

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS
RENOVÁVEIS

Thiago Aguiar Cacuro

**Caracterização de Cinzas da Queima do Bagaço de Cana-de-
açúcar e Prospecção de Sua Utilização Como Adsorvente**

Sorocaba 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS
RENOVÁVEIS

Thiago Aguiar Cacuro

**CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DE QUEIMA DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E PROSPECÇÃO DE
SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis, para obtenção do título de mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman

Co-orientação: Profa. Dra. Maria Cristina Canela

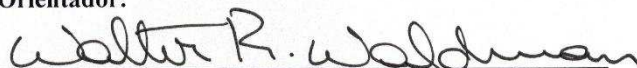
Sorocaba 2016

THIAGO AGUIAR CACURO

**CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DA QUEIMA DO BAGAÇO
DE CANA-DE-AÇUCAR E PROSPECÇÃO DE SUA
UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE**

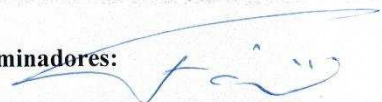
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de
mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.
Universidade Federal de São Carlos.
Sorocaba, 29 de março de 2016.

Orientador:



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *Campus Sorocaba*

Examinadores:



Prof. Dra. Fábio Minoru Yamaji
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar *Campus Sorocaba*



Dr. Sandro Donnini Mancini
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP Sorocaba

Aguiar Cacuro, Thiago

Caracterização de Cinzas da Queima do Bagaço de Cana-de-açúcar e
Prospecção de Sua Utilização Como Adsorvente / Thiago Aguiar Cacuro. --
2016.

94 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Walter Ruggeri Waldman

Banca examinadora: Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman, Prof. Dr. Fábio
Minoru Yamaji, Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini

Bibliografia

1. Cenosferas. 2. Adsorção. 3. Caracterização de resíduos. I. Orientador.
II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

DEDICATÓRIA

Dedico a minha mãe, que sem o apoio e dedicação, não conseguiria desenvolver esta dissertação

AGRADECIMENTO

Ao meu orientador Prof. Dr. Walter R. Waldman pela orientação e amizade,

Á Prof. Maria Cristina Canela pela orientação,

Aos professores que compõe a banca pela orientação em especial para o Prof. Dr. Fábio M. Yamaji pelo apoio amizade e pelo uso do laboratório durante o mestrado.

Aos Professores: Francisco Strixino, Maristela Ferreira e Franciane Andrade de Pádua pelo uso das instalações e equipamentos.

A minha colega de mestrado Livia pela ajuda com as análises estatísticas do trabalho

E agradeço a todos os meus amigos de mestrado, aos meus colegas do grupo de pesquisa da UFSCar da FATEC pela convivência e pelas inúmeras contribuições diretas e indiretas.

Á minha mãe pelo apoio incondicional

Aos laboratórios de Microscopia Eletrônica (LME), ao LNNano e ao CNPEM pelo uso das instalações

Ao programa de Pós-graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis, incluindo professores e funcionários

Aos técnicos dos laboratórios Juliana, Isis e Flávio

RESUMO

CACURO, Thiago Aguiar. *Caracterização de Cinzas de Queima de Bagaço de Cana-de-açúcar e Prospecção de sua Utilização Como Adsorvente*. 2016. 100 f. Dissertações (Mestrado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) – Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

As cinzas oriundas do processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar são um material heterogêneo e com diversas aplicações, como a adsorção. Para potencializar e auxiliar na prospecção de novas aplicações é fundamental conhecer melhor as propriedades do material. Neste trabalho foi feita esta caracterização morfológica, espectroscópica e elementar das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar provenientes de três diferentes usinas e duas diferentes safras e a prospecção de seu uso como adsorvente. As partículas das cinzas foram separadas de acordo com sua densidade e para a caracterização foi utilizada a técnica de *FTIR* na investigação dos grupos químicos presentes nas amostras e MEV juntamente com o EDS para a caracterização morfológica e elementar. As cenosferas, partículas esféricas presentes nas cinzas, foram identificadas como estruturas *coreshell* onde o *core* é composto por um misto de óxidos metálicos e o *shell* composto por dióxido de silício. A correlação entre a razão da abundância relativa entre os grupos de carbonila e hidroxila e a distribuição mássica dos extratos granulométricos, foi usada como medida indireta do nível de oxidação das diferentes amostras. Quanto à sua capacidade de adsorção, as cinzas mostraram afinidade na adsorção do corante azul de metileno com uma capacidade de adsorção de 39mg de corante por grama de cinza usada em contraste com a baixa adsorção apresentada para a solução de cromato de potássio com 1,2 mg por grama de cinza.

Palavras-chave: Cinzas volantes; Cinzas da caldeira; Cenosferas; Carbonos semi-oxidados Adsorção; Azul de Metileno

ABSTRACT

CACURO, Thiago Aguiar. Bagasse burning ash characterization Cane sugar and Prospecting its Use as Adsorbent. 2016. 100 f. Dissertations (Mestrado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) - Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

The ashes resulting from the burning of sugarcane bagasse is a heterogeneous material and has various applications as an adsorbent. To enhance and assist in prospecting new applications is critical to better understand the properties of the material. In this work, its morphological, spectroscopic and elemental characterization of the ashes of sugarcane bagasse from three different plants and two different harvests and the prospect of its use as an adsorbent. The particles of the ash were separated according to their density and in order to characterize, FTIR was used in the investigation of chemical groups present in the samples, additionally to the SEM and EDS elemental and morphological characterization of the particles present in the samples. Cenospheres, spherical particles present in ash, were identified as coreshell structure, where the core is a mixed metal oxide and the shell is a layer of silicon dioxide. The correlation between the ratio of the relative abundance between the carbonyl and hydroxyl groups and the mass distribution of the granulometric extracts were used as indirect measure of the level of oxidation of the samples. The ashes' adsorption capacity showed affinity for the methylene blue dye with an adsorption capacity of 39 mg of dye per gram of ash used, in contrast to the low adsorption of potassium chromate solution, 1.2 mg per gram of ash.

Keywords: Fly ash; Ash from the boiler; Cenospheres; Unburned carbons; Adsorption; Methylene Blue.

Lista de Figuras

Figura 1. Micrografias das partículas presentes nas cinzas, já apresentadas em evento científico. A- Partículas de carbonosos; B- Partículas de silicatos. C e D- Partículas de cenosferas.	6
Figura 2. Micrografia de silicato junto à cenosfera (esquerda) e EDS na mesma região para o silício (direita). As condições e equipamentos usados para a obtenção destes resultados foram as mesmas do trabalho apresentado no VII MICROMAT (CACURO e WALDMAN, 2014)..	6
Figura 3. EDS das cinzas de cana-de-açúcar no espectro do alumínio (A) e no espectro do ferro (B), onde os pontos em vermelho demonstram a abundância relativa do elemento.....	10
Figura 4. Representação esquemática da caldeira com o reservatório e os pontos de acumulação das amostras.....	18
Figura 5. Ilustração do método de separação das cenosferas pelo método <i>sink-float</i>	19
Figura 6. Foto do método de separação dos carbonos e silicatos por diferença de densidade utilizado.	20
Figura 7. Distribuição mássica de cada extrato granulométrico das cinzas da caldeira (B2)...	22
Figura 8. Espectro <i>FTIR</i> de amostra de cinza do extrato granulométrico de 200 mesh.	23
Figura 9. Espectros <i>FTIR</i> das amostras obtidas. a) amostras de cinzas da caldeira (B2) e b) amostras de cinzas volantes (B1).....	24
Figura 10. Razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos das cinzas da caldeira e das cinzas volantes.	25
Figura 11. Espectros de infravermelho das amostras de cinzas da caldeira (B2) em diferentes extratos granulométricos comparando o a fração total com a fração menos densa rica em cenosferas e carbonosos e a fração mais densa rica em Sílica. A extrato de 100 mesh; B extrato de 150 mesh; C extrato de 200 mesh; D extrato de >200 mesh.	26
Figura 12. Figura com a comparação entre a distribuição mássica e da razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos da amostra de cinzas da caldeira da safra 2013-2014 (B1).	27
Figura 13. Micrografia das três partículas presentes nas cinzas. A carbonosos; B Silicato; C e D Cenosferas (CACURO e WALDMAN, 2015).	28
Figura 14. Micrografias das partículas de silicatos encontrados nas amostras de cinzas em diversos aumentos.	29
Figura 15. Micrografia das partículas de silicato encontradas nas cinzas (esquerda) e o mapeamento elementar utilizando a técnica de EDS dos espectros do oxigênio (centro) e do silício (direita).	30
Figura 16. Micrografias das partículas de carbonosos encontrados nas amostras de cinzas em diversos aumentos.	31
Figura 17. Micrografia das partículas de carbonosos encontradas nas cinzas (esquerda) e o mapeamento elementar utilizando a técnica de EDS nos espectros do oxigênio (direita) e do carbono (centro).....	32

Figura 18. Micrografias de uma cenosfera com uma ampliação de 4000 e de 30.000 vezes respectivamente, mostrando sua estrutura externa e interna.	39
Figura 19. Micrografias das Cenosferas demonstrando suas diversas morfologias. A- Cenosfera sem poros visíveis e com diversas rachaduras lembrando grãos metálicos. B- Cenosferas com superfície lisa com pequenos poros visíveis. C- Lisas sem nenhum poro visível. D- Cenosferas com diversos grandes poros. E- Cenosfera quebrada. F- Cenosfera com a superfície rugosa e pequenos poros.	40
Figura 20. Micrografia das partículas de silicato, cenosferas e carbonosos encontradas nas cinzas utilizando a técnica de Espectroscopia de Energia dispersiva nos espectros do silício, magnésio, alumínio, potássio e do cálcio.	41
Figura 21. Micrografias de partículas de carbonosos de diferentes amostras de cinzas demonstrando diferentes níveis de oxidação e a diferença entre sua morfologia.	43
Figura 22. Figura com a comparação entre a distribuição mássica e da razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos. A amostras de cinzas volantes-areia; amostras de cinzas volantes+cinzas. * No extrato de 100 mesh não foi possível observar a banda relativa a carbonila, portanto, a cálculo da razão não foi possível; amostras de cinzas volantes-fuligem.	44
Figura 23. Curva analítica do corante azul de metileno em diversas concentrações.....	50
Figura 24. Curva analítica da solução de cromato de potássio em diversas concentrações.	51
Figura 25. Adsorção d de azul de metileno em função do tempo usando amostras de cinzas da caldeira+volantes (safra 2014-2015 A).	52
Figura 26. Comparação da quantidade de adsorbato (azul de metileno) mg por grama de adsorvente, nos extratos de 60, 100, 150, 200 e >200 mesh.	54
Figura 27. Porcentagem da solução de cromato de potássio adsorvida em função do tempo das amostras de cinzas da caldeira+volantes (safra 2014-2015 A) no extrato de 100 mesh.	55
Figura 28. Distribuição mássica dos diferentes extratos granulométrico. A. Amostras de cinzas volantes-fuligem (A3). B. Amostras de volantes+caldeira (A1). C. Amostras de volantes-areia (A2).	77
Figura 29. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, de Cinzas volantes+caldeira (A1) com a porção rica em carbonosos nos diferentes extratos granulométricos.	78
Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, das amostras de cinzas volantes-fuligem (A3) com a porção rica em carbonosos comparando as porções ricas em silicatos em diferentes extratos granulométricos. A extrato de 100 mesh; B extrato de 150 mesh; C extrato de 200 mesh; D extrato de >200 mesh.	79
Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, das amostras cinzas volantes-areia (A2) com a porção rica em carbonosos comparando as porções ricas em silicatos em diferentes extratos granulométricos. A Extrato de 100 mesh; B Extrato de 150 mesh; C. Extrato de 200 mesh; D Extrato >200 mesh.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tabela com a nomenclatura das amostras das safras 2013-2014.	18
Tabela 2. Resultados das leituras de <i>FTIR</i> nas amostras de cinzas.	24
Tabela 3. Amostras coletadas e suas respectivas siglas.....	36
Tabela 4. Valores em porcentagem da quantidade de azul de metileno nos vários tempos de adsorção entre os extratos granulométricos estudados. * Nos extratos de 150 e >200 mesh não foram encontradas diferenças significativas entre os valores nas análises de anova, portanto, o teste Tukey não pode ser calculado.	53
Tabela 5. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da caldeira.....	70
Tabela 6. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da fuligem.....	71
Tabela 7. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes fly ash + caldeira.....	72
Tabela 8. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da chaminé.....	73
Tabela 9. Razão entre carbonila e hidroxila das amostras de cinzas volantes+cinzas da caldeira (A1), nos diferentes extratos granulométricos.	74
Tabela 10. Razão carbonila hidroxila carbonosos fuligem.....	75
Tabela 11. Razão carbonila hidroxila carbonosos da amostra de cinzas volantes (areia).	76

Lista de Siglas E Unidades

CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CTBE	Centro Nacional de Bioetanol
EDS	Espectroscopia por Dispersão em Energia
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PIB	Produto Interno Bruto
Uv-Vís	Ultravioleta visível
mg	Miligramas
l	Litros

Sumário

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. Introdução	1
1. 1. Materiais Lignocelulósicos.....	1
1. 2. Cana-de-açúcar	1
1. 3. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades.....	3
CAPÍTULO II.....	14
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DAS CINZAS.....	14
1. Introdução	14
1º SUBCAPÍTULO.....	15
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS DA SAFRA 2013-2014.....	15
1. Introdução	15
1. 1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	15
1. 2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	16
2. Metodologia.....	17
2. 1. Nomenclatura, Acondicionamento e Estratificação das Amostras.....	17
2. 2. Separação das Partículas.....	19
2. 3. Espectroscopia de Infravermelho	20
2. 4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia	21
3. Resultados e Discussão	21
3. 1. Distribuição Mássica das Cinzas	21
3. 2. Caracterização Espectroscópica	22
3. 4. Caracterização Morfológica	27
4. Conclusão	32
2º SUBCAPÍTULO.....	33
CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DA QUEIMA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR SAFRA 2014-2015	33
1. Introdução	33
1. 1. Cinzas do Bagaço da Cana de açúcar	33
1. 2. Cenosferas	34
2. Metodologia.....	36
2. 1. Amostras e Estratificação	36

2. 2. Separação das Partículas.....	37
2. 3. Caracterização das Amostras.....	37
3. Resultados e Discussão	37
3. 1. Caracterização Morfológica	37
3. 2. Cenosferas	38
3. 3. Carbonosos	42
3. 4. Medidas do Nível Oxidação das Amostras	43
3. 5. Resultados Espectroscópicos Complementares.....	46
4. Conclusões	46
CAPÍTULO III	47
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE	47
1. Introdução	47
1. Adsorção.....	47
O processo de adsorção pode ser medido através de várias técnicas, dependendo do adsorbato. A Espectroscopia de Ultravioleta Visível (Uv-Vis) é uma destas técnicas, onde através de medidas de absorvância de uma substância que absorve em determinado comprimento de onda, podem ser medidas as variações nas concentrações de adsorbato antes e depois do processo de adsorção, quantificando assim a eficiência do adsorvente.	
.....	48
1. 2. Uso de Cinzas como Adsorventes	48
2. Metodologia.....	49
2. 1. Amostras.....	49
2. 2. Cálculo da Capacidade de Adsorção	49
2. 3. Curva de Calibração	50
2. 4. Estatística.....	51
3. Resultados e Discussão	51
3. 1. Adsorção do Azul de Metileno.....	51
3. 2. Adsorção do Cromato de Potássio.....	54
4. Conclusões	55
CONCLUSÕES GERAIS	57
Referências	59
Anexos.....	70
Anexo A Distribuição Mássica das Cinzas da Caldeira (B2).....	70
Anexo B Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas volantes-fuligem (A3).....	71
Anexo C Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes fly ash + caldeira (A1)	72

Anexo D Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas volantes-areia (A2).....	73
Anexo E Tabelas Completas Razão Carbonila Hidroxila cinzas volantes+cinzas da caldeira.....	74
Anexo F Razão carbonila hidroxila cinzas volantes-fuligem (A3)	75
Anexo G Razão carbonila hidroxila carbonosos da amostra de cinzas volantes-areia (A2)	76
Anexo H Gráfico Com as Porcentagens da Distribuição Mássica Das Cinzas Da Safra 2014-2015.....	77
Anexo I Amostra De Cinzas Volantes + Cinzas Da Caldeira (A1).....	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução

1. 1. Materiais Lignocelulósicos

A cana-de-açúcar, material fonte para a obtenção das cinzas estudadas neste trabalho, é classificado como um material lignocelulósico. Esta nomenclatura é devido às principais substâncias em sua composição: hemicelulose, celulose e lignina, complexos orgânicos compostos por carbono presentes de forma mais abundante na biomassa das plantas.

A celulose, um polímero linear que possui porções amorfas e cristalinas, é o componente mais abundante dos materiais lignocelulósicos, variando de 20% a 40% da massa total da planta (AGUIAR e FERRAZ, 2011). A hemicelulose, um polissacarídeo de cadeia ramificada é o segundo maior componente, cerca de 15% a 25%, é formado principalmente pelas pentoses de Xilose, Glicose, Galactose, Raminose e Arabinose e funciona como um elo de ligação entre a celulose e a lignina (CASTRO e PEREIRA, 2010; GONÇALVES et al., 2011). A lignina, do latim *lignun* que significa madeira, é um polímero derivado de fenilpropanóides sendo responsável pela sustentação e resistência mecânica dos lignocelulósicos e seu transporte de água, nutrientes e metabólitos (GONÇALVES et al., 2011; SALIBA et al., 2001; DIETRICH e WEGENER, 1989)

1. 2. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, também conhecida como *Saccharum officinarum L.*, é uma gramínea originária da ilha Nova Guiné e introduzida no Brasil em 1532, pelos portugueses (BRASIL, 2007).

O Brasil se destaca como maior produtor mundial de cana-de-açúcar e seus derivados. Sua cultura é uma das mais importantes economicamente na agroindústria brasileira (STATISTA, 2015). Juntamente com a queima de seus resíduos, é responsável por cerca de 14% da energia primária produzida pela matriz energética sustentável brasileira, com a energia hidroelétrica.

A importância econômica da cana-de-açúcar para a agroindústria, também conhecida como indústria sucroalcooleira, se deve majoritariamente à produção do álcool e do açúcar, no entanto outras utilizações também possuem relevância econômica e social, como a produção de aguardente e como forragem para alimentação animal (BRASIL, 2007; BRASIL, 2014).

Como vantagens na utilização da cana na produção de açúcar e álcool, temos o fato de seus resíduos, como o bagaço e a palha da cana, poderem ser usados como combustível para cogeração de energia, diminuindo o custo da produção (PANDEY et al., 2000).

O Bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo fibroso composto por 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina (PANDEY et al., 2000), é classificado com um resíduo tipo II A, não inerte. Definido como "quaisquer subprodutos da agricultura e resíduos que incluem cascas de árvores e ainda estrumes" (JENKINS et al., 1998).

1. 2. 1. Indústria Sucroalcooleira

Apesar de iniciada no Brasil em 1532, só no século XX a indústria sucroalcooleira teve um significativo aumento em suas atividades, devido principalmente à criação do programa Proálcool no final dos anos 70. O programa gerou milhares de empregos em usinas principalmente no estado de São Paulo (BRASIL, 2007; ÚNICA, 2014).

A indústria sucroalcooleira tem significantes resultados econômicos nos dias atuais, sendo que a ela foi atribuído um PIB de US\$ 43,4 bilhões e uma contribuição de US\$ 8,5 bilhões em impostos durante a safra 2013-2014 (NOVA CANA, 2014).

1. 2. 2. Resíduos Agroindustriais

Em todo o mundo, são gerados milhões de toneladas de resíduos provenientes de atividades agroindustriais. O Brasil, devido à sua grande produção agrícola, é considerado no cenário mundial como um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais (TEIXEIRA et al., 2008).

Resíduos agroindustriais como o bagaço e seus sub-resíduos, assim como as cinzas produzidas com sua incineração, são os resíduos gerados durante o processo de produção de uma indústria. A destinação destes resíduos é um crescente problema para os produtores e as agroindústrias. O descarte da biomassa residual do seu processo de produção e o tratamento destes resíduos geram custos adicionais ao processo de produção (SOUZA, 2002).

A biomassa de resíduos agrícolas, em sua maioria, é biodegradável, no entanto, necessita de um tempo mínimo para ser mineralizada, ou seja, degradada por microrganismos,

transformando esses resíduos em macro e micronutrientes minerais, como por exemplo o fósforo e o nitrogênio, na forma que podem ser absorvidos pelas plantas (SOUZA, 2002).

A geração de resíduos na agroindústria é sazonal, e a quantidade gerada está diretamente ligada com a produção agrícola, que, por sua vez devido a fatores diversos varia em quantidade de ano para ano (SOUZA, 2002).

1. 3. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades*

1. 3. 1. Introdução

Este artigo tem como objetivo a divulgação da linha de pesquisa de cinzas provenientes da queima de biomassas, destacando suas potencialidades e aplicações tecnológicas, para fomentar a agregação de valor a este resíduo, tornando os processos de queima mais ambientalmente amigáveis e interessantes do ponto de vista econômico. Neste trabalho foram usadas bibliografias sobre a utilização de cinzas provenientes de biomassas de fontes diversas, como exemplos de utilizações e para ilustrar algumas possíveis potencialidades.

Em todo o mundo são gerados milhões de toneladas de resíduos provenientes de atividades agroindustriais (CORDEIRO et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2008) e o Brasil, como potência agrícola, é um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais do mundo. Dentre as principais culturas agroindustriais, podemos citar a soja, com 283,54 milhões de toneladas por ano (SEAB, 2013), o milho, com 989,7 milhões de toneladas por ano (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, 2015) e a cana-de-açúcar, com 175 milhões de toneladas por ano (STATISTA, 2015; ÚNICA, 2015). A destinação dos resíduos gerados pelo processo de produção destas culturas é um problema, pois o seu descarte adequado representa um custo a mais no processo, além de representar um problema ambiental devido a sua contínua disposição no meio ambiente (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, 2015). Encontrar aplicações agregando valor a estes resíduos torna o processo produtivo mais

* O tópico 1.3 é a transcrição de um artigo submetido e aceito na revista virtual de química (CACURO e WALDMAN, 2015) durante os trabalhos desta dissertação. O texto apresentado na versão final foi modificado em relação ao artigo, para atender às sugestões da banca. É um artigo de revisão sobre as cinzas que aborda variadas linhas de pesquisa com a utilização de cinzas obtidas a partir da queima de biomassas, além de uma revisão com a caracterização morfológica e elementar das cinzas e de suas partículas. A transcrição deste artigo compõe parte da introdução desta dissertação acerca das cinzas e de suas utilizações.

sustentável, pois impede o impacto ao meio ambiente relativo ao descarte do resíduo e diminui o custo do tratamento deste resíduo para sua disposição (SPADOTTO, 2014).

Na produção de álcool e açúcar, por exemplo, a partir da cana-de-açúcar, podemos citar como resíduos gerados o bagaço, a torta de filtro, a vinhaça e a água de lavagem (MACEDO, 2009). O bagaço tem despertado interesse devido ao seu baixo custo e seu potencial calorífico, chegando a 4000 kcal/kg em condições ideais, em contraste com o potencial calorífico do carvão mineral que é 6000 kcal/kg (PAOLIELLO, 2006), o que configura um bom custo benefício devido ao seu baixo custo de obtenção (MACEDO, 2009). Por esse motivo, seu principal uso é como combustível em fornalhas (BARBIERI et al., 2013; FIOMARI, 2004; SOUZA et al., 2007), aproximadamente 95 % de todo resíduo de bagaço gerado (Federação Das Indústria Do Estado De São Paulo, 2001).

A utilização do bagaço da cana-de-açúcar como combustível gera outros sub-resíduos: a fuligem (partículas muito finas, resultantes da combustão e que se depositam na caldeira), as cinzas geradas na caldeira e as cinzas volantes (*fly ash*, em inglês). As cinzas volantes podem ser definidas como as partículas finas que se levantam junto com os gases gerados pela combustão, são capturadas nas chaminés, geralmente por filtros hidrostáticos, antes que sejam liberadas para o ambiente (BASU et al., 2009).

A composição das cinzas pode variar de acordo com o material utilizado e com os parâmetros do processo de incineração, como a temperatura, o tempo de incineração e a porcentagem de umidade do material incinerado, configurando-se assim como um material de composição e morfologia heterogêneas (SOUZA et al., 2007). A média de geração de cinzas pela combustão é de 6,2 kg de cinzas para cada 260 kg de bagaço de cana-de-açúcar seco incinerado (Federação Das Indústria Do Estado De São Paulo, 2001), com isso gerando uma proporção de em média 24 g de cinzas para cada 1 quilograma de bagaço total queimado (2,4 % em massa).

1. 3. 2. Características Gerais das Cinzas

As cinzas possuem uma composição heterogênea tanto em sua morfologia, com partículas de diferentes formas e tamanhos, quanto em sua composição química, variando em função dos parâmetros do processo de incineração como a temperatura e o tempo de incineração e do tipo de biomassa incinerada (TEIXEIRA et al., 2008). Portanto, as propriedades de cinzas obtidas de diferentes biomassas, e até de cinzas de mesma biomassa obtidas com diferentes

parâmetros de queima, podem variar (MACEDO, 2009; STATISTA, 2015; TEIXEIRA et al., 2008;).

Em relação à morfologia, as cinzas são compostas principalmente por três tipos de partículas (AHMARUZZAMAN, 2010; MACEDO, 2009):

- O material orgânico das cinzas, também conhecido na literatura como *unburned carbon* ou carbono não queimado (Figura 1 A), é o resíduo dos materiais lignocelulósicos, sendo sua quantidade dependente da eficiência do processo de combustão e porcentagem de água no bagaço. Quando encontrado em grande quantidade, é indício de uma baixa eficiência no processo de incineração (CORDEIRO et al., 2008; HWANG e SUN, 2002).
- Partículas de silicatos, dióxido de silício (SiO_2), (Figura 1 B) compõe cerca de 60 % das cinzas e são derivadas da areia e do quartzo oriundo da lavoura que se fixam ao material e permanecem nele mesmo após a lavagem, persistindo após a incineração. São encontradas como sílica amorfa e na forma de cristais (AHMARUZZAMAN, 2010; HWANG e SUN, 2002; MACEDO, 2009). Em análises de EDS (Figura 2), pode-se observar que o silicato é o componente da cinza mais rico em silício.
- Durante o processo de incineração são formadas espécies de óxidos de diferentes metais, que se agregam formando as partículas conhecidas como cenosferas (Figura 1 C e Figura 1 D), compostas de óxidos como K_2O , MgO , P_2O_5 e CaO (BASU et al., 2009), que representam cerca de 32 % das cinzas. Podem ser visualizadas em diferentes tamanhos e com diferentes morfologias, sendo as cenosferas encontradas ocas, com ou sem poros e também variando quanto a sua composição (ROHATGI, 2009; VASSILEV e VASSILEVA, 2007).

Apesar da variação na porcentagem de partículas orgânicas (*unburned carbons*) presentes nas cinzas variar de acordo com os parâmetros do processo de incineração e a umidade do material, a relação entre as partículas inorgânicas é de aproximadamente 1/3 de cenosferas para 2/3 de silicatos (CORDEIRO et al., 2009; VASSILEV e VASSILEVA, 2007).

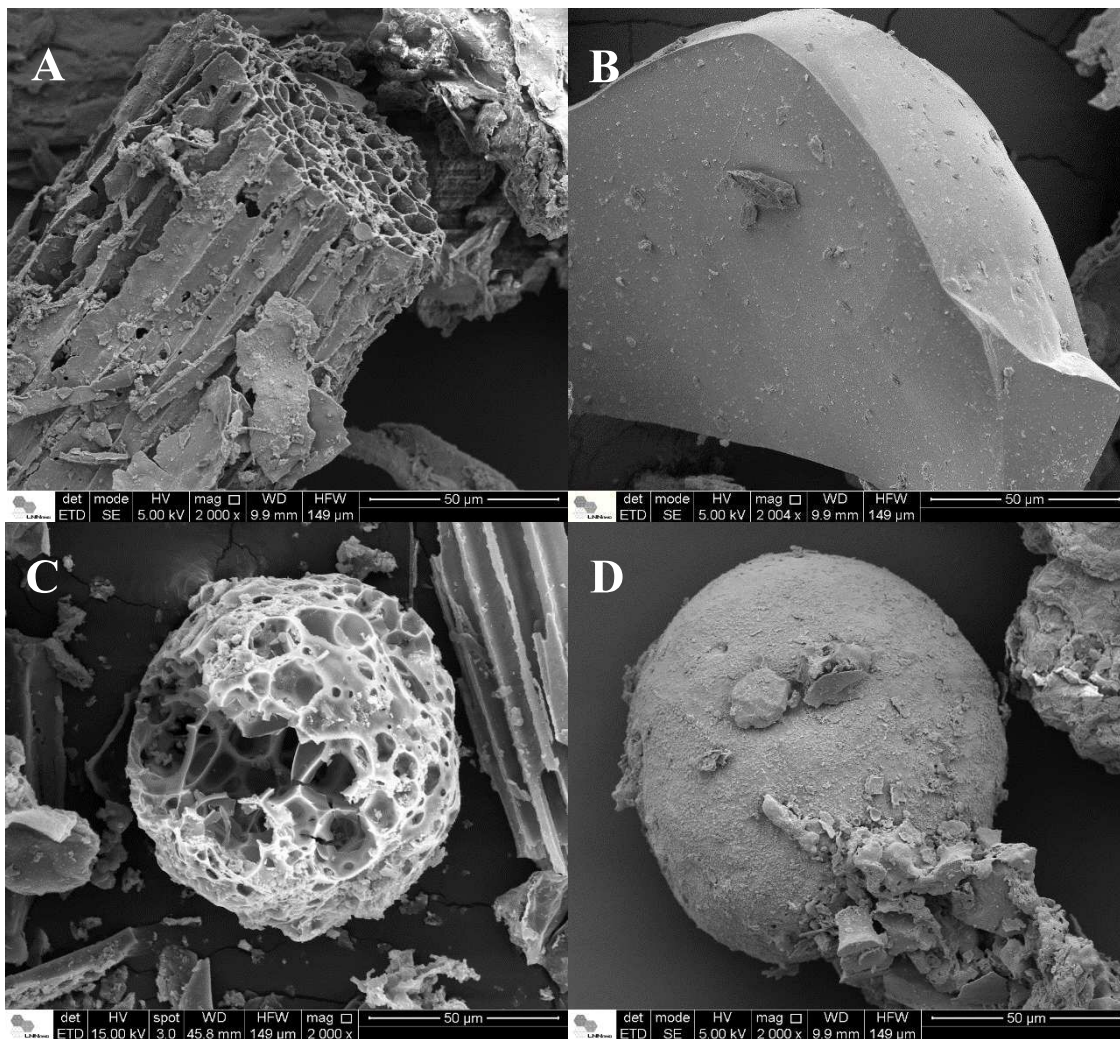


Figura 1. Micrografias das partículas presentes nas cinzas, já apresentadas em evento científico. A- Partículas de carbonosos; B- Partículas de silicatos. C e D- Partículas de cenosferas.

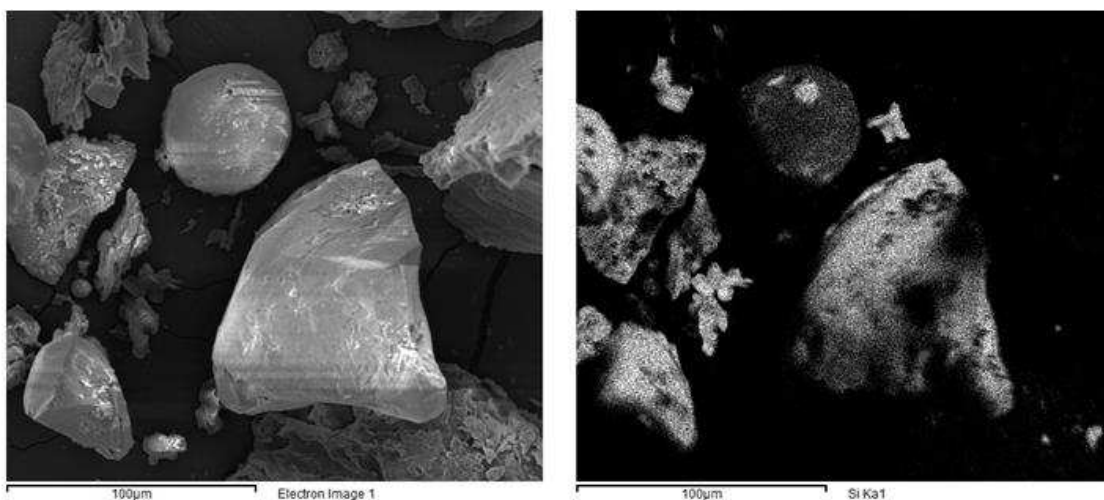


Figura 2. Micrografia de silicato junto à cenosfera (esquerda) e EDS na mesma região para o silício (direita). As condições e equipamentos usados para a obtenção destes resultados foram as mesmas do trabalho apresentado no VII MICROMAT (CACURO e WALDMAN, 2014)

A diferença na morfologia das cenosferas mostrada nas Figura 1 C, cenosferas de cinzas volantes, e Figura 1 D, cenosferas de cinzas da caldeira, se deve à diferença de condições de queima.

1. 3. 3. Principais Utilizações das Cinzas

1. 3. 3. 1. Construção Civil

Sendo um resíduo com baixo valor agregado e grande quantidade de sílica, as cinzas são uma alternativa atraente e viável para substituição da areia em construção civil (MACEDO, 2009; GONZÁLEZ et al., 2009).

Embora a areia seja um material de baixo custo, sua logística de transporte causa um aumento de seu custo final (PETRUCCI, 1978). Com o uso de cinzas consegue-se um menor custo, aumentando a eficiência na produção de materiais cimentícios pela redução dos custos. Este uso também diminui o impacto ambiental das usinas de beneficiamento de cana-de-açúcar pela reutilização do resíduo gerando lucro, que de outra forma geraria custos com seu tratamento e descarte (BAYAT, 2002; MACEDO, 2009; SANTOS e FORMAGINI, 2008; VALENCIANO e FREIRE, 2004). O processo de incorporação das cinzas como material inerte em substituição parcial de outros materiais de maior custo, apesar de usual, agrega pouco valor ao material.

Há aplicação de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar na preparação de materiais cimentícios onde o material não seja usado como inerte e sim com incremento de propriedades do cimento. No caso das cinzas, caso elas auxiliem na propriedade aglomerante que forma os materiais cimentícios, diz-se que este material tem “atividade pozolânica”. Pozolana é definida por "material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando finamente moído e na presença de água, gera propriedades aglomerantes e reagentes com hidróxido de cálcio, formando compostos com propriedades cimentícias" (MASSAZZA, 1998). A atividade pozolânica das cinzas se dá, portanto, devido à presença de sílica amorfa, que reagindo com o hidróxido de cálcio forma silicatos de cálcio hidratado que faz a reação de aglomeração necessária para as propriedades cimentícias (CORDEIRO et al., 2008; MACEDO, 2009). A quantidade de sílica amorfa encontrada nas cinzas pode variar de acordo com o processo de incineração, como mostrado no trabalho de Souza et al., (2007), que caracterizou e avaliou essa atividade comparando-a com o cimento Portland em eficiência quanto à atividade pozolânica. Segundo os autores, os resultados atenderam ao requisito da NBR 12653:1992 de índice de atividade pozolânica mínimo superior a 75% (ABNT NBR 12653:1992, 2005).

Macedo (2009) investigou o uso de cinzas em argamassas, qualificando o produto de acordo com sua atividade pozolânica e chegou a resultados satisfatórios quanto à substituição parcial de material argiloso pelas cinzas de cana-de-açúcar.

O uso de cinzas para atividade pozolânica diminui o impacto ambiental e o custo da preparação de materiais cimentícios, pois substitui compostos de maior custo, evitando, ao mesmo tempo, a disposição das cinzas no ambiente, tornando o processo de fabricação de materiais cimentícios mais sustentável (CORDEIRO et al., 2009). No entanto melhores estudos ainda se fazem necessários para melhorar a atividade pozolânica através da maior obtenção de sílica amorfa nas cinzas, através de um melhor controle do processo de incineração. Ainda é necessário o desenvolvimento de um processo ideal de incineração quanto ao tempo e a temperatura, para a obtenção de cinzas mais padronizadas, com menor custo e maior quantidade de sílica amorfa (CORDEIRO et al., 2009; GANESAN et al., 2007; NUNES et al., 2008).

1. 3. 3. 2. Utilização na Agricultura

As cinzas são resíduos comumente encontrados e amplamente depositadas em lavouras de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo (LIMA et al., 2010). Dentre as vantagens no uso das cinzas na agricultura podemos destacar sua utilização como corretor de pH do solo, pois as cinzas têm pH alcalino (AHMARUZZAMAN, 2010). Esta alcalinização do solo pode ser explicada segundo o autor, devido a liberação pelas cinzas no solo de íons Ca^{2+} , Na^+ , Al^{3+} e íons de OH^- .³² As cinzas também podem ser usadas para melhorar a capacidade de retenção da água devido ao aumento da microporosidade do solo com a disposição das cinzas (AHMARUZZAMAN, 2010; SARKAR e RANO, 2007).

Como exemplos de utilização temos o trabalho de Garg et al., (2005) que estudaram as alterações nas propriedades químicas e físicas do solo com a utilização de cinzas volantes e seu efeito sobre o rendimento e o crescimento do trigo plantado, observando um aumento no rendimento deste em comparação com o solo não tratado. Também foi observada redução na densidade, aumento na condutividade hidráulica saturada e na umidade do solo, além de um aumento na capacidade de retenção do solo.

Basu et al., (2009) fizeram uma revisão sobre a utilização das cinzas na agricultura e destacou como principais vantagens em sua utilização: a) a capacidade de melhorar as propriedades do solo, como a mudança da textura do solo com a utilização de quantidades controladas de cinzas, b) o controle de pH do solo e c) o aumento da capacidade de retenção de água pelo

solo. Quanto à sua utilização para nutrição do solo, destaca que as cinzas volantes possuem nutrientes essenciais para o solo como Cálcio, Ferro, Manganês e Potássio, além de elementos como Boro, Selênio e Molibdênio. Porém também possui metais que podem ser tóxicos para as plantas, como o alumínio, por exemplo, portanto sua utilização deve ser feita com cautela, pois embora estes elementos sejam nutrientes necessários para as plantas, caso sejam depositados no solo em grandes quantidades podem causar toxicidade, como no caso do Boro, um micronutriente que em grandes quantidades é tóxico às plantas.

A utilização de cinzas na agricultura é considerada por muitos como ambientalmente correta, devido à utilização de todos os resíduos no processo de produção (SARKAR e RANO, 2007) Jala e Goyal (2006), no entanto, destacam que não são levadas em conta a acumulação e a persistência destas cinzas, que devido a sua lenta degradação, podem levar a um problema ambiental ainda maior caso ocorra uma incorreta utilização deste resíduo, devido a acumulação de componentes presentes nas cinzas que se em grandes quantidades apresentam toxicidade as plantas. Uma grande barreira para a utilização das cinzas como nutriente na agricultura é seu baixo nível de Nitrogênio, nutriente essencial na agricultura (AHMARUZZAMAN, 2010).

1. 3. 3. 3. Cenóferas

Cenóferas são produzidas durante a incineração e são compostas por uma mistura de óxidos metálicos. Sua morfologia e composição são variadas (GONZÁLEZ et al., 2009). Nas Figura 3 A e Figura 3 B pode-se observar a abundância elementar relativa obtida de uma amostra de cinzas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), uma ferramenta do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os pontos em vermelho mostram a abundância relativa de cada óxido nas amostras visualizadas. Cenóferas são materiais porosos e por isso podem ser usadas como isolantes térmicos. A sua porosidade, aliada à sua composição (mistura de óxidos metálicos), permite sua utilização como catalisadores (BLISSETT e ROWSON, 2012).

Devido ao potencial e às suas variadas aplicações, as cenóferas estão sendo alvo de diversos estudos e já apresentam algumas aplicações industriais como visto em Deepthi et al., (2010), que estudou a utilização das cenóferas de cinzas volantes como agregado em concentrações de 10% a 30% de cenóferas, para aumentar a resistência de compósitos com polietileno de alta densidade, além de aumentar resistência à tração e diminuir densidade. Para aumentar a interação entre a matriz orgânica do polietileno e o material inorgânico, foi realizado um tratamento na superfície das cenóferas com um agente de ligação de silano e o maleato de

HDPE-g-dibutil como agente de compatibilização com a matriz polimérica. O autor mostra que a utilização das cinzas expostas ao tratamento aumentou as propriedades mecânicas de resistência à tração e à estabilidade térmica do compósito.

Já Rohatgi et al., (2009) usou as cenosferas como material de preenchimento, para confecção de compósitos de poliéster e cinzas volantes. Os compósitos mostraram um aumento no módulo de elasticidade, com melhor resultado para 4.9% em volume de cenosferas quando comparados com a matriz de poliéster pura, no entanto acima de 22% em volume de cenosferas, há uma perda de resistência no compósito. Assim com um aumento de mais de 110% no módulo de elasticidade, e apenas uma ligeira diminuição na sua resistência, o compósito estudado representa uma possibilidade de diminuição significativa no peso final nas estruturas confeccionadas devido à estrutura “oca” das cenosferas.

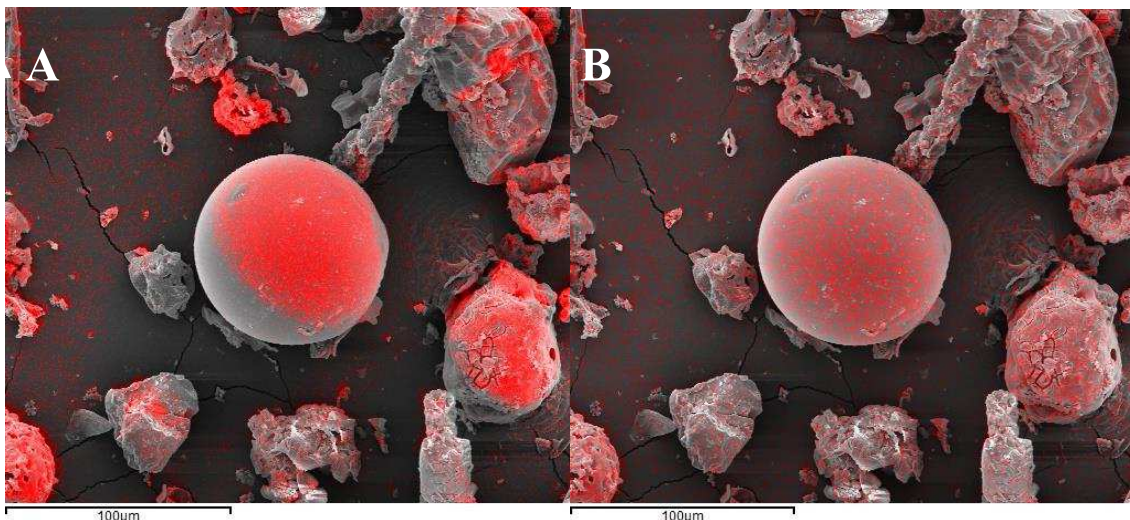


Figura 3. EDS das cinzas de cana-de-açúcar no espectro do alumínio (A) e no espectro do ferro (B), onde os pontos em vermelho demonstram a abundância relativa do elemento.

1. 3. 3. 4. Compósitos

Compósitos são materiais multicomponentes, compostos por pelo menos dois materiais com propriedades distintas, interfaceados entre si. Podem ser feitos compósitos a partir de combinações, por exemplo, entre metais, polímeros e cerâmicas. Um compósito deve ter uma propriedade distinta dos materiais isolados usados no compósito (SILVA, 2003; VINSON e SIERAKOWSKI, 2006).

Apesar da utilização das cenosferas na confecção de compósitos, como vista no item anterior, as cinzas como um todo, sem separação, também são utilizadas como agregado para a preparação de compósitos. A utilização de cinzas em compósitos é uma atividade relativamente nova quando comparada com a utilização das cinzas em construção civil, no

entanto já possui um significativo conjunto de estudos na literatura, além de apontar para um significativo potencial econômico (GUHANATHAN et al., 2001; GU et al., 2007; VINSON e SIERAKOWSKI, 2006).

Nath et al., (2009) prepararam compósitos de cinzas volantes modificados com hidróxido de sódio (NaOH) em matriz de álcool polivinílico (PVA) que apresentaram boa resistência mecânica e biodegradabilidade. Em outro trabalho, do mesmo grupo de pesquisa, Nath et al., (2010) preparou compósitos de polipropileno isostático (PP) reforçados com cinzas volantes nas proporções 20, 45 e 60 % em massa. Observou-se um acréscimo em sua elasticidade e resistência no teste de tração nos compósitos com 20 % de cinzas volantes em comparação com o PP puro.

Sengupta e Mukhopadhyay, (2013) prepararam um compósito com uma proposta sustentável, utilizando dois resíduos: cinza volante e polipropileno reciclado. As cinzas volantes foram modificadas com ácido palmítico em diversas concentrações e incorporadas à matriz de PP, que apresentou aumento na resistência à tração.

Como exemplo de compósitos inorgânicos, Purnomo (2013) estudaram a viabilidade de cinzas como fonte de carbono para a preparação de compósitos zeólito/grafite. Subramiana et al., (2013) encontraram nas cinzas volantes uma fonte de carbono utilizando os materiais carbonosos (*unburned carbon*) que não foram totalmente incinerados, para a preparação de carbono poroso como adsorvente e suporte de catalisador para a remoção de COV (Compostos orgânicos voláteis).

1. 3. 3. 5. Adsorvente

As cinzas são uma alternativa de baixo custo e ambientalmente correta para o tratamento de efluentes industriais. Devido a sua eficácia no uso como adsorvente, as cinzas se mostram uma alternativa viável de custo reduzido ao tradicional uso do carvão ativado para retirada de íons metálicos e corantes de efluentes aquáticos (BARBOSA et al., 2014; SHAH et al., 2013).

A atividade adsorvente das cinzas ocorre principalmente devido às partículas conhecidas como carbono não queimado (*unburned carbon*), portanto sua capacidade adsorvente está diretamente ligada à quantidade destas partículas nas cinzas.

Barbosa et al., (2014) testaram a eficácia da utilização de cinzas volantes de biomassas variadas, na retirada de íons chumbo de efluentes aquáticos de esgoto industrial. Observaram uma redução dos níveis de Pb^{2+} em níveis próximos a zero, nos esgotos industriais após o

tratamento com as cinzas. Cetin e Pehlivan (2007) comparou as cinzas volantes da queima do carvão com o carvão ativado quanto à capacidade de remoção de níquel (Ni^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) em solução aquosa. As cinzas volantes apresentaram baixa adsorção de metais quando comparadas com o carvão ativo, no entanto segundo o autor, as cinzas volantes possuem uma cinética de adsorção aceitável para o processo, com a vantagem de redução do custo do processo devido ao baixo custo das cinzas volantes. Taha (2006) obteve 95 % de retirada de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , e Cr^{2+} com o uso de cinzas volantes de bagaço da cana-de-açúcar para tratamento de águas de esgoto industrial. Shah et al., (2013) utilizaram as cinzas volantes do bagaço da cana-de-açúcar para a síntese de zeólitos através do método de tratamento hidrotérmico para a retirada de chumbo (Pb^{2+}) e Cádmio (Cd^{2+}) de efluentes aquosos. Obtendo um zeólito com alta capacidade de retirada destes metais de soluções aquosas.

Shah et al., (2013) caracterizaram as cinzas volantes do bagaço de cana-de-açúcar e determinou, em comparação com outros tipos de cinzas, sua capacidade de adsorção aplicada ao tratamento de efluentes aquáticos contaminados com corantes. Observou-se melhor porosidade e capacidade de adsorção para as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar quando comparado com outros tipos de cinzas propostos no trabalho. Determinou-se também que as cinzas volantes são eficazes e de baixo custo para tratamento de efluentes com corantes. Kumar et al., (2005) testaram o uso de cinzas volantes como adsorventes para a retirada de azul de metileno de soluções aquosas, chegando à conclusão que as cinzas volantes mostram eficiência na remoção de azul de metileno de soluções aquosas tendo sua melhor eficiência de adsorção em soluções com pH 8.

1.3.4. Conclusão

Diversas alternativas viáveis para a destinação e reutilização das cinzas estão sendo pesquisadas, desenvolvidas e outras já praticadas. Como principais exemplos de utilização das cinzas temos a utilização como material inerte na construção civil e como material com atividade pozolânica na confecção de concretos, no entanto esta utilização depende das quantidades de sílica amorfa presentes nas cinzas. Outro exemplo de utilização é como adsorvente, em substituição ao carvão ativado na retirada de metais e corantes de meios aquosos, que mesmo tendo uma atividade adsorvente menor que a do carvão ainda se mostra uma alternativa viável pelo seu baixo custo de obtenção. A maior barreira para a utilização das cinzas em larga escala em suas diversas potencialidades é a sua heterogeneidade, devido à falta de padronização no processo de queima. Este é um fator que dificulta a sua utilização

pela indústria, que necessita de uniformidade da matéria prima para ser utilizada em seus processos produtivos.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DAS CINZAS

1. Introdução

O capítulo II abrange a caracterização morfológica e espectroscópica das cinzas da cana-de-açúcar. Embora as técnicas empregadas neste capítulo já estejam presentes na literatura, o modo como elas foram abordadas aqui, como a separação por extratos granulométricos, a caracterização das diferentes partículas isoladas das cinzas e a comparação de amostras provenientes de diferentes condições no processo de incineração, até onde pudemos verificar, são resultados inéditos na literatura científica.

O Capítulo II é composto por dois subcapítulos. O primeiro subcapítulo apresenta a caracterização morfológica, espectroscópica e elementar das amostras advindas da safra de 2013-2014, que foram doadas pelas usinas sem a participação do autor na sua coleta. Este subcapítulo está apresentado em formato tradicional com detalhamento dos resultados e da metodologia utilizada.

O segundo subcapítulo abrange a caracterização espectroscópica e morfológica das amostras da safra de 2014-2015, coletadas pelo autor na usina e, portanto, apresentam uma maior confiança quanto a origem e biomassa fonte. Este subcapítulo está no formato de artigo que será submetido a revista *Fuel*, e de forma complementar ao artigo estão apresentados resultados espectroscópicos adicionais que não foram apresentados no artigo devido à limitação de espaço.

1º SUBCAPÍTULO

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA DAS AMOSTRAS DA SAFRA 2013-2014

1. Introdução

O 1º subcapítulo trata da caracterização morfológica através de microscopia eletrônica (MEV) de varredura, sua investigação elementar com seu periférico a espectroscopia com energia dispersiva (EDS) e a caracterização espectroscópica com a técnica de infravermelho com transformada de fourier (*FTIR*), das amostras de cinzas obtidas da queima do bagaço da cana-de-açúcar na safra de 2013-2014.

1. 1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a caracterização morfológica, foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A MEV é usada para identificação microestrutural e morfológica de materiais (DEDAVID et al., 2007). Quando comparada à microscopia ótica, a MEV apresenta a vantagem de possibilitar uma magnificação de até 900.000 vezes dependendo do material, em comparação com a capacidade de magnificação ótica de 2.000 vezes em média.

A MEV tem como princípio a emissão de um feixe primário de elétrons na superfície dos materiais a serem analisados. Com a leitura de incidência a da interação deste feixe com o material faz-se uma varredura nos materiais e são geradas imagens da superfície. Os feixes secundários são responsáveis pela obtenção de imagens com alta resolução. Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são responsáveis pela identificação elementar da amostra em técnicas como a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A literatura apresenta diversos trabalhos de caracterização das cinzas e de seus componentes particulares em separado, com a utilização da técnica de Microscopia eletrônica de varredura e da sua caracterização elementar pela técnica de EDS (FOMENKO et al., 2015; KOLAY e SINGH, 2000; KOLAY e BHUSAL, 2014; KUTCHKO e KIM, 2006; LAUF, 1981; LI, 2012).

Lauf (1981) caracterizou as cenosferas presentes nas cinzas volantes provenientes de diversas biomassas, utilizando a MEV e o EDS, com o objetivo de caracterizar e investigar as condições de incineração que favorecem a formação destas partículas. Concluiu que a presença de umidade no material incinerado favorece a formação das cenosferas nas cinzas.

Kolay e Singh (2000) verificaram em seu trabalho as propriedades químicas, físicas, minerais e térmicas das cenosferas, utilizando a técnica de MEV e o EDS, relacionando a morfologia e quantidade das cenosferas encontradas com a quantidade de ferro e carbono presente nas cinzas. E concluiu que, quanto maior a quantidade relativa destes elementos maior foi a qualidade estrutural das cenosferas quanto a sua morfologia de interesse.

Kutchko e Kim (2006), em seu trabalho classificaram as cinzas volantes como um todo e as suas partículas utilizando a MEV e o EDS, utilizando amostras de três diferentes usinas. A superfície e as estruturas internas das cinzas foram analisadas, sendo que a composição encontrada foi majoritariamente de alumino silicatos e foram encontradas esferas ricas em ferro. A composição foi confirmada por testes de Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP- OES) e pelas análises de difração de raios-X.

A MEV juntamente com a de EDS pode caracterizar a morfologia e os elementos presentes na amostra, no entanto testes espectroscópicos como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR* em inglês), se fazem necessários a fim de caracterizar os grupos químicos presentes nas amostras para um melhor entendimento de suas características e diferenças quanto a sua origem.

1. 2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A caracterização espectroscópica foi feita por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (*FTIR* em inglês), que permitiu a investigação dos grupos químicos presentes nas amostras. A *FTIR* é uma técnica espectroscópica que pode ser qualitativa e em alguns casos também quantitativa, usada para identificação de materiais através da incidência na amostra de um feixe na região do infravermelho e a medição de sua interação com as moléculas presentes no material amostrado, evidenciando assim os grupos químicos presentes.

A técnica de *FTIR* é largamente utilizada para caracterização de materiais diversos, inclusive na caracterização de cinzas, para investigação de propriedades e dos grupos químicos presentes (BARBIERI et al., 2013; COSTA et al., 2015; MORAES, 2015; MACEDO, 2009; SALES et al., 2015; TAJERNIA et al., 2014).

Moraes (2015) investigou a utilização das cinzas da folha da cana-de-açúcar como material pozolânico em matrizes cimentícias, para isso utilizou, entre outras técnicas de caracterização, o *FTIR* para as cinzas antes e depois de sua incorporação na matriz cimentícia em diferentes proporções e ainda comparando a quantidade de matéria orgânica presente nas diferentes amostras. Concluiu que o resíduo apresenta caráter pozolânico, podendo ser aplicado em até 30% em substituição parcial do cimento Portland.

Barbieri et al., (2013) utilizaram a técnica de *FTIR* como ferramenta de comparação entre as amostras de cinzas advindas de biomassas diversas como uva, sementes de cereja e a cana-de-açúcar. Para todas as leituras confeccionou pastilhas com as amostras de cinzas secas e em pó e KBr. Encontram basicamente as mesmas bandas em todas amostras, diferindo apenas na intensidade dos picos e com um pequeno deslocamento nos picos quando comparados.

2. Metodologia

2. 1. Nomenclatura, Acondicionamento e Estratificação das Amostras

As amostras de cinzas foram coletadas em duas diferentes usinas, que solicitaram não ter suas identidades divulgadas. Serão tratadas como:

- Usina Y, onde foram coletadas as amostras de cinzas da caldeira da safra 2013-2014;
- Usina Z, onde foram coletadas as amostras de cinzas volantes da safra 2013-2014.

As amostras coletadas na safra de 2013-2014 foram denominadas de amostras B e foram divididas das seguintes forma: Cinzas volantes, coletadas após serem filtradas na saída da chaminé da usina Z, foram chamadas de B1 e as cinzas da caldeira coletadas em compartimento específico de coleta de cinzas na caldeira da usina Y foram chamadas de B2. Ambas as amostras foram trazidas úmidas, portanto, sendo secas em estufa, até massa constante, antes das próximas etapas do experimento.

O tempo entre as manutenções realizadas na caldeira pela usina não foi informado, portanto, não foi possível precisar o tempo de acúmulo das amostras coletadas na chaminé.

A Figura 4 é a representação esquemática de uma caldeira, mostrando os pontos de acúmulo das cinzas e a piscina de decantação.

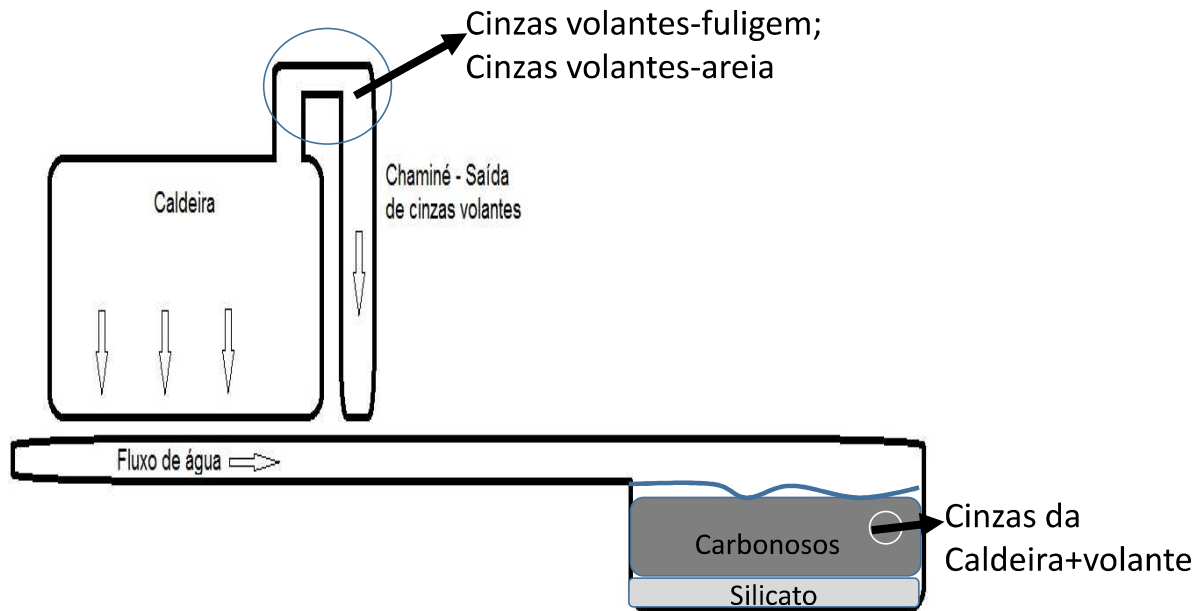


Figura 4. Representação esquemática da caldeira com o reservatório e os pontos de acumulação das amostras.

A Tabela 1 mostra a nomenclatura adotada para cada amostra de cada safra, para facilitar o entendimento, os tópicos abaixo contêm um resumo dos códigos, de acordo com a usina e sua natureza.

Tabela 1. Tabela com a nomenclatura das amostras das safras 2013-2014.

Safra	Nomenclatura	Amostras	Usina
2013-2014	B1	Cinzas volantes	Z
	B2	Cinzas da caldeira	Y

Todas as amostras foram separadas em extratos de acordo com seu tamanho, com uma peneira vibratória, com tamanhos de 60, 100, 150 e 200 mesh. As amostras foram deixadas sob vibração por 20 minutos. Durante o manuseio houve perda de massa na forma de poeira.

Os resultados apresentados foram da distribuição mássica após o manuseio.

Após a separação as amostras foram pesadas em balança semi-analítica, com uma divisão mínima de 0,01 g e acondicionadas novamente de acordo com seu tamanho.

2. 2. Separação das Partículas

O processo foi feito em duas etapas. Na primeira etapa foi feita a separação das cenosferas pelo método *sink-float* (flutua-afunda) com modificações (KOLAY e BHUSAL, 2014). O método *sink-float* consiste na separação de materiais com base na diferença de densidade e na interação com o líquido usado no método. Basicamente um material é misturado a um líquido, usualmente a água, e após um tempo duas fases são formadas. O sobrenadante com o material menos denso e o material mais denso na fase decantada. Com as cinzas, o método não pode ser utilizado devido à grande quantidade de carbonosos não decantados, na superfície com as cenosferas na forma de contaminação. Portanto, o teste foi modificado com o uso de uma centrífuga para aumentar a eficiência da separação.

Foram misturados 0,3g de cinzas e 10 ml de água destilada em tubos falcon utilizando um agitador vortex e centrifugadas à 2000 rpm por 10 minutos em centrífuga. Após a centrifugação o sobrenadante contendo as cenosferas foi cuidadosamente retirado e filtrado a vácuo. Todo material depositado no fundo contendo os carbonosos e os silicatos (Figura 5) foram também filtrados a vácuo. Ambas as amostras foram secas em estufa *overnight*.

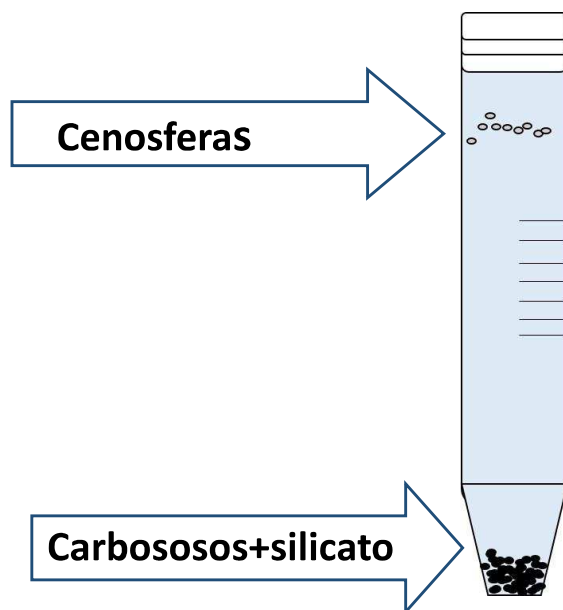


Figura 5. Ilustração do método de separação das cenosferas pelo método *sink-float*.

Após seco o material contendo os carbonosos e os silicatos foi separado utilizando um método de separação com a aplicação de fluxo de ar (Figura 6). A separação dos carbonosos e dos

silicatos ocorreu devido a sua diferença de densidade, sendo que os carbonosos, menos densos, saem da placa de petri com a aplicação do ar e os silicatos, mais densos, permanecem. Como a separação não é completamente eficaz, obtém-se dois diferentes materiais no final do processo, um rico em carbonosos e um outro rico em silicatos.



Figura 6. Foto do método de separação dos carbonosos e silicatos por diferença de densidade utilizado.

2. 3. Espectroscopia de Infravermelho

Todas as amostras coletadas de ambas as safras, foram analisadas em triplicata nos extratos granulométricos 60, 100, 150, 200 e >200 mesh, em um espectrofotômetro Nicolet IR 200 FT-IR, com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} de 4000 a 400 cm^{-1} , com 48 varreduras.

Para as leituras realizadas com a fração total e com os carbonosos em separado foram confeccionadas pastilhas a partir de uma mistura de KBr com as amostras na proporção de 1:100 em massa (0,01g de cinzas para 1g de KBr), com um peso total aproximado de 0,03g para cada pastilha. Para as leituras com os silicatos foi utilizada uma proporção de 1:20 em massa. As proporções foram definidas empiricamente em função da qualidade dos espectros.

A intensidade de cada banda está relacionada a sua absorvidade molar e à concentração de cada espécie química no caminho ótico percorrido pelo feixe passando pela amostra. Porém, em função da falta de controle sobre a homogeneidade na distribuição das cinzas na pastilha de KBr, foi usado o recurso da comparação entre áreas de duas bandas de interesse

(GADIOLI et al., 2014), para avaliar a abundância relativa entre estes grupos químicos em cada extrato granulométrico avaliado.

Foram calculadas as áreas das bandas e calculadas as razões entre as bandas de carbonila e hidroxila, com os diferentes extratos granulométricos usando o intervalo de 3095cm^{-1} a 3748cm^{-1} para a hidroxila e de 1538cm^{-1} a 1793cm^{-1} para a carbonila.

Nas amostras de cinzas volantes (B1), não foram realizadas replicatas devido à escassez de amostras.

2. 4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia

As análises de morfologia e análises químicas realizadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e do EDS, foram realizadas com todas as amostras coletadas de ambas as safras.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no microscópio Quanta, modelo 650 FEG e no microscópio Inspect modelo F50, ambos com uso do periférico de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS). As amostras foram cobertas com um filme de ouro em equipamento Bal-Tec SCD 005 Coater, por 60 segundos e 40 mA, gerando um filme de espessura média de 16 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas/SP.

3. Resultados e Discussão

3. 1. Distribuição Mássica das Cinzas

Os resultados da distribuição mássica da amostra de cinzas volantes (B1) não puderam ser utilizados devido a pequena quantidade de amostras doada pela usina Z, portanto neste tópico serão apresentados apenas os resultados da distribuição mássica das cinzas da caldeira (B2).

Os resultados foram apresentados na Figura 7. A figura mostra a distribuição da amostra de cinzas, mostrando a porcentagem de retenção da amostra nos extratos granulométricos analisados. As tabelas com as massas em gramas estão apresentadas nos materiais anexos A, B, C e D.

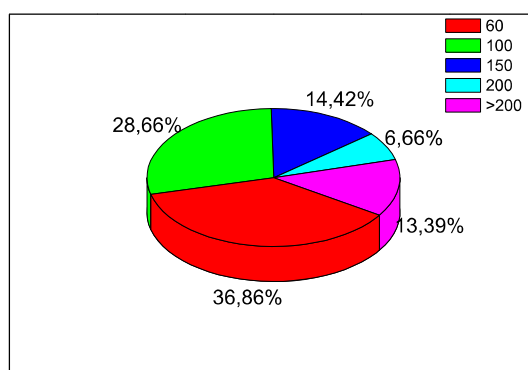


Figura 7. Distribuição mássica de cada extrato granulométrico das cinzas da caldeira (B2).

Nas cinzas da caldeira (B2) a fração granulométrica com maior massa foi a de 60 mesh (Figura 7), com 36,86% em massa. Esta fração está com diversos vestígios de contaminação como partes das plantas, pedras e terra. Os outros extratos tiveram uma distribuição heterogênea sendo que o extrato com menor retenção foi o de 200 mesh.

3. 2. Caracterização Espectroscópica

Nas análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*), a caracterização com as cinzas volantes (B1) na safra de 2013-2014 só pode ser feita com a fração total, ou seja, com as cinzas sem separação, pois o material não era suficiente para a realização da separação das partículas das cinzas.

3. 2. 1. Fração Total das Cinzas

Nas amostras (B1 e B2) analisadas sem separação alguma, foram observadas as mesmas bandas em todos os extratos granulométricos, variando apenas em intensidade. Na Figura 8 é observado o gráfico da leitura de *FTIR* de uma amostra de cinza demonstrando as principais bandas encontradas em ambas as amostras.

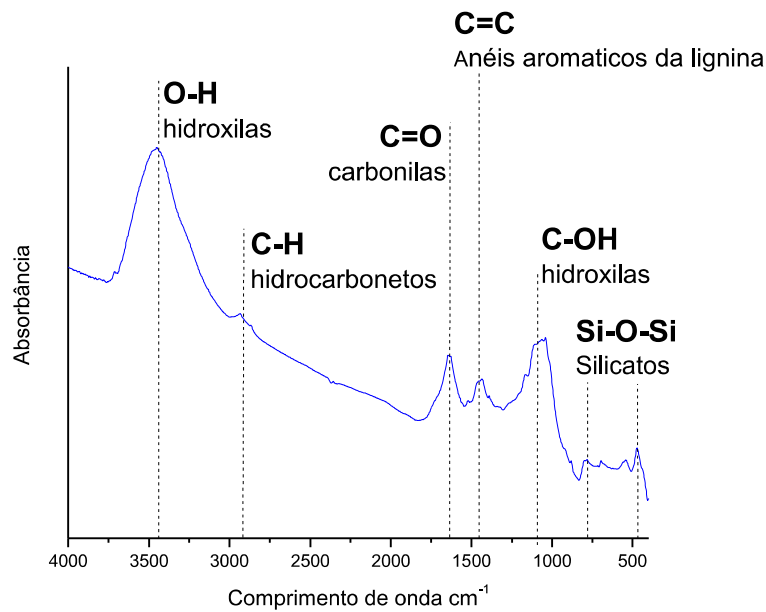


Figura 8. Espectro *FTIR* de amostra de cinza do extrato granulométrico de 200 mesh.

As bandas presentes em 1035 cm^{-1} , observadas em todos os extratos granulométricos, são atribuídas ao alongamento de C-O de grupos hidroxila, evidenciando a presença de matéria orgânica na amostra (ALLAHVERDI et al., 2010 e CASTADELLI et al., 2013).

A banda visualizada entre 3100 e 3700 cm^{-1} é referente à ligação OH, nas hidroxilas dos materiais carbonosos (JIMENEZ et al., 2005; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2003).

A banda em 1450 cm^{-1} indica o estiramento C=C de anéis aromáticos de lignina (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2003; GONSALVES et al., 2014; SOUZA et al., 2014).

As bandas encontradas de forma pouca acentuada entre 800 a 453 cm^{-1} são associadas às vibrações características das moléculas de Si-O-Si, relacionada a presença dos silicatos na amostra (FRÍAS et al., 2006 e MORAES, 2015; TASHIMA, 2006).

A (Tabela 2) mostra as bandas encontradas em ambas as amostras de cinzas, tabeladas de acordo com seu comprimento de onda, seu grupo químico e seu componente associado.

Tabela 2. Resultados das leituras de *FTIR* nas amostras de cinzas.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Natureza	Componente
400-800	Si-O-Si	Silicatos
1035	C-OH (Hidroxilas)	Carbonosos
1450	C=C (Anéis aromáticos da lignina)	Carbonosos
1630	C=O (Carbonilas)	Carbonosos
2920	C-H (Hidrocarbonetos)	Carbonosos
3450	O-H (Hidroxilas)	Carbonosos e Silicatos

Na Figura 9 foi feita a comparação entre as bandas encontradas nas leituras de *FTIR* das duas amostras nos diferentes extratos granulométricos.

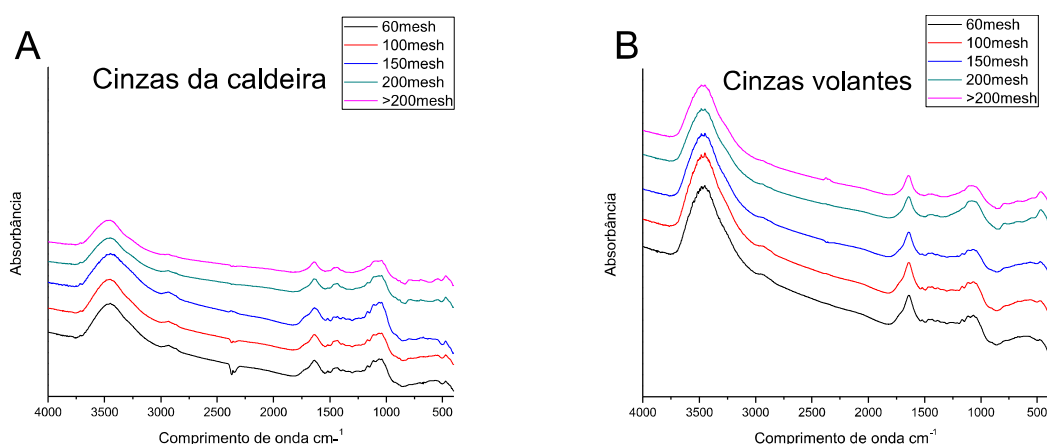


Figura 9. Espectros *FTIR* das amostras obtidas. a) amostras de cinzas da caldeira (B2) e b) amostras de cinzas volantes (B1).

As mesmas bandas são observadas, no entanto algumas bandas se apresentam mais intensas em uma amostra que em outra, como a banda presente em 1450 cm⁻¹ visualmente mais intensa na amostra de cinzas da caldeira (B2) e a banda presente em 3450 cm⁻¹ notoriamente mais intensa nas amostras de cinzas volantes (B1).

No entanto, a técnica de infravermelho neste caso, não pode ser considerada como quantitativa, devido a problemas de distribuição heterogênea das cinzas durante a confecção das pastilhas de KBr com as amostras. Como não é possível fazer o controle da quantidade de amostra no caminho ótico, ocorre uma diferença na intensidade dos picos devido à diferença na espessura das pastilhas e ou à distribuição das cinzas na pastilha durante a sua prensagem.

No entanto o caminho ótico percorrido para à produção de um espectro é o mesmo, com isso a quantificação relativa das bandas pode ser feita através do cálculo da área de cada pico e

posteriormente a razão entre estas áreas. Neste trabalho foi realizado o cálculo da razão entre as bandas de carbonila (C=O) e hidroxila (CO-H), para verificar a abundância relativa entre as substâncias na amostra.

A Figura 10 mostra a comparação entre a razão C=O/CO-H das amostras de cinzas volantes (B1) e cinzas da caldeira (B2) nos extratos granulométricos analisados.

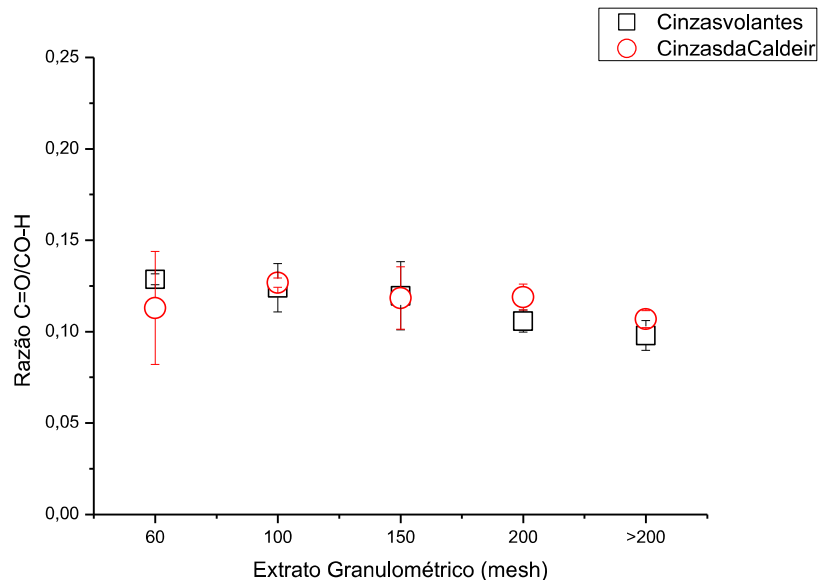


Figura 10. Razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos das cinzas da caldeira e das cinzas volantes.

Na Figura 10 estão os resultados da razão C=O/C-OH, para a comparação. Os resultados mostram grande semelhança entre as amostras quanto ao cálculo de C=O/C-OH e deixando clara a tendência de diminuição da razão conforme o extrato granulométrico.

Pode ser visto que embora as amostras tenham vindo de pontos diferentes de incineração e de usinas diferentes, a razão mostrou resultados similares nas duas amostras, sem diferenças significativas em sua comparação.

3. 2. 2. Frações Separadas das Cinzas da Caldeira (B2)

As amostras de B2 de cinzas da caldeira foram caracterizadas após sua separação em diversas frações. A Figura 11 mostra a comparação entre os espectros obtidos nos extratos granulométricos analisados, das amostras de cinzas separadas em: extrato total sem separação, extrato rico em silicato e extrato rico em carbonosos, o extrato >200 mesh não possui a fração rica em silicatos.

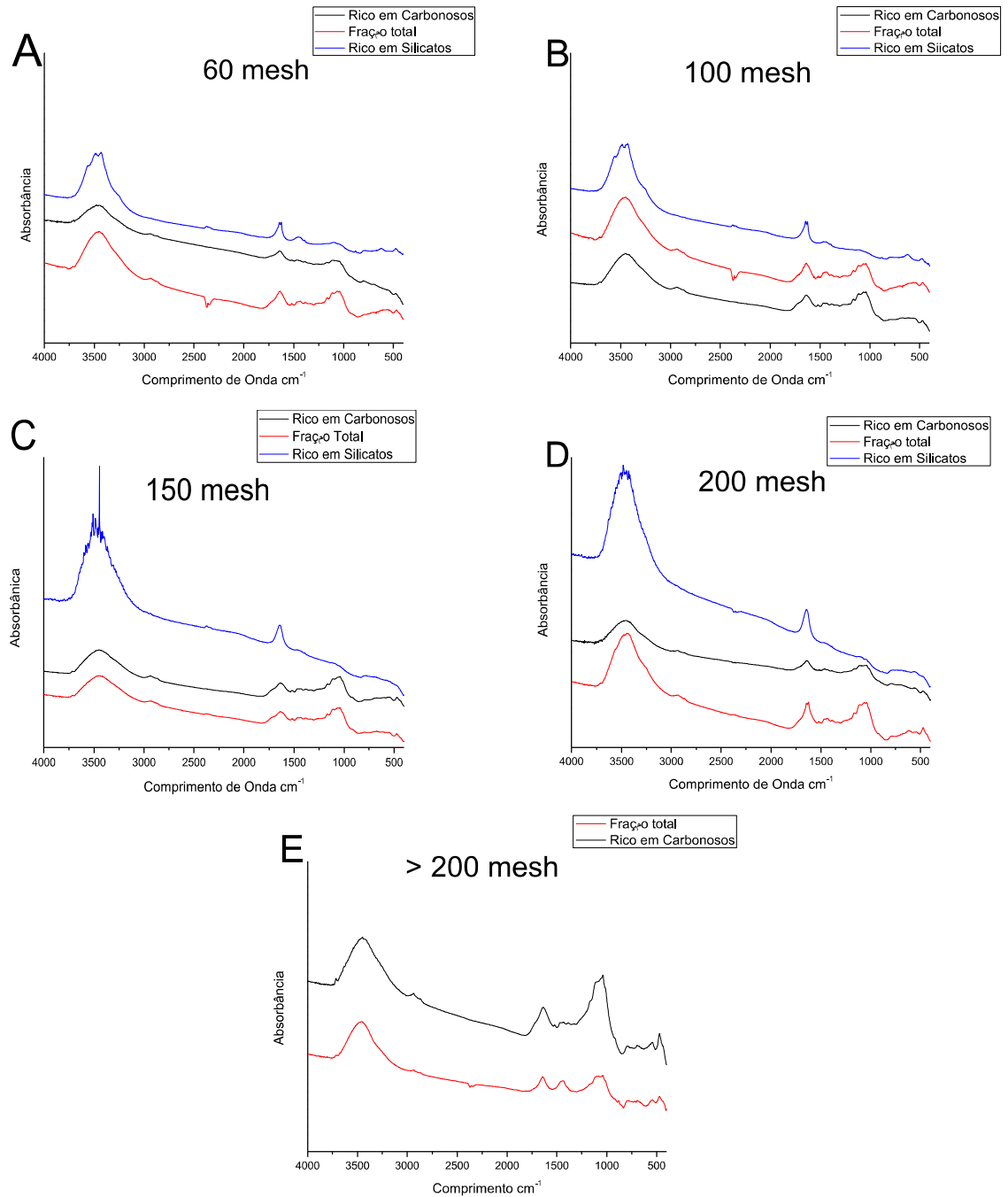


Figura 11. Espectros de infravermelho das amostras de cinzas da caldeira (B2) em diferentes extratos granulométricos comparando o a fração total com a fração menos densa rica em cenosferas e carbonosos e a fração mais densa rica em Sílica. A extrato de 100 mesh; B extrato de 150 mesh; C extrato de 200 mesh; D extrato de >200 mesh.

Observou-se que embora os picos tenham sua intensidade modificada, as bandas continuam as mesmas, mostrando talvez uma eventual persistência de algumas partículas de carbonosos nas amostras da fração rica em silicatos, na forma de contaminação, mesmo após a separação.

Em todas as amostras da fração separada de silicatos a banda da hidroxila está mais acentuada quando comparada às outras amostras, demonstrando um possível potencial hidrofílico.

A Figura 12 mostra a comparação dos resultados entre as razões de carbonila e hidroxila dos diferentes extratos granulométricos, com a distribuição mássica de todas as amostras de cinzas, de ambas as safras, nos mesmos extratos granulométricos, graficados de modo a correlacionar os resultados.

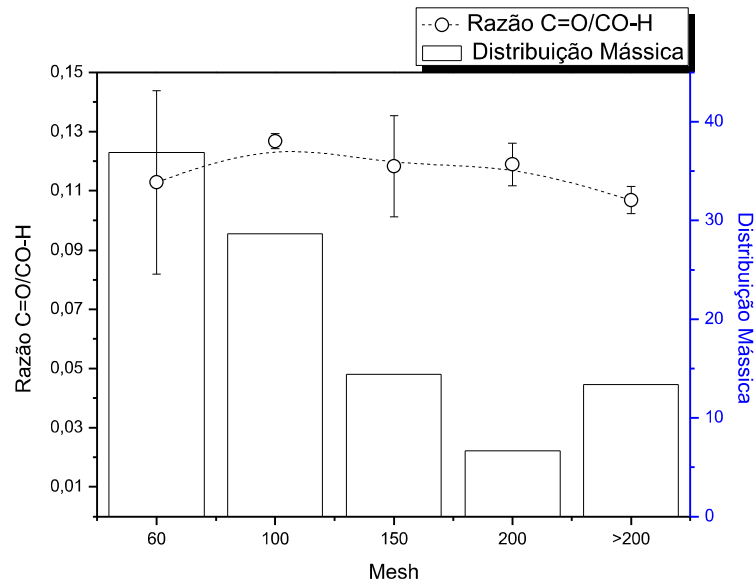


Figura 12. Figura com a comparação entre a distribuição mássica e da razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos da amostra de cinzas da caldeira da safra 2013-2014 (B1).

Na Figura 12 é possível observar um mínimo na distribuição mássica em 200 mesh, em contraste com a baixa variação na razão C=O/CO-H em função do extrato granulométrico, não havendo correlação entre estas duas medidas. Esta diferença pode indicar heterogeneidades no nível de oxidação das amostras sendo uniforme nas amostras da safra 2013-2014, pois a oxidação das partículas de carbonosos parece uniforme em todos os extratos diferindo da tendência encontrada nas amostras da safra posterior.

3. 4. Caracterização Morfológica

Para os resultados da caracterização morfológica não houve diferença entre as amostras das diversas origens das cinzas ou mesmo entre as safras. Portanto os resultados foram apresentados em um único tópico para todas as amostras.

Em adição aos resultados de caracterização morfológica das cinzas apresentados neste subcapítulo, estão dispostos resultados de uma detalhada caracterização das partículas de

carbonosos e das cenosferas no artigo disposto do segundo subcapítulo, juntamente com os resultados da caracterização elementar das cinzas.

Nas amostras de cinzas analisadas foram identificadas três partículas:

- Partículas com formato irregular composta pelas partículas orgânicas (Figura 13 A);
- Partículas com paredes angulares sendo atribuídos aos silicatos (Figura 13 B). Estas partículas foram encontradas abundantemente em todas as amostras com exceção das amostras de cinzas volantes+caldeira (A1). Nas amostras A1, as partículas estavam ausentes ou em pequena quantidade.
- Partículas com formatos esféricos ou aproximados a esferas (Figura 13 C e D);

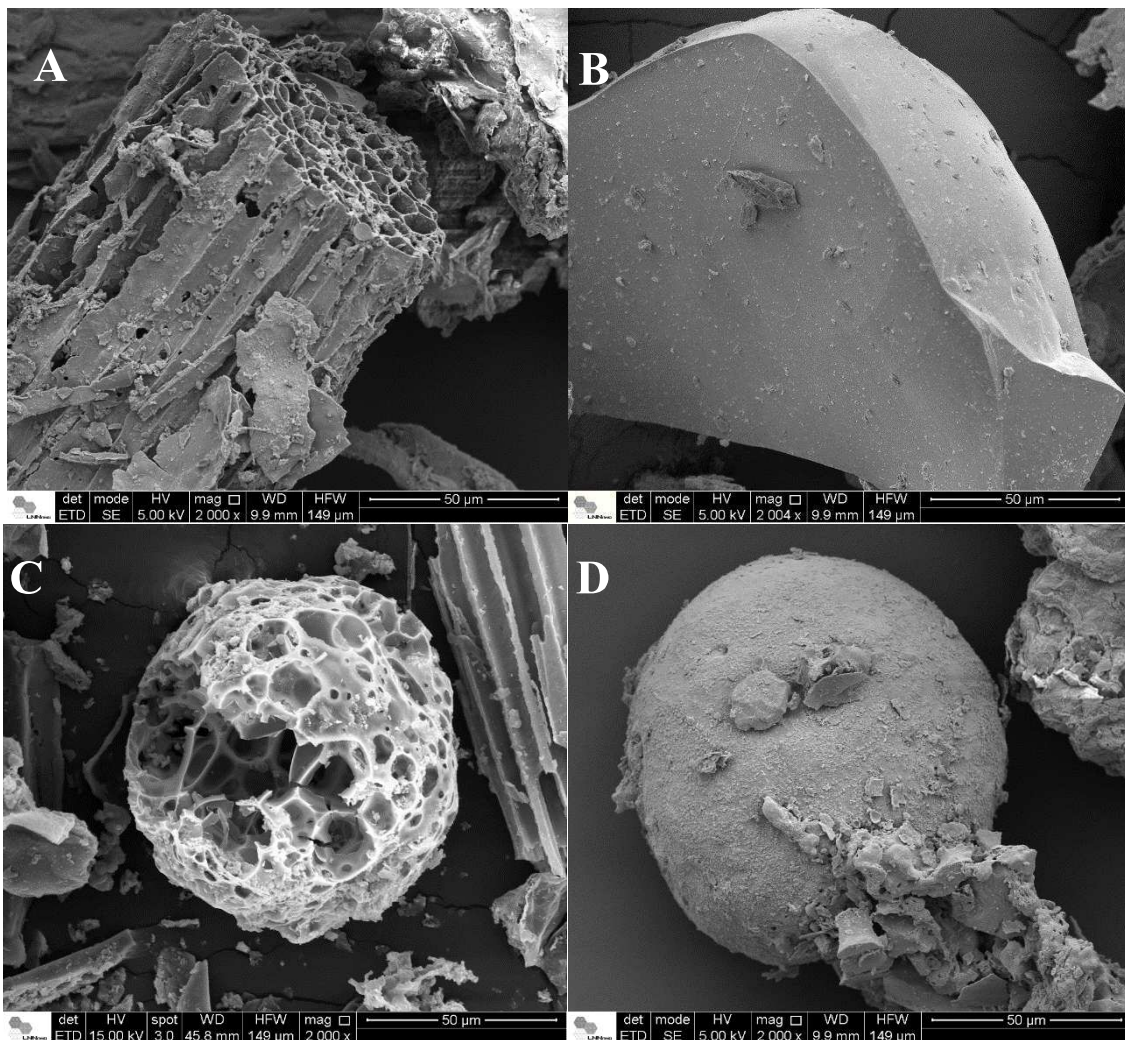


Figura 13. Micrografia das três partículas presentes nas cinzas. A carbonosos; B Silicato; C e D Cenosferas (CACURO e WALDMAN, 2015).

3.4. 1. Silicatos

São as partículas mais abundantes encontradas nas cinzas, possuem paredes angulares com forma cristalina e superfície lisa, foram encontradas em todas as amostras de cinzas analisadas.

A Figura 14 mostra micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura, de partículas de silicatos encontradas nas amostras de cinzas em diversas ampliações.

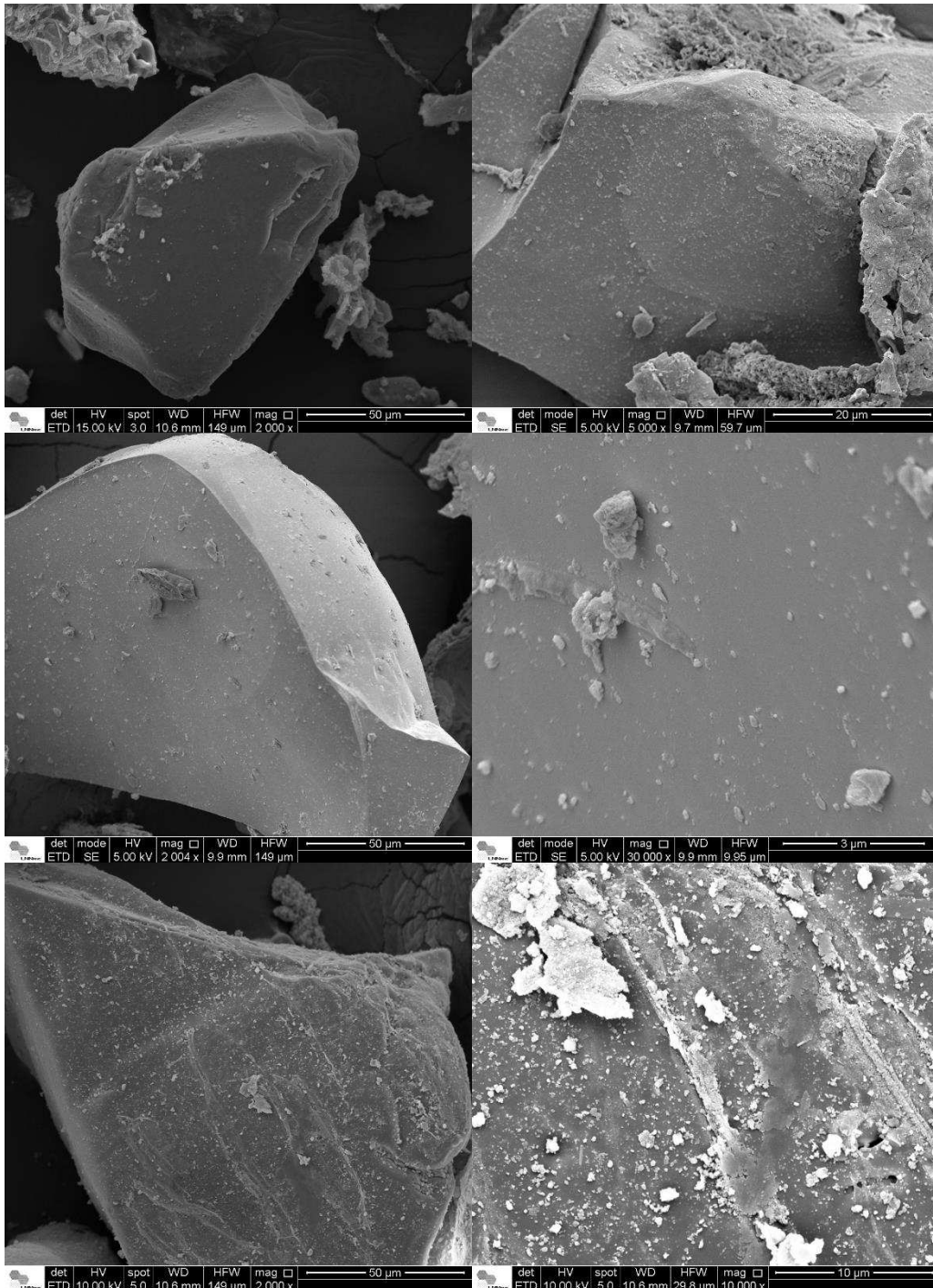


Figura 14. Micrografias das partículas de silicatos encontrados nas amostras de cinzas em diversos aumentos.

As partículas apresentadas na Figura 14 são conhecidas na literatura como silicatos e foram observadas em todas as amostras analisadas. Podem ser encontradas em diversas formas e tamanhos.

A Figura 15 mostra micrografias de uma partícula de silicato encontrada nas cinzas e micrografias dos espectros dos elementos mais abundantes encontrados na partícula através da técnica EDS.



Figura 15. Micrografia das partículas de silicato encontradas nas cinzas (esquerda) e o mapeamento elemental utilizando a técnica de EDS dos espectros do oxigênio (centro) e do silício (direita).

As partículas com paredes angulares foram identificadas pela técnica de EDS, como sendo partículas de silicatos, compostas principalmente por dióxido de silício (SiO_2). Esta foi a partícula mais abundante encontrada nas cinzas. Sua forma e tamanho variam, no entanto, a partícula segue um padrão comum de morfologia de paredes angulares e superfície lisa, esta informação é confirmada pela literatura (AHMARUZZAMAN, 2010; HWANG et al., 2002; MACEDO, 2009).

3. 4. 2. Carbonosos

Os carbonosos são partículas com formato irregular e de tamanho e forma variados, encontradas em todas as amostras analisados. A Figura 16 mostra as micrografias das partículas de carbonosos encontradas nas amostras de cinzas em diversas magnificações.

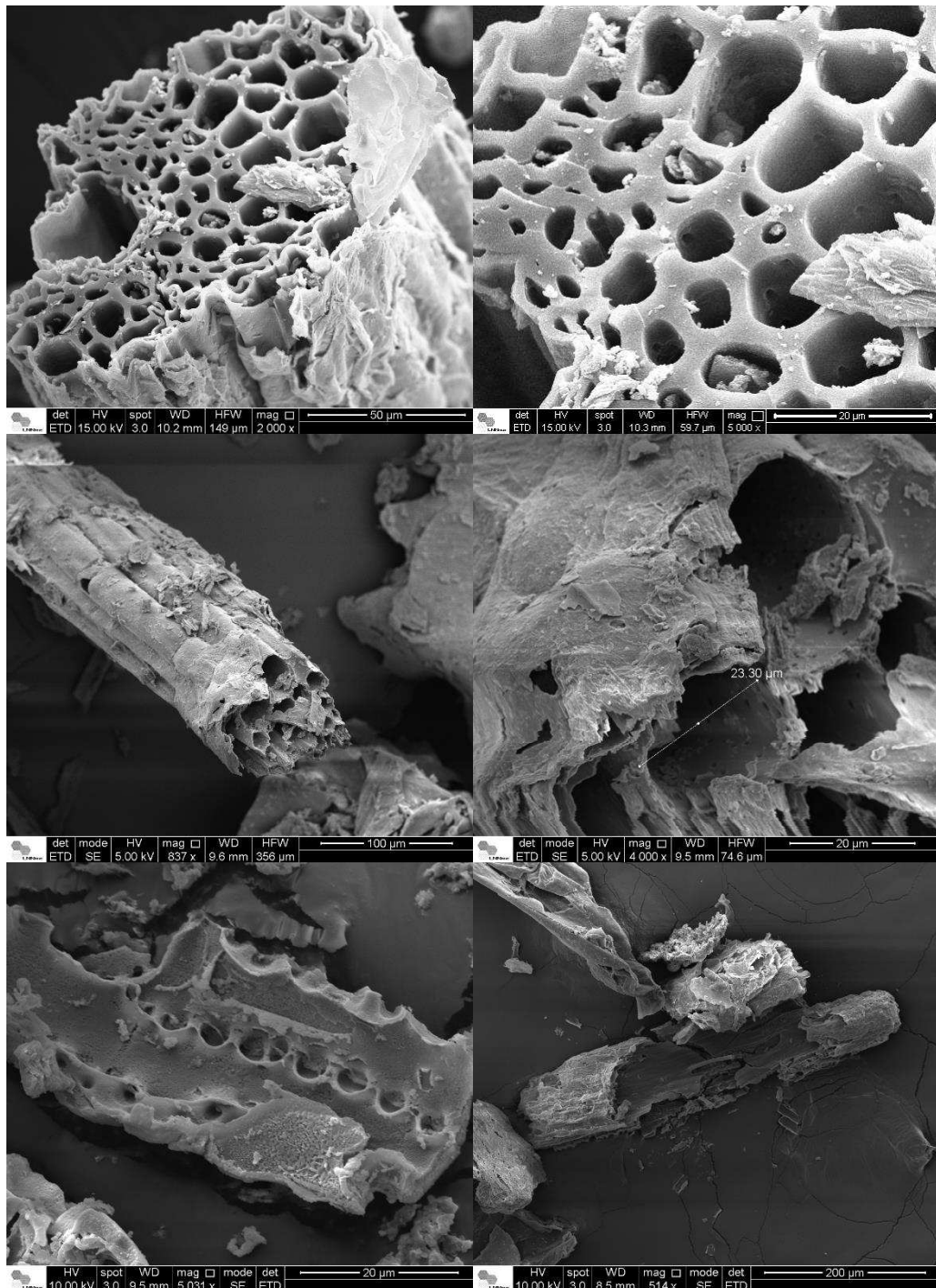


Figura 16. Micrografias das partículas de carbonosos encontrados nas amostras de cinzas em diversos aumentos.

Os carbonosos são as partículas resultantes da oxidação parcial de partes e tecidos das plantas. Sua formação e quantidades geradas são dependentes do tipo de processo de incineração utilizado pela usina.

As partículas de carbonosos foram encontradas em diversas formas e tamanhos e esta variação independe da amostra analisada. Foram encontrados em sua forma próxima a original dos tecidos das plantas ou em forma de pedaços quebrados.

A porosidade encontrada nas partículas de carbonosos indica seu potencial uso para adsorção.

A Figura 17 mostra as micrografias obtidas com a técnica de EDS a partir da mesma partícula de carbonoso nos espectros dos elementos de maior abundância encontrados, o carbono e o oxigênio.

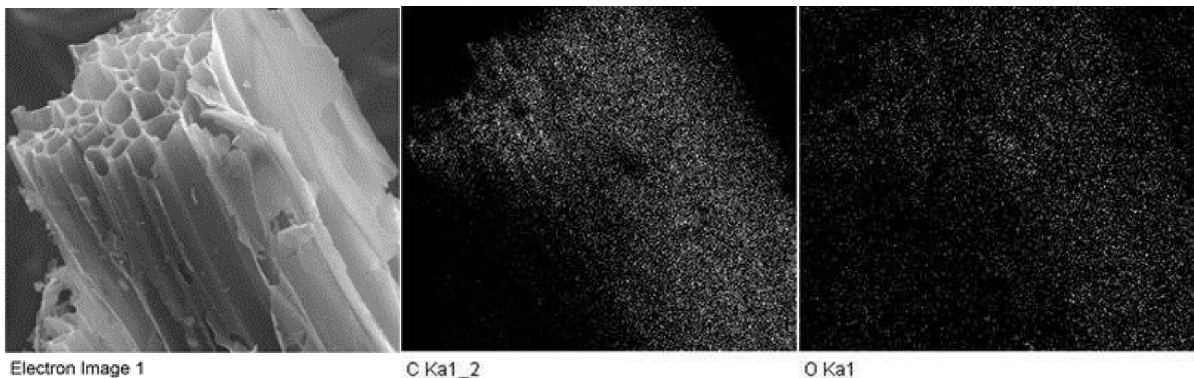


Figura 17. Micrografia das partículas de carbonosos encontradas nas cinzas (esquerda) e o mapeamento elementar utilizando a técnica de EDS nos espectros do oxigênio (direita) e do carbono (centro).

Com as análises de EDS é possível observar a composição da partícula como sendo basicamente carbono, confirmando sua origem de partes e tecidos remanescentes das plantas em sua forma semi-oxidada.

4. Conclusão

Na caracterização morfológica foram encontradas três partículas principais em ambas as amostras: Cenófitas, partículas esféricas compostas por óxidos metálicos, sendo a partícula presente em menor quantidade nas cinzas. Possuem morfologia heterogênea e podem ser encontradas em diversos tamanhos e formas; carbonosos, partículas com formato irregular e compostas pelos tecidos da planta em sua forma semi-oxidada. Foram encontradas em sua forma próxima a original da planta e quebradiças; Silicatos, partículas com paredes angulares, compostas por dióxido de silício. Encontradas em diversas formas, porém com a mesma morfologia básica, paredes angulares e superfície lisa.

Nas análises espectroscópicas não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras, o que pode ser comprovado através do cálculo da razão C=O/CO-H.

2º SUBCAPÍTULO

CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DA QUEIMA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR SAFRA 2014-2015

1. Introdução

O 2º subcapítulo trata da caracterização morfológica através de microscopia eletrônica (MEV) de varredura, investigação elementar com a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a caracterização espectroscópica com a técnica de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), das amostras de cinzas obtidas da queima do bagaço da cana-de-açúcar na safra de 2014-2015.

1. 1. Cinzas do Bagaço da Cana de açúcar

O principal uso da cana de açúcar é na produção de álcool e açúcar. A indústria sucroalcooleira, na safra de 2013-2014, produziu 175 milhões de toneladas (Statista, 2016). Esta indústria gerou U\$ 43,4 bilhões e uma contribuição de U\$ 8,5 bilhões em impostos durante a safra 2013-2014 (Nova Cana, 2015). Esta enorme quantidade produzida e a grande capacidade de produção, acarreta na geração de resíduos do bagaço da cana de açúcar. O principal uso para o bagaço da cana-de-açúcar é como combustível em fornalhas devido à grande quantidade gerada por safra e seu baixo custo de obtenção.

A incineração apresenta diversas vantagens quando à destinação de resíduos, dentre elas, a redução mássica e volumétrica do resíduo e a geração de energia térmica durante o processo (ZHANG et al., 2001). Durante a incineração, a biomassa é reduzida, devido a liberação de compostos na forma de gases. No processo de combustão do bagaço da cana de açúcar são geradas 6,2 kg de cinzas para cada 260 kg de biomassa (bagaço) incinerados, considerando a incineração em condições ideais (CACURO e WALDMAN, 2015). Fornalhas com baixa eficiência ou biomassas com elevado grau de umidade podem gerar uma quantidade maior de cinzas (ZHANG et al., 2001).

Com a incineração de bagaço da cana de açúcar, outros resíduos são gerados, entre eles as cinzas volantes, compostas por partículas finas que se levantam junto com os gases de

combustão; as cinzas da caldeira, que permanecem na caldeira após a incineração e a fuligem, partículas finas que permanecem na caldeira (MACEDO, 2009).

As cinzas da cana de açúcar são um resíduo final sem maior possibilidade de redução e possuem uma composição heterogênea. Apresentam variações não só de composição como também de proporção das partículas presentes de acordo com os parâmetros de incineração. O tipo de caldeira usada e possíveis contaminações da biomassa incinerada podem modificar a quantidade de cinzas e a proporção de partículas presentes. No entanto, três principais partículas podem ser observadas: partículas angulares com formato de cristais conhecidas como silicatos, compostas por dióxido de silício (AHMARUZZAMAN, 2010; MACEDO, 2009); partículas com formato irregular, conhecidas como carbonosos ou *unburned carbons*; compostas pelas partes remanescentes da planta na sua forma semi-oxidada (resíduo restante de partes da planta após a incineração, portanto, um resíduo dos materiais lignocelulósicos) (CORDEIRO et al., 2009; HWANG et al., 2002); partículas com formato esférico conhecidas como cenosferas.

O incinerador influi diretamente na quantidade de carbonosos restantes nas cinzas e em seu nível de oxidação; os incineradores de leito fluidizado, por exemplo, são mais eficientes e geram uma quantidade média de apenas 1% de carbonosos nas cinzas, em condições ideais e os incineradores antigos como os de grelha, podem gerar cinzas com até 50% de carbonosos (ZHANG et al., 2001).

1. 2. Cenoferas

As cenoferas são as partículas esféricas presentes nas cinzas, seu nome é derivado de duas palavras de origem grega Kenos e Sfaíra, significando esfera oca (TORREY, 1978). São compostas por uma mistura de óxidos dos metais K, Ca, Mg, Cu, Mn e Zn e o dióxido de silício SiO₂ (YAO, et al., 2015).

As cenoferas possuem ampla potencialidade de utilização devido a sua composição e a sua morfologia porosa propiciando seu uso como reforço na composição de materiais diversos, além de outras utilizações.

Nair e Heller (1993) testaram um sistema de fotoxidação assistida de óleos em derramamento marinhos com TiO₂, utilizando as cenoferas como carregadores gerando a flutuação do sistema de catalise.

Deepthi et al., (2010) utilizaram as cenosferas de cinzas volantes como um preenchimento para reforçar em polietileno de alta densidade afim de gerar um compósito com alta resistência e peso reduzido. Os autores aproveitaram da característica morfológica das cenosferas para diminuir o peso do compósito, sem afetar de forma relevante sua resistência mecânica. Obtiveram um menor peso do compósito e ainda aumentaram sua resistência mecânica com a adição das cenosferas, sugerindo uma possível utilização do compósito como retardador de chamas.

Rohatgi et al., (2009) utilizaram as cenosferas de cinzas volantes de carvão vegetal como material de preenchimento em material com matriz de poliéster, formando um compósito com menor densidade, mas mantendo sua matriz de resistência elástica.

Rohatgi et al., (2009) utilizaram as cenosferas de cinzas volantes de carvão vegetal como material de preenchimento em material com matriz de poliéster, formando um compósito com menor densidade, mas mantendo sua matriz de resistências elástica. Conseguiu como resultado um compósito com um aumento na matriz de elasticidade com a adição das cenosferas.

Estes trabalhos, ilustram algumas das utilizações das cenosferas, sendo um valioso resíduo devido as suas características morfológicas e a sua composição. Portanto, uma detalhada caracterização morfológica, estrutural e de composição pode aumentar sua gama de utilização e potencializar as já conhecidas.

Na literatura foram encontrados trabalhos caracterizando a morfologia e a composição elementar das cinzas e das cenosferas. Fomenko et al., (2015) caracterizaram as cenosferas produzidas pela combustão de biomassas de uma usina no Cazaquistão. No trabalho foi estudada a relação entre a composição e a estrutura do *shell* das cenosferas encontradas. Os autores concluíram que um aumento no teor de Al_2O_3 leva a um aumento no tamanho das cenosferas e da porosidade do *shell* e que as cenosferas podem ser utilizadas para a síntese de materiais funcionais eficazes para várias aplicações.

Kolay e Singh (2001) estudaram as características físicas, térmicas e mineralógicas de cenosferas de uma lagoa de cinzas de uma usina. Em seu trabalho mostraram que a quantidade das cenosferas depende da quantidade de carbono e ferro nas cinzas e caracterizaram as cenosferas como um material de baixa densidade possuindo flutuabilidade na água, com uma alta resistências mecânica e com uma estabilidade térmica até 280°C.

Nestas amostras foram encontrados alumina e quartzo, como minerais predominantes nas amostras de cenosferas.

Kolay e Bhusal (2014) estudaram métodos de recuperação das cenosferas das cinzas produzidas com carvão e as caracterizou quanto as suas características físicas e sua composição química e mineralógica. Os minerais predominantes encontrados foram a ferrosilita e metais como Ca, Fe e Ti e o Si. As amostras apresentaram duas densidades principais: 1.282 g/cc e 0.857 g/cc.

Neste trabalho foi feita uma detalhada caracterização morfologia e elementar e uma investigação estrutural das cinzas e em específico das cenosferas.

2. Metodologia

2. 1. Amostras e Estratificação

Foram coletadas amostras de duas diferentes safras em duas usinas, que solicitaram não ter suas identidades reveladas.

A Tabela 3 mostra a nomenclatura adotada para cada amostra analisada neste trabalho.

Tabela 3. Amostras coletadas e suas respectivas siglas.

Nomenclatura	Amostras
A	Cinzas da caldeira+cinzas volantes
B	Cinzas volantes-Fuligem
C	Cinzas volantes-Areia

A amostra A foi coletada a partir da produção de uma caldeira que misturava as cinzas da caldeira e as cinzas volantes durante a coleta em fluxo de água, sendo direcionadas para uma piscina de decantação. As outras duas amostras foram coletadas da chaminé durante a manutenção da caldeira, sendo chamadas de Cinzas volantes-fuligem (B), devido a aparente abundância de carbonosos da amostra e Cinzas volantes-areia (C), devido a aparente abundância de silicatos destas amostras. Todas as amostras foram separadas nos extratos de 60, 100, 150 e 200 mesh.

2. 2. Separação das Partículas

O processo foi feito em duas etapas. Na primeira etapa foi feita a separação das cenosferas pelo método *sink-float* (flutua-afunda) modificado (KOLAY e BHUSAL, 2014).

Na segunda etapa, o material contendo os carbonosos e os silicatos foi separado utilizando um método de separação com a aplicação de fluxo de ar. A separação dos carbonosos e dos silicatos ocorreu devido à sua diferença de densidade.

2. 3. Caracterização das Amostras

Para as leituras de *FTIR* foram confeccionadas pastilhas com uma mistura de KBr com as amostras na proporção de 1:100 em massa (0,01g de cinzas para 1g de KBr), todas as análises foram feitas em triplicata.

O recurso da comparação entre áreas de duas bandas de interesse (GADIOLI et al., 2014), foi usado para avaliar a abundância relativa entre estes grupos químicos em cada extrato granulométrico avaliado.

Para as análises morfológicas, as amostras foram cobertas com um filme de ouro com espessura média de 16 nm. As análises foram realizadas no microscópio Quanta, modelo 650 FEG e no microscópio Inspect modelo F50, ambos com uso do periférico de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

3. Resultados e Discussão

3. 1. Caracterização Morfológica

Nos resultados da caracterização morfológica não houveram diferenças entre as amostras, portanto os resultados foram apresentados em um único tópico geral para todas as amostras.

Nas amostras de cinzas analisadas foram identificados três tipos de partículas já encontradas na literatura (AHMARUZZAMAN, 2010; BLISSETT e ROWSON, 2012; BHATTACHARJEE et al., 2011; BASU et al., 2009):

- Carbonosos: partículas com formato irregular compostas pelas partículas orgânicas conhecidas também como unburned carbons, encontrados em todas as amostras;

- Silicatos: partículas com paredes angulares não encontradas nas amostras A (cinzas da caldeira+cinzas volantes).
- Cenosferas: partículas com formatos esféricos, observadas com grandes variações morfológicas e de composição encontradas em todas as amostras. Esta partícula foi alvo da caracterização morfológica neste trabalho para seu melhor entendimento.

3. 2. Cenosferas

As cenosferas foram observadas em todos os extratos granulométricos de todas as amostras de cinzas analisadas. Não foram observadas diferenças substanciais na quantidade de cenosferas entre as amostras, sempre encontradas em pequenas quantidades. As cenosferas foram as partículas visualizadas em menores quantidades nas amostras, quando comparada às duas outras (silicatos e carbonosos) (BASU et al., 2009; PURNOMO, 2013; ROHATGI et al., 2009; VASSILEV e VASSILEVA, 2007).

Quanto à sua morfologia, as cenosferas encontradas são heterogêneas em forma, estrutura, tamanho e composição. Esta heterogeneidade é encontrada mesmo na comparação de cenosferas de mesmas amostras de cinzas.

A Figura 18 mostra as micrografias de uma mesma cenosfera em aumentos diferentes, sendo que um poro permite a observação de estrutura interna. A estrutura observada se assemelha a uma estrutura *coreshell*, estrutura observada em todas as cenosferas cujos poros permitem a observação de seu interior. É possível observar a “casca” (*shell*), com espessura média de 300 nm, envolvendo as cenosferas e uma estrutura interna porosa diferente da casca, sendo ela parcialmente oca no espaço observado. Estes poros são formados provavelmente devido aos gases de combustão gerados durante a incineração das cinzas (KOLAY e SINGH, 2001; LAUF, 1981).

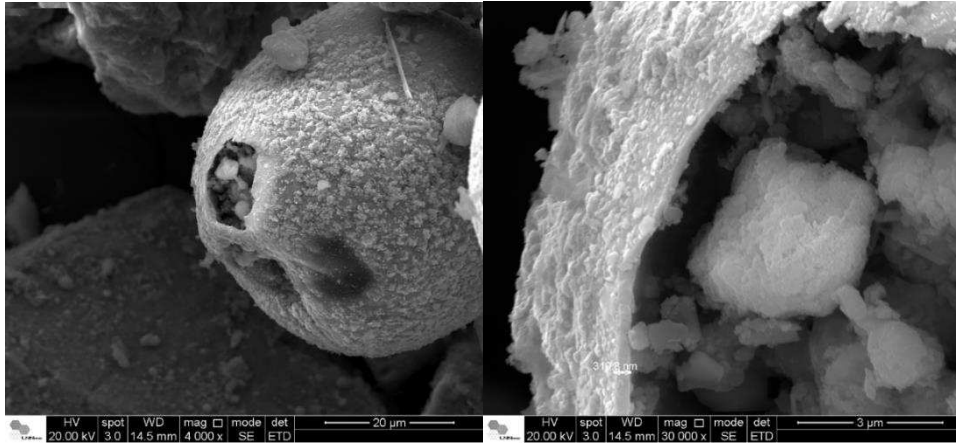


Figura 18. Micrografias de uma cenosfera com uma ampliação de 4000 e de 30.000 vezes respectivamente, mostrando sua estrutura externa e interna.

Em relação à rugosidade da superfície, houve uma grande variação. A Figura 19 com diversas micrografias de cenosferas encontradas durante a análise das amostras ilustra as diversas formas de cenosferas. Foram encontradas cenosferas com superfície lisa e com pequenos poros visíveis (Figura 19B); cenosferas com diversos poros grandes (Figura 19D); com a superfície rugosa e pequenos poros (Figura 19F); sem poros visíveis e com diversas rachaduras (Figura 19A); lisas sem nenhum poro visível (Figura 19C) entre outras formas encontradas (Figura 19E).

Os tamanhos variaram de 3 a até 200 μm , sendo essa diferença também independente da amostra de cinza analisada ou do extrato granulométrico.

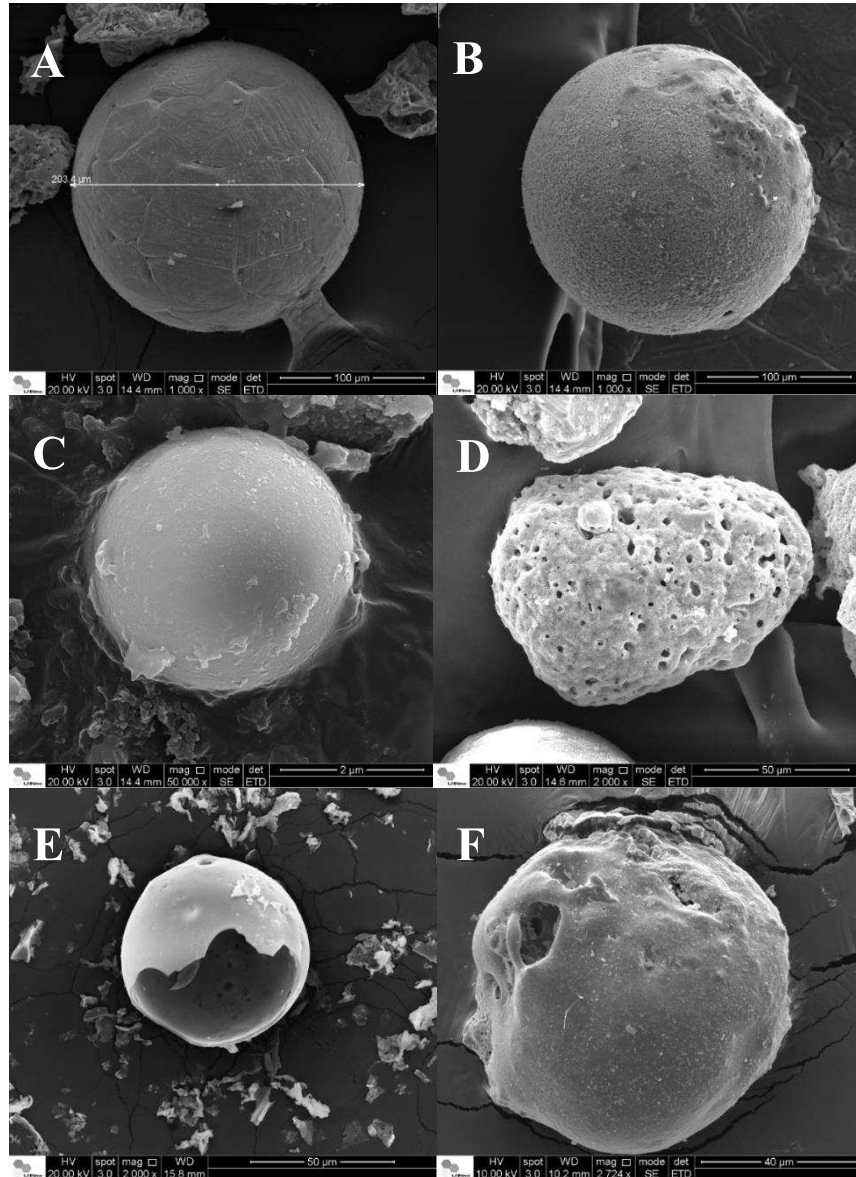


Figura 19. Micrografias das Cenosferas demonstrando suas diversas morfologias. A- Cenosfera sem poros visíveis e com diversas rachaduras lembrando grãos metálicos. B- Cenosferas com superfície lisa com pequenos poros visíveis. C- Lisas sem nenhum poro visível. D- Cenosferas com diversos grandes poros. E- Cenosfera quebrada. F- Cenosfera com a superfície rugosa e pequenos poros.

Na Figura 20 são observadas as micrografias com os resultados do mapeamento por EDS em diferentes espectros de adsorção obtidos a partir da mesma imagem (Figura 20A). Foram encontrados sinais de cálcio, magnésio, alumínio e potássio e silício. As setas sem preenchimento mostram pontos nas amostras onde aparentemente o elemento (metais) do espectro correspondente analisado não está presente. A seta branca mostra a região de maior abundância do silício na cenosfera e as setas tracejadas mostram as partículas de silicatos com a presença do silício por toda a partícula.

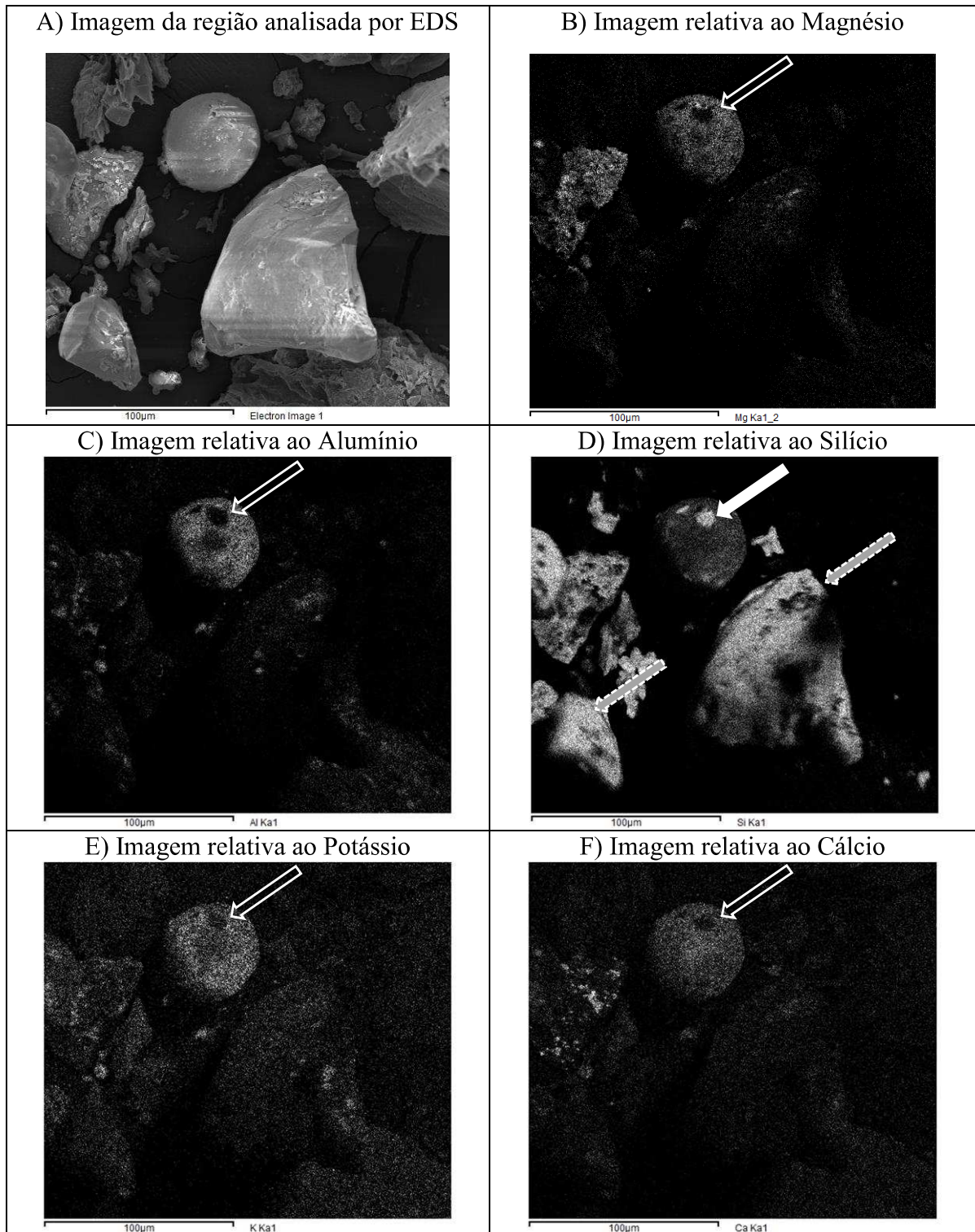


Figura 20. Micrografia das partículas de silicato, cenosferas e carbonosas encontradas nas cinzas utilizando a técnica de Espectroscopia de Energia dispersiva nos espectros do silício, magnésio, alumínio, potássio e do cálcio.

As leituras utilizando o EDS baseiam-se em um feixe de raios-X com uma capacidade de penetração de 3 μm em média em amostra de silício puro quando a energia incidente é de 20 kV (NEWBURY et al., 1981). Levando em conta a composição das cenosferas como uma

mistura de dióxido de silício e óxidos metálicos pode ser suposta uma penetração igual ou maior do feixe quando comparado à penetração do silício puro. Sendo assim, o sinal e a imagem obtida com ele nas cenosferas são relativos a esta profundidade. Levando em conta que a casca (*shell*) das cenosferas possuem uma largura de aproximadamente 300 nm (Figura 18), a imagem obtida e a natureza elementar por ela mostrada, são, portanto, uma leitura mista do core e do *shell* das cenosferas e não somente da sua superfície.

Na interpretação das micrografias onde uma maior abundância de silício foi encontrada em alguns pontos nas cenosferas, não mostram uma verdadeira maior abundância deste elemento na superfície da amostra (seta branca) (Figura 20 D), mas na verdade evidencia a presença de poros internos que não podem ser vistos na casca (*shell*). Este fenômeno ocorre por uma menor “diluição” do sinal incidido na amostra pela presença deste poro dando a falsa impressão de mais abundância de silício quando este pode estar igualmente distribuído pela casca. Os mesmos poros quando visualizados nos espectros dos elementos metálicos (Figura 20 B, C, E e F) mostram o oposto, pontos com a ausência do elemento (setas sem preenchimento).

Estes resultados permitiram a formulação da hipótese de que as cenosferas possuem uma estrutura *coreshell*, com uma composição interna diferente da externa. A casca (*shell*) tem evidências de ser rica em SiO₂ (dióxido de silício), mostrando uma maior abundância destes elementos na superfície onde os poros internos estão presentes. A hipótese é que isso se deve à menor diluição do sinal incidido pela não leitura do núcleo neste ponto, mostrando então uma maior abundância relativa do elemento, onde na verdade há uma distribuição homogênea do elemento pela casca. Já o núcleo (*core*) mostra evidências de ser rico em uma mistura de óxidos metálicos, devido à ausência destes elementos onde há a presença dos mesmos poros internos (Figura 20).

3. 3. Carbonosos

As partículas de carbonosos foram encontradas nas amostras de ambas as safras. Devido ao incinerador do bagaço da cana-de-açúcar usado por gerar um ambiente interno com níveis reduzidos de oxigênio (DE PAULA, 2006), acredita-se que os carbonosos possam ser resultado de uma oxidação parcial durante o processo de incineração, processo semelhante ao usado para produzir carvão, indicando assim, um alto potencial para seu uso como adsorvente.

Analisando as micrografias da Figura 21 onde são mostrados os carbonosos das diferentes amostras de cinzas analisadas, é possível observar que estas partículas por diversas vezes são observadas em seu formato próximo ao original muito semelhantes às estruturas das plantas (figura 4C), indicando uma manutenção de sua estrutura morfológica na amostra. No entanto em outras amostras os carbonosos são encontrados parcial ou completamente quebrados e com aparência de uma destruição de sua estrutura original (Figura 21), mostrando uma heterogeneidade dos carbonosos na amostra quanto ao estado dos carbonosos e do nível de incineração das amostras.

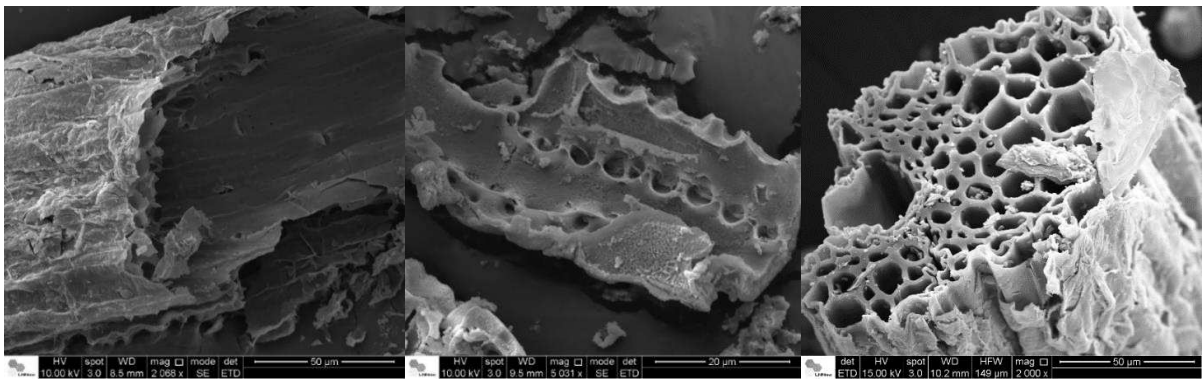


Figura 21. Micrografias de partículas de carbonosos de diferentes amostras de cinzas demonstrando diferentes níveis de oxidação e a diferença entre sua morfologia.

3. 4. Medidas do Nível Oxidação das Amostras

Todas as amostras estão com diversos vestígios de contaminação como pedaços de raízes e partes das plantas além de pedras e terra, que ficaram retidos no extrato de 60 mesh.

A Figura 22 mostra a comparação dos resultados entre as razões de carbonila e hidroxila dos diferentes extratos granulométricos, com a distribuição mássica de todas as amostras de cinzas de ambas as safras, nos mesmos extratos granulométricos, graficados de modo a correlacionar os resultados.

Na amostra A, não foram observadas as partículas de silicatos em nenhum dos extratos granulométricos devido ao processo de incineração da indústria, que envolve a passagem das cinzas por uma piscina de decantação, causando a separação dos silicatos.

Na amostra B o extrato com a maior deposição das cinzas foi o de 60 mesh com 41,17% (Figura 22 C).

E na amostra C (Figura 22 A) embora tenham sido graficados juntos sua distribuição mássica não pode ser usada como índice de oxidação, pois uma maior oxidação de silicatos não implicaria em sua fragmentação.

O cálculo da razão de carbonila e hidroxila foi usado para embasar a hipótese do autor de diferentes níveis de oxidação entre as amostras de cinzas. A oxidação de compostos orgânicos envolve o aumento do número de ligações entre carbono e oxigênio e diminuição do número de ligações entre carbono e hidrogênio. Portanto o aumento da quantidade de carbonilas em relação à quantidade de hidroxilas indica que o material está mais oxidado (HAINES, 1988).

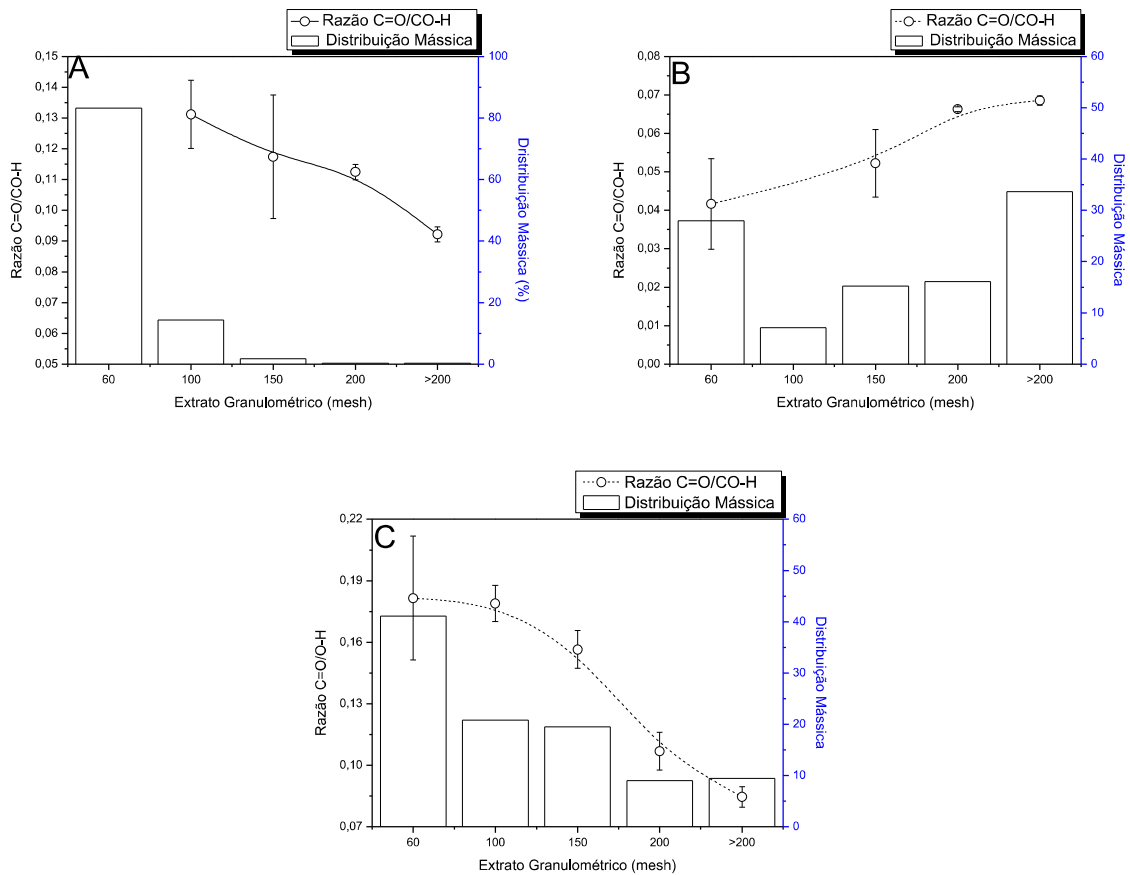


Figura 22. Figura com a comparação entre a distribuição mássica e da razão entre as áreas das bandas de carbonila e hidroxila nos diferentes extratos granulométricos. A amostras de cinzas volantes-areia; amostras de cinzas volantes+cinzas. * No extrato de 100 mesh não foi possível observar a banda relativa a carbonila, portanto, a cálculo da razão não foi possível; amostras de cinzas volantes-fuligem.

Na Figura 22 A, embora a distribuição mássica não possa ser considerada como medida de oxidação, a razão C=O/CO-H demonstrou uma tendência de diminuição conforme o extrato granulométrico.

Na Figura 22 B é mostrada a comparação entre as razões de carbonila e hidroxila dos diferentes extratos granulométricos com a distribuição mássica destes extratos da amostra A. É possível observar uma tendência de diminuição na razão nas menores partículas, tendência seguida também pela distribuição mássica que teve uma maior concentração no extrato de 60 mesh com (41,17 %), sendo este o extrato com a maior razão de carbonila sobre hidroxila.

Os valores da razão entre C=O/CO-H variam de maneira inversamente proporcional à proporção do extrato granulométrico, ou seja, na distribuição mássica ela é maior nos menores extratos. A maior abundância relativa de carbonila está presente nos extratos granulométricos >200 mesh, sendo 31% maior que no extrato de 150 mesh. O resultado mostra um acréscimo significativo na razão, mesmo considerando o desvio padrão de ambas as medidas. Resultado este que acompanha os resultados obtidos com a distribuição mássica, onde também no extrato >200 mesh, é encontrada a maior concentração das partículas.

Na comparação dos resultados de ambas as safras é possível ver que os resultados diferem entre si. No entanto, os resultados da distribuição mássica podem ser correlacionados com a razão C=O/CO-H em todas as amostras. Estes resultados mostram que as tendências da razão e da distribuição mássica, embora diferentes entre as amostras, sempre podem ser correlacionadas entre si.

Na amostra A (Figura 22 B), a tendência mostra um aumento tanto na distribuição mássica como na razão e a amostra B da mesma safra (Figura 22 C). Os resultados da distribuição mássica correlacionados com a razão da carbonila com a hidroxila e ainda a observação das partículas de carbonos no MEV permitiram formular duas hipóteses.

A primeira hipótese é que as partículas de carbonos das amostras possuem diferentes índices de oxidação e que quando a oxidação é maior os carbonos tendem a ficar mais quebradiços e a se acumular nos maiores extratos como no caso da amostra A da safra 2014-2015. Quando a oxidação é menor os carbonos ficam mais inteiros com seu formato próximo ao original (Figura 21) e tendem a se acumular nos extratos iniciais como no caso da amostra B da safra 2014-2015.

A segunda hipótese é que o cálculo da razão aliado à distribuição mássica, podem ser usados como índices de oxidação das amostras e como medida indireta da qualidade do processo de incineração de biomassas.

Por fim a razão de carbonila de hidroxila também é uma ferramenta que produz informações importantes para algumas aplicações tecnológicas das cinzas, como por exemplo, a aplicação

em compósitos poliméricos que sejam expostos às intempéries. Como as carbonilas são grupos cromóforos com papel ativo na degradação de materiais poliméricos (WALDMAN e DE PAOLLI, 2008), os extratos granulométricos de menor tamanho de partícula, e conseqüente maior abundância relativa de carbonilas, seriam vantajosos para aplicações em materiais compósitos oxodegradáveis e desvantajosos em aplicações em que se deseja maior tempo de vida útil de exposição às intempéries.

3. 5. Resultados Espectroscópicos Complementares

Os resultados espectroscópicos apresentados no artigo foram apresentados de forma sucinta devido ao formato exigido para o artigo, no entanto alguns resultados da caracterização espectroscópica das cinzas bem com a comparação dos grupos químicos de cada partícula separada são apresentados no anexo I.

4. Conclusões

Todas as amostras analisadas mostraram heterogeneidade em seus componentes e uma aparente diferença em seu nível de oxidação. Nas amostras foram observados os mesmos grupos químicos, no entanto, com intensidades diferentes entre as amostras analisadas.

Foram encontrados diferentes níveis de oxidação nas amostras analisadas. Foi testado o cálculo da razão entre os grupos de carbonila e hidroxila comparado com os resultados da distribuição mássica, como indicador do nível de oxidação. Estes resultados foram correlacionados, esta correlação ocorreu devido a fragmentação dos carbonosos causada pela oxidação.

As cenosferas, foram caracterizadas como estruturas *coreshell* onde a casca possui uma composição rica em SiO₂ e seu *core* uma mistura de metais tendo, portanto, uma composição mista com diferença entre a casca e o cerne.

CAPÍTULO III

APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE

1. Introdução

O capítulo III apresenta os testes de utilização das cinzas como adsorventes do corante azul de metileno e do cromato e potássio.

1. Adsorção

O processo de adsorção consiste da ligação do adsorbato (substância a ser adsorvida) na superfície do adsorvente (substância que vai adsorver). É um fenômeno de superfície que envolve a tensão de superfície das soluções e tem como principais parâmetros a área de superfície, a porosidade presente na amostra adsorvente, a distribuição e o tamanho dos poros, além da temperatura e do pH, durante o processo de adsorção. O processo de adsorção pode ocorrer de duas formas, a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção) (WONG, 2004).

A adsorção física envolve apenas forças intermoleculares fracas e não específicas, como as forças de Van Der Waals, e interações eletrostáticas, ocorrendo principalmente pela interação das moléculas do adsorbato com os átomos da superfície do adsorvente, sendo que neste processo podem se formar camadas entrepostas de adsorção. A adsorção física é um processo que pode ser revertido. Este fenômeno de separação do adsorbato do adsorvente é denominado de dessorção (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química ocorre por uma ligação química, envolvendo basicamente uma ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, sendo altamente específica, mais forte que a física e formando apenas uma única camada molecular adsorvida (monocamada). O processo de adsorção química é irreversível (RUTHVEN, 1984).

1. 1. Ultravioleta Visível

O processo de adsorção pode ser medido através de várias técnicas, dependendo do adsorbato. A Espectroscopia de Ultravioleta Visível (Uv-Vís) é uma destas técnicas, onde através de medidas de absorvância de uma substância que absorve em determinado comprimento de onda, podem ser medidas as variações nas concentrações de adsorbato antes e depois do processo de adsorção, quantificando assim a eficiência do adsorvente.

1. 2. Uso de Cinzas como Adsorventes

A utilização de cinzas de biomassa como adsorventes é encontrada na literatura em diversos trabalhos (Barbosa et al., 2014; Kumar e Sivanesan, 2005; Gupta et al., 2002). Vários trabalhos apresentam as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente de corantes e substâncias orgânicas (Kumar e Sivanesan, 2005), de metais e de substâncias inorgânicas diversas (Barbosa et al., 2014). Nestes estudos são apresentadas as melhores condições e comparação entre eficiência de cinzas advindas de diferentes fontes de biomassas.

Barbosa et al., (2014) utilizaram as cinzas volantes resultantes de biomassas de eucalipto e casca de pinheiro, ambas advindas de uma indústria de papel, para a remoção de íons de chumbo (Pb^{2+}) de efluentes aquosos. Para os testes de adsorção foi usada uma água residuária sintética com três diferentes concentrações de chumbo 1, 10 and 1000 mg/L e duas amostras de águas residuais coletadas em uma estação de tratamento de águas residuais de uma indústria de baterias de chumbo-ácido. Os autores concluíram que as cinzas volantes apresentaram uma redução significativa do chumbo nos efluentes industriais e no sintético, reduzindo a concentração de chumbo em 50%.

Kumar e Sivanesan, (2005) fizeram a modelagem dos mecanismos envolvidos na adsorção do azul de metileno pelas cinzas volantes, obtidas de uma usina térmica localizada na Índia. As variáveis estudadas foram a concentração inicial de corante, a massa usada de cinzas, o pH e o tempo de contato entre as cinzas e o corante. Como resultados confirmaram a capacidade das cinzas de adsorver o corante azul de metileno e classificaram o processo como uma adsorção em monocamada, encontrando indícios de quimissorção do corante nas partículas de cinzas volantes.

Os autores Gupta et al., (2002) em seu trabalho utilizaram as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar para remoção do lindano e malationa de águas residuais. A remoção dos dois pesticidas atingiu 97-98%, nas melhores condições. O autor relatou o pH 6 como ideal para o

processo de adsorção e o tempo de equilíbrio da reação em 60 minutos e concentração ideal de adsorvente de 5 gramas de cinzas para cada litro da água residual.

Finalmente, Shah et al., (2013) em seu trabalho, fizeram um estudo comparativo do uso das cinzas volantes como adsorvente de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais com corantes, comparando as cinzas resultantes de diferentes biomassas. Como resultado encontraram que a cinza do bagaço de cana foi a mais eficiente, reduzindo a concentração dos corantes nos efluentes em 51%, a cor em 70% e a turbidez em 71%. Os autores também observaram que as cinzas do bagaço apresentam elevada porosidade, o que resultou em alta adsorção de poluentes de efluentes, em comparação com as outras cinzas de outras biomassas, como o as cinzas de carvão vegetal e do carvão de fundo.

2. Metodologia

2. 1. Amostras

Nos testes de adsorção apenas as amostras de cinzas caldeira+volantes (A), foram utilizadas por serem as únicas amostras com quantidades suficientes para os testes.

As amostras de cinzas foram deixadas em agitação em mesa agitadora a uma velocidade média de 120 rpm. Para os testes foram usados os tempos de 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 3 horas com todos os adsorbato usados. A concentração, o volume da solução e a quantidade de cinzas usados foram diferentes para cada adsorbato.

- Para o azul de metileno a solução teve uma concentração inicial de 20 mg^l⁻¹ e o volume usado foi de 100 ml, com 0,05 gramas de cinzas;
- Para o cromato de potássio, a solução teve uma concentração de 160 mg^l⁻¹ com um volume de 30 ml, com 0,1 gramas de cinzas.

2. 2. Cálculo da Capacidade de Adsorção

O cálculo da capacidade de adsorção (%) foi feito com a equação 1, de acordo com trabalhos da literatura (MEMONA et al., 2008; SHAH et al., 2013).

$$(\% \text{ Adsorção}) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_i = Concentração inicial do adsorbato (mg l^{-1})

C_f = Concentração final do adsorbato em equilíbrio (mg l^{-1})

Para a quantificação da capacidade adsortiva das cinzas foi usada a fórmula:

$$\text{Quantidade adsorvida}(\text{mg}) = \frac{(Q_i - Q_e)}{Q_c} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Q_i = Quantidade inicial do adsorbato (mg l^{-1})

Q_e = Quantidade do adsorbato em equilíbrio (mg l^{-1})

Q_c = Quantidade de cinzas (mg)

2. 3. Curva de Calibração

O cálculo da equação de regressão linear foi realizado usando o gráfico de dispersão realizado através de leituras realizadas no equipamento de UV- Vis com todos os adsorbatos.

A Figura 23 mostra o gráfico de dispersão encontrado com as médias das leituras das diversas concentrações do corante azul de metileno (20, 15, 10, 8, 4, 2 e 1mg l^{-1}). O gráfico e a equação foram calculados com o *software* Excel, a equação obtida foi:

$$y = 0,1081x + 0,0157 \quad (\text{Equação3})$$

Com uma r^2 de 0,9998 como observado na Figura 23.

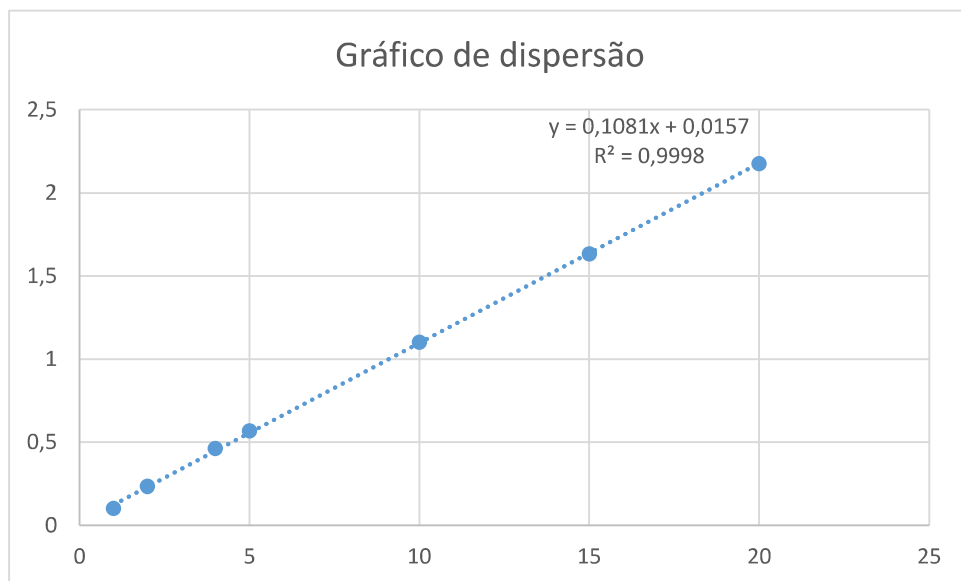


Figura 23. Curva analítica do corante azul de metileno em diversas concentrações.

A Figura 24, mostra o gráfico de dispersão encontrada com as médias das leituras das diversas concentrações da solução de cromato de potássio (160, 120, 80, 40 e 20 mg^l⁻¹). O gráfico e a equação foram calculados com o *software* Excel, a equação obtida foi ($r^2=0,9985$):

$$y = 0,0188x + 0,0341 \quad (\text{Equação 2})$$

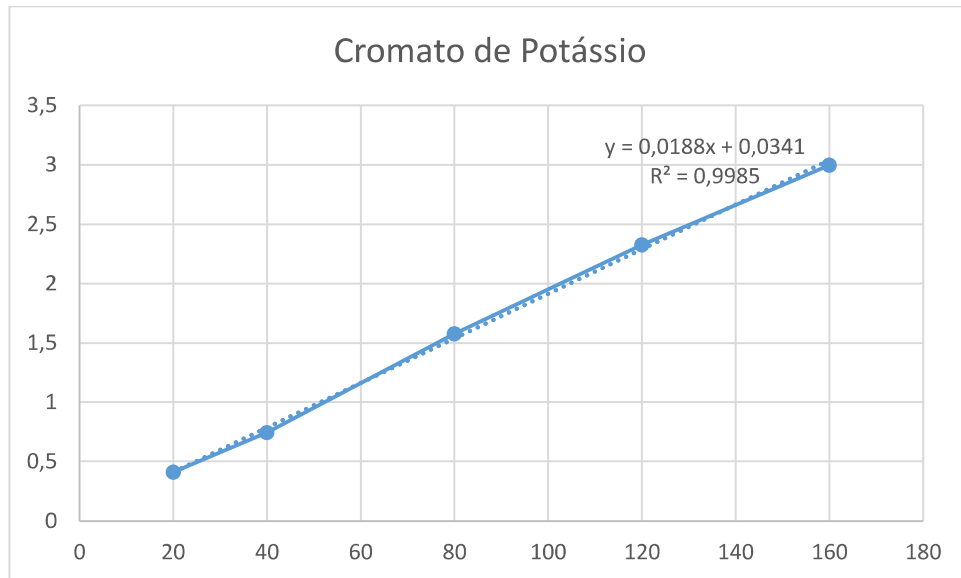


Figura 24. Curva analítica da solução de cromato de potássio em diversas concentrações.

2. 4. Estatística

Foram usados os testes de Análise de Variância (ANOVA) e o teste Tukey, para verificar se houve diferença significativa entre os resultados da adsorção, comparando os resultados das diferentes porcentagens de adsorção na mesma granulometria em diferentes tempos e também foram comparados os resultados das diferentes porcentagens no mesmo tempo, nas diferentes granulometrias. Não foram feitas análises estatísticas dos testes de adsorção com o cromato de potássio por não ter sido observada adsorção significativa.

3. Resultados e Discussão

3. 1. Adsorção do Azul de Metileno

A Figura 25, mostra o gráfico com os cálculos da porcentagem de azul de metileno (AM) adsorvida pelas cinzas em função do tempo de agitação, durante os testes de adsorção.

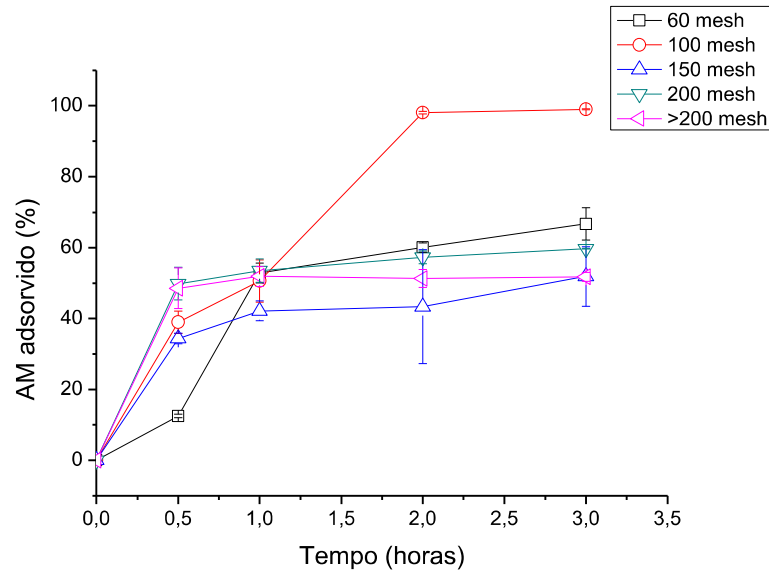


Figura 25. Adsorção de azul de metileno em função do tempo usando amostras de cinzas da caldeira+volantes (safra 2014-2015 A).

Pode ser observado que nas amostras de cinzas, em todos os extratos granulométricos houve adsorção do corante azul de metileno. Na comparação entre os extratos, o extrato de 100 mesh apresentou a melhor capacidade de adsorção, tendo uma concentração de equilíbrio da isoterma de adsorção próxima a 100% de todo o corante. Os outros extratos também apresentaram boa capacidade de adsorção com uma diminuição de mais da metade da quantidade de AM da solução, quando em equilíbrio. A concentração de equilíbrio dos diferentes extratos, com exceção dos extratos de 100 mesh, ficou em patamares aproximados com uma adsorção entre 70 e 40%.

O autor atribui o desvio padrão encontrado em alguns pontos amostrados à comprovada heterogeneidade da amostra. Como observado nos testes de caracterização do material, trata-se de um resíduo gerado sem um controle rígido ou padronizado do processo de produção (incineração do bagaço). Desta forma considera-se que o desvio padrão estão em níveis aceitáveis.

A Tabela 4, mostra os valores em porcentagem da quantidade de azul de metileno adsorvido por cada granulometria analisada nos diferentes tempos, onde as letras mostram o teste Tukey, demonstrando a diferença estatística entre os valores. As letras maiúsculas mostram a comparação dos diferentes tempos no mesmo extrato granulométrico (colunas) e as letras minúsculas mostram a comparação da diferença entre os valores de cada mesh nos mesmos tempos (linhas).

Tabela 4. Valores em porcentagem da quantidade de azul de metileno nos vários tempos de adsorção entre os extratos granulométricos estudados. * Nos extratos de 150 e >200 mesh não foram encontradas diferenças significativas entre os valores nas análises de anova, portanto, o teste Tukey não pode ser calculado.

Tempo (Horas)	60 mesh (%)	100 mesh (%)	150 mesh (%)	200 mesh (%)	>200 mesh (%)
0,5	12,45 (A) (a)	38,95 (A) (b-c)	34,35 (*) (c)	49,84 (A) (d)	48,53 (*) (d-c)
1	52,86 (B) (a)	50,61 (B) (a-b)	41,26 (*) (b)	53,54 (B-C) (a)	51,89 (*) (a-b)
2	60,05 (B-C) (a)	98,08 (C) (b)	43,35 (*) (a)	57,27 (B-C) (a)	51,32 (*) (a)
3	66,74 (C) (a)	99,01 (C) (b)	51,89 (*) (c)	59,73 (C) (a-c)	51,79 (*) (c)

Nas análises estatísticas, as análises de ANOVA que mostram a diferença entre os resultados observou-se que na comparação dos diferentes tempos nas granulometrias analisadas (letras maiúsculas), que as granulometrias de 150 e 200 mesh não apresentaram diferença estatística significativa, portanto o teste Tukey não pode ser calculado para estes casos, demonstrando, portanto que a diferença em função do tempo não é significante estatisticamente.

Na comparação entre os tempos das diferentes granulometrias (letras minúsculas), todos mostraram diferença significativa entre todos os tempos. A Figura 26 mostra o cálculo da quantidade de adsorbato (Azul de metileno) adsorvido, por grama de adsorvente (cinzas), comparando as diferentes quantidades adsorvidas nos extratos granulométricos utilizados neste trabalho.

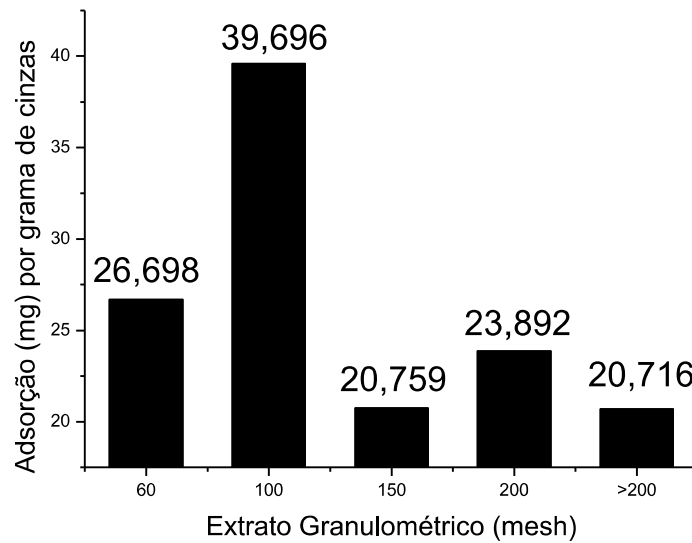


Figura 26. Comparação da quantidade de adsorbato (azul de metileno) mg por grama de adsorvente, nos extratos de 60, 100, 150, 200 e >200 mesh.

Pode ser visto na figura 26, que há concordância com os resultados da Figura 25, o extrato de 100 mesh apresenta o maior nível de adsorção do corante, com 39 mg de corante adsorvido por grama de cinzas, seguido pelo extrato de 60 mesh com 26 mg por grama de cinzas. Todos os extratos apresentaram a capacidade de adsorver mais de 20 mg de corante por grama de cinza. Comparando com a capacidade de adsorção do azul de metileno do carvão ativado comercial ($232,6 \text{ mg g}^{-1}$) (BRUM et al., 2008), apesar de menor, as cinzas demonstram um potencial de adsorção a ser explorado e com custo reduzido devido ao fato de ser um resíduo. No entanto, apresenta uma heterogeneidade quanto a capacidade de adsorção entre os extratos granulométricos da amostra.

3. 2. Adsorção do Cromato de Potássio

A Figura 27, mostra a porcentagem de adsorção de cromato de potássio na cinza de 100 mesh, em função do tempo de agitação.

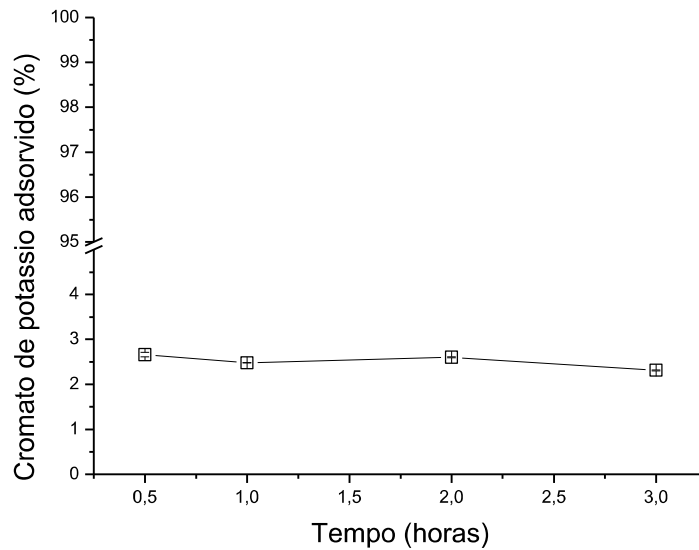


Figura 27. Porcentagem da solução de cromato de potássio adsorvida em função do tempo das amostras de cinzas da caldeira+volantes (safra 2014-2015 A) no extrato de 100 mesh.

Pode ser observado que não houve adsorção significativa da solução de cromato de potássio pelas cinzas no extrato de 100 mesh das cinzas, sendo que o percentual de adsorção foi em média de 2%, sem variação por tempo de agitação, com um média de 1,2mg de solução adsorvida por grama de cinzas.

O extrato de 100 mesh foi escolhido para este teste por ter sido o extrato que apresentou a maior adsorção do corante azul de metileno. Quando comparados os resultados da adsorção do azul de metileno (Figura 25) com os resultados da adsorção do potássio, pode se notar a alta especificidade de adsorção das cinzas com o corante azul de metileno, um corante orgânico e a baixa especificidade da adsorção das cinzas da solução de cromato de potássio, um composto inorgânico. Com base na comparação dos resultados, pode se levantar a hipótese da presença de uma baixa capacidade de adsorção física nas cinzas e um fenômeno de quimissorção das cinzas no azul de metileno, explicando assim sua maior adsorção do corante e sua baixa adsorção na solução de potássio.

4. Conclusões

As cinzas mostraram capacidade de adsorção do corante azul de metileno com uma média de 25 mg de corante adsorvida por grama de cinzas que, quando comparada com a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial, de em média 210 mg por grama, mostra um grande potencial a ser estudado. O extrato de 100 mesh apresentou a maior capacidade de adsorção,

reduzindo as concentrações de corante em 100% em 3 horas, apresentando uma capacidade de adsorção de 39 mg de corante por grama de cinzas também sendo o extrato onde a banda de carbonila não foi observada e demonstrou diferenças na capacidade de adsorção de diferentes extratos granulométricos de uma mesma amostra.

As cinzas demonstraram uma baixa capacidade de adsorção do cromato de potássio, com 2% de adsorção do cromato após três horas, com 1,2 mg de cromato adsorvido por grama de cinza. Comparando os resultados, devido à alta capacidade de adsorção apresentada pelas cinzas ao corante azul de metileno, quando comparado com o cromato de potássio, há a hipótese da quimissorção do azul de metileno pelas cinzas.

CONCLUSÕES GERAIS

A separação das amostras de cinzas em extratos granulométricos permitiu visualizar que as amostras não possuem diferenças significativas quanto a sua morfologia nos diferentes extratos, no entanto, sendo compostas pelas mesmas partículas.

Quanto a separação das diferentes partículas presentes nas cinzas, embora tenha sido realizada em escala laboratorial, o método se provou ainda pouco eficaz devido a contaminação com outras partículas encontradas após a separação. Podendo este, ser um fator limitante para a prospecção de possíveis usos para as diferentes partículas das cinzas.

Nas análises realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), foi possível observar que todas as amostras analisadas de ambas as safras apresentam basicamente os mesmos grupos químicos. No entanto mostraram heterogeneidade na abundância relativa destes grupos químicos, sendo observadas bandas com diferentes intensidades.

As amostras apresentaram diferentes níveis de oxidação nas partículas de carbonosos, fator este que independeu da safra analisada. Foi testada a técnica do cálculo da razão entre os grupos de carbonila e hidroxila obtidos através da técnica de *FTIR*, comparado com os resultados da distribuição mássica, como indicadores do nível de oxidação das amostras. Estes resultados puderam ser correlacionados de forma a medir o nível de oxidação dos carbonosos da amostra. Esta correlação ocorreu devido a fragmentação dos carbonosos causada pela oxidação. E ainda foi identificado um potencial uso da técnica de espectroscopia para identificação de cinzas de diversas fontes e como medida indireta da qualidade do processo de incineração das amostras.

Nas análises morfológicas foram caracterizadas as partículas presentes nas cinzas, bem como sua caracterização elementar. Foram encontradas três principais partículas nas cinzas: cenosferas, partículas esféricas com estruturas *coreshell*, onde a casca possui uma composição rica em SiO_2 e seu *core* rico em uma mistura de óxidos de metais tendo, portanto, uma composição mista com diferença entre a casca e o cerne; carbonosos, partículas com formato irregular presentes nas cinzas, sendo as partes e tecidos remanescentes das plantas em sua forma semi-oxidada; silicatos, partículas com paredes angulares compostas por SiO_2 .

Na prospecção da utilização das cinzas como adsorvente, foram encontradas evidências de um fenômeno de quimissorção para o corante azul de metileno, com uma capacidade de adsorção

do corante. O extrato de 100 mesh apresentou a maior capacidade de adsorção, reduzindo as concentrações de corante em 100% em 3 horas. Apresentando uma capacidade de adsorção de 39 mg de corante por grama de cinzas, demonstrou-se diferenças na capacidade de adsorção de diferentes extratos granulométricos de uma mesma amostra. Em contraste com a alta adsorção do corante, foi encontrada uma baixa adsorção da solução do cromato de potássio pelas cinzas, com 1,2 mg de solução adsorvida por grama de cinzas após 3 horas de adsorção. Estes resultados indicam que as cinzas possuem limitada capacidade de adsorção física de soluções com metais. Portanto, estes estudos demandam uma investigação da especificidade do material a ser adsorvido com as cinzas, antes de seu uso como adsorvente.

Finalmente, a abordagem na interpretação das técnicas de caracterização utilizadas e as hipóteses levantadas com base nos resultados obtidos neste trabalho, são no conhecimento do autor, ainda inéditas na literatura.

Referências

- ABNT NBR 12653:1992. Materiais pozolânicos – Especificação *apud* Freitas, E.S. Caracterização Da Cinza Do Bagaço Da Cana-De-Açúcar Do Município de Campos Dos Goytacazes Para Uso Na Construção Civil. Dissertação de mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ, 2005.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Química Nova* 2011, 34, 10, 1729-1738.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, 36, 327-363.
- ALLAHVERDI, A.; KANI, E.N.; YAZDANIPOUR, M. Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement. *Ceram. Silk* 2011, 55, 68–78.
- BADHAN, A. K.; CHADHA, B. S.; KAUR, J.; SAINI, H. S.; BHAT, M. K. Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora* sp. IMI 387099. *Bioresource Technology* 2007, 98, 504- 510.
- BARBOSA, R.; LAPA, N.; LOPES, H.; GÜNTHER, A.; DIAS, D.; MENDES, B. Biomass fly ashes as low-cost chemical agents for Pb removal from synthetic and industrial wastewaters. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, 424, 27.
- BARBIERI, L.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; TAURINO, R. Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorization in clay matrix bricks. *Waste Management* 2013, 33, 2307.
- BASU, M.; PANDE, M.; BHADORIA, P. B. S.; MAHAPATRA, S. C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science* 2009, 19, 1173.
- BAYAT, B. Combined removal of zinc (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto high-calcium Turkish fly ash. *Water Air Soil Pollution* 2002, 136, 69.
- BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilizations of coal fly ash. *Fuel* 2012, 97, 1.
- BHATTACHARJEE, A.; MANDAL, H.; ROY, M.; KUSZ, J.; HOFMEISTER, W. Microstructural and magnetic characterization of fly ash from Kolaghat Thermal Power Plant in West Bengal, India. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2011, 323, 2011, 3007–3012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Balanço nacional da cana-de-açúcar e agroenergia. Brasília: MAPA/SPAEE, 2007, 139p.

BRASIL. Anuário Estatístico da Agroenergia. Brasília: MAPA/SPAEE, 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/anuario_agroenergia_WEB_small.pdf>.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova* 2008, 31, 5, 1048-1052.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Resumos do VIII Congresso de microscopia de materiais, Campinas, Brasil, 2014.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. *Revista Virtual de Química* 2015, 7, 6, 2164.

CATANEO, C. B.; CALLARI, V.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Atividade antioxidante e conteúdo fenólico do resíduo agroindustrial da produção de vinho. *Ciências Agrárias* 2008, 29, 1, 93-102.

CASTALDELLI, V.N.; TASHIMA, M.M.; MELGES, J.L.P.; AKASAKI, J.L.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Preliminary Studies on The Use of sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) in the Manufacture of Alkali Activated Binders. In Proceedings of the 14th International Conference on Non-Conventional Materials and Technologies, João Pessoa, Brazil, 24–27 March 2013.

CASTRO, A. M.; PEREIRA JR., N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. *Química Nova* 2010, 33, 1, 181-188.

CETIN, S.; PEHLIVAN, E. The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 298, 83.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. R. M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement & Concrete Composites* 2008, 30, 410.

CORDEIRO, C. 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* 2009, 32, 82.

DALTRINI, A. M. Espectroscopia no ultravioleta no vácuo e visível no tokamak nova-unicamp. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física "Gleb Wataghin", 1999.

DAVILA-JIMENEZ, M. M. ELIZALDE-GONZALEZ, M. P. PELAEZ-CID, A. *Colloids Surf. A: Physicochemistry Engineer Aspects* 2005, 254, 107.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual Química*, 2015, X (X), no prelo. Data de publicação na Web: 3 de março de 2015.

DEEPTHI, M. V.; SHARMA, M.; SAILAJA, R. R. N.; ANANTHA, P.; SAMPATHKUMARAN, P.; SEETHARAMU, S. Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene– fly ash Cenospheres composites. *Materials and Design* 2010, 31, 2051.

DE MORAES, J. C. B. Utilização das cinzas de folha de cana de açúcar como material pozolânico em matrizes cimentantes. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, 2015.

DE PAULA, M. O. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial do cimento Portland. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. MG, 2006.

DE SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual de Química* 2015, 7, 1174.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores 2007, Porto Alegre: EDIPUCRS.

FALCÃO, N. P. S.; SILVA, J. R. A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. *ACTA Amazônica* 2004, Vol. 34, 337 – 342.

FARIA, K. C. P.; HOLANDA, J. N. F. Incorporação de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como uma matéria-prima alternativa para cerâmica vermelha. *Cerâmica* 2013, 59, 473-480.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIA DO ESTADO DE SÃO PAULO/ CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Informativo. Ampliação da oferta de energia através da biomassa (bagaço da cana-de-açúcar). São Paulo, 2001, 90.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Índice de Safras. Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/>>. Acesso em 12 de março de 2015.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterization of fly ash. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 2003, 82, 18, 2259-2265.

FOMENKO, E. V.; ANSHITS, N. N.; VASILIEVA, N. G.; MIKHAYLOVA, O. A.; ROGOVENKO, E. S.; ZHIZHAEV, A. M.; ANSHITS, A. G. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal. *Energy Fuels* 2015, 29, 5390–5403.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; MORALES, E.V.; SAVASTANO, H. Study of the pozzolanic reaction kinetics in sugar cane bagasse–clay ash/calcium hydroxide system: Kinetic parameters and pozzolanic activity. *Adv. Cem. Res.* 2009, 21, 23–30.

JUNIOR, F. G. S.; PICCIANI, P. H. S.; ROCHA, E. V. Estudo das Propriedades Mecânicas e Elétricas de Fibras de Curauá Modificada com Polianilina. *Polímeros* 2010, 20, n. especial, 377.

FIOMARI, M. C. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira 2004.

FRÍAS, M.; VILLAR-COCIÑA, E.; VALENCIA-MORAES, E. Characterization of sugarcane straw waste as pozzolanic material for construction: Calcining temperature and kinetic parameters. *Waste Management*, Kidlington 2006, 27, 533-538.

FOMENKO, E. V.; ANSHITS, N. N.; VASILIEVA, N. G.; MIKHAYLOVA, O. A.; ROGOVENKO, E. S.; ZHIZHAEV, A. M.; ANSHITS, A. G. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal. *Energy Fuels* 2015, 29, 5390.

GADIOLI, R.; MORAIS, J. A.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polymer Degradation and Stability* 2014, 108, 23-34.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THAGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites* 2007, 29, 515.

- GARG, R. N.; PATHAK, H.; DAS, D. K.; TOMAR, R. K. Use of Flyash And Biogas Slurry For Improving Wheat Yield And Physical Properties Of Soil. *Environmental Monitoring and Assessment* 2005, 107, 9.
- GONSALVES, A. A.; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S.; ARAÚJO, C. R. M. Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo (VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido. *Revista Virtual Química* 2014, 6, 1466.
- GONÇALVES, F. A.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; FONSECA, G. G. Utilization of agro-industrial residues and municipal waste of plant origin for cellulosic ethanol production. *Journal of Environmental Protection* 2011, 2, 1303.
- GONZÁLEZ, A.; NAVIA, R.; MORENO, N. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. *Waste Management & Research* 2009, 27, 976.
- GU, J.; WU, G.; ZHAO, X. Preparation of high damping fly ash/epoxy composites. *Journal of Functional Material* 2007, 38, 764.
- GUHANATHAN, S.; SAROJA, D. M.; MURUGESAN, V. Effect of coupling agents on the mechanical properties of fly ash/polyester particulate composites. *Journal Applied Polymer Science* 2001, 82, 1755.
- GUPTA, V. K.; JAIN, C. K. ; ALI, I.;CHANDRA, S.; AGARWAL, C. S. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. *Water Research* 2002, 36, 2483–2490.
- HAINES, H. A. *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*. Academic Press Inc. San Francisco, Ca 1988.
- HWANG, J. Y.; SUN, X.; LI, Z. Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: I. Separation and Characterization of Unburned Carbon. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 2002, 1, 39.
- JALA, S.; GOYAL, D.; Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production– a review. *Bioresource Technology* 2006, 97, 1136.
- JENKINS, B.M., BAXTER, L.L., MILES JR, T.R., MILES, T.R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 1998, 54, 17-46.

- JIMENEZ, M. M. ELIZALDE-GONZALEZ, M. P. PELAEZ-CID, A. A. *Colloids Surf. A: Physicochemical. Eng. Aspects* 2005, 254, 107.
- KOLAY, P. K.; SINGH, D. N. Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon. *Cement and Concrete Research* 2001, 3, 539.
- KOLAY, P. K.; BHUSAL, S. Recovery of hollow spherical particles with two different densities from coal fly ash and their characterization. *Fuel* 2014, 117, 118.
- KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 284, 14.
- KUTCHKO, B. G.; KIM, A. G. Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel* 2006, 85, 2537.
- LAUF, R. J. Cenospheres in fly ash and conditions favoring their formation. *Fuel* 1981, 60.
- LEAL, C. L. D.; CASTRO, P. F.; Construção de um trecho experimental em SMA usando bagaço de cana-de-açúcar como aditivo. *Vertices* 2012, 4, 3, 71-84.
- LI, Y. Ash cenosphere formation, fragmentation and its contribution to particulate matter emission during solid fuels combustion. Ph.D. Curtin University, Department of Chemical Engineering 2012.
- LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; SANTOS, T. J. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo. *Revista Tecnológica, Edição Especial ENTECA* 2009, 87-97.
- LIMA, S. A.; SALES, A.; MORETTI, J. P.; ALMEIDA, F. C. R.; SANTOS, T. J. Resumos do VI Congresso Internacional Sobre Patologia e Reabilitação de Estruturas, Córdoba, Argentina, 2010.
- LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova* 2004, 27, 4, 670.
- MACEDO, P. C. Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, UNESP, Ilha Solteira, 2009.
- MAKRIS, D. P.; BOSKOU, G.; ANDRIKOPOULOS, N. K. polyphenolic content and *in vitro* antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. *Journal of Food Composition and Analysis* 2007, 20, 125-132.

- MASSAZZA, F.; LEA'S, E. Em Chemistry of Cement and Concrete; Hewlett, P. C., ed.; J. Wiley: New York, 1988, cap. 10.
- MEMONA, Q. S.; MEMON, N.; SOLANGI, A. R.; MEMON, J. R. Sawdust: A green and economical sorbent for thallium removal. *Chemical Engineering Journal* 2008, 235–240.
- MAROTO - VALER, M. M. ; TAULBEE, D. N.; HOWER, J. C. Characterization of differing forms of unburned carbon present in ash separated by density gradient centrifugation. *Fuel* 2001, 80, 800.
- MORAES, J. C. B. Utilização Da Cinza De Folha De Cana-De-Açúcar Como Material Pozolânico Em Matrizes Cimentantes. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2015.
- NATH, D. C. D.; BANDYOPADHYAY, S.; BOUGHTON, P.; YU, A.; ZENG, Q.; DAS, T.; BLACKBURN, D.; WHITE, C. Structure–property interface correlation of fly ash–isotactic polypropylene composites. *Journal of Material Science* 2009, 44, 6078.
- NATH, D. C. D.; BANDYOPADHYAY, S.; BOUGHTON, P.; YU, A. ;BLACKBURN, D.; WHITE, C. Chemically modified fly ash for fabricating super-strong biodegradable poly(vinyl alcohol) composite films. *Journal of Material Science* 2010, 45, 2625.
- NAIR M, LUO Z, HELLER A. Rates of photocatalytic oxidation of crude oil on salt water on buoyant, cenosphere-attached titanium dioxide. *Industrial Eng. Chem. Res.* 1993, 32 (10) 2318.
- NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; ECHLIN, P.; FIORI, C. E.; GOLDSTEIN, I. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Plenum Press, N.Y 1981, p. 449.
- NOVA CANA. Setor sucroenergético brasileiro supera PIB de mais de 100 países. Disponível em: <<http://www.novacana.com/n/etanol/marketing/sucroenergetico-supera-pib-100-paises-290514/>>. Acesso em 10 de Agosto de 2015.
- NUNES, I. H. S; VANDERLEI, R.V.; M.; SECCHI, M.; ABE, M. A. P. Estudo das características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. *Revista Tecnológica* 2008, 17, 39.
- PANDEY, V. C.; SINGH, N. Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture Ecosystem Environment* 2010, 136, 16.

- PANDEY, A., SOCCOL, C.R., NIGAM, P., SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agroindustrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 2000, 74, 69-80.
- PAOLIELLO, J. M. M. Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira. Dissertação de mestrado, UNESP, Bauru, 2006.
- PETRUCCI, G. R. Concreto de cimento Portland. Ed. Globo: São Paulo, 1978.
- PURNOMO, C. W. Utilization of bagasse fly ash for carbon-zeolite composite preparation. *Journal of Porous Materials* 2013, 20, 1305.
- QUERO, V. G. J.; MARTÍNEZ, F. M. L; GARCÍA, P. M.; TIBURCIO, C. G.; NAVA, J.G.C. Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials* 2013, 40, 691-701.
- ROHATGI, K. P.; MATSUNAGA, T.; GUPTA, N. Compressive and ultrasonic properties of polyester/fly ash composites. *Journal of Material Science* 2009, 44, 1485.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. *Ciências Rural* 2001, 31, 5.
- SARKAR, A.; RANO, R. Water holding capacities of fly ashes: effect of size fractionation. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects* 2007, 29, 471.
- SANTOS, M. R.; FORMAGINI, S. Resumos da Internacional ACI/CANMET Conference on High Performance Concrete Structures and Materials. Manaus, Brasil, 2008.
- SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento Rural Departamento de Economia Rural. Soja – Análise da Conjuntura Agropecuária. Novembro de 2013.
- SENGUPTA, S.; RAY, D.; MUKHOPADHYAY, A. Sustainable Materials: Value-Added Composites from Recycled Polypropylene and Fly Ash Using a Green Coupling Agent. *Sustainable Chemical Engineering* 2013, 6, 574.
- SHAH, A. K.; ALI, Z. M.; LAGHARI, A. J.; SHAH, S. F. A. Utilization of Fly Ash as Low-Cost Adsorbent for the Treatment of Industrial Dyes Effluents- A Comparative Study. *Journal of Engineering and Technology* 2013, 2, 1.

SHAH, B.; MISTRY, C.; SHAH, A. Seizure modeling of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study. *Environmental Science and Pollution Research* 2013, 20, 2193.

SILVA, R. V. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. Tese de Doutorado. Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: ABDR, 1994.

SJOSTROM, E. Wood Chemistry fundamentals and applications. Nova York. Academic Press. 223, 1981.

SOUZA, F. C. S.; SANTOS, F. M. G. M.; CAMPOS, L. M. A.; CARVALHO, L. S. XIII SEPA – Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2014. <http://www.revistas.unifacs.br/index.php/sepa>.

SOUZA, G. N.; FORMAGINI, S.; CUSTÓDIO, F. O.; SILVEIRA, M. M. Resumos do 49º. Congresso Brasileiro Do Concreto. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento Portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. São Paulo, Brasil, 2007.

SOUZA, O.; SANTOS, I. E. Importância dos resíduos agropecuários na alimentação animal. Boletim pecuário. 2002. Disponível em: <<http://www.boletimpecuario.com.br/artigos/showartigo.php?arquivo=artigo544.txt>>.

SPADOTTO, C. A. Gestão de Resíduos: Realizações e desafios no setor sucroalcooleiro. EMBRAPA Meio Ambiente. Disponível em: <<http://goo.gl/N4tMRC>> Acesso em 27 agosto de 2014.

STATISTA. Produção de Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.statista.com/statistics/249679/total-production-of-sugar-worldwide/>>. Acesso em 10 de março de 2015.

SUBRAMANIAN, S.; PANDE, G.; WEIRELD, G.; GIRAUDON, J. M.; LAMOINER, J. F.; BATRA, V. S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. *Industrial Crops and Products* 2013, 49, 108.

TAHA, G. M. Utilization of Low-Cost Waste Material Bagasse Fly Ash in Removing of Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cr³⁺ from Industrial Waste Water. *Ground Water Monitoring & Remediation* 2006, 26, 137.

TAJERNIA, H.; EBADI, T.; NASERNEJAD, B.; GHAFORI, M. Arsenic Removal from Water by Sugarcane Bagasse: An Application of Response Surface Methodology (RSM). *Water Air Soil Pollut* 2014, 225, 2028.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico química e comportamento em matrizes de cimento portland. 2006. 81 f. Dissertação. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2006.

TEIXEIRA, RAINHO, S.; DE SOUZA, A. E.; VILCHE PENSA, F.; GODOY DE LIMA, R.; GIL MIGUEL, A. Sugarcane bagasse ash as a potential quartz replacement in red ceramic. *Journal of the American Ceramic Society* 2008, 91, 6, 1883–1887.

TORREY, S. Coal Ash Utilization: Fly Ash, Bottom Ash and Slag, Noyes Data, Park Ridge, NJ, USA, 1978.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y. Surface carbon oxide characterization of activated carbons by Fourier transform infrared spectroscopic studies. Proceedings of the National Science Council, Republic of China, Part A. *Physical Science and Engineering*, v. 19, 3, 1995, 258-262.

UNICA. Setor Sucroenergético - Mapa da Produção. Disponível em: [≤ <http://goo.gl/qwRm73>](http://goo.gl/qwRm73). Acesso em: 11 de março 2015.

WALDMAN, W. R.; DE PAOLLI, M. A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene butadiene styrene compatibilisation effect. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 273-280.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 2004, 39, 693.

YAO, Z. T.; JI, X. S.; SARKER, P. K.; TANG, J. H.; GE, L. Q.; XIA, M. S.; XI, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth Science Reviews* 2015, 141, 105.

VALENCIANO, M. C.; FREIRE, W. J. Características físicas e mecânicas de misturas de solo, cimento e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. *Engenharia Agricola* 2004, 24, 484.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, G. C. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior. *Fuel* 2007, 86, 1490.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa. Editora UFSM, 2005.

VINSON, J. R.; SIERAKOWSKI, R. L. The Behavior of Structures Composed of Composite. *Materials: Springer Science & Business Media* 2006.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin. New York 1989.

ZHANG, F.-S., YAMASAKI, S., NANZYU, M. Application of waste ashes to agricultural land – effect of incineration temperature on chemical characteristics. *The Science of the Total Environment* 2001, 284, 205.

Anexos

Anexo A Distribuição Mássica das Cinzas da Caldeira (B2)

Tabela 5. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da caldeira.

Estrato Granulométrico (mesh)	Massa (g)	Porcentagem do total (%)
35	140,15	70,42
60	21,49	10,79
100	16,71	8,39
150	8,41	4,22
200	3,9	1,95
>200	7,82	3,92

Anexo B Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas volantes-fuligem (A3)

Tabela 6. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da fuligem.

Estrato Granulométrico (mesh)	Massa (g)	Porcentagem do total (%)
60	184,33	41,16
100	93,16	20,80
150	87,44	19,52
200	40,46	9,03
>200	42,44	9,47

Anexo C Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes fly ash + caldeira (A1)

Tabela 7. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes fly ash + caldeira.

Estrato Granulométrico (mesh)	Massa (g)	Porcentagem do total (%)
60	144,63	27,90
100	37,05	7,13
150	79,19	15,25
200	83,54	16,09
>200	174,40	33,60

Anexo D Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas volantes-areia (A2)

Tabela 8. Distribuição mássica por extratos granulométricos das cinzas provenientes da chaminé.

Estrato Granulométrico (mesh)	Massa (g)	Porcentagem do total (%)
60	2100	83,18
100	362,51	14,35
150	45,30	1,79
200	8,03	0,31
>200	8,61	0,34

Anexo E Tabelas Completas Razão Carbonila Hidroxila cinzas volantes+cinzas da caldeira

Tabela 9. Razão entre carbonila e hidroxila das amostras de cinzas volantes+cinzas da caldeira (A1), nos diferentes extratos granulométricos.

Extrato Granulométrico (Mesh)	Razão (a)	Razão (b)	Razão (c)	Razão Média (Carbonila/Hidroxila)	Desvio Padrão
60	0,0542	0,0398	0,0309	0,0416 (a)	0,0117
100*	-	-	-	-	-
150	0,0422	0,0587	0,0557	0,0522 (a)	0,0087
200	0,0656	0,0668	0,0665	0,0663 (b)	0,0006
>200	0,0679	0,0678	0,0699	0,0685 (c)	0,0011

*No extrato de 100 mesh a banda que representa a carbonila não foi encontrada, assim a razão não pode ser calculada.

Anexo F Razão carbonila hidroxila cinzas volantes-fuligem (A3)

Tabela 10. Razão carbonila hidroxila carbonosos fuligem

Extrato Granulométrico (Mesh)	Razão (a)	Razão (b)	Razão (c)	Razão Média (Carbonila/Hidroxila)	Desvio Padrão
60	0,1671	0,2162	0,1613	0,18153	0,0301
100	0,1858	0,1690	0,1820	0,1789 (a)	0,0088
150	0,1462	0,1592	0,1640	0,1564 (b)	0,0092
200	0,0992	0,1042	0,1172	0,1068 (c)	0,0092
>200	0,0821	0,0813	0,0904	0,0840 (d)	0,0050

Anexo G Razão carbonila hidroxila carbonosos da amostra de cinzas volantes-areia (A2)

Tabela 11. Razão carbonila hidroxila carbonosos da amostra de cinzas volantes (areia).

Extrato Granulométrico (Mesh)	Razão (a)	Razão (b)	Razão (c)	Razão Média (Carbonila/Hidroxila)	Desvio Padrão
60*	--	--	--	--	--
100	0,1187	0,14	0,1348	0,13117	0,01111
150	0,1276	0,0942	0,1302	0,11733	0,02008
200	0,1101	0,1121	0,1151	0,11243	0,00252
>200	0,0942	0,0894	0,0928	0,09213	0,00247

* O extrato de 60 mesh não continha carbonosos, portanto o cálculo da razão entre carbonila e hidroxila não foi possível

Anexo H Gráfico Com as Porcentagens da Distribuição Mássica Das Cinzas Da Safra 2014-2015

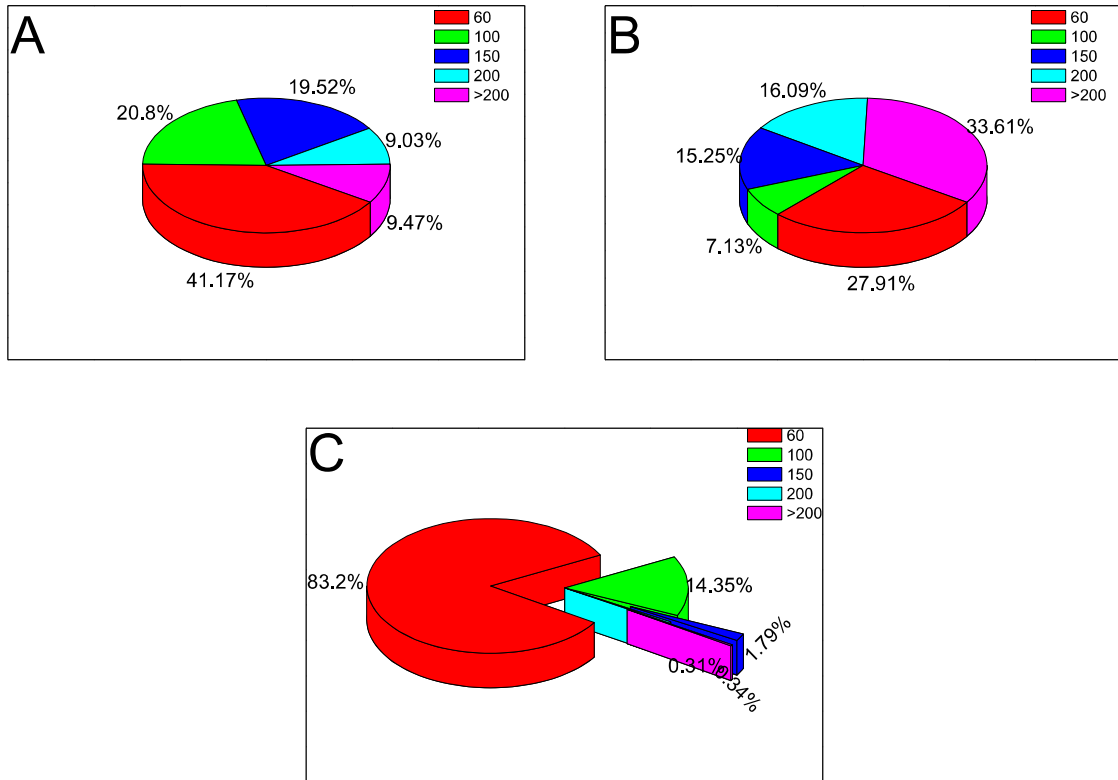


Figura 28. Distribuição mássica dos diferentes extratos granulométrico. A. Amostras de cinzas volantes-fuligem (A3). B. Amostras de volantes+caldeira (A1). C. Amostras de volantes-areia (A2).

Anexo I Amostra De Cinzas Volantes + Cinzas Da Caldeira (A1)

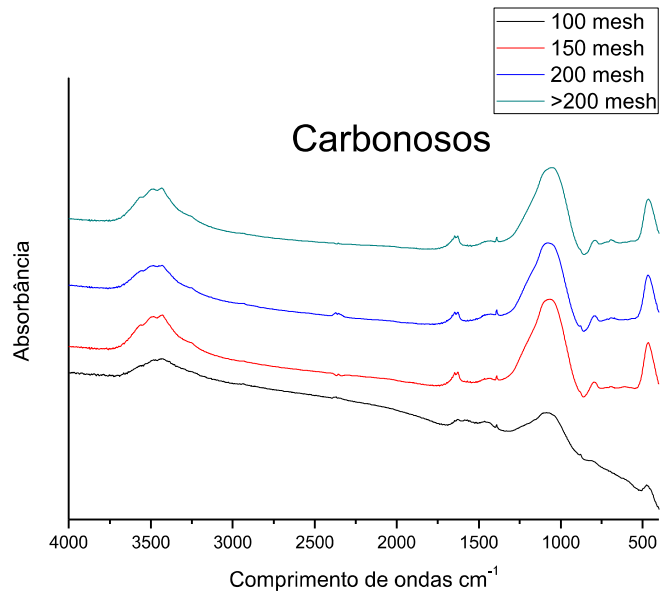


Figura 29. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, de Cinzas volantes+caldeira (A1) com a porção rica em carbonosos nos diferentes extratos granulométricos.

Amostras de Cinzas Volantes-Fuligem (A3)

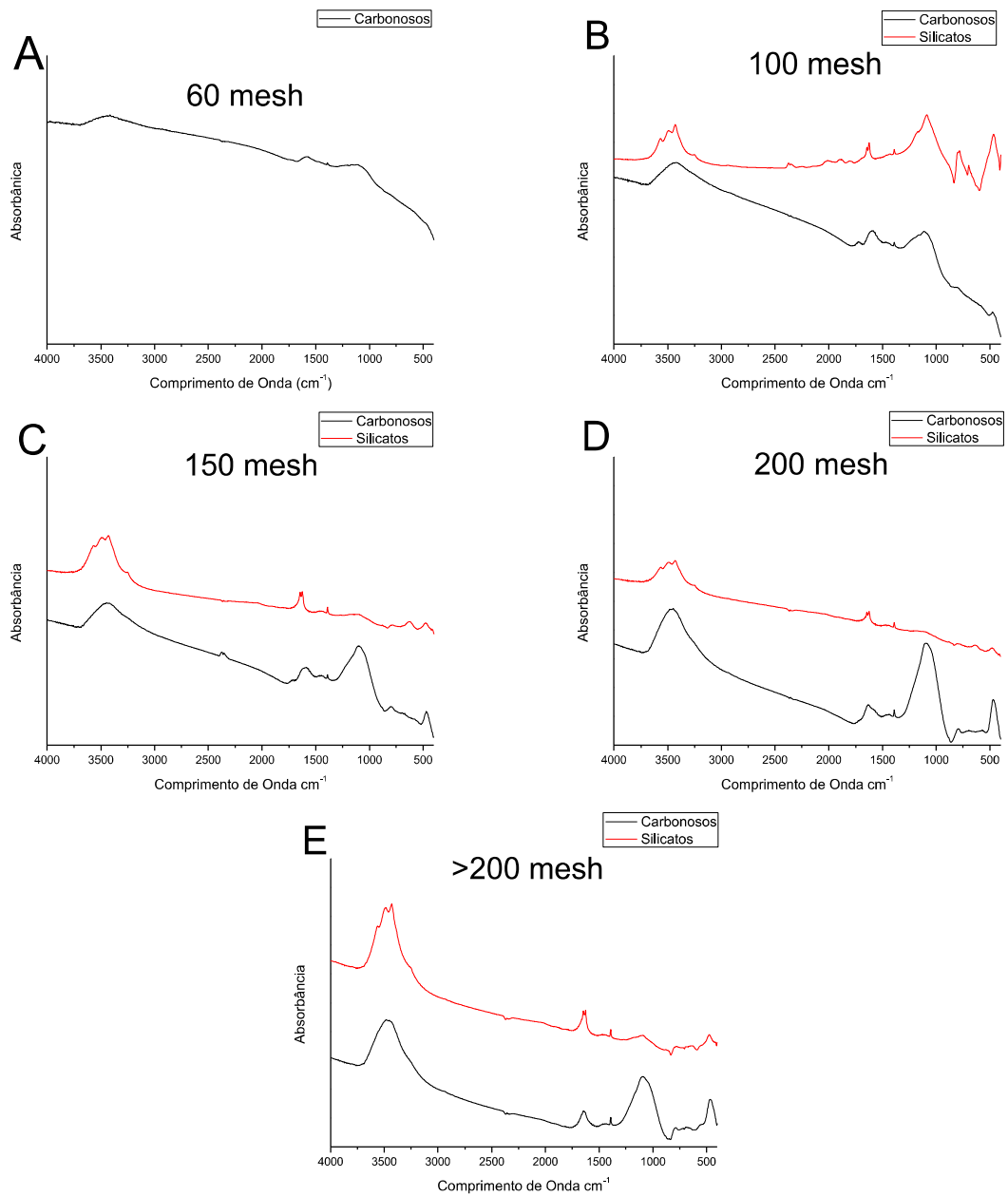


Figura 30. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, das amostras de cinzas volantes-fuligem (A3) com a porção rica em carbonosos comparando as porções ricas em silicatos em diferentes extratos granulométricos. A extrato de 100 mesh; B extrato de 150 mesh; C extrato de 200 mesh; D extrato de >200 mesh.

Amostras de Cinzas Volantes-Areia (A2)

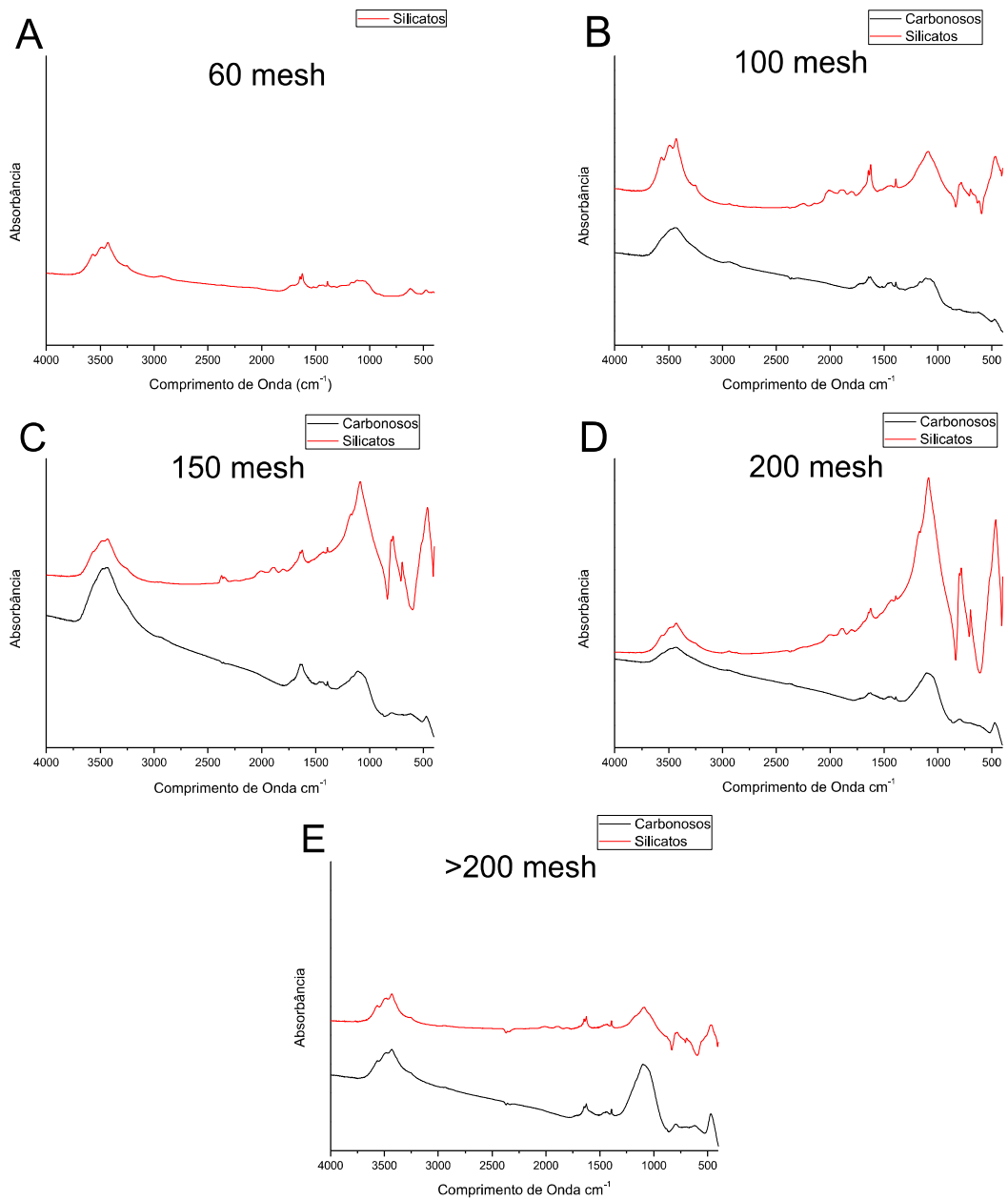


Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras de cinzas, das amostras cinzas volantes-areia (A2) com a porção rica em carbonosos comparando as porções ricas em silicatos em diferentes extratos granulométricos. A Extrato de 100 mesh; B Extrato de 150 mesh; C. Extrato de 200 mesh; D Extrato >200 mesh.