

59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA



“ Química, Energia e
Sustentabilidade. ”

JOÃO PESSOA / PB
5 A 8 DE NOVEMBRO DE
2019

Centro de Eventos do Tambaú Hotel

Menu

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS PROPRIEDADES DE CINZAS DE CANA-DE- AÇÚCAR DE DIFERENTES USINAS BRASILEIRAS.

ISBN 978-85-85905-25-5

Área

Ambiental

Autores

Rovani, S. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IP) ; Carvalho, F. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IP) ; Santos, J. (INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO) ; Ramos, N. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE) ; Morandi, M. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE) ; Saldanha, M. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE) ; Fungaro, D. (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IP)

Resumo

O interesse em transformar biomassa em novas fontes de energia e novos materiais vem fomentando estudos em todo o mundo. As cinzas resultantes da queima de palha e bagaço de cana, por exemplo, é um material rico em sílica. No presente estudo, amostras de cinzas de resíduos de cana-de-açúcar foram coletadas nas usinas de Cerradinho (Chapadão do Céu, GO), Iracema (Iracemápolis, SP) e Guaíra (Guaíra, SP), localizadas em regiões onde os solos são classificados como Latossolos. As cinzas foram caracterizadas pelas técnicas de XRD, EDX, MEV, espectroscopia no IV e DTG. A maioria das amostras de cinzas apresentou sílica como principal constituinte (42-69%) e a sílica na forma cristalina em todas. Diferenças significativas nas concentrações de outros elementos foram observadas.

Palavras chaves

cinzas; cana-de-açúcar; sílica

Introdução

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos nocivos ao meio ambiente (MARQUES et al, 2014). A conversão de biomassa em bioenergia, através da combustão desse material, é uma prática que já é amplamente adotada para resolução do problema relacionado ao depósito de resíduos de biomassa, mas ainda produz um volume significativo de resíduo na forma de cinzas. Estas não apresentam valor comercial, são desprezadas em aterros, acarretando não apenas um novo problema ambiental, tal como a desertificação, como também à saúde humana. De acordo com a CONAB, o Brasil produziu um total de 620,44 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra de 2018/2019. Com estes altos índices de produção de cana, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido pela Índia. Devido a este fato, há uma grande quantidade de geração de bagaço e conseqüentemente de cinzas. As cinzas de resíduos de cana-de-açúcar apresentam a sílica (SiO_2) como principal elemento químico, geralmente acima de 60 % em massa (NORSURAYA et al, 2016), podendo ser encontrada na natureza principalmente nas formas de sílica cristalina e amorfa. Uma das formas de sílica cristalina mais comum é o quartzo sendo o segundo mineral mais abundante da Terra. A sílica amorfa natural é encontrada em quase todas as plantas e vegetais. A sílica pode ser extraída a partir de qualquer resíduo que possua pelo menos 60 % em massa de SiO_2 em sua composição. Casca de Arroz, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar entre outros resíduos, possuem um teor elevado de SiO_2 , conseqüentemente estes podem ser considerados matérias-primas renováveis adequadas para obtenção de sílica verde. As partículas de sílica apresentam baixa densidade e alta resistência térmica e química, possibilitando a manipulação de suas propriedades por meio da imobilização de diversos grupos orgânicos na sua superfície (PINEDA et al, 2012). Agrupar diferentes áreas como a química de materiais e a nanotecnologia no reaproveitamento de resíduos agroindustriais poderá ser uma ferramenta fundamental na inovação e desenvolvimento de novos métodos e produtos sustentáveis que possam, futuramente, competir no mercado. Tendo esses pontos em vista, cinzas geradas por três usinas diferentes que utilizam cana-de-açúcar, Cerradinho (Chapadão do Céu, GO), Iracema (Iracemópolis, SP) e Guaíra (Guaíra, SP), foram caracterizadas. As propriedades físico-químicas das amostras de cinzas foram avaliadas espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDX), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X de pó (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

Material e métodos

Cinco amostras de cinzas de cana-de-açúcar foram coletadas de dois pontos das usinas de cana-de-açúcar, três amostras foram coletadas no fundo de caldeiras (Cerradinho, Iracema 1A e Guaíra 2A) e duas derivadas da lavagem com água dos gases e particulados (Iracema 1B e Guaíra 2B). A composição química da amostra de cinzas foi analisada por Espectroscopia de Dispersão de Energia por Raios X (EDX), usando o equipamento da Shimadzu, modelo EDX 720 e por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), modelo Perkin Elmer Optima 8300. Os comprimentos de onda onde cada elemento foi lido no ICP estão listados abaixo: Ca = 317,933 nm; Mg = 285,213 nm; K = 766,490 nm; Cu = 327,393 nm; Fe = 238,204 nm; Mn = 257,610 nm; Zn = 206,200 nm; Pb = 220,353 nm; Cd = 228,802; Ni = 231,604; Cr = 267,716 nm; Al = 396,153 nm; Na = 589,592 nm; B = 249,677 nm; S = 181,975 nm; P = 213,617 nm e os limites de detecção (medidos na solução de leitura) foram: Cu = 0,0013 mg/L; B = 0,08 mg/L; S = 0,024 mg/L; Cd = 0,02 mg/L. A morfologia das cinzas foi avaliada por microscopia eletrônica de

varredura (MEV), utilizando um microscópio de bancada da Hitachi, modelo TM 3000. Antes da análise de MEV a amostra foi fixada em um porta amostra com fita de carbono e recoberta com ouro utilizando um equipamento de pulverização catódica (sputtering) BAL-TEC SAMPLE COATER/SPUTTER, modelo SCD 050. A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X de pó (DRX), usando um difratômetro Rigaku Multiflex com ânodo de Cu usando radiação Co Kalfa à 40 kV e 20 mA. A velocidade angular foi de 1° min^{-1} e o intervalo de varredura foi de $2\theta = 5-80^\circ$, com um tempo de escaneamento de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. As cinzas foram também caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando um espectrofotômetro da Bruker, modelo Alpha, operando no modo de reflectância total atenuada (ATR). O espectro foi obtido usando 200 scans cumulativos, dentro da faixa espectral compreendida entre 375 e 4000 cm^{-1} . Por fim, as análises termogravimétricas foram registradas num analisador termogravimétrico TGA/SDTA 851 produzido por Mettler Toledo. As amostras secas ($\sim 10,0 \text{ mg}$) foram analisadas sob atmosfera de oxigênio com um fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando porta-amostra de alumina aquecido da temperatura ambiente até 900°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

Resultado e discussão

A análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas cinzas de resíduos de cana-de-açúcar das usinas estudadas foram realizadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) (Tabela 1). As cinzas das usinas Cerradinho e Iracema 1B apresentaram os maiores teores de SiO_2 entre as cinzas de cana-de-açúcar estudadas. O teor de SiO_2 nas cinzas destas duas usinas foi semelhante a de estudos publicados da Usina da Barra, Barra Bonita, SP (SALES e LIMA 2010), da Usina Sapucaia, Campos dos Goytacazes, RJ (FARIA et al, 2012) e da Usina São João da Barra, RJ (CORDEIRO et al, 2009a). A grande semelhança na composição pode ser explicada pelo tipo de solo da região da plantação da cana, onde foram gerados estes resíduos de palha e bagaço (Latossolo). As amostras da usina de Guáira apresentaram uma composição bem diferente das demais, principalmente com relação ao Fe_2O_3 e CaO , sugerindo modificações no solo original, ou a queima de resíduos de cana gerados em outras regiões. Os elementos traço presentes nas cinzas de cana-de-açúcar, desde aqueles em baixas até em altas concentrações foram determinados por ICP-OES e estão apresentados na Tabela 1. As cinzas das usinas Cerradinho e Iracema 1B apresentaram as menores concentrações da maioria dos elementos, corroborando com a análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas cinzas. Nos difratogramas de raios-X das amostras de cinzas das usinas estudadas foram observados a presença de somente fases cristalinas relacionadas ao quartzo, cristobalita e calcita. A presença de somente fases cristalinas nestas cinzas está relacionada com a temperatura e tempo de queima da palha e do bagaço de cana. Geralmente, quando a temperatura de queima for superior à $900-1010^\circ \text{C}$, a sílica amorfa presente nos resíduos da cana-de-açúcar é convertida em sílica cristalina (LE BLOND et al, 2010). Os espectros de infravermelho das cinzas de resíduos de cana-de-açúcar foram registrados na faixa de $4000-375 \text{ cm}^{-1}$, mas foram observadas bandas somente na faixa de $1300-375 \text{ cm}^{-1}$, onde encontram-se as bandas características de cinzas de cana-de-açúcar. As ligações Si-O são as ligações mais fortes na estrutura do silicato e podem ser prontamente reconhecidas no espectro de infravermelho das cinzas de cana-de-açúcar. As bandas em 1085 ou 1080 e 1166 cm^{-1} correspondem aos modos de ótica transversal (TO) e ótica longitudinal (LO) de vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. O duplete na faixa de $767-816 \text{ cm}^{-1}$ indica a presença de α -quartzo (SAOUD et al, 2017 e WEAKLEY et al, 2014). A presença de quartzo também pode ser observada pela deformação

angular Si-O assimétrica e simétrica em 520 e 690 cm⁻¹, respectivamente (HASSAN et al, 2014, WANYIKA et al, 2016, GIRSOVA et al, 2014, HU e HSIEH 2014 e RAMASAMY et al, 2009). As bandas em 798 e 450 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento simétrico Si-O-Si (HU e HSIEH 2014, MOURHLY et al, 2015, KAVIYARASU et al, 2016 e BOZA et al, 2016). A banda observada em 395 cm⁻¹ é relativa a deformação angular Si-O-M "M = impurezas metálicas" (HASSAN et al, 2014). De acordo com OREL et al, 2005, a banda em 1166 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C-C. Estes resultados corroboram com os difratogramas de raios-X. As curvas de TG e DTG das amostras de cinzas foram realizadas sob atmosfera de oxigênio. De acordo com as curvas de TG e DTG a maior perda de massa observada em cada um dos gráficos (200-490 °C) é devido à decomposição de estruturas orgânicas (MOURHLY et al, 2015) e acima de 490 °C devido ao rearranjo estrutural que se inicia com o aquecimento de quartzo mineral (JAGADESH et al, 2015). Por fim acima de 600 °C restam apenas componentes inorgânicos. De acordo com as curvas de TG e DTG, as cinzas das usinas Iracema 1A e Guáira 2A apresentaram cerca de 20 % de carbono e/ou componentes orgânicos. Enquanto que, as cinzas Iracema 1B, Guáira 2B e Cerradinho apresentaram menos de 2 % de carbono e/ou componentes orgânicos. As cinzas da usina Guáira 2B apesar de apresentar baixo teor de carbono e/ou componentes orgânicos, apresenta teor muito elevado de alguns contaminantes tais como Al, Fe e possui baixo teor de Si. A morfologia das amostras de cinzas de cana-de-açúcar fornecidas pelas usinas estudadas foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes ampliações e são mostradas na Figura 1. As imagens indicam que as partículas de cinzas são bastante heterogêneas, as cinzas leves apresentam partículas mais fibrosas. Por outro lado, as cinzas pesadas, ou seja, cinzas de fundo de caldeira, apresentam partículas lisas, com formato redondo, que são características de quartzo (CORDEIRO et al, 2009b e FARIA et al, 2012). Também foram observadas algumas partículas porosas. As morfologias obtidas das amostras de cinzas pesadas são semelhantes às observadas em literatura (BATRA et al, 2008, CORDEIRO et al, 2009b, FARIA et al, 2012 e AGREDO et al, 2014).

Tabela 1

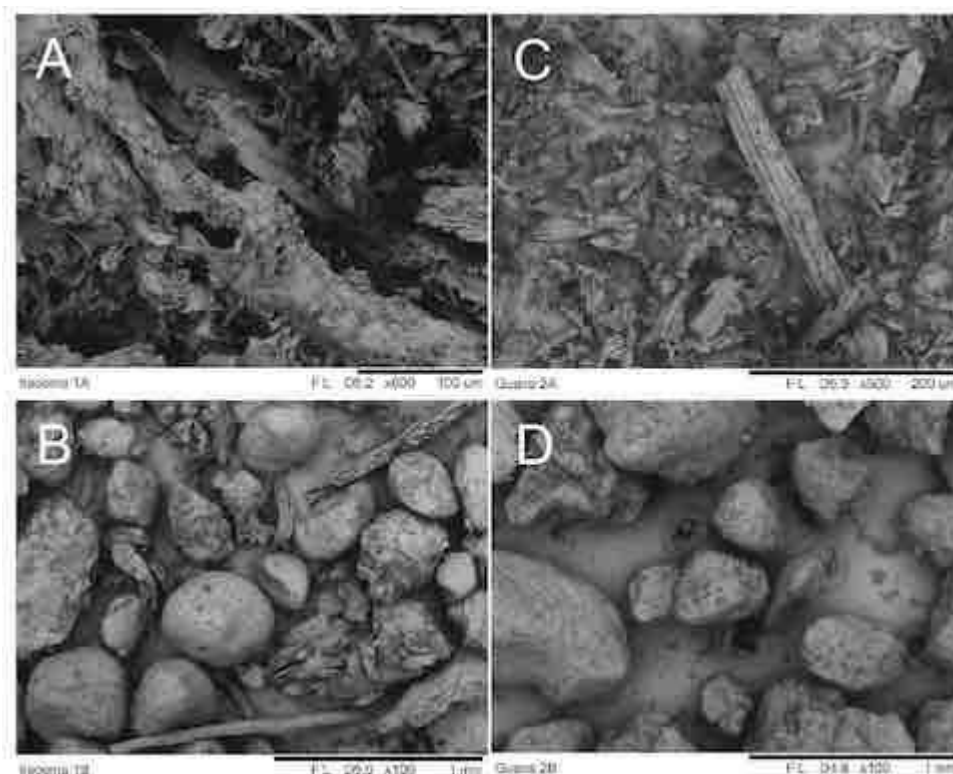
Resultados EDX						Resultados ICP					
Óxidos	(% em massa)					Concentração (mg/kg)					
	Cerradinho *CP	Iracema 1A *CL	Iracema 1B *CP	Guáira 2A *CL	Guáira 2B *CP	*Cerradinho	Iracema 1A	Iracema 1B	Guáira 2A	Guáira 2B	
SiO ₂	66,68	64,90	65,26	42,10	25,37	5829	9202,9	2631,4	8556,8	769,9	
Fe ₂ O ₃	13,60	12,64	14,24	33,61	59,99	2148	4940,9	1863,2	4284,1	350,3	
CaO	8,092	9,361	8,929	3,713	1,803	530	-	-	-	-	
K ₂ O	5,835	11,19	8,718	6,839	3,286	7534	13657,9	4609,4	17206,2	6592,0	
TiO ₂	2,483	4,439	3,168	7,889	3,936	10886	17166,1	3893,2	27300,7	24109,6	
P ₂ O ₅	-	4,032	-	-	-	11	29,5	7,2	68,2	120,1	
SO ₂	-	2,358	1,227	0,900	1,752	14665	9255	16621	22162	43791	
BaO	0,572	-	0,674	3,131	2,930	105	437,6	236,5	707,1	398,2	
V ₂ O ₅	-	-	-	0,806	-	80	50,4	17,8	52,9	52,8	
MnO	0,197	0,506	0,353	0,697	0,329	19	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
ZrO ₂	-	0,155	-	0,153	0,124	5	546	683,9	480,8	671,5	
ZnO	0,096	0,088	0,034	0,060	0,074	Pb	3	5,0	4,8	2,8	
SrO	0,044	0,076	0,053	0,051	-	Cd	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
CuO	-	0,082	-	-	0,107	Ni	2	4,4	5,9	10,6	
Cr ₂ O ₃	-	0,077	0,119	0,014	0,480	Cr	50	-	-	-	

*CP = cinza pesada (fundo de caldeira); *CL = cinza leve (derivada da lavagem com água dos gases e particulados).

*Cerradinho e Iracema 1B amostras de cinza pesada (cinzas de fundo de caldeira) apresentaram as menores concentrações da maioria dos elementos em comparação com as demais amostras.

Análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas cinzas e elementos presentes nas cinzas determinados por EDX e ICP, respectivamente.

Figura 1



Imagens de MEV das cinzas de resíduos de cana-de-açúcar das usinas (a) Iracema 1A; (b) Iracema 1B; (c) Guaíra 2A e (d) Guaíra 2B.

Conclusões

As amostras de cinzas coletadas em duas usinas localizadas em regiões distantes entre si (Cerradinho e Iracema) apresentaram propriedades bastante semelhantes, fato que pode ser atribuído ao tipo do solo onde a cana-de-açúcar foi cultivada (Latossolo). As cinzas geradas na usina de Guaíra se diferenciaram por conter altas concentrações de ferro e alumínio, e a menor concentração de óxido de silício entre todas as amostras. Portanto, é sugerido uma otimização do processo de extração de sílica a ser realizado partindo de cinzas dessa usina para obtenção de material final de alta pureza torando a síntese viável. As propriedades vibracionais, mineralógicas e morfológicas mostraram-se muito similares nas três amostras de cinzas.

Agradecimentos

CerradinhoBio (GO), Usina Iracema da companhia São Martinho (SP) e Usina Guaíra (SP). Esta pesquisa foi financiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código financeiro 001.

Referências

- AGREDO, J. T.; GUTIÉRREZ, R. M.; GIRALDO, C. E. E.; SALCEDO, L. O. G. Characterization of sugar cane bagasse ash as supplementary material for Portland cement. *Ingeniería e investigación*, 34, 1, 5-10, 2014.
- BATRA, V. S.; URBONAITE, S.; SVENSSON, G. Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel*, 87, 2972-2976, 2008.
- BOZA, A. F.; KUPFER, V. L.; OLIVEIRA, A. R.; RADOVANOVIC, E.; RINALDI, A. W.; MENEGUIN, J. G.; DOMINGUES, N. L. C.; MOISÉS, M. P.; FAVARO, S. L. Synthesis of a-aminophosphonates using a mesoporous silica catalyst produced from sugarcane bagasse ash. *RSC*

Advances, 6, 23981-23986, 2016.

CORDEIRO, G. C.; FILHO R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Química Nova*, 32, 1, 82-86, 2009a.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research* 39, 110-115, 2009b.

FARIA, K. C. P.; GURGEL, R. F.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, 101, 7-12, 2012.

GIRSOVA, M. A.; GOLOVINA, G. F.; DROZDOVA, I. A.; POLYAKOVA, I. G.; ANTROPOVA, T. V. Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses. *Optica Applicata*, 44, 2, 337-344, 2014.

HASSAN, A. F.; ABDELGHNY, A. M.; ELHADIDY, H.; YOUSSEF, A. M. Synthesis and characterization of high surface area nanosilica from rice husk ash by surfactant-free sol-gel method. *Journal Sol-Gel Science and Technology*, 69, 465-472, 2014.

HU, S.; HSIEH, Y. L. Preparation of Activated Carbon and Silica Particles from Rice Straw, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, 726-734, 2014.

JAGADESH, P.; RAMACHANDRAMURTHY, A.; MURUGESAN, R.; SARAYU, K. Micro-analytical Studies on Sugar Cane Bagasse Ash. *Sadhana, Indian Academy of Sciences*, 40, 5, 1629-1638, 2015.

KAVIYARASU, K.; MANIKANDAN, E.; KENNEDY, J.; JAYACHANDRAN, M.; MAAZA, M. Rice husks as a sustainable source of high quality nanostructured silica for high performance Li-ion battery requital by sol-gel method – a review, *Advanced Materials Letters*, 7, 9, 684-696, 2016.

LE BLOND, J. S.; HORWELL, C. J.; WILLIAMSON, B. J.; OPPENHEIMER, C. Generation of crystalline silica from sugarcane burning, *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 1459-1470, 2010.

MARQUES, M. L.; SILVA, E. J.; VELASCO, F. G.; FORNARI JR, C. C. M. Potencialidades do uso de resíduos de celulose (DREGS/GRITS) como agregado em argamassas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 16, 4, 423-431, 2014.

MOURHLY, A.; KHACHANI, M.; HAMIDI, A. E.; KACIMI, M.; HALIM, M.; ARSALANE, S. The Synthesis and Characterization of Low-cost Mesoporous Silica SiO₂ from Local Pumice Rock. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 35, 1-7, 2015.

NORSURAYA, S.; FAZLENA, H.; NORHASYIMI, R. Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). *Procedia Engineering*, 148 (Supplement C), 839-846, 2016.

OREL, B.; JESE, R.; STANGAR, U. L.; GRDADOLNIK, J.; PUCHBERGER, M. Infrared attenuated total reflection spectroscopy studies of aprotic condensation of (EtO)₃Si-R-Si(OEt)₃ and R-Si(OEt)₃ systems with carboxylic acids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 530-549, 2005.

PINEDA, T.; HOTZA, D.; SOARES, C. H. L.; CASAS, A.; RAMIREZ, M.; CORTÉS, V. Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium Oxysporum*. *Revista Matéria*, 17, 1, 946-954, 2012.

RAMASAMY, V.; RAJKUMAR, P.; PONNUSAMY, V. Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. *Indian Journal of Physics*, 83, 9, 1295-1308, 2009.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*, 30, 1114-1122, 2010.

SAOUD, K. M.; SAEED, S.; BERTINO, M. F.; WHITE, L. S. Fabrication of strong and ultra-lightweight silica-based aerogel materials with tailored properties. *Journal of Porous Materials*, 25, 2, 511-520, 2017.

WANYIKA, H.; MAINA, E.; GACHANJA, A.; MARIKA, D. Instrumental Characterization of Montmorillonite Clays by X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction and UV/Visible Spectrophotometry, *Jomo Kenyatta University of Agriculture and Technology*, 1, 17, 224-239, 2016.

WEAKLEY, A. T.; MILLER, A. L.; GRIFFITHS, P. R.; BAYMAN, S. J. Quantifying silica in filter-deposited mine dusts using infrared spectra and partial least squares regression. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 19, 4715-4724, 2014.