

TRATAMENTOS TÉRMICO E QUÍMICO PARA REMOÇÃO DE ÓXIDOS ALCALINOS DE CINZAS DE CAPIM ELEFANTE**Erika Y. Nakanishi*^a, Ernesto Villar-Cociña^b, Sérgio F. Santos^a, Michelle S. Rodrigues^c, Pedro S. Pinto^a e Holmer Savastano Junior^a**^aDepartamento de Engenharia de Biosistemas, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga – SP, Brasil^bDepartamento de Física, Universidade Central de Las Vilas, 54830, Villa Clara, Cuba^cFaculdade de Tecnologia de São Paulo - Centro Paula Souza, São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 11/07/2013; aceito em 06/02/2014; publicado na web em 10/04/2014

THERMAL AND CHEMICAL TREATMENTS FOR REMOVAL OF ALKALI OXIDES OF ELEPHANT GRASS ASHES. Elephant grass ash (EGA) was produced at 700 °C, with two different treatments: hot water (EGAhw) or acid solution (EGAAs). The efficiency of the treatments at removing the potassium oxide was evaluated with the aim of using the EGA as a pozzolanic mineral addition for cement-based composites. Characterizations were carried out by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), pozzolanic activity by electric conductivity and application of the kinetic-diffusive model. The analysis evidenced that the chemical treatment was more efficient for removing potassium oxide. The pozzolanic activity test and the kinetic parameters for the EGAAs indicated that this ash is suitable for cement-based composites.

Keywords: kinetic-diffusive model; potassium; pozzolanicity.

INTRODUÇÃO

O termo biomassa abrange todo o recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal, utilizada na produção de energia. De forma geral, as madeiras de florestas, as algas, os resíduos de processos agroindustriais e florestais, e os resíduos de humanos e de animais são considerados biomassa.¹ A biomassa apresenta-se como importante fonte de energia limpa. Um dos motivos advém do próprio carbono liberado, considerado como “neutro”. Ou seja, quando a biomassa passa pelo processo de combustão para produção de energia, o carbono liberado é provido do carbono atmosférico absorvido durante o processo fotossintético para o crescimento da planta, portanto, é considerado “neutro”, pois não causa um aumento no balanço de carbono atmosférico.¹⁻³ Diferentemente do carbono do combustível de origem fóssil que se encontra armazenado no subsolo, que ao utilizá-lo libera uma quantidade extra de carbono na atmosfera, ocasionando um aumento em sua concentração.

No Brasil, dentre as biomassas disponíveis, a cana-de-açúcar é a mais usada para cogeração de energia limpa (etanol, por exemplo). Os seus resíduos, o bagaço e a palha, são queimados como principal matéria-prima em centrais de cogeração para a produção de energia elétrica.⁴ O capim-elefante (*Pennisetum purpureum*) também tem sido investigado como nova fonte de biomassa.² O capim-elefante é uma espécie originária da África, com taxas de crescimento elevado, a produção de 40 ton de matéria seca/ha por ano.² Com isso, o interesse no capim-elefante como uma fonte de energia de biomassa é devido à sua capacidade de acumular matéria seca e a alta percentagem de fibra semelhante à cana-de-açúcar.⁵ No entanto, a central de cogeração de energia produz também resíduos sólidos, as cinzas. Por esta razão, estas cinzas vêm sendo avaliadas e estudadas como adição mineral pozzolânica, ou seja, como material de substituição parcial de cimento Portland em compósitos.^{4,6-8} Simulações realizadas por Fairbairn *et al.*⁹ demonstraram que a adição de minerais em compósitos à base de cimento podem resultar

em benefícios ambientais. Portanto, a utilização de adição mineral como substituição parcial do cimento Portland se enquadra no conceito de mecanismos de desenvolvimento limpo que contempla projetos de redução de emissões de CO₂.⁹

Todavia, a presença de elevados teores de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) nas cinzas pode gerar produtos de hidratação indesejáveis em uma matriz cimentícia e podem reagir com certos agregados, ou seja, na presença de umidade é um processo químico onde alguns constituintes mineralógicos do agregado reagem com hidróxidos alcalinos, que resulta na propagação de fissuras e um consequente dano à matriz de cimento Portland.¹⁰ A norma ASTM C618 (2012)¹¹ preconiza o teor máximo de álcalis disponíveis em Na₂O_{eq} de 1,5%. O objetivo deste estudo é avaliar o potencial das cinzas de capim-elefante como material pozzolânico para compósitos à base de cimento após o tratamento térmico ou químico para remoção dos óxidos alcalinos, tais como K₂O e Na₂O.

PARTE EXPERIMENTAL**Material**

O capim elefante (*Pennisetum purpureum*), cultivar Napier, foi coletado no campus da Universidade de São Paulo, Pirassununga, Brasil. Devido ao elevado teor de umidade, de aproximadamente 70%, o processo de secagem se fez necessário. A secagem do material foi em estufa de 60 °C durante 72 horas e, em seguida, esse material foi picado.

A produção de cinza de capim elefante (CCE) foi obtida em forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para atingir dois patamares (400 °C e 700 °C). A primeira etapa de aquecimento atingiu a temperatura de 400 °C por 20 min (com o objetivo de homogeneizar a queima) e a segunda etapa atingiu a temperatura de 700 °C, permanecendo por 60 min.¹² O tratamento a 700 °C foi com o objetivo de obter óxido de silício em fase amorfa, que facilita a reação com o hidróxido de cálcio. Após esse tempo o forno foi desligado e aguardou-se o resfriamento.

*e-mail: tyou.eyuna@gmail.com

Tabela 1. Composição química das cinzas antes e após os tratamentos: CCE (cinza inicial), CCEag (tratamento com água quente) e CCEhc (tratamento com HCl)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	PF
CCE	0,18	3,98	0,60	51,80	4,91	2,82	2,77	22,00	5,68	0,08	0,73	4,22
CCEag	0,16	4,71	0,72	59,30	5,37	0,64	0,76	17,7	6,72	0,10	0,82	2,76
CCEhc	0,11	1,11	0,44	80,00	0,56	0,65	0,95	7,05	1,85	0,04	0,77	6,31

Tratamentos térmico e químico na cinza

Foram testados dois tratamentos, térmico e químico, na cinza para remoção dos óxidos alcalinos. O tratamento térmico consiste em lavar a cinza com água quente (CCEag).¹³ Para tanto, foi usada uma relação de 0,6 g de cinza/mL de água a 70 °C durante 30 min, sob agitação. Este processo possui como princípio da dissolução dos óxidos alcalinos em temperaturas elevadas. O tratamento químico consiste em passar as cinzas por um processo de limpeza com ácido clorídrico (HCl) 3,3% v/v (CCEhc).¹⁴ Para isso foi usada uma relação de 50,5 g de cinza/500 mL de solução ácida, mantida sob agitação a 90 °C durante 1 h. O HCl promove a remoção das impurezas metálicas.

Caracterizações das cinzas

Caracterizações químicas das cinzas foram realizadas por fluorescência de raios-X (FRX) em espectrômetro de raios X Axios Advanced. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1050 °C por 1 h de acordo com a norma ASTM C114 (2003).¹⁵ A perda ao fogo exprime a perda de massa da cinza após aquecimento. Ou seja, a perda ao fogo está relacionada com a quantidade de matéria-orgânica residual existente no material após a queima do capim elefante, tais como os elementos voláteis, como o carbono. As caracterizações mineralógicas foram realizadas pela técnica de difração de raios X (XRD), a fim de identificar as fases cristalina e amorfa das cinzas. Padrões de difração de raios-X foram analisados usando o programa PANalytical X'Pert Pro com X' Celerator, assim como os dados foram comparados com os disponíveis no International Centre for Diffraction Data e na Panalytical Inorganic Crystal Structure Database.

A atividade pozolânica foi determinada por meio da medida de condutividade elétrica em uma solução saturada de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).¹⁶ Foram misturados 5,25 g de cinza de capim elefante em uma solução saturada de Ca(OH)₂ e água deionizada. Imediatamente após a cinza ser adicionada na solução, iniciou-se a coleta de condutividade elétrica, por 72 h, por meio do condutivímetro, modelo DM-32, da Digimed.

Determinação dos parâmetros do modelo cinético-difusivo

O modelo cinético-difusivo^{7,16} é usado para descrever a atividade pozolânica em um sistema CH/pozolana, segundo o modelo abaixo:

$$\xi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{0,23 \cdot \text{Exp}\left(\frac{-3t}{\tau}\right) \cdot \left(-1 + \text{Exp}\left(\frac{t}{\tau}\right)\right) \cdot \frac{1}{\tau} + \frac{0,23 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \frac{1}{\tau}}{C_0 D_e r_s} + \frac{0,23 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \frac{1}{\tau}}{C_0 K r_s^2}$$

sendo D_e o coeficiente efetivo de difusão, K a constante de velocidade da reação, C₀ a condutividade inicial da solução e τ uma constante de tempo (intervalo de tempo no qual o raio do núcleo de uma pozolana diminui a 37% do seu raio inicial (r_s)).

A magnitude adimensional ξ = (C₀ - C_t)/C₀ que representa a perda relativa de condutividade a ser determinada neste trabalho. C_t representa a perda absoluta de condutividade com o tempo em um sistema CH/pozolana.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os principais elementos (expresso em óxidos) presentes nas cinzas de capim elefante antes e após o tratamento. Os principais óxidos presentes foram a sílica (SiO₂) e o óxido de potássio (K₂O). Os óxidos Al₂O₃, SO₃, P₂O₅ e Fe₂O₃ também foram identificados, porém, em menor quantidade. Ao se comparar a composição química das cinzas tratadas (CCEag e CCEhc) com a cinza de capim elefante antes dos tratamentos, como apresentadas na Tabela 1, pode-se observar aumento no teor de sílica de 7,5% e 28,2% em relação ao teor inicial, respectivamente para as cinzas CCEag e CCEhc. Com isso, apenas a cinza CCEhc atingiu teores de SiO₂ próximos de cinzas que são amplamente estudadas, tais como cinzas de casca de arroz (82%), de bagaço de cana-de-açúcar (78%)¹⁷ e de folha de bambu (80%).¹⁶

Todavia, ambas as cinzas CCEag e CCEhc apresentaram uma soma de teores dos óxidos de silício (SiO₂), de alumínio (Al₂O₃) e de ferro (Fe₂O₃) acima de 50% como indicativo preconizado pela norma ASTM C-618 (2012) para serem consideradas materiais pozolânicos.¹¹ Além disso, ambas as cinzas tratadas também atenderam o máximo teor de óxido de enxofre (SO₃) permitido de 5%.

Em relação à extração do potássio, observa-se que na cinza CCEag o teor de óxido de potássio foi reduzido em 19,54%, enquanto o teor na cinza CCEhc foi reduzido em 67,95%, como mostrado na Figura 1. Contudo, o teor máximo de álcalis disponíveis ainda se encontra acima do estabelecido pela norma ASTM C-618 (2012), que é 1,5%¹² em ambas as cinzas. Sendo assim, para compostos cimentícios sem agregados existe a possibilidade de usar as cinzas tratadas como adições minerais. Mehta¹⁸ relatou a utilização de cinza da casca de arroz com teor de 5% de K₂O.

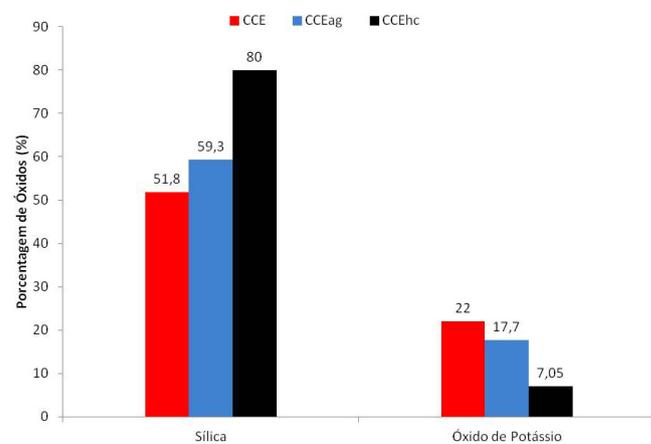


Figura 1. Efeito dos tratamentos nas cinzas com relação à sílica e ao óxido de potássio. CCE é a cinza de referência, CCEag e CCEhc são respectivamente as cinzas tratadas com água quente e ácido clorídrico

As composições mineralógicas das cinzas são mostradas na Figura 2. Observa-se nos difratogramas das cinzas CCE, CCEag e CCEhc uma indicação da presença de fase amorfa entre os ângulos de Bragg (2θ) entre 20 ° e 40 °. Contudo, foram identificadas fases cristalinas, tais como a cristobalita, quartzo e magnesita. Vale ressaltar

que na cinza CCEag há mais fases cristalinas do que nas cinzas tratadas com ácido clorídrico (CCEhc), tais como nitrato de amônio, fosfato de magnésio e potássio, e, óxido de cálcio.

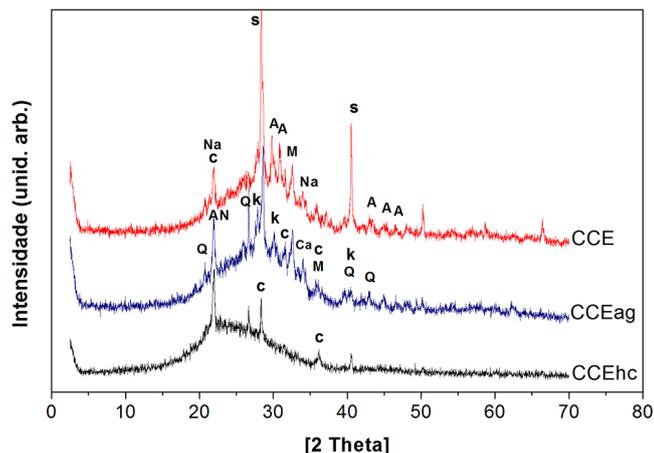


Figura 2. Difratação de raios X das cinzas: CCE (cinza inicial), CCEag (cinza tratada com água quente) e CCEhc, (cinza tratada com ácido clorídrico). S= Silvita (KCl); C= Cristobalita (SiO_2); A= Arcanita (K_2SO_4); M= Magnésita (MgCO_3); Na= Magnésio Fosfato de Sódio (NaMgPO_4); Q= Quartzo (SiO_2); AN= Nitrato de amônio (NH_4NO_3); Ca= Óxido de cálcio (CaO); K= Potássio Fosfato de Magnésio (KMgPO_4)

Avaliação da atividade pozolânica no sistema CH/CCEhc

O ensaio de atividade pozolânica não foi realizado na cinza CCEag, pois a leitura registrou uma alta condutividade elétrica. Uma explicação é a quantidade elevada de íons presente na composição da cinza liberados no sistema hidróxido de cálcio e água deionizada. Vale ressaltar que a cinza CCEag apresentou uma maior quantidade de fases cristalinas solúveis em água em relação à cinza tratada com ácido clorídrico (CCEhc), como indicado nos difratogramas. Como consequência, a cinza CCEag libera muitos íons no sistema com hidróxido de cálcio e água deionizada, o que impossibilita a medida de condutividade elétrica para avaliar a atividade pozolânica e determinar os parâmetros do modelo cinético-difusivo da mesma.

As curvas de condutividade elétrica e de perda relativa de condutividade (ξ) versus tempo da cinza CCEhc foram apresentadas no gráfico da Figura 3. Nota-se que os valores de condutividade elétrica no sistema CH/cinza CCEhc diminuíam com o tempo. Atribui-se este comportamento

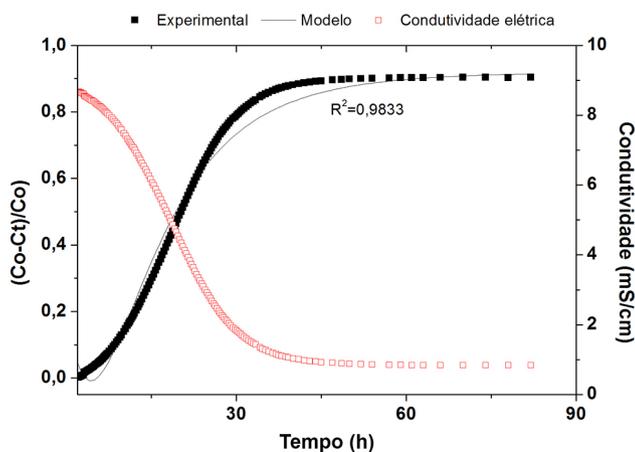


Figura 3. Variação de condutividade elétrica do sistema cinza CCEhc, hidróxido de cálcio e água deionizada, e perda relativa de condutividade em função do tempo de reação

à reação pozolânica entre a sílica amorfa e os íons Ca^{2+} liberados pelo CH para formação de gel de CSH (silicato de cálcio hidratado).¹⁶

A estabilização da condutividade elétrica em um patamar abaixo do valor inicial é um indicativo de que os íons de Ca^{2+} foram consumidos parcialmente na reação com a cinza.¹⁶ Provavelmente, a cinza CCEhc possui outros elementos químicos, provenientes de fases cristalinas solúveis, que reagem com Ca^{2+} além da sílica amorfa.

Modelo cinético-difusivo

Conforme a Figura 3, a curva com linha contínua representa o comportamento previsto pelo modelo. O coeficiente de correlação (r), o coeficiente de múltipla determinação (R^2) e soma dos quadrados dos resíduos (RSS) foram, respectivamente, 0,9833; 0,9812 e 0,26, indicando que o modelo cinético-difusivo contempla os principais mecanismos de reação entre a cinza CCEhc e o hidróxido de cálcio em um sistema aquoso. Além disso, o ajustamento do modelo com a curva experimental permitiu determinar importantes parâmetros: $\tau = 16,9 \pm 0,2$ h; $D_e = (6,37 \pm 0,32) 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ h}^{-1}$; $K = (9,70 \pm 0,25) 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, baseando-se no modelo cinético-difusivo.

De acordo com os valores de parâmetros do modelo cinético-difusivo é possível concluir que a CCEhc calcinada a 700°C apresenta alta reatividade na ordem de 10^{-2} h^{-1} , equivalente à ordem de magnitude registrada para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar e casca de arroz calcinados a 800°C mencionadas na literatura.^{8,19} Esse resultado sugere que a cinza de capim elefante tratada com ácido clorídrico pode ser utilizada como adição mineral em compósitos cimentícios sem agregados.

CONCLUSÃO

As principais conclusões deste trabalho são listadas abaixo:

- O tratamento térmico com água quente a 70°C não foi efetivo para retirar os óxidos alcalinos, principalmente o óxido de potássio das cinzas de capim elefante (CCEag).
- O tratamento químico com ácido clorídrico se mostrou mais efetivo do que o tratamento térmico, pois diminuiu o teor de óxido de potássio na cinza CCEhc em 67,95% em relação à cinza não tratada. Além disso, aumentou proporcionalmente o teor de sílica em 28,2%.
- De acordo com os valores de parâmetros do modelo cinético-difusivo é possível concluir que a CCEhc calcinada a 700°C apresenta alta reatividade na ordem de 10^{-2} h^{-1} , equivalente à ordem de magnitude registrada para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar e casca de arroz calcinados a 800°C .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processos nº 2009/17293-5, 2010/16524-0 e 2011/16842-5) e ao CNPq (p. 306386/2013-5 e p. 401704/2013-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Saidur, R.; Abdekaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain M. S.; Mekhilef, S.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 2262.
2. Strezov, V.; Evans, T. J.; Hayman, C.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8394.
3. Abbasi, T.; Abbasi, S.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 919.
4. Frías, M.; Villar-Cociña, E.; Savastano Jr., H.; *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 490.
5. Quesada, D. M.; Boddey, R. M.; Massena Reis, V.; Urquiaga, S.; *Boletim técnico*, Marta Maria, Seropédica, **2004**.

6. Martirena Hernández, J. F.; Middendorf, B.; Gehrke, M.; Budelmann, H. *Cem. Concr. Res.* **1988**, 28, 1525.
7. Villar-Cociña, E.; Frías, M. R.; Morales, E. V. *ACI Mater. J.* **2008**, 105, 258.
8. Morales, E. V.; Villar-Cociña, E.; Frías M.; Santos, S. F.; Savastano Jr., H.; *Cem. Concr. Compos.* **2009**, 31, 28.
9. Fairbairn, E. M. R.; Americano, B. B.; Cordeiro, G. C.; Paula, T. P.; Toledo Filho, R. D.; Silvano, M. M.; *J. Environ. Manag.* **2010**, 9, 1864.
10. Jackson, P. J.; Em *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Hewlett, P. C.; ed.; Butterworth-Heinemann: London, 1990, cap. 1.
11. A. C. 618, *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.
12. Rodrigues, M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012.
13. Saturino, D. M.; Carvalho, G. G.; Brandão, H. S. M.; Lutkenhaus, M. G.; Nogueira, M. M. N.; Suzuki, R. Y.; Cardoso, M.; Rocha, S. D. R.; *Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel*, Puerto Iguazú, Argentina, 2000.
14. Lima, S. P. B. de.; Vasconcelos, R. P.; Paiva, O. A.; Cordeiro, G. C.; Chaves, M. R. M.; Toledo Filho, R. D.; Fairbairn, E. M. R.; *Quim. Nova.* **2011**, 34, 71.
15. A. C 114-03, *Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*, Philadelphia, 2003.
16. Villar-Cociña, E.; Morales, E. V.; Santos, S. F.; Savastano Jr., H.; Frías, M.; *Cem. Concr. Compos.* **2011**, 33, 68.
17. Cordeiro, G. C.; Toledo Filho, R. D.; Tavares, L. M.; Fairbairn, E. M. R.; *Constr. Build Mater.* **2012**, 29, 641.
18. Mehta, P. K.; *Proceedings of the International Symposium on Advances in concrete technology*, Atenas, Grécia, **1992**, 407.
19. Villar-Cociña, E.; Valencia-Morales, E.; González-Rodríguez, R.; Hernández-Ruíz, J.; *Cem. Concr. Res.* **2003**, 33, 517.