

Utilização da cinza de folha de cana-de-açúcar (CF) como material sustentável em aglomerantes ativado alcalinamente

Using the sugar cane straw ash (SCSA) as sustainable material in alkali-activated binders

Utilización de la ceniza de hoja de caña de azúcar (CHCA) como material sostenible en aglomerantes activados alcalinamente

Bianca Andrade Destro

Aluna de graduação, UNESP, Brasil.
destrobianca@gmail.com

João Claudio Bassan de Moraes

Aluno de doutorado, UNESP, Brasil.
jotabassan@gmail.com

Jorge Luís Akasaki

Professor Doutor, UNESP, Brasil.
akasaki@dec.feis.unesp.br

RESUMO

Os aglomerantes ativados alcalinamente estão sendo vistos como uma alternativa sustentável na construção civil devido a suas vantagens ambientais em relação ao cimento Portland. Estes novos materiais formados são obtidos por uma mistura de um precursor sólido com uma solução de ativação de alta alcalinidade. Neste estudo, foram utilizadas a escória de alto forno (EAF) e a cinza da folha de cana-de-açúcar (CF) como precursores sólidos. As proporções estudadas de EAF/CF (em massa) foram 100/0 (controle) e 75/25. Em relação ao ativador alcalino, foram utilizados os hidróxido e silicato de sódio, onde este último é o material que mais emite gás carbônico da ativação alcalina. No total, foram confeccionadas três combinações de argamassa para ensaios de resistência à compressão: relações de EAF/CF iguais a 100/0 e 75/25 ativados com somente hidróxido de sódio, e uma relação EAF/CF de 100/0 ativado com ambos, hidróxido e silicato de sódio. A presença de CF no sistema binário melhorou muito a resistência à compressão quando comparado com o controle. Além disso, as amostras com CF ativadas com somente hidróxido de sódio produziram semelhante valores de resistência à compressão aos obtidos para as argamassas de EAF ativadas com hidróxido e silicato de sódio. Dessa forma, as novas mesclas com substituição parcial de EAF por CF podem reduzir o uso do silicato de sódio como fonte de silício a fim de valorizar este resíduo e diminuir o uso do maior poluente da ativação alcalina. Isto ajudaria no âmbito da sustentabilidade devido ao aproveitamento de um resíduo e também criando um material mais ecologicamente correto devido a menor emissão de gás carbônico.

PALAVRAS-CHAVE: Ativação alcalina. Cinza da folha de cana-de-açúcar. Sustentabilidade.

ABSTRACT

The alkali-activated binders are being utilized as a sustainable alternative in the building construction due their environmental advantages related to Portland cement. These new kind of materials are obtained when a solid precursor is combined with a solution with high alkalinity. In this present study, the solid precursors utilized were the blast furnace slag (BFS) and the sugar cane straw ash (SCSA). The BFS/SCSA proportions (by mass) studied were 100/0 (control) and 75/25. Regarding to the alkaline solution, the sodium hydroxide and silicate were utilized, where the latter is the material that emits more greenhouse gas in the alkaline activation. In the total, three mortars combinations were assessed in compressive strength tests: BFS/SCSA relations of 100/0 and 75/25 activated with only sodium hydroxide, and one of 100/0 activated with both chemical reagents, sodium hydroxide and silicate. The presence of SCSA in this binary system improved the compressive strength when compared to the control. In addition, the SCSA-samples activated with only sodium hydroxide showed similar values of compressive strength than the mortars with BFS activated with sodium hydroxide and silicate. In this way, the new mixtures of BFS being replaced by the SCSA can reduce the use of sodium silicate as silicon source in order to valorize this waste and diminish the use of the most pollutant material in the alkaline activation. This could help in the sustainable issue due the use of a waste and also creating a more ecological material due it less greenhouse emission.

KEYWORDS: Alkaline activation. Sugar cane straw ash. Sustainable.

RESUMO

Los aglomerantes activados alcalinamente están siendo investigados como una alternativa sostenible en materiales de construcción debido a sus ventajas ecológicas en relación al cemento Portland. Estos nuevos tipos de materiales son obtenidos cuando un precursor sólido es combinado con una solución con alta alcalinidad. En este estudio, los precursores sólidos utilizados fueron la escoria de alto horno (EAH) y la ceniza de hoja de caña de azúcar (CHCA). Las relaciones EAH/CHCA (en masa) estudiados fueron 100/0 (control) y 75/25. En relación a la solución activadora, fueron utilizados el hidróxido y silicato de sodio, donde este último es el material que emite más gas carbónico en la activación alcalina. En total, fueron evaluadas tres combinaciones de morteros en ensayos de resistencia a compresión: EAH/CHCA de 100/0 y 75/25 activados solamente con hidróxido sódico, y una de 100/0 activada con ambos reactivos químicos, hidróxido y silicato sódico. La presencia de CHCA en estos sistemas binarios mejoró la resistencia a compresión cuando comparadas al mortero control. Además, los morteros con CHCA activados solamente con hidróxido sódico mostraron valores similares de resistencia a compresión comparados a los morteros con EAH activados con hidróxido y silicato sódico. Por lo tanto, las nuevas mezclas de EAH siendo remplazadas por CHCA pueden reducir el uso de silicato sódico como fuente de silicio con el objetivo de valorar un residuo and disminuir el uso del material más contaminante de la activación alcalina. Esto podría ayudar en la sostenibilidad debido al uso de un residuo e también creando un material más ecológico debido a menores emisiones de gas carbónico.

PALABRAS CLAVE: Activación alcalina. Ceniza de hoja de caña de azúcar. Sostenibilidad.

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a demanda mundial de cimento e concreto tem aumentado exponencialmente nos últimos vinte anos. Este crescimento é devido a alguns fatores principais, como por exemplo, o crescimento acelerado da população que resulta diretamente no aumento da necessidade de edifícios e infraestrutura no geral (VARGAS & HALOG, 2015). Assim, o setor da construção civil é responsável por uma grande parcela dos danos causados ao meio ambiente devido à grande produção e utilização de cimento Portland. A cada ano, a indústria de cimento é responsável por cerca de 5-8% das emissões mundiais de CO₂ liberados para a atmosfera (FERREIRA et al., 2015). Além disso, estudos mostram que, se o cenário continuar dessa forma, em 2025 a indústria de cimento Portland estará emitindo CO₂ a uma taxa de 3,5 bilhões de toneladas por ano (SHI et al., 2011).

Diante destes fatos, a produção de aglomerantes através do mecanismo da ativação alcalina, os chamados aglomerantes ativados alcalinamente, estão sendo estudados como uma alternativa para substituir o cimento Portland. Estes materiais são formados por um processo de poli-condensação e precipitação de um gel amorfo. A reação resultante desse processo ocorre entre um material rico em silício/cálcio ou silício/alumínio em estado amorfo e uma solução alcalina ativadora, formando compostos estáveis com boas resistência mecânica e durabilidade, podendo ser superiores ao cimento Portland em alguns casos (PROVIS & van DEVENTER, 2009). Além disso, diante do âmbito da sustentabilidade, esses aglomerantes consomem menos energia e também liberam uma quantidade menor de CO₂ e também proporcionam a reutilização dos desperdícios (MCLELLAN, et al., 2011).

Os ativadores mais utilizados, e também presentes neste trabalho, são o hidróxido e silicato de sódio, sendo que o primeiro é responsável pela alta alcalinidade para ocorrer a reação e o segundo serve como fonte de silício para obter produtos de hidratação mais densos e, conseqüente, mais resistentes. A combinação destes dois ativadores produz maiores resistências mecânicas quando se comparado ao uso separadamente (ESCALANTE-GARCÍA et al., 2003; JIMÉNEZ & PUERTAS, 2003).

Em relação aos precursores sólidos, foram utilizadas a escória de alto-forno (EAF) e a cinza de folha de cana-de-açúcar (CF). Em relação ao primeiro precursor sólido, a escória é um subproduto proveniente da indústria do aço, e seus componentes são muito similares ao do cimento convencional: ela é basicamente formada por SiO₂, Al₂O₃ e CaO. Portanto, a mistura de água com a escória resultará em dois produtos: C-S-H e C-A-S-H. Entretanto, como esta reação é lenta, é necessário a adição de um ativador alcalino para torná-la tão ou mais eficiente do que a reação envolvendo o cimento Portland (PROVIS & van DEVENTER, 2009; SHI, KRIVENKO, ROY, 2006). Sobre sua produção, uma enorme quantidade de escória é gerada em todo mundo como, por exemplo, a Europa, onde são obtidas quase 20 milhões de toneladas por ano (WANG et al., 2016).

Assim, esse artigo visa buscar uma alternativa mais sustentável, ecologicamente correta e com um menor custo através do uso do segundo precursor sólido: a cinza da folha de cana-de-açúcar (CF). Neste trabalho, a CF foi utilizada substituindo parcialmente a EAF com o intuito de ser uma fonte de silício mais sustentável. Essa alternativa consiste em reduzir a utilização da

escória de alto forno, onde o custo é igual ao do cimento Portland (MEYER, 2009), e dos silicatos alcalinos, que é responsável pela alta emissão de CO₂ na atmosfera os aglomerantes ativados alcalinamente (MELLADO et al., 2014). Como o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com aproximadamente 630 milhões de toneladas adquiridas na colheita de 2014/2015. (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA, 2014) tem-se uma grande quantidade de subproduto gerado, a folha da cana de açúcar, que já está sendo estudada como biomassa para geração de energia. Após este processo, é gerada uma cinza denominada cinza de folha de cana-de-açúcar (CF), que não possui uma correta valorização. Portanto, a CF pode ser utilizada como um material de construção em aglomerantes ativados alcalinamente devido à sua boa reatividade e ao seu sucesso substituindo parcialmente o cimento Portland (MORAES et al., 2015; MORAES et al., 2016).

Dessa maneira, este artigo tem por finalidade o estudo dos testes de resistência à compressão em sistemas binários compostos de EAF/CF em duas proporções: o controle (100/0) e a substituição parcial da CF (75/25). Essas mesclas foram ativadas alcalinamente com somente hidróxido de sódio. Uma mistura com EAF/CF 100/0 foi ativada com o uso de ambos, hidróxido de sódio e silicato de sódio, a fim de comparar o uso de silicato com a presença da CF.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo principal a valorização de um resíduo da indústria açucareira e a redução do uso de um material mais caro, no caso a escória de alto forno, e também substituir um material pouco sustentável, muito poluente e também de alto custo, que é o silicato de sódio.

3. METODOLOGIA/MÉTODO DE ANÁLISE

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A escória granulada de alto forno é um produto obtido pela fusão e arrefecimento da escória de de um alto-forno em água ou vapor, para produzir um produto vítreo granulado que é, então, seco e moídos em um pó fino. A origem do material para este trabalho foi do Ribas do Rio Pardo/MS. Em relação ao principal material deste trabalho, a folha de cana-de-açúcar utilizada foi obtida em plantações canavieiras próximas a cidade de Ilha Solteira/SP. A folha foi queimada em um processo de autocombustão e a cinza recolhida foi peneirada para remover impurezas e logo moída. Após estas etapas, a cinza já pode ser utilizada nos aglomerantes ativados alcalinamente. A composição química de ambos materiais é mostrada na Tabela 1. Sobre os reagentes químicos, foram utilizados hidróxido e silicato de sódio na preparação dos aglomerantes ativados alcalinamente. O hidróxido de sódio possui pureza maior do que 99%, enquanto o silicato de sódio utilizado foi em forma sólida com as porcentagens em massa de Na₂O e SiO₂ iguais a 18 e 63%, respectivamente. Estes produtos químicos são de origem da Dinâmica Química. Por fim, com o intuito de avaliar a influência da cinza da folha da cana-de-açúcar, foi feito o teste de resistência à compressão das argamassa moldadas em corpos de

prova cúbicos de 5x5x5 cm³ em uma Máquina Universal EMIC com um limite de carga de 2000 kN a uma taxa de carregamento de 0,5 MPa/s.

Tabela 1: Composição química da CF e EAF, em porcentagem de massa

Precursores sólidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Cl	Outros	PF
CF	58,6	9,0	8,4	4,6	1,6	5,4	1,9	0,7	3,3	6,5
EAF	33,0	11,5	0,6	43,5	7,3	0,4	1,9	0,1	1,6	0,1

Fonte: Elaborado pelos autores.

3.2 MÉTODOS

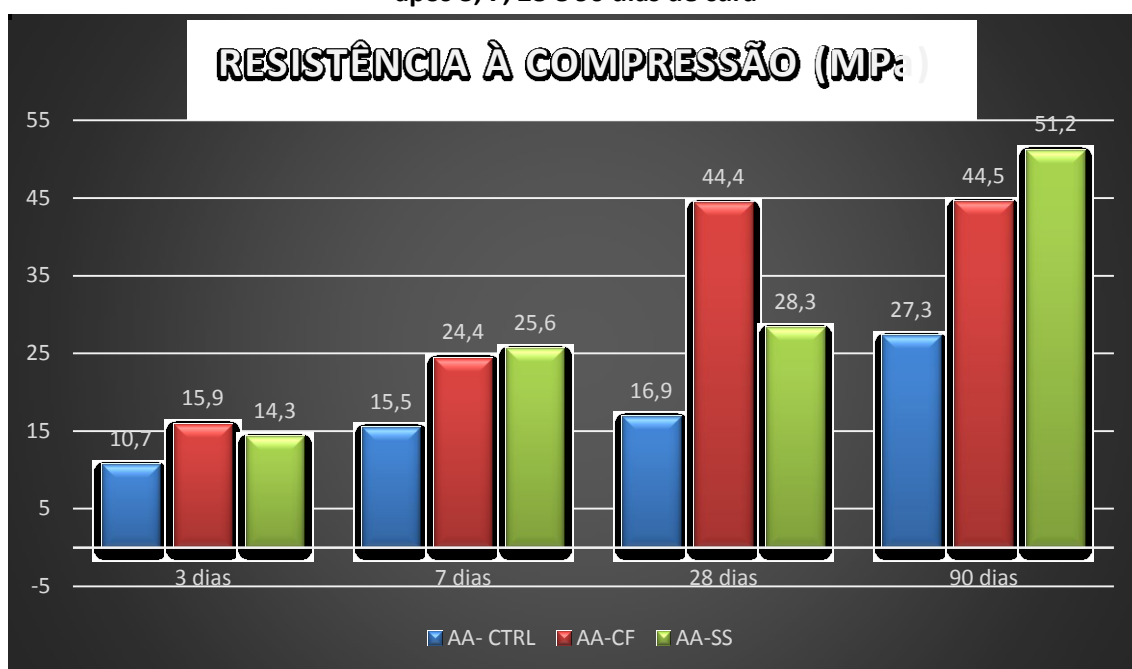
Para confecção das argamassas, as relações água/aglomerante e aglomerante/areia foram mantidas constantes em valores de 0,45 e 2,5, respectivamente. Seguindo para a solução ativadora, foram utilizadas duas composições: a primeira com somente hidróxido de sódio (concentração de Na⁺ igual a 8M) e a segunda com ambas, hidróxido e silicato de sódio (concentração de Na⁺ igual a 8M, relação molar SiO₂/Na₂O igual a 0,50). Seguindo para os precursores sólidos, a solução ativadora com somente hidróxido de sódio foi utilizada para duas proporções de EAF/CF: 100/0 (chamada de AA-CTRL) e 75/25 (chamada de AA-CF). Já para a solução com o uso de ambos reagentes químicos, hidróxido e silicato de sódio, foi somente utilizado a proporção de EAF igual 100/0 (chamada de AA-SS). Por fim, a análise do comportamento destes sistemas binários foi feita em quatro idades de cura: 3, 7, 28 e 90 dias à 25°C.

4. RESULTADOS

Assim, após todo o procedimento em laboratório, foi analisado o comportamento das argamassas em relação à resistência mecânica nos dias estipulados de cura, como mostra a Figura 1. Analisando a figura, a mescla contendo CF (AA-CF) apresentou resistência maior que a AA-CTRL em todas as idades de cura, mostrando que o uso do resíduo da indústria canavieira é melhor do que o controle desde os 3 dias de cura. Esta melhora pode ser atribuída ao silício reativo da CF, onde gerou melhores produtos de reação conseguindo uma resistência mecânica maior. Em comparação com a argamassa que utilizou silicato de sódio, nas idades de 3 e 7 dias, as amostras AA-CF e AA-SS apresentaram comportamentos iguais. Porém, foi após 28 dias que realmente os resultados foram extremamente bons, onde a mescla com CF atingiu 44,5 MPa, sendo maior do que a amostra de AA-SS nesta idade de cura. Após 90 dias, a argamassa AA-CF apresentou valores próximos a 45 MPa. Assim, após 90 dias de cura, as mesclas ativadas com silicato de sódio também teve um comportamento bem similar à de AA-CF (51,2 contra 44,5 MPa, respectivamente). Estes resultados mostraram que a CF como fonte de silício se mostrou efetiva nos resultados de resistência à compressão, porque a argamassa com o resíduo apresentou resistência superior ao seu controle e pode ser comparada com a utilização de silicato de sódio. Portanto, há a possibilidade de substituir a escória de alto forno pela cinza de folha de cana de açúcar fazendo com que se valorize este resíduo. Além disso, é

possível diminuir também o uso do silicato de sódio como fonte de silício. Desta forma, se reduz o uso de um grande emissor de CO₂ por materiais alternativos que realmente ajudam na sustentabilidade da criação de novos materiais.

Figura 1: Resultados de resistência à compressão das argamassas AA-CTRL, AA-CF e AA-SS após 3, 7, 28 e 90 dias de cura



Fonte: Elaborado pelos autores.

5. CONCLUSÃO

A utilização do mecanismo da ativação alcalina em sistemas binários de EAF/CF trouxe vantagens no âmbito da construção civil e sustentabilidade. A primeira vantagem foi que a substituição de EAF em 25% em massa por CF (AA-CF) resultou em excelentes sistemas com propriedades mecânicas semelhantes do que os sistemas sem cinza e ativado alcalinamente por misturas de hidróxido e silicato de sódio (AA-SS). Com este resultado, pode-se ver que o uso de CF pode reduzir a utilização do reagente químico mais caro e mais poluente: o silicato de sódio. A segunda consiste em uma enorme valorização da cinza da cana de açúcar nesses sistemas proporcionando um excelente gerenciamento desses resíduos que não possuíam destinação correta, por meio da substituição da escória de alto forno por CF, garantindo um alto grau de sustentabilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio financeiro do CNPq pelo projeto (processo n° 401724/2013-1) e à FAPESP pela bolsa concedida à primeira autora.

REFERÊNCIAS

ESCALANTE-GARCIA, J. I.; FUENTES, A. F.; GOROKHOVSKY, A.; FRAIRE-LUNA, P. E.; MENDONZA-SUAREZ, G. **Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis**. Journal of American Ceramics Society, v. 86, n. 12, p. 2148-2153, 2003.

LI, Y.; LIU, Y.; GONG, X.; NIE, Z.; CUI, S.; WANG, Z.; CHEN, W. **Environmental impact analysis of blast furnace slag applied to ordinary Portland cement production**. Journal of Cleaner Production, v. 120, p. 221-230, 2016.

McLELLAN, B.; WILLIAMS, R.; LAY, J.; VAN RIESSEN, A.; CORDER, G. **Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement**. Journal of Cleaner Production, v. 19, p. 1080-1090, 2011.

MELLADO, A.; CATALÁN, C.; BOUZÓN, N.; BORRACHERO, M.V.; MONZÓ, J.M.; PAYÁ, J. Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route RSC Advances, v. 4, 2014.

MEYER, C. **The greening of the concrete industry**. Cement and Concrete Composites, v. 31, p. 601-605, 2009.

MORAES J.C.B.; AKASAKI J.L.; MELGES J.L.P.; MONZÓ J.; BORRACHERO M.V.; SORIANO L.; PAYÁ J.; TASHIMA M. M. **Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars**. Construction and Building Materials, v. 94, p. 670-677, 2015.

MORAES, J. C. B.; MELGES, J. L. P.; AKASAKI, J. L.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PAYÁ, J. **Pozzolanic Reactivity Studies on a Biomass-Derived Waste from Sugar Cane Production: Sugar Cane Straw Ash (SCSA)**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 4, p. 4273-4279, 2016.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications**. Woodhead Publishing Limited, 2009.

SHI, S.; FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement**. Cement and Concrete Research, v. 41 p. 750-763, 2011.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. Londres e Nova Iorque: Taylor & Francis E-Library, 2006. 376 p.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR- UNICA. Produção de cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/>>. Acessado em: 22 agosto. 2016.

VARGAS, J.; HALOG, A. **Effective carbon emission reductions from using upgraded fly ash in the cement industry**. Journal of Cleaner Production, v. 103 p. 948-959, 2015.