



ATIVIDADE POZOLÂNICA DO BIOCHAR DE BAGAÇO DE CANA- DE-AÇÚCAR

Flavia F. Vieira¹; Gisleiva C. S. Ferreira^{1,2*}; Everton C. Souza²

1 – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Limeira, SP.

2 – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

gisleiva@unicamp.br

RESUMO

Uma das maneiras de processamento da biomassa para produção de energia (bagaço de cana-de-açúcar) é através da pirólise. Entretanto, esse processo apresenta um resíduo no final do processo chamado de biochar (bio-carvão). Considerando que a calcinação desse mesmo tipo de biomassa resulta em cinzas com propriedades pozolânicas, utilizadas como adição mineral em matrizes cimentícias, esse trabalho teve como objetivo principal determinar a atividade pozolânica de uma amostra de biochar. A metodologia experimental envolveu ensaios para a determinação da atividade pozolânica (NBR 5752⁽¹⁾ e 12653⁽²⁾), análises físico-químicas (FRX, DRX, TG) e determinação da morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV). Os resultados indicaram que a amostra de biochar estudada não apresenta atividade pozolânica, considerando os requisitos das normas citadas. Entretanto, os resultados podem ser justificados pela baixa temperatura durante o processo de pirólise, o que resultou em um biochar com alto teor de carbono, demonstrado pela perda ao fogo de 61%.

Palavras-chave: biomassa, resíduos agroindustriais, adições minerais, matrizes cimentícias.

INTRODUÇÃO

A biomassa é responsável por 8,2 % da oferta interna de produtos para geração de energia elétrica no Brasil, sendo que o bagaço da cana-de-açúcar constitui uma das principais fontes de biomassa junto com a lenha. Em 2021, a produção de cana-de-açúcar atingiu 582,3 milhões de toneladas, sendo gerados cerca de 160 milhões de toneladas de bagaço destinados a geração de energia elétrica⁽³⁾.

A pirólise é uma das técnicas utilizadas para geração de energia através do processamento da biomassa, a partir de reações de oxidação-redução com temperatura de queima controladas. No processo, uma parte é oxidada e hidrolisada, originando fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos; enquanto a outra parte é reduzida a carbono (biochar) em forma de cinzas⁽⁴⁾.

As cinzas provenientes do processo de calcinação já são aplicadas como adição mineral em matrizes cimentícias. Dessa forma, diversos autores vêm buscando caracterizar as propriedades físico-químicas do biochar, resultante de processo de pirólise, para uso como pozolana ou filler em matrizes cimentícias^(5,6,12,13,14,15). O objetivo desse trabalho foi determinar a atividade pozolânica de uma amostra de biochar de bagaço de cana de açúcar pirolisada através de suas características físico-químicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de biochar foi obtida a partir do processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar em temperatura de 480 °C. entretanto, para viabilizar a adição desta amostra nas pastas cimentícias foi necessário realizar o pré-processamento do biochar, o que envolveu a moagem da amostra (B0), utilizando um moinho de bolas, gerando dois tipos de amostras, com tempos de moagem de 1 hora (B1) e 24 horas (B24). Para efeito de comparação, também se utilizou a cinza de casca de arroz (CCA), sílica amorfa, produto comercializado como adição pozolânica para materiais cimentícios. Para o estudo das atividades pozolânicas do biochar foram analisadas as características físico-químicas do material após moagem. Para tanto foram realizadas análises de FRX, DRX, MEV, TGA e IAP (Índice de Atividade Pozolânica) pela ABNT NBR 5752:2014 e 12653:2014.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de biochar moídas (B1 e B24) e, comparativamente, a amostra de CCA foram submetidas a análise de granulometria à laser para determinação de massa específica e área superficial (Tabela 1). Os dados obtidos indicam que o processo de moagem por 1 h proporcionou uma finura ao biochar próxima aos valores obtidos pela CCA. Estas características indicam que a moagem por 1 hora é suficiente para atingir a finura necessária aos materiais pozolânicos.

Tabela 1: Exemplo de uma tabela e sua disposição no corpo do texto.

Amostras	Massa específica (g/cm ³)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Área superficial específica (m ² /g)
B1	1,73	4,10	17,34	61,23	0,63
B24	1,75	1,83	7,00	27,96	1,39
CCA	2,12	3,05	16,07	55,60	0,80

D10: 10% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor;
D50: 50% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor;
D90: 90% do material analisado encontra-se com diâmetro abaixo desse valor.

Autores que caracterizaram o biochar do bagaço da cana-de-açúcar residual para o mesmo fim, concluíram que as amostras por eles analisadas apresentaram 35,4% das partículas entre 2 e 50 µm, 23,05% entre 50 e 200 µm e 41,55% entre 200 e 2.000 µm ⁽⁵⁾. Comparando tais resultados com a amostra natural desta pesquisa (B0), verifica-se que a mesma é mais fina, pois apresentou apenas 15 % de suas partículas entre 2 e 50 µm. As Figuras 1a, 1b e 1c ilustram a morfologia (tamanho das partículas) conforme tempo de moagem, sendo respectivamente B0, B1 e B24. As imagens foram obtidas com ampliação de 2.500 vezes e a barra de medição da figura corresponde a 40 µm.

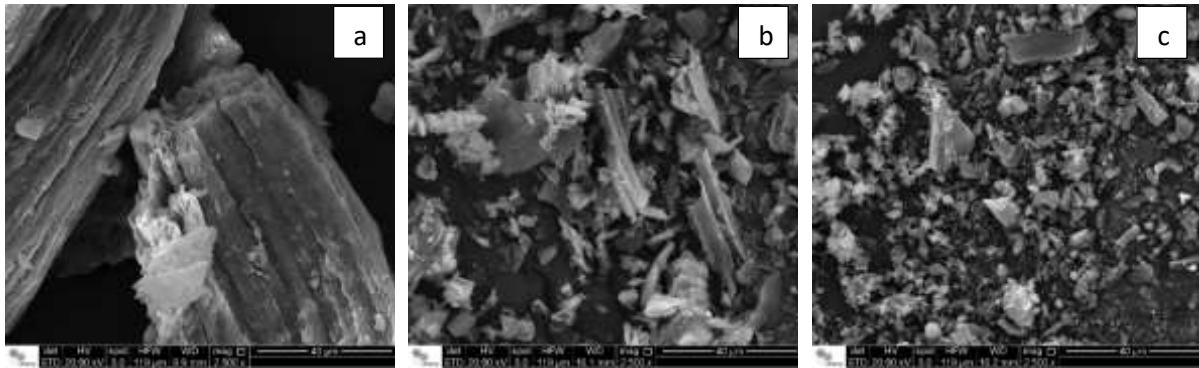


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura: (a) B0, (b) B1, (c) B24.

Os resultados da análise da composição química das amostras através da espectroscopia por FRX (Tabela 2) mostram que se que a amostra de biochar utilizada nesta pesquisa não atende ao teor mínimo de 50% da classe E, resíduo mineral ⁽²⁾, pois apresenta apenas 33,31% dos óxidos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. O mesmo ocorreu para a perda ao fogo (60,8%), valor acima do limite descrito pela mesma norma (<6%). Isso indica que o biochar possui alto teor de carbono residual, mesmo após o processo de pirólise, o que dificulta o seu uso como adição pozolânica. Estudos mostram que submeter o bichar a calcinação após pirólise pode proporcionar a obtenção de terrores superiores a 50% para os mesmos óxidos. Esse mesmo comportamento foi comprovado no valor de perda ao fogo, que passou de 81% para 6% após a calcinação da biomassa ⁽⁶⁾, valores próximos aos apresentados por cinzas calcinadas de casca de arroz ⁽⁷⁾.

Tabela 2: Composição química e perda ao fogo das amostras obtidas com a análise de FRX.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	PF
	(%)							
Biochar	25,40	4,78	3,13	0,81	0,63	0,05	0,56	60,80
CCA	88,90	1,30	--	1,70	1,20	--	--	5,00
CP V-ARI	17,30	4,04	2,47	61,90	2,97	0,33	2,97	5,70

A partir dos resultados das médias das tensões de ruptura obtidos foi possível calcular o índice de atividade pozolânica (IAP) do biochar e da CCA, conforme procedimentos descritos na NBR 5752 ⁽¹⁾ e os requisitos da NBR 12653⁽²⁾ (Figura 2). Os requisitos das normas citadas, inclui o IAP mínimo para classificar um material como pozolânico (>= 75% em relação a argamassa referência-R). As argamassas com biochar (B1e B24) apresentaram valores superiores aos especificados na norma (79% e 93%, respectivamente), porém esses resultados devem ser avaliados em conjunto com as demais exigências de características físico-químicas preconizadas pela mesma norma. A argamassa com CCA, utilizada como material pozolânico referência, apresentou IAP próximo ao da pasta referência (99%), o que corrobora os dados já apresentados na literatura para esse tipo de adição mineral.

Estudos mostram que a resistência mecânica das pastas com adições minerais depende da cinética das reações de hidratação, além da porosidade e índices de vazios ⁽⁸⁾. As adições minerais também podem promover um efeito físico às pastas cimentícias (“efeito filer”), ou seja, o preenchimento de vazios que confere maior compacidade à mistura, contribuindo para o aumento da resistência mecânica ^(9,10). Deve-se salientar que a presença de dióxido de silício também pode ocorrer pela contaminação dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço ou palha) com solo, durante o processo de colheita ⁽⁵⁾.

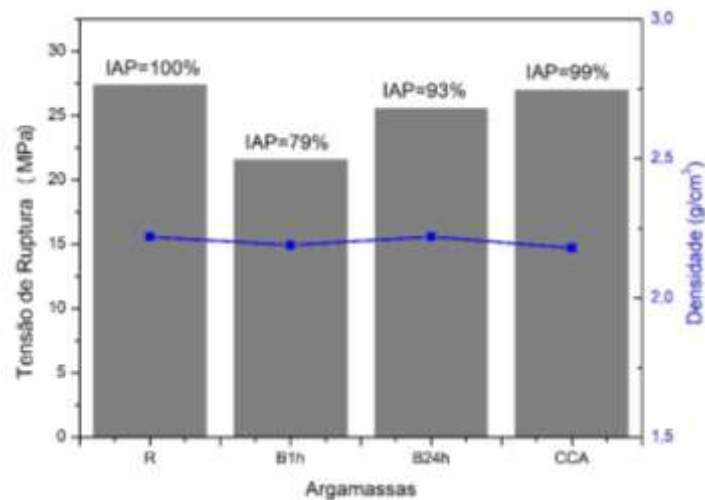


Figura 2: Valores de Resistência à compressão, índice de atividade pozolânica e densidade das argamassas produzidas com biochar, CCA e referência.

A amostra de biochar foi analisada através de difração de raios X (Figura 3), onde a presença de sílica amorfa foi identificada por halos de quartzo formados entre 15° e 35° (2θ), corroborando com a literatura. Isso pode ocorrer devido a contaminação do solo ou também devido à ausência de oxigênio durante o processo de pirólise, o que reduz a cristalinidade do biochar de bagaço de cana-de-açúcar ^(6,11,12).

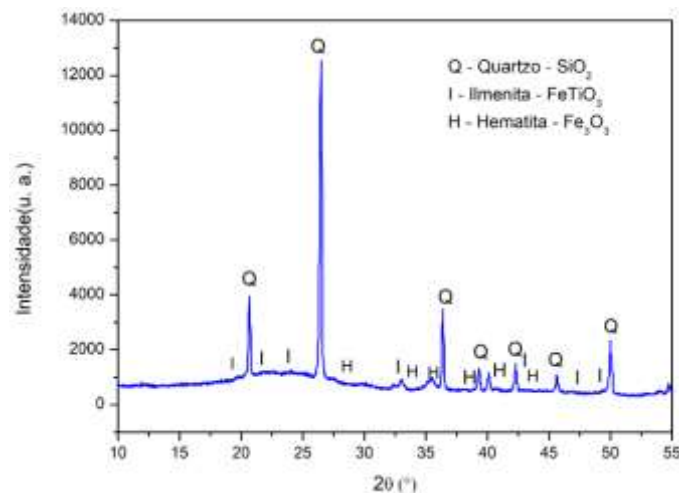
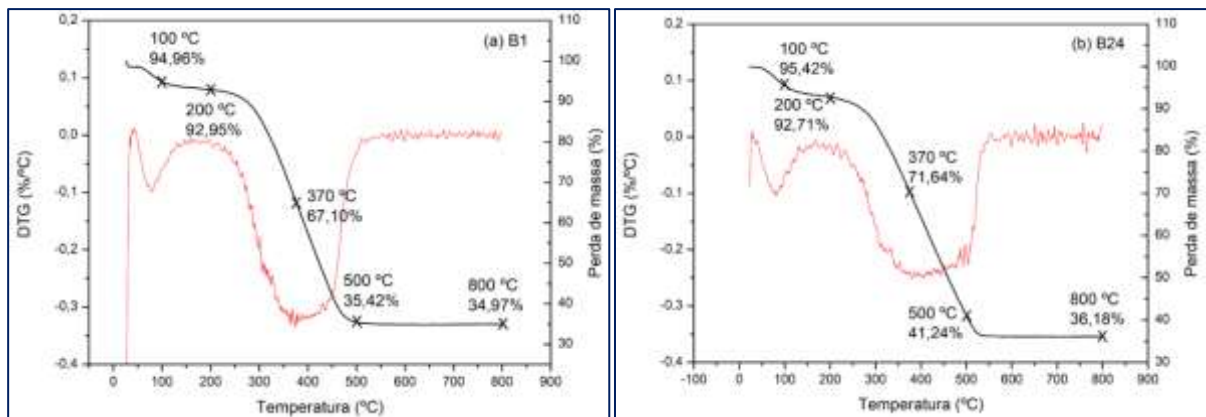


Figura 3: Difratograma de Raios-X do biochar

A amostra de biochar estudada foi obtida à 480°C , durante o processo de pirólise. Entretanto, ao observar a perda de 70% de massa e pico endotérmico em torno de 370°C nas curvas de TG/DTG das amostras de biochar moídos por 1 h e 24 h (Figura 3a e 3b, respectivamente), verifica-se que ainda há a presença de hidrocarbonetos na amostra, devido a combustão incompleta durante o processo de pirólise ⁽¹³⁾. O Biochar é um material sólido que possui alto teor de carbono estável, portanto a sua qualidade é altamente dependente das condições de produção, como faixa de temperatura da pirólise, pressão e taxa de aquecimento. O tempo de queima influencia o rendimento dos produtos obtidos pela pirólise, bem como suas propriedades físico-químicas e microestruturais ^(14,15). Constantemente, as indústrias realizam análises sobre esta relação, definindo os parâmetros do processo em função das vantagens econômicas. Portanto, a qualidade do biochar (cinza resultante da pirólise) para uso em

materiais cimentícios, depende dos procedimentos das indústrias que utilizam deste processo de queima.



CONCLUSÕES

As pastas com adição de biochar apresentaram resultado de IAP dentro do estabelecido pela NBR 12653⁽²⁾. Porém, devido as características químicas do material, somatória dos teores de óxidos e valores de perda ao fogo, não foi possível atribuir esse comportamento a atividade pozolânica e sim ao efeito fíler alcançado com o processo de moagem do material.

O maior consumo de CH demonstrado nas análises de DRX, TG e MEV mostrou que as reações de hidratação do cimento foram potencializadas com a presença do biochar nas matrizes, comprovando a importância da finura do biochar para proporcionar as reações químicas entre esse tipo de adição e o cimento Portland, além do efeito fíler.

AGRADECIMENTOS

Ao LNNanno - CNPEM e seus funcionários, pela realização dos ensaios de caracterização microestrutural.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (2014) NBR 5752 Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, 3 p., Rio de Janeiro-RJ. 2014.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (2014) NBR 12653. Materiais pozolânicos - Especificação, 3 p., Rio de Janeiro-RJ. 2014.
3. Balanço Energético Nacional 2021: Ano base 2020 / Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia – Rio de Janeiro : EPE, 2021, URL: <http://www.mme.gov.br>
4. ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. Mesa; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso Energia na Indústria de Açúcar e Alcool, UNIFEI, Itajubá, 2004.
5. LYRA, G. P.; SANTOS, V.; SANTIS, B. C.; RIVABEN, R. R.; FISCHER, C.; PALLONE, E. M. J. A.; ROSSIGNOLO, J. A. Reuse of sugarcane bagasse ash to produce a lightweight aggregate using microwave oven sintering. *Construction and Building Materials*, v. 222 (2019) 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.150>.

6. ROSSIGNOLO, J. A.; RODRIGUES, M. S.; FRIAS, M.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO JR, H. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. *Cement and Concrete Composites*, V. 80, P. 157-167, 2017.
7. RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L.; SAVASTANO JR., H.; SANTOS, S. F. Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola*, v. 17, n. 12, p. 1347-1354, 2013.
8. DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement & Concrete Composites*, v. 32, p. 121-127, 2010.
9. JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: WESLEY JORGE FREIRE e ANTONIO LUDOVICO BERALDO. *Tecnologias e materiais alternativos de construção*. Campinas: Editora UNICAMP, p. 145-190, 2003.
10. CORDEIRO, G. C., TAVARES, L. M., TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. *Cement and Concrete Research*, v. 89, p. 269–275, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020>.
11. FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement & Concrete Composites*, v. 33 (2011) 490–496, doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.02.003
12. ZEIDABADI, Z. A.; BAKHTIARI, S.; ABBASLOU, H.; GHANIZADEH, A. R. Synthesis, characterization and evaluation of biochar from agricultural waste biomass for use in building materials. *Construction and Building Materials*, v. 181 (2018) 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.271>.
13. SUMAN, S.; GAUTAM, S. Biochar Derived from Agricultural Waste Biomass Act as a Clean and Alternative Energy Source of Fossil Fuel Inputs. *Energy Systems and Environment*, Chapter 12, 208-220, 2018, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73833>.
14. ALI ZAHED, M.; SALEHI, S.; MADADI, R.; HEJABI, F. Biochar as a sustainable product for remediation of petroleum contaminated soil, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 4, (2021), <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100055>.
15. MALJAE, H.; MADADI, R.; PAIVA, H.; TARELHO, L.; FERREIRA, V. M. Incorporation of biochar in cementitious materials: A roadmap of biochar selection. *Construction and Building Materials*, v. 283 (2021) 122757. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122757>.

POZOLANIC ACTIVITY OF SUGARCANE BAGASSE BIOCHAR (

ABSTRACT

One of the ways of processing biomass for energy production (sugarcane bagasse) is through pyrolysis. However, this process presents a residue at the end of the process called biochar (biological charcoal). Considering that the calcination of this same type of biomass results in ash with pozzolanic properties, used as a mineral addition in cementitious matrices, this work aimed to determine the pozzolanic activity of a biochar sample. The experimental methodology involved assays for the determination of pozzolanic activity (ABNT NBR 5752:2014 and 12653:2014), physicochemical analyzes (XFR, XRD, TG) and morphology determination (Scanning Electron Microscopy - SEM). The results indicated that the studied biochar sample does not present pozzolanic activity, considering the requirements of the cited norms. However, the results can be justified by the low temperature during the pyrolysis process, which resulted in a biochar with a high carbon content, demonstrated by the fire loss of 61%.

Keywords: *biomass, agro-industrial residues, mineral additions, cement matrices.*