDO, P. C., CASTALDELLI, V. N., AKASAKI, J. L., MELGES, J. L. P., FIORITI, C. F.; TASHIMA, M. M.; BERNABEU, J. J. P, 2009, **Revisão bibliográfica sobre o uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar na construção civil** – Anais do 51º Congresso Brasileiro do Concreto. IBRACON.
- MAGALHÃES, R. S., *et al.* **Utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar para desenvolver material vitrocerâmico, aplicado na construção civil.** Projeto desenvolvido pelo Departamento de Física e Química da UNESP, Presidente prudente, São Paulo.
- MANSANEIRA, E. C., 2010, **Verificação da potencialidade do uso da cinza do bagaço da cana-de-açúcar em cimento Portland.** Dissertação, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR.
- MAPA, 2011, **Evolução da Produtividade e da Produção de Cana-de-Açúcar no Brasil por Safra.** Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Secretaria de produção e agroenergia. Departamento da Cana-de-Açúcar e Agroenergia.
- MARTIN, C.C., *et al.*, 2007, **Análise via espectroscopia no infravermelho da sílica proveniente da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- MAUAD, M. *et al.*, 2008, **Silício no solo e na planta.** Em: Produção e Gestão Agroindustrial, v. 2, pp 193-213, Campo Grande, MS.
- MEHTA, P. K., 1973, **Belgian Patent N° 802909.**
- MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M., 2008, **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** 3. ed. São Paulo: IBRACON.
- MIRANDA, I. C, 2009, **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa do bagaço e da palha da cana-de-açúcar.** Dissertação de mestrado, Escola de Química, UFRJ.

- MORALES, E.V., VILLAR-COCIÑA , E., FRÍAS, M., SANTOS, S.F., SAVASTANO JR, H., 2009, **Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane wastes ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation.** Cement & Concrete Composites 31, pp. 22-28.
- NEHDI, M., DUQUETTE, J., EL DAMATTY, A., 2003, **Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete.** Science Direct, Pergamon. Cement and Concrete Research 33, pp. 1203 - 1210.
- NUNES, I. H. S., 2009, **Estudo das Características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção.** Maringá: Universidade Estadual de Maringá.
- OLIVEIRA, M. P. e BARBOSA, N. P., 2006, **Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 2, Campina Grande, Paraíba, 2006.
- OSÓRIO, W. R., PEIXOTO, L. C. e GARCIA, A., 2009, **Efeitos da agitação mecânica e de adição de refinador de grão na microestrutura e propriedade mecânica de fundidos da liga Al-Sn.** Revista Matéria, v. 14, n. 3.
- PALOMO, A., VARELA, M.T.B., GRANIZO, M.T., PUERTAS, F., VARQUEZ, T., GRUTZECK, M. W., 1999, **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin.** Cement and Concrete Research, pp. 997–1004.
- PALOMO, A. e PALACIOS, M., 2003, **Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromiun and lead.** Cement and Concrete Research, pp. 289-295.
- PANDEY, A. *et al*, 2000, **Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse.** Bioresource Technology, v. 74, p. 69-80.

PAULA, M. O. *et al.*, 2008, **Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial do cimento Portland**. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental, v. 13, n. 3, pp. 353-357.

PAULA, M. O., 2006, **Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. Dissertação – Mestrado em Engenharia Agrícola. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, pp. 77.

PAYÁ, J., BORRACHERO, M.V., DÍAZ-PINZÓN, L., ORDÓÑEZ, L.M, 2002, **Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77: pp. 321-325.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V., MELLADO, A. e GODONEZ, L. M., 2001, **Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method**. Cement and Concret Research 31, pp. 227-231.

PEREIRA, D. S.T., OLIVEIRA, F. A., SILVA, F. J. e THAUMATURGO, C., 2005, **Análise micro estrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa**. Nocmat, Rio de Janeiro.

PINTO, A.T., 2004, **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. Tese de doutorado, Escola de Engenharia Universidade do Minho, Guimarães.

POGGIALI, F. S. J., 2010, **Desempenho de microconcretos fabricados com cimento portland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar**. Escola de Engenharia da UFMG.

POUEY, M. T. F, 2006, **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vista à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

- RIBEIRO, M. J. E ABRANTES, J.C., 2001, **Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo**. Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Portugal.
- RODRIGUES, R., 2004, **Bagaço e álcool**. Revista agroanalysis.
- ROSA, S. S., GARCIA, J. L. F., 2009, **O etanol de segunda geração: limites e oportunidades**. Revista do BNDES, n. 32, pp. 119-150.
- SALES, A. e LIMA, S. A., 2010, **Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement**. Waste Manegement, v. 30, issue 6, pp. 1114-1122.
- SANGSTER, A. G. *et al.*, 2001, **Silicon deposition in higher plants**. In: Silicon in agriculture, Amsterdam.
- SANTOS, S., 1997, **Estudo da viabilidade de utilização de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, pp. 133.
- SILVA, F. A. N., 2009, **Characterization of kaolin from Borborema-Seridó region – Paraíba and Rio Grande do Norte States**. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro.
- SOARES, M. M. N. S., 2010, **Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia, Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- SOUZA, A. E. *et al.*, 2011, **Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials**. Journal of Environmental Management, v. 92, Issue 10, pp. 2774-2780.

- SOUZA, G. N., FORMAGINI, S., CUSTÓDIO, F. O., SILVEIRA, M. M., 2007, **Desenvolvimento de Argamassas com Substituição Parcial do Cimento Portland por Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-açúcar**. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Anais Bento Gonçalves, Brasil: IBRACON.
- SOUZA, P. S. L., 2003, **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- SPENDLEY, W., HEXT, G. R., 1962, *Chemometrics*, pp. 441-461.
- SUGITA, S., 1994, **On the burning principle and the furnace design based on the principle for producing highly active rice husk ash**. In: 3e International Conference on the Concrete Future, Kuala Lumpur, Malaysia, pp. 215-220.
- TASHIMA, M. M., 2006, **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento**. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.
- TEIXEIRA, R., 2001, **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, Brasil.
- TOLMASQUIM, M.T., *et al.*, 2009, **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. São Paulo: Novos Estudos.
- UNE 80225. **Métodos de ensayo de cementos. Analisis quimico. Determinación del dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) reactivo em los cementos, em las pozolanas y em las cenizas volantes**, 1993.
- ÚNICA – União da Indústria da Cana-de-Açúcar, 2010.

- VILMAR, M. B., 1996, **Máquinas e equipamentos para cerâmica**. Editora e Livraria Luana Ltda. 1 ed. Criciúma, Santa Catarina.
- WENHAUSEN, A. P., RODRIGUES, G. V. e MARCHETO, O., 2010, **Análises térmicas**. Florianópolis: Editora da UFSC.
- WORATHANAKUL, P., *et al.*, 2009, **Characterization for post-treatment effect of bagasse ash for silica extraction**. World Academy of Science, Engineering and Technology.
- ZANELLA, E. A., 2009, **Estudo de equilíbrio de troca iônica de sistemas binários e ternários de redes neurais**. Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, São Paulo.
- ZARDO, A. M.; BEZERRA, E. M.; MARTELLO, L. S.; SAVASTANO JR, H., 2004, **Utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como “fíler” em compostos de fibrocimento**. I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável (CLACS)/ X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ENTAC). São Paulo.