

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSÓPICA E
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO
DOS RESÍDUOS PROVENIENTES DA CANA-
DE-AÇÚCAR**

Quézia Valentim Martins

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientação: Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi

**Araraquara
Dezembro de 2009**

DEDICATÓRIA

***Dedico este trabalho a
Deus, ao meu marido (Zeca), aos
meus pais (Almyr e Suely) e
minhas irmãs (Queila e Quênia)
e ao Rafael e a Belinha.
Muito obrigada pela paciência,
carinho, incentivo e amor, todos os
dias!***

AGRADECIMENTO

A Deus por iluminar minha vida, e sempre estender suas mãos nos momentos bons e nos de dificuldades, dando-me força e coragem para seguir.

Ao meu marido Zeca por todo carinho dedicado e paciência.

Aos professores (a), Dra Marisa S. Crespi, Dra Sonia de Almeida e ao Drs. Clóvis A. Ribeiro por toda dedicação, ensinamento e principalmente paciência.

Aos colegas do grupo, aqueles que estiveram mais próximos, pela amizade e pelo carinho. Em especial ao Douglas, por toda a dedicação e disposição para ajudar os demais.

Ao colegas: Wander (Maceió), Hernane Barud, Ricardinho (analítica), Marco (Inorgânica), ao Danilo (Orgânica), Cristina (biblioteca). Sem eles eu não teria conseguido concluir esta etapa.

A minha amiga Natália (Coeducar), por ouvir minha lamentação e mesmo assim não perder a disposição. Muito obrigada pelo seu carinho e sua preocupação.

A toda minha família, muito obrigada.

RESUMO

A produção e o processamento da cana-de-açúcar são partes integrantes da economia mundial, atendendo as necessidades e metas ligadas diretamente à produção do açúcar, e a produção do álcool combustível. A busca por melhorias tecnológicas para o processamento da cana objetivando a obtenção de um açúcar com alto padrão e um combustível eficiente, fez com que o nível de descartes (subprodutos ou resíduos) dessa agroindústria aumentasse significativamente nos últimos anos. Por estes resíduos apresentarem grande importância na indústria do setor e, principalmente, por suas diversas aplicabilidades, é necessário antes conhecer a composição real destes subprodutos (bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro, vinhoto e cinzas do bagaço).

Dessa forma, o presente estudo apresenta a caracterização e estudo térmico destes resíduos os quais foram coletados na Usina Santa Luiza, localizado na cidade de Motuca, SP. Os resultados obtidos através da caracterização espectroscópica mostrou que boa parte da composição destes resíduos é de matéria orgânica (exceto as cinzas). Também foi constatado a presença de metais como cálcio, potássio, ferro e silício na composição destes resíduos, todos em concentrações que não excedem os valores obtidos em outros ambientes estudados. Os resultados obtidos das análises termoanalíticas (TG, DTA e DSC) evidenciaram que as amostras de torta de filtro, vinhaça e cinzas do bagaço apresentaram-se menos estáveis termicamente quando comparadas ao bagaço comum o qual não passou por tratamento algum. O método isoconversional de Flynn-Wall permitiu a determinação dos parâmetros cinéticos (E e A) para reações de desidratação e de decomposição da matéria orgânica em intervalos fixos de temperatura.

A relação linear entre $\ln A$ versus E foi verificada para as duas decomposições constatando o chamado efeito de compensação cinética (KCE) .

ABSTRACT

THE production and processing of the sugar cane are an integral part of the world economy, attending the needs and goals connected directly to the production of sugar, and of the flammable alcohol. The search for technological improvements in the processing of the sugar cane with the purpose of obtaining a high standard sugar and an efficient fuel caused the level of discarded byproducts or residues of that agro-industry to increase significantly in the last years. Since these residues are of big importance in the industry of the sector and, mainly, by its diverse usages, it is necessary to know beforehand the real composition of these five byproducts (pulp, hydrolyzed pulp, filter cake, vinasse and the ash of the pulp).

Therefore, the actual study presents the characterization and thermal study of these residues which were collected at Usina Santa Luiza, located in the city of Motuca, SP. The results obtained by spectroscopic characterization showed that much of the composition of this waste is organic matter (except for the ash). It was also noted the presence of metals such as calcium, potassium, iron and silicon in the composition of this waste, all of which at concentrations that do not exceed those collected from other environments. The results of the thermal analysis (TG, DTA and DSC) showed that samples of the filter cake, vinasse and pulp ash were less thermally stable compared to the common residue (which has not undergone any treatment. The isoconversional Flynn-Wall method enabled the determination of kinetic parameters (E and A) for reactions of dehydration and decomposition of organic matter at fixed temperatures.

The linear relationship between $\ln A$ versus E was observed for the two decompositions noting the so-called kinetic compensation effect (KCE).

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2. Fluxograma do processo de produção de açúcar, álcool e mel.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3. Distribuição da macromolécula da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2002, adaptado)</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4. Estrutura da celulose.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 5. Esquema da estruturação das fibras da celulose (MEIRELES, 2007).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 6. Unidades de açúcar mais comuns na hemicelulose.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 7. Modelo proposto para lignina de madeiras.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 8. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho dos resíduos: Bagaço, bagaço Hidrolisado, Torta, Vinhaça e Cinzas.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 9. Difrátogramas de Raios X para os resíduos: Vinhaça, Bagaço hidrolisado, torta defiltro, bagaço e cinzas.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 10: EDX do bagaço comum para determinação dos elementos.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 11: EDX do bagaço comum (aproximação) para determinação dos elementos.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 12: EDX do bagaço comum (aproximação) para determinação dos óxidos presentes na amostra.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 13: EDX do bagaço comum (aproximação) para determinação dos óxidos.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 14: EDX do bagaço hidrolisado para determinação dos elementos</i>	<i>61</i>
<i>Figura 15: EDX do bagaço hidrolisado (aproximação) para determinação dos elementos</i>	<i>61</i>
<i>Figura 16: EDX do bagaço hidrolisado para determinação dos óxidos.....</i>	<i>61</i>

<i>Figura 17: EDX do bagaço hidrolisado (aproximação) para determinação dos elementos</i>	62
<i>Figura 18: EDX da torta de filtro para determinação dos elementos.</i>	63
<i>Figura 19: EDX da torta de filtro (aproximação) para determinação dos elementos....</i>	63
<i>Figura 20: EDX da torta de filtro para determinação dos óxidos.....</i>	64
<i>Figura 21: EDX da torta de filtro (aproximação) para determinação dos óxidos.</i>	64
<i>Figura 22: EDX de vinhaça para determinação dos elementos.....</i>	65
<i>Figura 23: EDX da vinhaça (aproximação) para determinação dos elementos.....</i>	66
<i>Figura 24: EDX de vinhaça para determinação dos óxidos.</i>	66
<i>Figura 25: EDX da vinhaça (aproximação) para determinação dos óxidos.</i>	66
<i>Figura 26: EDX das cinzas do bagaço para determinação dos elementos.....</i>	68
<i>Figura 27: EDX das cinzas do bagaço (aproximação) para a determinação dos elementos.</i>	68
<i>Figura 28: EDX das cinzas do bagaço para determinação dos óxidos.</i>	68
<i>Figura 29: EDX das cinzas do bagaço (aproximação) para a determinação dos óxidos.</i>	69
<i>Figura 30. TG-DTG e DTA para a amostra de bagaço a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹).</i>	71
<i>Figura 31. TG-DTG e DTA para a amostra de bagaço a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹).</i>	71
<i>Figura 32. Curva DSC da amostra de bagaço a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹).</i>	72
<i>Figura 33. TG-DTG e DTA para a amostra de bagaço hidrolisado a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹).....</i>	73

Figura 34. TG-DTG e DTA para a amostra de bagaço hidrolisado a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).	74
Figura 35. Curva DSC da amostra de bagaço Hidrolisado a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).	74
Figura 36. TG-DTG e DTA para a amostra de Torta de Filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1})	76
Figura 37. TG-DTG e DTA para a amostra de torta de filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).	76
Figura 38. Curva DSC da amostra de torta de filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).	77
Figura 39. TG-DTG e DTA para a amostra de vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1})	79
Figura 40. TG-DTG e DTA para a amostra de vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).	79
Figura 41. Curva DSC da amostra da vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).	80
Figura 42. TG-DTG e DTA para as amostras de cinzas do bagaço razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).	81
Figura 43. TG-DTG e DTA para as amostras de cinzas do bagaço razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1})	81
Figura 44. Curva DSC da amostra de cinzas do bagaço; razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).	82
Figura 45. Curvas TG do bagaço de cana-de-açúcar nas razões de aquecimento de: 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio.	83

Figura 46. Curva da variação da energia de ativação versus o grau de conversão (α). 84

Figura 47. Relação entre os valores médios de energia de ativação E e $\ln A$ para a primeira decomposição 85

Figura 48. Relação entre os valores médios de energia de ativação E e $\ln A$ para a segunda decomposição 85

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Composição química da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2006, adaptada).....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2: Possíveis grupos funcionais de absorção de IV para os resíduos: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e cinzas do bagaço.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 3: Concentrações dos metais Zn, Cr, Fe, Mn, e Cu (mg/kg), nas referências das amostras: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e vinhaça.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 4: Concentrações dos metais Ca, Mg, Na, K, e P (mg/kg), nas referências das amostras: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e vinhaça.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – Bagaço comum.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 6: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – para o Bagaço hidrolisado.</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 7: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – Torta de filtro </i>	<i>64</i>
<i>Tabela 8: Teor (%) de elementos e dos óxidos por EDX – Vinhaça.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 9: Teor (%) de elementos e dos óxidos por EDX – Cinzas do bagaço.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 11. Resumo da decomposição do bagaço, e as características de cada evento.</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 12. Resumo da decomposição do bagaço hidrolisado, e as características de cada evento </i>	<i>73</i>
<i>Tabela 13. Resumo da decomposição da torta de filtro, e as características de cada evento.</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 14. Resumo da decomposição do vinhaça, e as características de cada evento</i>	<i>80</i>
<i>Tabela 15. Limites dos intervalos estudados de decomposição do bagaço comum: os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial </i>	<i>84</i>

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELAS.....	9
SUMÁRIO	10
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. A cana-de-açúcar no Brasil	13
1.2. A cana-de-açúcar	15
1.3. A obtenção dos subprodutos	17
1.4. Os resíduos da cana-de-açúcar	22
1.4.1. Bagaço da cana-de-açúcar.....	22
1.4.2. Bagaço Hidrolisado.....	28
1.4.3. Torta de Filtro.....	29
1.4.4. Vinhaça	30
1.4.5. Cinzas do bagaço	32
2. OBJETIVOS	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Preparo das Amostras	35
3.2. Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho	35
3.3. Difratomia de Raios X.....	36
3.4. Espectroscopia de Absorção Atômica	37
3.4.1. Preparação da amostra (abertura).....	37
3.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama	37

3.4.3. Espectrofotometria de emissão de chama	38
3.5. Fluorescência de Raios X	39
3.6. Estudo do comportamento térmico	39
3.6.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	39
3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
3.7. Metodologia para o estudo cinético do bagaço	40
3.7.1 Determinação dos parâmetros cinéticos pelas curvas TG utilizando o método de Flynn-Wall	41
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	46
4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	46
4.2 Difratomia de raios X	49
4.3. Determinação de Metais por Espectroscopia de absorção Atômica	50
4.3.1. Determinação de metais: Zn, Cr, Ni, Fe, Mn e Cu	50
4.3.2 Determinação dos elementos: Ca, Mg, K, Na e P	53
4.4 Fluorescência de Raios X (EDX)	56
4.4.1. Bagaço	57
4.4.2. Bagaço Hidrolisado	59
4.4.3. Torta de filtro	62
4.4.4. Vinhaça	65
4.4.5. Cinzas do bagaço	67
4.6. Estudo do comportamento térmico	69
4.6.1. Bagaço Comum	70

4.6.2. Bagaço Hidrolisado.....	72
4.6.3. Torta de Filtro.....	74
4.6.4. Vinhaça.....	77
4.6.5. Cinzas do Bagaço.....	80
4.7. Determinação dos parâmetros cinéticos pelas curvas TG utilizando o método de Flynn-Wall para as reações de desidratação e de decomposição da matéria orgânica.	82
5. CONCLUSÃO.....	86
REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

1.1. A cana-de-açúcar no Brasil

Desde a época da colonização brasileira até os dias atuais, a monocultura canavieira vem sendo instalada em algumas das principais áreas agrícolas do país.

No século XVI, essa foi uma das primeiras atividades agrícolas do Brasil, sendo cultivada em terras férteis em uma área de fácil deslocamento da produção para a Europa. Assim, inicialmente, veio a se instalar no nordeste brasileiro. Posteriormente, com a consolidação do mercado internacional e interno, a produção canavieira aos poucos foi se concentrando estrategicamente no estado de São Paulo, principal mercado consumidor do país (PIACENTE, 2004).

Atraídos pelo baixo preço das terras, pela inversão do capital gerado com o café, pelas vantagens de infra-estruturas e pelos incentivos financeiros, antigos cafeicultores e novos investidores instalam em São Paulo grandes usinas de processamento de cana-de-açúcar e, a partir da década de 1950, tornaram-se os principais produtores nacionais e posteriormente mundiais de açúcar (ZARDO, 2004). Além disso, a nova posição geográfica das usinas e o período de pico são pontos positivos que reforçam a viabilidade dos investimentos. As usinas estão localizadas na área de maior consumo do país e o período de safra coincide com a seca, facilitando assim a colheita da cana (COELHO, 1999).

Em torno de 200 países cultivam a colheita de cana para produzir 1,324 milhões de toneladas. A partir do ano de 2005, o maior produtor do mundo de

cana-de-açúcar é sem dúvida o Brasil. Usos de cana-de-açúcar incluem a produção de açúcar, melados, rum, cachaça (o espírito nacional de Brasil) e etanol para combustível (BROSSARD, 2007).

Atualmente, a produção de cana-de-açúcar no Brasil continua com o objetivo de atender as necessidades e metas ligadas diretamente à produção do açúcar, tanto para o mercado interno e externo, e a produção do álcool combustível. O setor sucroalcooleiro faz do Brasil o maior produtor mundial de açúcar de cana e o único do país do mundo a implantar em larga escala um combustível alternativo ao petróleo (PIACENTE, 2004). Cerca de 0,5% do território nacional é utilizado para a sua produção (DELGADO, 1997). Hoje, o álcool é reconhecido mundialmente pelas suas vantagens ambientais, sociais e econômicas, e os países mais desenvolvidos já estão interessados neste tipo de tecnologia.

O avanço das usinas sucroalcooleiras no país e a busca por melhorias tecnológicas para o processamento da cana objetivando a obtenção de um açúcar com alto padrão (elevada pureza e com cristais uniformes) fez com que o nível de descartes (resíduos) dessa agroindústria aumentasse significativamente nos últimos anos (CORTEZ, 1992).

Os produtos e subprodutos que advem da moagem da cana geram resíduos de origem orgânica, e podem ser utilizados como adubo. Além da produção de adubos, açúcares e álcool etílico, a cana-de-açúcar é, também, bastante utilizada como fonte geradora de energia elétrica, abastecendo o consumo das próprias usinas e gerando excedentes comercializados para comércio. Gerada pelo vapor que sai das caldeiras no processo de queima do bagaço, essa energia é canalizada de forma a produzir carga suficiente para

mover as moendas, por onde passam a cana-de-açúcar, para formar o caldo que serve de base na produção de inúmeros produtos de consumo humano e animal (PIACENTE J, 2004).

1.2. A cana-de-açúcar

A cana de açúcar é uma gramínea da mesma família do capim e bambu que se destacam, principalmente, por proporcionar um aproveitamento total no seu processamento industrial (MARAFANTE, 1993). Ela faz parte da família das *Poáceas*, e ao gênero *Saccharum*, recebendo o nome botânico *Saccharum spp.* Pode-se dizer que ela é composta por duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes (Figura 1a) e, a segunda parte, aérea, pelo colmo, folhas e flores (Figura 1b). É nesta segunda parte que ficam os componentes mais importantes, pois é aí que fica armazenado o suco açucarado da planta (OLIVEIRA, 2006).

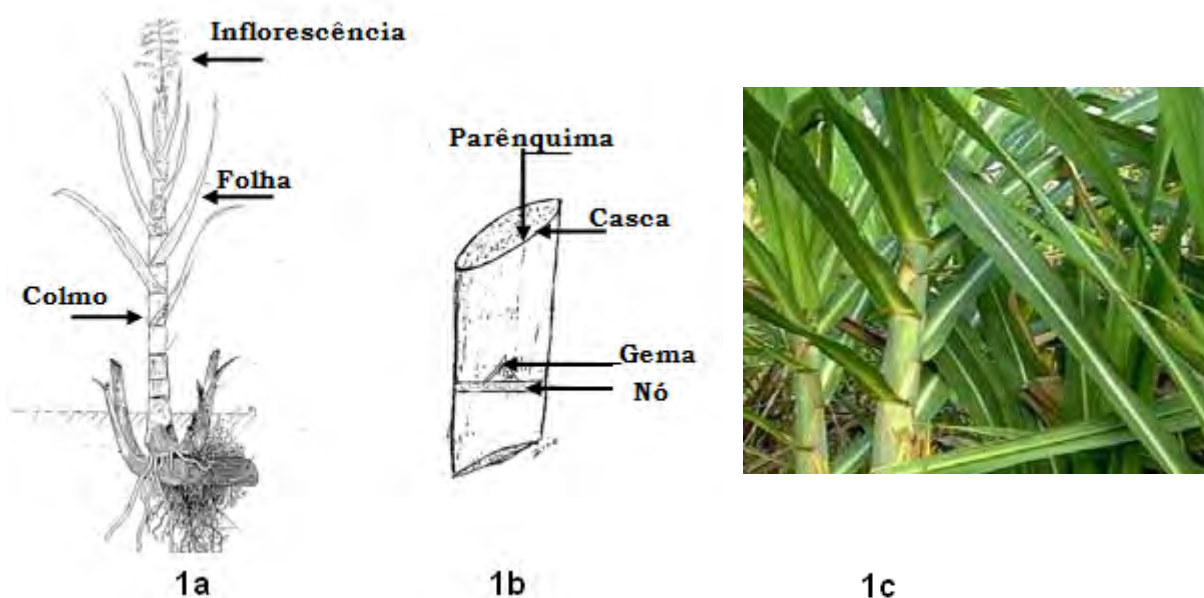


Figura 1. (a) constituição morfológica da cana-de-açúcar; (b) localização do parênquima no colmo; (c) cana-de-açúcar.

Algumas das atribuições de variedades desejáveis são: alto potencial de cultivo, alto conteúdo de sacarose, boa aparência do campo, grande capacidade de perfilhamento, talos médio-grossos a grossos e longos, internódios longos, hábito de crescimento ereto, não-alojamento de detritos, falta de florescimento ou pouco florescimento, boa capacidade de safra, ausência de espinhos na bainha da folha, ausência de divisões nos talos, menor espalhamento da gema e resistência a problemas locais prevalentes (UDOP, 2008).

A tabela 1 apresenta uma síntese da composição da cana-de-açúcar.

Tabela 1. Composição química da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2006, adaptada).

Composição	Porcentagem média
FIBRA	10,0 – 16,0 %
CALDO	84,0 - 90,0%
Água	75,0 - 82,0%
Sólidos solúveis	18,0 - 25,0%
Açúcares	15,5-24,0%
Glicose	0,2 - 1,0%
Frutose	0,0 - 0,5%
Sacarose	4,5 - 24%
Não-açúcares	1,2 - 2,5%
Orgânicos	0,8 – 1,8%
Inorgânicos	0,2- 0,7%

Segundo Oliveira (OLIVEIRA, 2006) a parte orgânica é constituída por aminoácidos, gorduras, ceras, materiais corantes, ácidos, e outros; já na porcentagem inorgânica podem ser encontradas substâncias formadas por sílica, potássio, fósforo, cálcio, magnésio, sódio, ferro, enxofre, cloro, entre outros.

Sabe-se que essa composição pode variar, já que depende de vários fatores como a variedade, o clima, tipo de solo, tipo de adubação e irrigação, a colheita e a maneira e o tempo de armazenamento (BROSSARD, 2008).

1.3. A obtenção dos subprodutos

Os principais subprodutos da agroindústria sucroalcooleira são: o bagaço, bagaço hidrolisado, a torta de filtro, a vinhaça (ou também chamado de vinhoto), as cinzas do bagaço, o melaço, o óleo de fúsel, álcool bruto e a levedura. Dentre esses, os cinco primeiros receberão atenção especial nesse trabalho, uma vez que alguns deles apresentam grande valor econômico e utilidade energética, ou porque apresentam elevada potencialidade poluidora ao meio ambiente devido ao grande volume em que são produzidos.

A obtenção desses resíduos pode ser resumida pelo processo de obtenção de açúcar, álcool e mel de uma usina, conforme mostra a Figura abaixo (MARAFANTE, 1993; MASSON 1999):

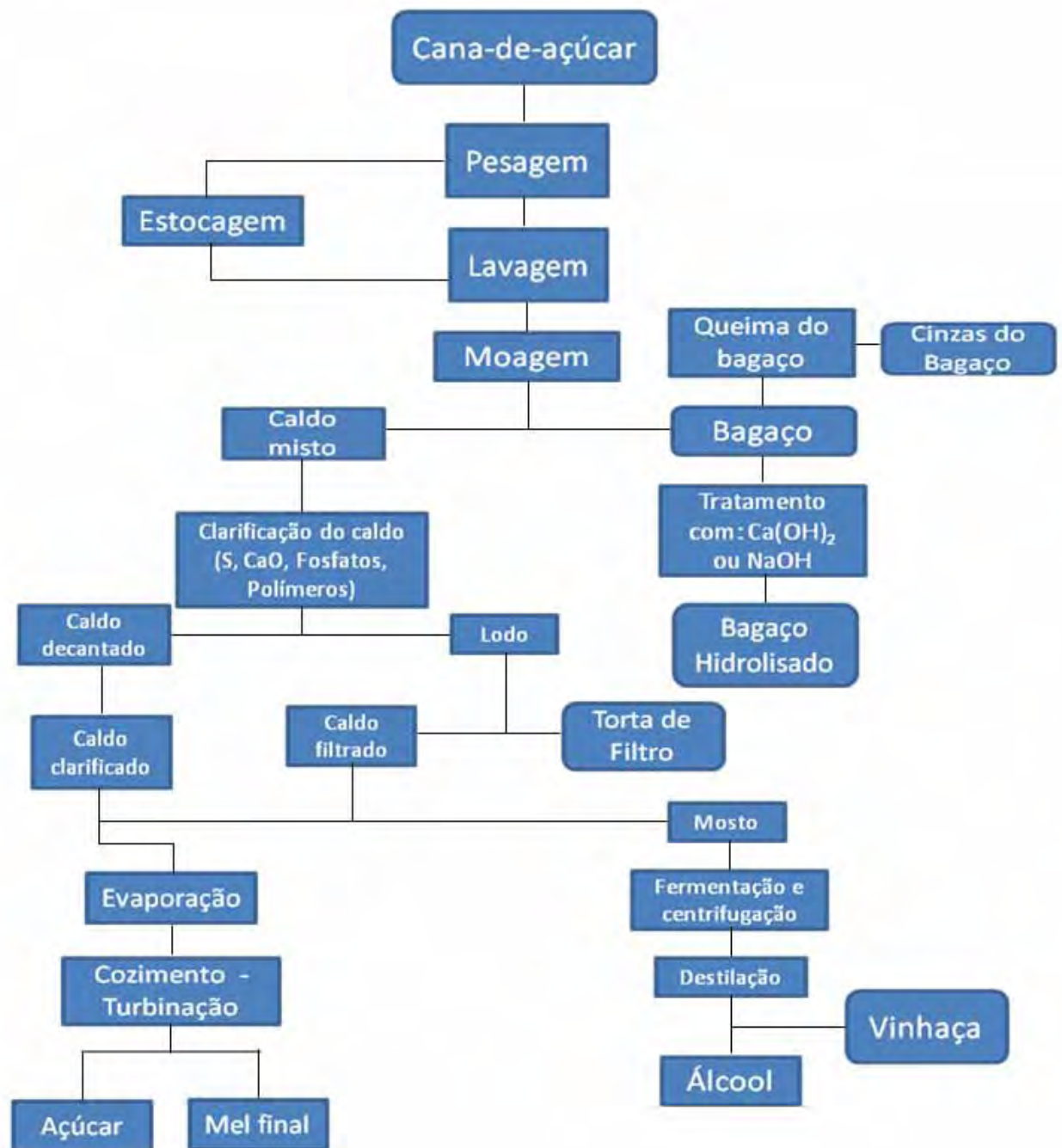


Figura 2. Fluxograma do processo de produção de açúcar, álcool e mel.

O processamento da cana-de-açúcar para a produção de **açúcar** segue basicamente as seguintes etapas (ALVES, 2006; MARAFANTE, 1993; MASSON 1999):

- Colheita: a cana-de-açúcar pode ser colhida verde (sem queimar) ou queimada, manualmente ou mecanicamente, inteira ou picada.

- Lavagem da cana (opcional) e preparo para moagem.
- Moagem: separação do caldo do bagaço. Nesta etapa ocorre a formação de três resíduos estudados: o bagaço, o bagaço comum, através de tratamento do bagaço com hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio e as cinzas do bagaço que podem vir através da queima do bagaço. formação do caldo misto.
- Clarificação: limpeza do caldo. Envolve basicamente as etapas de sulfitação (adiciona-se SO_2 (dióxido de enxofre) ao caldo), calagem (o caldo recebe leite de cal) e adição de compostos poliméricos de cadeia longa. O caldo é aquecido e ocorre decantação e conseqüente formação do caldo clarificado (ou decantado) que segue para a etapa de concentração. As impurezas são concentradas em um lodo que passa por um processo de filtração formando o caldo filtrado e a torta.
- Evaporação: etapa de concentração do caldo com formação do xarope.
- Flotação: etapa de limpeza com adição de compostos poliméricos de cadeia longa.
- Cozimento: etapa de concentração com formação da massa cozida (mistura de sacarose e mel).
- Turbinagem: o açúcar é separado do mel em turbinas.
- Secagem/Resfriamento.
- Acondicionamento (envase).
- Refino: o açúcar cristal produzido nas usinas pode ser utilizado diretamente pelas indústrias ou seguir para as refinarias, onde é dissolvido em água e sofre novamente todo o processo de flotação até a obtenção do açúcar refinado.

Ainda, parte do caldo é desviado para tratamento específico com a finalidade fabricação do **álcool**. O processo de destilaria pode ser resumido em (ALVES, 2006; FERNANDES, 2006; ICIDCA, 1999):

- Pré-evaporação: o caldo é aquecido até 115°C, para evaporar a água. Este aquecimento favorece a fermentação por fazer uma "esterilização" das bactérias e outras leveduras que concorreriam com a levedura do processo de fermentação.
- Preparo do mosto: Mosto é o material fermentescível previamente preparado. O mosto na Usina Santa Luiza era composto por ester é composto de caldo clarificado, melaço e água. O caldo quente que vem do pré-evaporador é resfriado a 30°C em trocadores de calor tipo placas, e enviado às dornas de fermentação. No preparo do mosto define-se as condições gerais de trabalho para a condução da fermentação como, regulagem da vazão, teor de açúcares e temperatura. Densímetros, medidores de vazão e controlador automático monitoram este processo.
- Fermentação: a fermentação é contínua e agitada, consistindo de 4 estágios em série, composto de três dornas no primeiro estágio, duas dornas no segundo, uma dorna no terceiro e uma dorna no quarto estágio. Com exceção do primeiro, o restante tem agitador mecânico. As dornas tem capacidade volumétrica de 400.000 litros cada, todas fechadas com recuperação de álcool do gás carbônico. É na fermentação que ocorre a transformação dos açúcares em etanol ou seja, do açúcar em álcool. Utiliza-se uma levedura especial para fermentação alcoólica, a *Saccharomyces uvarum*. No processo de transformação dos açúcares em etanol há desprendimento de gás

carbônico e calor, portanto, é necessário que as dornas sejam fechadas para recuperar o álcool arrastado pelo gás carbônico e o uso de trocadores de calor para manter a temperatura nas condições ideais para as leveduras. A fermentação é regulada para 28 a 30°C. O mosto fermentado é chamado de vinho. Esse vinho contém cerca de 9,5% de álcool. O tempo de fermentação é de 6 a 8 horas.

- Centrifugação do vinho: após a fermentação a levedura é recuperada do processo por centrifugação, em separadores que separam o fermento do vinho. O vinho delevurado irá para os aparelhos de destilação onde o álcool é separado, concentrado e purificado. O fermento, com uma concentração de aproximadamente 60%, é enviado às cubas de tratamento.
- Tratamento do fermento: a levedura após passar pelo processo de fermentação se "desgasta", por ficar exposta a teores alcoólicos elevados. Após a separação do fermento do vinho, o fermento a 60% é diluído a 25% com adição de água. Regula-se o pH em torno de 2,8 a 3,0 adicionando-se ácido sulfúrico que também tem efeito desfloculante e bacteriostático. O tratamento é contínuo e tem um tempo de retenção de aproximadamente uma hora. O fermento tratado volta ao primeiro estágio para começar um novo ciclo fermentativo; eventualmente é usado bactericida para controle da população contaminante. Nenhum nutriente é usado em condições normais.
- Destilação: o vinho com 9,5% em álcool é enviado aos aparelhos de destilação. Uma usina pode produzir em média 350 m³ de álcool por dia. Pode ser produzido álcool neutro, industrial e carburante, sendo o álcool

neutro o produto de maior produção, em torno de 180 m³/dia. O álcool neutro é destinado à indústria de perfumaria, bebidas e farmacêutica. Na destilação do vinho resulta um subproduto importante, a vinhaça. A vinhaça, rica em água, matéria orgânica, nitrogênio, potássio e fósforo, é utilizada na lavoura para irrigação da cana, na chamada fertirrigação.

1.4. Os resíduos da cana-de-áçúcar

1.4.1. Bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar pode ser considerado hoje como o maior resíduo da agroindústria brasileira. As próprias usinas utilizam de 60% a 90% deste bagaço como fonte energética (substitui o óleo combustível no processo de aquecimento das caldeiras). Merecem destaque seu emprego como matéria-prima na indústria de papel e papelão, na fabricação de aglomerados, na indústria química, como material alternativo na construção civil, como ração animal e na produção de biomassa microbiana. Mesmo assim há ainda um excedente deste resíduo que não é utilizado, causando sérios problemas de estocagem e poluição ambiental.

As fibras do bagaço da cana contêm, como principais componentes, cerca de 40 a 50% de celulose. Outros 25 a 35% de hemicelulose, um polímero amorfo usualmente composto de xilose, arabinose, galactose, glicose e manose (JACQUIER, 1995). O restante em sua maioria é formado por lignina, sendo este responsável pelo seu poder calórico (ZARDO, 2004). A celulose e a hemicelulose são as duas formas de carboidratos mais abundantes da natureza e representam um potencial de reserva para a obtenção de produtos

de interesse comercial (ZARDO, 2004). As porcentagens dos componentes da fibra do bagaço podem ser resumidas na Figura 3:

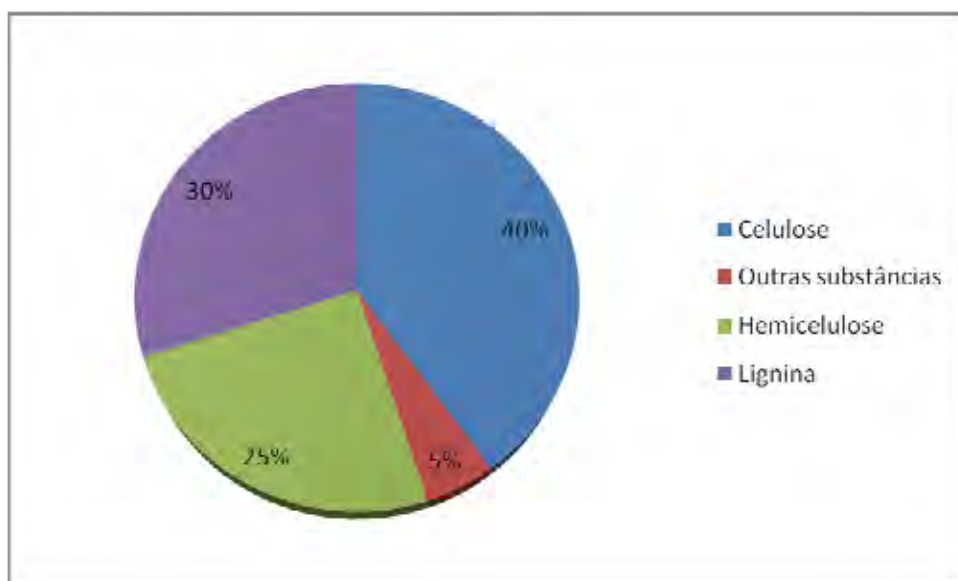


Figura 3. Distribuição da macromolécula da cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2002, adaptado)

A celulose é um dos mais importantes polímeros naturais existentes e é a maior constituinte das plantas. É um polímero linear e consiste em unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas, conforme a Figura 4. Devido a abundância deste grupo, as macromoléculas tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicose adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula), as quais são muito importantes para suas características físicas e químicas (PORTUGUÊS, 2004).

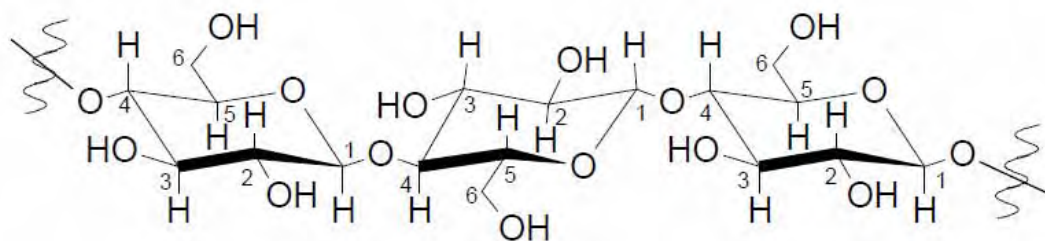


Figura 4. Estrutura da celulose

As ligações intramoleculares conferem ao bagaço uma rigidez, enquanto as ligações intermoleculares são responsáveis pela fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, conforme visto na Figura 5. Na celulose existem duas fases distintas de microfibrilas: uma dessas fases possui um grande ordenamento das moléculas sendo conhecida como fase cristalina. Nesta região, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a absorção do solvente (STEINMEIR, 2004).

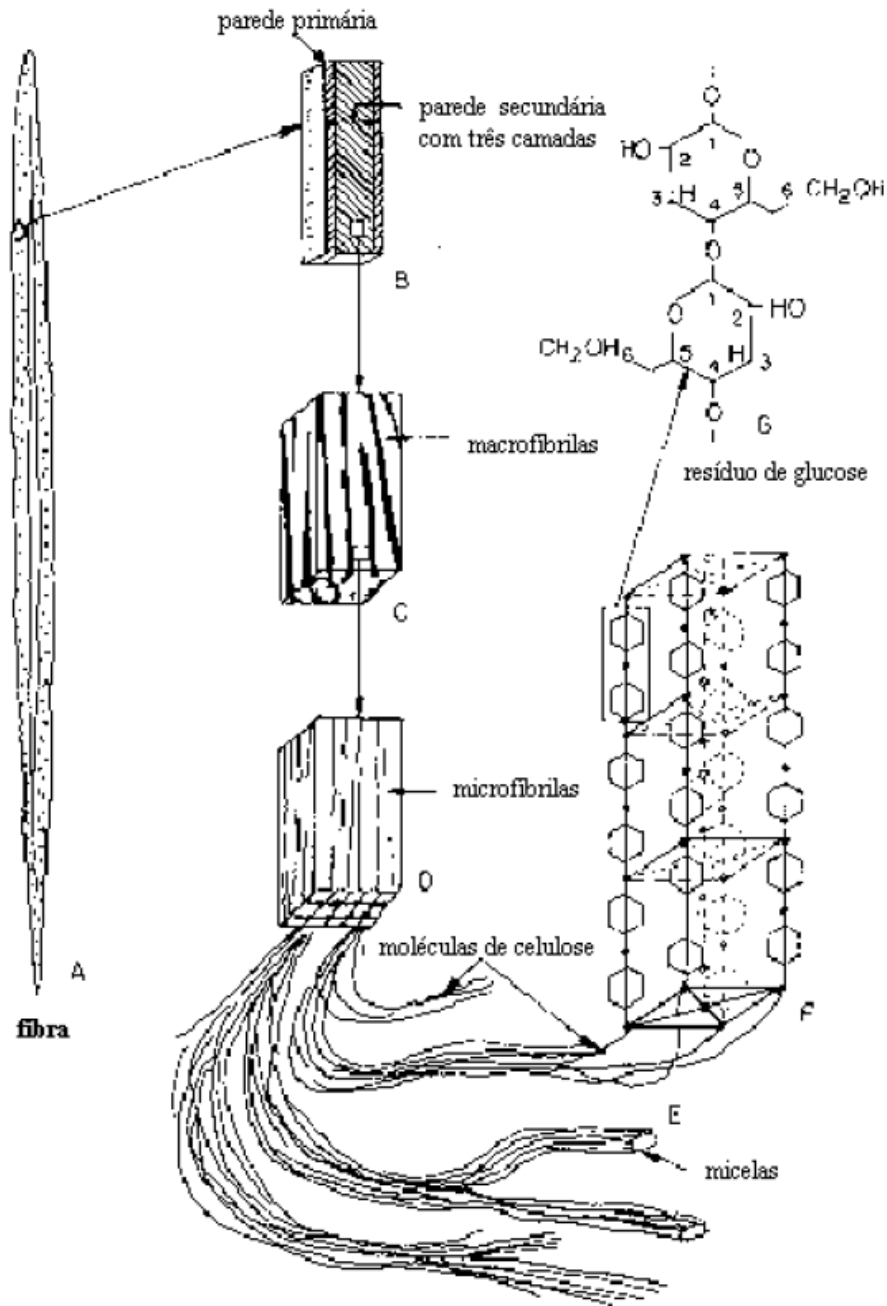


Figura 5. Esquema da estruturação das fibras da celulose (MEIRELES, 2007).

As hemiceluloses são um mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, cerca de 100 vezes menor que a celulose. Além da massa molar, a hemicelulose também se diferencia da celulose pela facilidade de hidrólise de ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. São compostas por açúcares que possuem 5 átomos de carbono, chamadas hexoses

(PORTUGUÊS, 2004). A Figura 6 mostra as unidades de açúcar mais comuns que constituem a celulose.

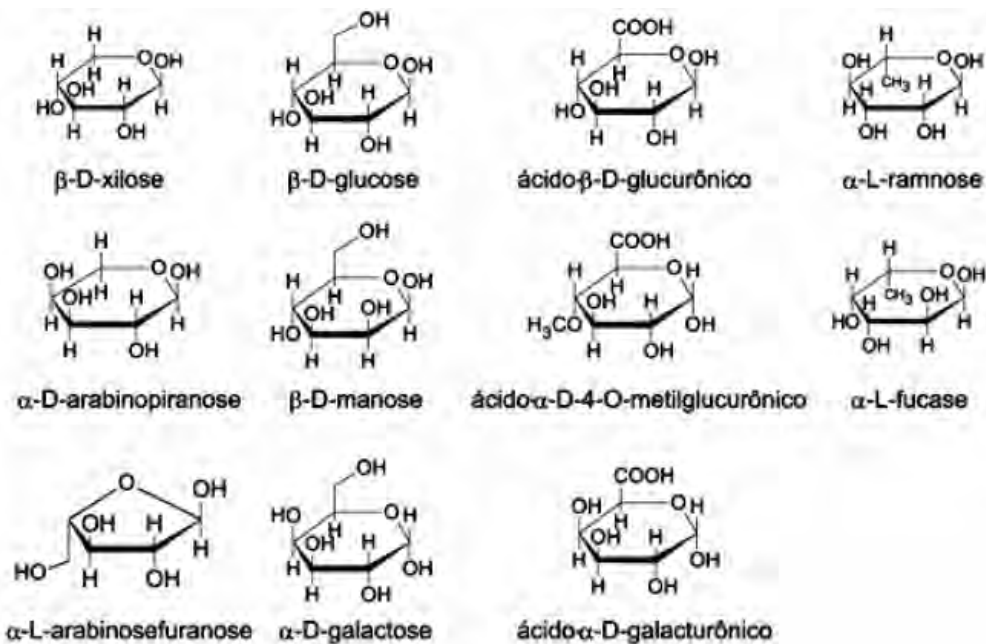


Figura 6. Unidades de açúcar mais comuns na hemicelulose.

A lignina é macromolécula de origem vegetal em maior abundância produzida pela natureza depois da celulose. As ligninas só não estão presentes em vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não lignificados. Seu nome vem do latim *lignum*, que significa madeira. Ela é obtida, sobretudo por extração depois de cozimento das fibras vegetais na fabricação de polpa e de papel.

A maioria das ligninas produzidas é queimada na própria indústria na geração de energia que alimenta a produção da mesma. A lignina apresenta uma estrutura macromolecular aromática que confere rigidez à parede celular e às diferentes regiões do material lignocelulósico, atua como agente de ligações cruzadas entre as células gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Pelo decréscimo que causa na permeação de água através das paredes da célula dos tecidos condutores do xilema, a lignina

apresenta uma importante atuação no transporte interno da água, nutrientes e metabólicos. Tecidos lignificados resistem mais ao ataque de microorganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular (VAN, 1995; VELOSO, 1993).

A lignina é constituída de unidades fenilpropanóides unidas através de ligações éteres e ésteres. Em meio básico, além da quebra destas ligações ocorre à desprotonação das hidroxilas fenólicas, contribuindo para sua dissolução. Com a quebra destas ligações surgem, conseqüentemente, modificações na estrutura da molécula polimérica, não permitindo sua caracterização na forma como se apresenta na natureza. Há na literatura vários trabalhos com extração alcalina (usando solução extratora de NaOH) da lignina de matrizes como caule de milho, de centeio, de arroz (XIAO, 2001), e de trigo (DUROT, 2003).

A Figura 7 mostra um modelo proposto para lignina de madeiras.

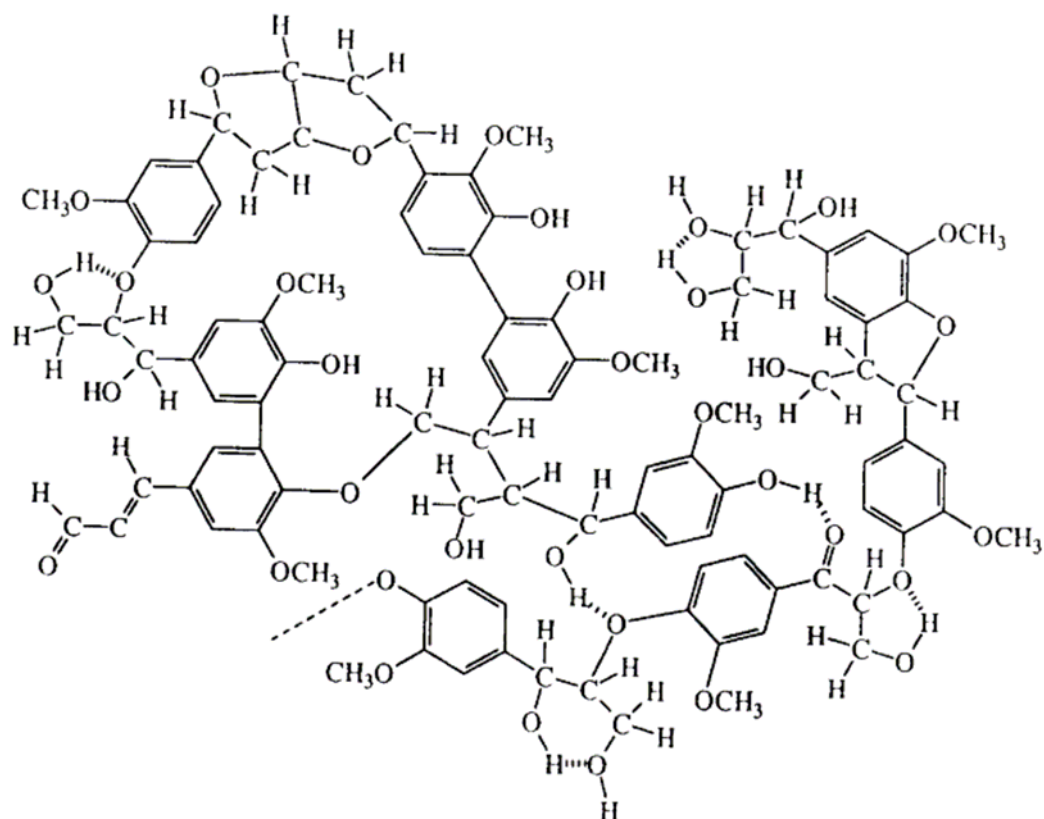


Figura 7. Modelo proposto para lignina de madeiras.

As ligninas são hidrofóbicas e podem ser transformadas em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. Processos pirolíticos da biomassa, que fornecem fenol e ácido acético como principais produtos, são provavelmente interessantes para a indústria química (SCHUCHARDT, 2001).

1.4.2. Bagaço Hidrolisado

O bagaço da cana-de-açúcar pode passar por um tratamento químico para melhorar sua utilização. Este tratamento consiste em adicionar substâncias como: hidróxido de sódio (soda cáustica - NaOH), hidróxido de

cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), amônia anidra (NH_3), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e o óxido de cálcio (cal virgem - CaO) (ALVES, 2006).

O tratamento químico com NaOH tem sido utilizado para quebrar o composto lignocelulósico das forragens e aumentar proporcionalmente seus componentes nutritivos (AL-MASRI, 1999). Estudos mostram que as palhas, os restolhos de culturas, o bagaço de cana-de-açúcar e os fenos de gramíneas de baixo valor nutritivo estão entre os alimentos mais submetidos ao tratamento químico com NaOH , que, normalmente, proporciona ganhos de 20 a 50% na parte nutricional (PIRES, 2004).

O bagaço hidrolisado é utilizado em larga escala na alimentação ovina, por ser de fácil digestão. Não é muito recomendada a utilização do bagaço de cana-de-açúcar in natura na alimentação deste tipo de animais por que possui um alto teor de fibra, baixo teor de proteína, associado a outros fatores como baixa densidade, e baixo valor nutritivo (PIRES, 2006).

1.4.3. Torta de Filtro

A torta de filtro é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, proveniente do processo de clarificação do açúcar, sendo que para cada tonelada de cana moída são produzidos de 30 a 40 kg de torta. É um composto rico em matéria orgânica, rico em cálcio (Ca), nitrogênio (N) e potássio (K). Sua composição pode variar, dependendo da variedade da cana e da sua maturação. O modo de aplicação do produto é testado de diferentes formas nas unidades de produção, desde a aplicação em área total até nas entrelinhas ou nos sulcos de plantio (CORTEZ et al., 1992).

Cresce cada vez mais a utilização da torta de filtro como substituto de insumos tradicionais a base de potássio. É utilizado principalmente na operação de plantio, sendo que a mesma é colocada no sulco juntamente com a muda de cana de açúcar (CORTEZ et al., 1992). Essa prática propicia bons resultados para a agricultura e as vantagens nutricionais do produto já são conhecidas desde a década de 1970. Porém, a prática de aplicação da torta de filtro e a sua estocagem devem ser rigorosamente controladas, e novos estudos estão sendo realizados, uma vez que esse material é similar à vinhaça, ou seja, possui elevada demanda bioquímica de oxigênio, constituindo-se em uma fonte potencialmente poluidora.

Alguns estudos apontam que houve um aumento na concentração dos teores de metais pesados em solos que receberam tratamentos culturais a base de torta de filtro e um risco potencial de contaminação do lençol freático, uma vez que esses metais não são absorvidos pela planta. Ainda, é recomendada a utilização desse resíduo na forma de rodízio, com a finalidade de evitar a concentração desse material durante seguidas safras na mesma área, e reforça a necessidade de monitoramento nessas áreas a fim de controlar o aumento de níveis tóxicos de metais pesados no solo (BELAI, 2006).

1.4.4. Vinhaça

A vinhaça que também é conhecida como vinhoto é um dos principais subprodutos da agroindústria canavieira. Ele é obtido em larga escala, e isso dificulta seu transporte e sua eliminação. É um produto resultante da destilação e fermentação da cana de açúcar no processo de fabricação de álcool, também

pode originar-se como subproduto da produção de açúcar sendo eliminada no processo de cristalização do caldo da cana. No geral a vinhaça é rica em matéria orgânica e em nutrientes minerais como o potássio (K), o cálcio (Ca) e o enxofre (S), além de possuir outros metais em menor proporção. Possui um pH que pode variar entre 3,7 e 5,0 (LUDOVICE, 1996).

A produção de vinhaça varia em função dos diferentes processos empregados na fabricação do álcool, de maneira geral cada litro de álcool produzido em uma destilaria gera entre 10 e 15 litros de vinhaça (CORTEZ, 1992). Uma solução é o seu uso na fertirrigação, ou seja, a utilização desse produto rico em matéria orgânica aplicada “in natura” em áreas de plantio de cana.

Sua utilização é paradoxal, uma vez que pode trazer benefícios ao solo, por ser rico em cálcio e potássio, mas também pode ser uma fonte poluidora. Seu uso corriqueiramente pode causar a acidez do solo, além de gerar a infiltração da vinhaça na água subterrânea que inviabilizar sua potabilidade, uma vez que transfere para o lençol freático altas concentrações de amônia, magnésio, alumínio, ferro, manganês, cloreto e matéria orgânica (HASSUDA, 1989).

As características do solo, tais como os teores de potássio e de matéria orgânica, são alterados pela adição de vinhaça. No entanto, a preocupação com o impacto ambiental da disposição da vinhaça nos cursos d'água é recente (GLORIA, 1997). Em fevereiro de 1967, no governo de Jânio Quadros, o Decreto Lei nº 303 proibia a disposição de vinhaça “in natura” nos rios, lagos e baixios, buscando evitar a poluição das águas e do meio ambiente. Em 1976, o governo de São Paulo expediu a Lei Estadual 997 e o Decreto nº 8468,

instituindo o Sistema de Prevenção e Controle da Poluição do Meio Ambiente e em março de 1979, a Portaria nº. 53 do MINTER proibiu a aplicação de resíduos “in natura” na agricultura, alimentação de animais e corpos d’água (FREIRE, 2000).

Por se tratar de um método barato e de melhor eficiência na eliminação desses resíduos, a dosagem de vinhaça aplicada por fertirrigação nem sempre é rigidamente controlada. Conforme Souza (2004), o uso da vinhaça na prática da fertirrigação apesar de antiga e bem disseminada, não pode ser excessiva ou indiscriminada uma vez que seu potencial poluidor compromete o meio ambiente, desde as características físicas e químicas do solo até as águas subterrâneas a partir da sua percolação.

Estudos realizados analisando a passagem de vinhaça nas águas subterrâneas em 1995 em São João da Boa Vista – SP, por meio de fluorescência de Raios X, constatou a presença de metais pesados em amostras de água do lençol freático (SIMABUCO, 1996). Nota-se que a prática da disposição de vinhaça nas lavouras de cana de açúcar, apesar de trazer em muitos casos um viável retorno econômico na forma de melhorias na produtividade, ocasiona sérios danos ambientais principalmente em áreas de aplicação irresponsável e não controlada.

1.4.5. Cinzas do bagaço

As cinzas provem da queima do bagaço, e é composta em sua maior parte de materiais inorgânicos como óxido de silício e possui um aspecto grosseiro. Segundo Castro (CASTRO, 1993), após a queima do bagaço, apenas 2 a 3%

restará na forma e cinzas. Estas cinzas são pouco solúveis em solventes orgânicos.

Estudos mostram que este resíduo pode ser incorporado em matrizes cimentícia, para a produção de telhas e blocos de vedação, melhorando assim a resistência e a qualidade do material, além de possibilitar uma maneira de descarte das cinzas (ARAUJO, 2006).

2. OBJETIVOS

Caracterizar os seguintes resíduos provenientes da cana-de-açúcar: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro, vinhaça e cinzas do bagaço por:

- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV);
- Difração de Raios X
- Espectroscopia de Absorção Atômica;
- Fluorescência de raios X para obtenção de metais e óxidos;
- Estudo do comportamento térmico utilizando as técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC);
- Determinação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas TG/DTG, utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa, para a primeira etapa de degradação térmica do bagaço.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparo das Amostras

As amostras de bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro, vinhaça e cinzas foram coletadas sob orientação de funcionários da Usina de cana-de-açúcar Santa Luiza, localizada na cidade de Motuca – São Paulo. Esta usina foi fechada em novembro de 2007.

Após a coleta, as amostras foram transportadas até o Horto da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp de Araraquara, para serem homogeneizadas e submetidas à secagem em estufa com circulação de ar a 60°C durante sete dias. Depois de secas, as amostras foram trituradas em almofariz e peneiradas em peneira metálica (250 mesh), constituindo assim as amostras de trabalho, com as quais se realizaram todas as análises.

3.2. Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, assim como as demais técnicas espectroscópicas, pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto e estas vibrações podem ter amplitudes e velocidades diferentes. As

energias das vibrações são quantizadas, ou seja, existem determinadas quantidades de energia que fazem os grupos vibrarem.

O espectro obtido no infravermelho fornece as bandas de absorção. A análise das bandas características de determinados grupos funcionais de uma molécula fornece, através de um simples exame do espectro e consulta a tabelas de dados, um conjunto de informações sobre a estrutura da molécula.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando espectrofotômetro de infravermelho Nicolet, modelo FT Impact 400SX-FT, com resolução de 4 cm^{-1} , na região $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de KBr.

3.3. Difratomia de Raios X

A difratometria de Raios X corresponde uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalino, encontrando aplicação em diversos campos de conhecimento, mais especificamente na ciência de materiais (GOMES, 1984).

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens Kristalloflex, com filtro de níquel e radiação $\text{CuK}\alpha$, entre os ângulos 2θ de 4 a 70° , tempo de contagem de 2s e porta-amostras de vidro.

3.4. Espectroscopia de Absorção Atômica

3.4.1. Preparação da amostra (abertura)

Para todas as amostras pesou-se 1,00 g em um béquer de 250 mL adicionou-se 20 mL de ácido nítrico concentrado e 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aquecendo em chapa até a ebulição, agitando cuidadosamente até a completa digestão da amostra. Transferiu-se as amostras para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada (DOYLE, 1962).

A única amostra que não pode ser realizada a detecção dos metais através desta técnica foi as cinzas do bagaço, pois sua abertura não foi satisfatória. Após dois dias em aquecimento, esta amostra continuou turva.

3.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

As leituras foram obtidas empregando-se o Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300. Como fontes foram usadas lâmpadas individuais para cada metal. Através deste método pode-se determinar os seguintes metais: Zn, Ni, Cr, Fe, Mn, Cu, Mg e Ca. Para os dois últimos metais e para a curva analítica, foi necessário realizar uma diluição previa em óxido de lantânio 0,1% para diminuir a interferência, por exemplo, de Al nas determinações. Este método é chamado de agente de liberação.

3.4.3. Espectrofotometria de emissão de chama

Através do método de espectrofotometria de emissão em chama no fotômetro NK 2004 (Digimed), foi possível determinar as concentrações dos elementos de Ca, Na e K. Nas determinações de potássio, as amostras foram diluídas de 10 a 100 vezes com água, dependendo da concentração do elemento.

Em geral, os fosfatos tendem a ser solúveis em água, exceto quando se combinam com íons geoquimicamente abundantes, como o cálcio, ferro, alumínio, entre outros e são, então, precipitados (VALLENTYNE, 1978; LAMPERT & SOMMER, 1997). Para a determinação do fosfato inorgânico dissolvido (íons ortofosfato - PO_4^{3-}), é necessário realizar o método colorimétrico do azul de molibdênio (SCHÄFER, 1984; LAMPERT & SOMMER, 1997), já que a concentração dos íon fosfato é muito abaixo do limite de detecção (ESTEVES, 1998).

Segundo STRICKLAND & PARSONS (1960), o método pressupõe que em solução ácida (em ácido sulfúrico - H_2SO_4), o ortofosfato (PO_4^{3-}) reage com o molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o tartarato de antimônio e potássio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_6\text{HO}_6$) formando um ácido heteropolar-ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) a um complexo azul intenso o qual pode ser determinado através da emissão de chama (EATON *et al.*, 1995). Este método é utilizado para a determinação de concentrações de 0.01 a 6 mg P/L (EATON, 1995).

3.5. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva das amostras, que permite a análise qualitativa e quantitativa das amostras, simultaneamente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Quando o átomo se desexcita, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação (SIMABUCO, 1996).

As análises de Fluorescência de raios X foram realizadas num aparelho Shimadzu modelo EDX-800.

3.6. Estudo do comportamento térmico

3.6.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um módulo de análise térmica simultânea SDT-2960, Simultaneous DTA-DTG da TA Instruments, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, sensibilidade T (DTA) de 0,001°C. O módulo apresenta

sensibilidade da balança de 0,1 μ g, precisão de \pm 1% e capacidade de massa de 200mg (350 mg incluindo os cadinhos). O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA, linha base DTA e temperatura (usando-se padrão Índio de alta pureza). Foram utilizados cadinhos de alumina e como material de referência α -alumina.

As curvas TG/DTG/DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar sintético, com vazão do gás de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, cadinhos de alumina e as massas de amostras em torno de 10 mg. As temperaturas inicial e final foram, respectivamente, 30°C a 600°C para o bagaço, o bagaço hidrolisado e para as cinzas do bagaço e de 30° a 1200°C para a torta de filtro e a vinhaça.

3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi obtida através do módulo DSC 2910 TA Instruments, com dispositivo acoplado para resfriamento forçado. Os cadinhos da amostra e de referência utilizados foram de alumínio com tampa perfurada. Foram obtidas curvas DSC até a temperatura de 600°C para as amostras, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, vazão de nitrogênio de 100 mL min⁻¹ e massa da amostra da ordem de 5,0 a 10,0 mg. O sistema foi calibrado com relação à linha base e a temperatura (padrão Índio de alta pureza).

3.7. Metodologia para o estudo cinético do bagaço

Propõe-se o estudo de amostras de bagaço comum através de análise termogravimétricas (TG) fornecendo informações sobre as reações de decomposição térmica da matéria orgânica, com a finalidade de determinar os

parâmetros cinéticos e, para estudos futuros, comparar com os parâmetros dos demais resíduos.

3.7.1 Determinação dos parâmetros cinéticos pelas curvas TG utilizando o método de Flynn-Wall.

Faz-se a determinação dos parâmetros cinéticos a partir das curvas Termogravimétricas (TG) obtidas por procedimentos não-isotérmicos, as quais podem ser matematicamente descritas em termos do tripleto cinético: energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e modelo cinético ($f(\alpha)$) de reações no estado sólido em uma única etapa.

Para reações no estado sólido, freqüentemente se expressa concentração (c) como fração conversional (α) ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo, de acordo com a Equação 1, em que os índices subscritos representam o valor da propriedade medida em um determinado tempo t, no tempo inicial ($t = 0$) e no tempo final ($t = \infty$) (MÁLEK, et al, 1989).

$$\text{Equação 1: } \alpha_t = \frac{(\alpha_t - \alpha_0)}{(\alpha_\infty - \alpha_0)}$$

A Equação 2 representa dados obtidos a uma razão de aquecimento constante (β), a qual representa a taxa de variação da temperatura (T) em função da variação do tempo (t) (dT / dt):

$$\text{Equação 2: } \beta = \frac{dT}{dt}$$

A taxa de variação de α em função do tempo pode ser expressa na forma de equação diferencial (MÁLEK, 1989) (Equação 3).

$$\text{Equação 3: } \frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha)$$

Para intervalo não muito grande de temperatura a dependência da constante de velocidade (k), em termos de tempo, para a maioria das reações obedece a Equação 4 do tipo Arrhenius, mesmo não conhecendo o mecanismo cinético do evento estudado ($f(\alpha)$) (MÁLEK, et al, 1989); (OZAWA,1965).

$$\text{Equação 4: } k = \frac{A}{\beta} \exp\left[\frac{-E}{RT}\right]$$

Em que A , β e R são, respectivamente fator pré-exponencial, razão de aquecimento e constante dos gases.

Para estudo não isotérmico com razão de aquecimento linear a Equação 5 mostra a dependência de α em relação ao tempo e temperatura.

$$\text{Equação 5: } \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \beta$$

Desta forma igualando Equação 3 a Equação 5 e reorganizando tem-se a Equação 6.

$$\text{Equação 6: } \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

A Equação 6 pode ser expressa na forma integral ($g(\alpha)$) como apresentada na Equação 7.

$$\text{Equação 7: } g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT$$

Foram propostas soluções matemáticas para a Equação 7 por meio de substituição integral chegando na expressão apresentada na Equação 8, considerando que para valores suficientemente baixos, próximo de T_0 o limite menor pode ser negligenciado (OZAWA, 1965); (OZAWA, 1970); (OZAWA, 1971).

$$\text{Equação 8: } g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right)$$

Em que u ilustra a variável de substituição e x representa E/RT e considerando a representação indicada na Equação 9.

$$\text{Equação 9: } p(x) = \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right)$$

A Equação 8 pode ser reescrita na forma da Equação 10.

$$\text{Equação 10: } g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x)$$

Com $p(x)$ sugerido para determinados valores de E/RT (OZAWA, 1965);

Reorganizando e aplicando logaritmo na Equação 10 obtém-se a Equação 11.

$$\text{Equação 11: } \log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)\beta R} \right) + \log p(x)$$

De acordo com a aproximação feita por Doyle (DOYLE, 1962) (Equação 12).

Equação 12: $\log p(x) \cong -2,315 - 0,457 x$

Para valores de x compreendidos entre 20 e 60 ($20 \leq x \leq 60$) tem-se a precisão da aproximação da ordem de 3% (FLYNN, 1966).

Substituindo na Equação 11 o valor de $\log p(x)$ pode-se escrever a Equação 13.

Equação 13: $\log \beta \cong \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)\beta R} \right) - 2,315 - 0,457 x$

Diferenciando a Equação 13 em uma fração conversional constante obtém-se a Equação 14.

Equação 14: $\frac{d \log \beta_j}{d 1/T} \cong \frac{-0,457 E}{R}$

Na qual o índice β_j indica diferentes razões de aquecimento.

Aplicando a metodologia disposta na designação ASTM E698-99 (DOYLE, 1961) que se baseiam no método isoconversional, mesma fração conversional da reação para diferentes razões de aquecimento, de Doyle (DOYLE, 1961); (FLYNN, et al, 1966), Flynn e Wall e Ozawa (OZAWA, 1965); (OZAWA,1970); (OZAWA,1971) determina-se energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius.

O método consiste em medidas de temperatura correspondentes a valores fixos de α originados de experimentos a diferentes razões de aquecimento considerando E igual a E_α (E_α para cada valor fixo de α) e independente do modelo cinético.

A Equação 14 e Equação 15 apresentam uma relação linear de $\ln(\beta)$ contra o inverso da temperatura, de tal modo que o coeficiente angular da reta possibilita a determinação de E.

$$\text{Equação 15: } \ln(\beta) = \ln \left[\frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E}{RT}$$

Para o cálculo de A o método ASTM E698-99 sugere a

Equação 16

$$\text{Equação 16: } A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp \left[\frac{E}{RT} \right]$$

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 8 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de bagaço hidrolisado, bagaço comum, torta de filtro, vinhaça e para as cinzas.

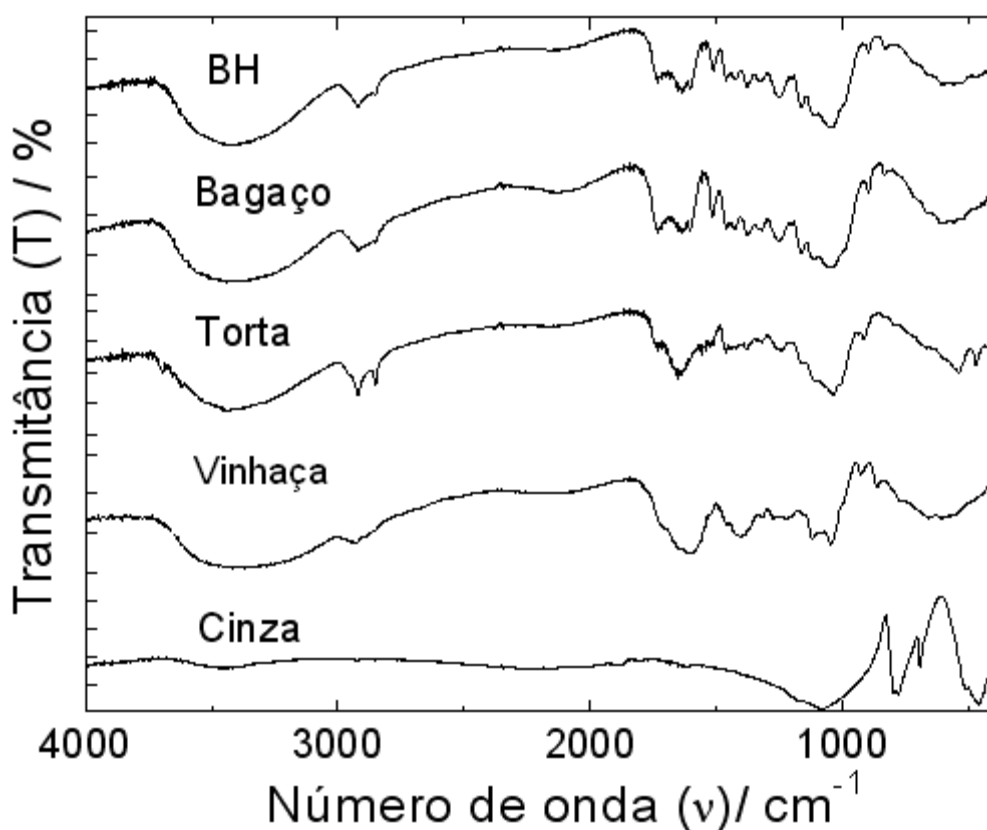


Figura 8. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho dos resíduos: Bagaço, bagaço Hidrolisado, Torta, Vinhaça e Cinzas.

Os resíduos da cana-de-açúcar, em geral, apresentaram o seguinte comportamento:

- **Bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e vinhaça:** banda larga em 3409 cm^{-1} devido às vibrações de hidrogênio de grupos OH da água, alcoóis, fenóis ou aminas, bem como hidrogênios dos ácidos carboxílicos; as bandas

em 2900 e 2860 cm^{-1} foram relativas aos estiramentos C-H de grupos metilenos de ácidos graxos e vários componentes alifáticos; a banda em 1740-1720 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos; a banda em 1652 cm^{-1} é referente às vibrações C=C de estruturas aromáticas e de grupos C=O conjugados com anel aromático; bandas na região de 1542 cm^{-1} é característica de amidas secundárias; uma banda em 1420-1430 cm^{-1} causada pela absorção de algumas estruturas alifáticas, grupos OH fenólicos, grupos COO^- , vibrações de anéis aromáticos e carbonatos. Os grupos O-H, N-H, C-H, C=O e C-O indicados pelo IV provavelmente estão relacionados a matéria orgânica presentes nos resíduos (ANTOINETE, 1997; KAKURÁKOVÁ, 2002; NAKAMOTO, 1997; ONDO, 1997; SMIDT, 2005; SMIDT, 2007; WADDA, 2001).

A lignina, que está mais presente no bagaço da cana-de-açúcar, apresenta bandas em torno de 1590, 1510 e 1420 cm^{-1} características do esqueleto aromático da estrutura da lignina (FENGEL, 1989; SARKANEN, 1971).

- ***Bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro, vinhaça e cinzas do bagaço:*** uma banda de absorção em 1035 cm^{-1} é atribuída aos grupos silicatos, para éteres aromáticos e finalmente para estiramento C-O de polissacarídeos. Acredita-se que a absorção em 1228 cm^{-1} corresponda à vibração de Si-O. Uma pequena banda de absorção foi observada na região de 707 cm^{-1} para as cinzas do bagaço, se referem as possíveis vibrações da ligação Ca-O (BADDI, 2004; NAKAMOTO, 1997).

De acordo com os espectros na região do infravermelho, Figura 8, houve o desaparecimento de algumas bandas, quando se comparou todos os

resíduos. Este fato pode ser explicado à grande degradação das estruturas, principalmente orgânicas (alifáticas, peptídicas e carboidratos, ácidos graxos, celulose, hemicelulose e lignina), e isto ocorre, principalmente, devido aos processos químicos em que os resíduos são submetidos.

Alguns possíveis grupos funcionais presentes nos resíduos da cana-de-açúcar, estão resumidos na tabela 4.

Tabela 2: Possíveis grupos funcionais de absorção de IV para os resíduos: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e cinzas do bagaço.

v (cm-1)	Estiramentos	Grupos funcionais ou componentes prováveis
3670 – 3080*	O-H e N-H	Água e amina, pontes de hidrogênio nos fenóis e ácidos ou álcoois.
2848, 1456 e 2900*	C-H	Metileno alifático de ácidos húmicos ou lignina
1646*	C=O	Amidas e/ou carboxilatos
1425 *	C-O	Carbonato
1228	Si-O	Sílica
1038	carboidratos	Nos ácidos húmicos
875	Fe-O	Oxido Férrico
707	Ca-O	Óxido de cálcio

*Não aparecem no resíduo das cinzas do bagaço

4.2 Difractometria de raios X

O difratograma de raios X para os cinco resíduos da cana de açúcar, está representado na Figura 9. Estes resíduos apresentam poucos picos definidos devido a grande quantidade de matéria orgânica presente. Apenas pode-se distinguir o pico referente ao SiO_2 nas cinzas do bagaço.

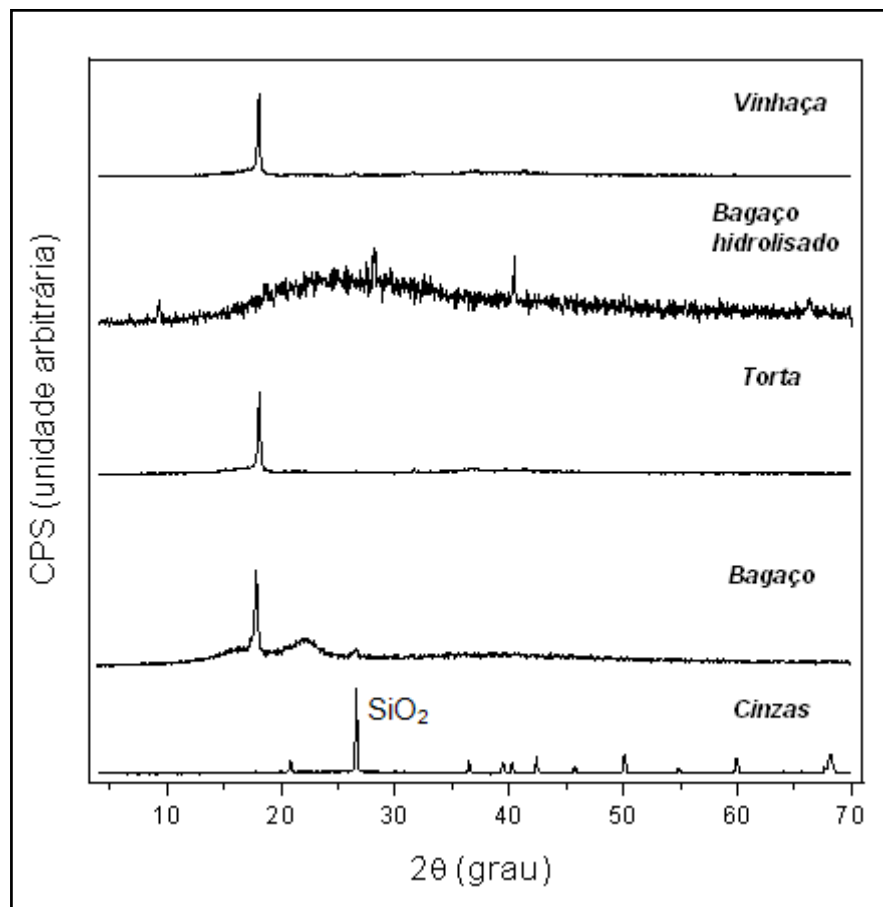


Figura 9. Difratomogramas de Raios X para os resíduos: Vinhaça, Bagaço hidrolisado, torta defiltro, bagaço e cinzas.

O bagaço possui um difratograma de raio X típico de material semi-cristalino, ou seja, a região cristalina apresenta um padrão de difração com picos mais afinados, e a região amorfa são mais alargados. Os principais picos do bagaço da cana-de-açúcar são em 2θ : $28,48^\circ$; $20,76^\circ$ e $18,68^\circ$, que são

devidos aos planos cristalinos 002, 101 e 101 da celulose (MORALES, 1999). No entanto, observa-se que, após os tratamentos com hidróxidos, o bagaço comum perde a intensidade nos picos e encontra-se mais em fase amorfa.

A torta de filtro e a vinhaça, no entanto, perdem os picos característicos da celulose. Esse fato pode ser explicado pelos processos de tratamento os quais estes resíduos são submetidos.

O difratograma de raios X das cinzas apresenta evidências de sílica em estado cristalino, pela intensidade dos picos principais 20,9°, 26,7° (mais intenso); 36,5°; 39,5°; 50,1°; 59,9°; caracterizando picos de quartzo, e óxido de silício.

4.3. Determinação de Metais por Espectroscopia de absorção Atômica

4.3.1. Determinação de metais: Zn, Cr, Ni, Fe, Mn e Cu

A Tabela 3, relaciona os teores (mg.kg^{-1}) dos metais propostos para este trabalho, com quatro análises da literatura.

Tabela 3: Concentrações dos metais Zn, Cr, Fe, Mn, e Cu (mg/kg), nas referências das amostras: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e vinhaça.

Metais Amostras	Zn	Cr	Ni	Fe x1000	Mn	Cu
Bagaço	nd	nd	nd	6,92	391,8	nd
Bagaço Hidrolisado	nd	nd	nd	3,35	367,1	nd
Torta de filtro	nd	nd	nd	0,50	139,3	nd
Vinhaça	nd	nd	nd	1,84	167,0	nd
Campos de Goytacazes (RJ)	98,4	-	-	5,4	368,5	-
EMBRAPA	1500	300	100	-	-	500
Composto de lixo da Alemanha	400	100	50	-	-	100
Sedimento do aterro (RJ)	118	43,5	9,0	34,24	128,6	58

média de três alíquotas de uma mesma amostra

nd : medidas abaixo do limite de detecção do aparelho

- Solo em Campo de Goytacazes (RJ), onde é cultivado cana-de-açúcar, com o uso de resíduos como torta de filtro e vinhaça (RAMALHO, et al, 2001);
- Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no Estado de São Paulo. Circular Técnica 03, EMBRAPA (SILVA, 2002);
- Teores permissíveis de metais pesados no composto de lixo na Alemanha (GROSSI, 1993);
- Concentrações de metais pesados determinados do solo e sedimentos do aterro Morro do Céu – Niterói- RJ (SISINNO, et al, 1996).

A partir dos dados da Tabela 3 observou-se que os metais zinco, cromo, níquel e cobre, estavam em concentrações abaixo da medida de detecção, o que não significa que não existam nesses tipos de resíduos. Estudos mostram que, solos irrigados com vinhaça e torta, apresentaram maior teor de metais como o zinco e cobre após o tratamento com esses tipos de fertilizantes (RAMALHO, et al, 2001). A explicação para o valor abaixo da concentração de detecção para esses metais, pode ser relacionada à região em que foram selecionadas as amostras de trabalho.

Uma outra explicação para que esses resíduos não possuam esses tipos de metais nestas análises, pode estar relacionado ao tempo de aquecimento no processo de abertura de amostras.

Todos os resíduos, exceto o bagaço, apresentaram um valor inferior de ferro em relação ao solo de Campos de Goytacazes (RJ) (RAMALHO, et al, 2001). Porém, o teor deste metal para o bagaço não é muito superior ao do solo. O teor de ferro foi significativamente inferior, se relacionarmos com o sedimento de aterro do Morro do Céu (SISINNO, et al, 1996).

O bagaço e o bagaço hidrolisado apresentaram valores próximos de manganês, comparados com o solo Campos de Goytacazes (RJ) (RAMALHO, et al, 2001). Já a torta e a vinhaça apresentaram valores inferiores, porém, próximos ao do aterro do Rio de Janeiro (SISINNO, et al, 1996).

A possível explicação para a presença significativa desses dois metais (ferro e manganês) nas amostras pode estar relacionada ao processo de obtenção desses resíduos na usina de cana-de-açúcar. Atualmente, a maior demanda de serviços fez com que a produção aumentasse cada vez mais,

proporcionando um maior desgaste das caldeiras e dos materiais de metais (DELGADO, 1997).

Os valores das concentrações de Zn, Ni, Cu e Cr determinados para todas as amostras apresentaram-se inferiores, já que estão abaixo do nível de detecção, aos recomendados pela EMBRAPA para composto de lixo (SILVA, 2002) e aos valores permissíveis no composto de lixo da Alemanha (GROSSI, 1993).

É importante destacar que não existe no Brasil uma legislação específica, que controle a aplicação de composto de lixo ou outros resíduos na agricultura e verse sobre contaminação por metais em solos.

4.3.2 Determinação dos elementos: Ca, Mg, K, Na e P.

A Tabela 4 aponta os teores encontrados para esses metais, e relacionados com os da literatura.

Tabela 4: Concentrações dos metais Ca, Mg, Na, K, e P (mg/kg), nas referências das amostras: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e vinhaça.

Metais Amostras	Ca x1000	Mg x1000	Na x1000	K x1000	P
Bagaço	0,49	0,18	0,70	0,88	0,12
Bagaço Hidrolisado	0,86	0,67	0,80	0,98	1,31
Torta de filtro	0,55	0,72	0,85	12,26	8,9
Vinhaça	0,72	0,61	0,81	78,53	9,12
Campos de Goytacazes (RJ)	0,44	-	0,51	26,4	13
Usina termoelétrica de Figueiras (PR)	0,94	0,47	-	-	-
Capim napier	0,98	0,31	-	1,29	0,17

média de três alíquotas de uma mesma amostra

- Solo em Campo de Goytacazes (RJ), onde é cultivado cana-de-açúcar, com o uso de resíduos como torta de filtro e vinhaça (RAMALHO, et al, 2001);
- Composição química do solo da usina termoelétrica a carvão de Figueira, situada ao norte do estado do Paraná (FLUES, et al, 2008);
- Composição química do capim napier; dados fornecidos pela Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, EPAMIG, em Ponte Nova, MG (MATOS, et al, 1998).

Com base na Tabela 6 verifica-se que todos os resíduos da cana-de-açúcar apresentam em sua composição: cálcio, magnésio, sódio, potássio e fósforo; variando as concentrações.

O bagaço e a torta de filtro apresentaram teores de cálcio próximo ao do solo Campos de Goytacazes (RJ) (RAMALHO, et al, 2001). Já o bagaço hidrolisado e a vinhaça, apresentaram valores próximos ao solo da usina

termoelétrica de Figueiras (FLUES, et al, 2008) e ao capim napier (MATOS, et al, 1998).

Essa maior concentração de cálcio nos resíduos do bagaço hidrolisado e da vinhaça se devem aos processos químicos em que estes resíduos passam para serem obtidos, uma vez que é utilizado comumente o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) ou óxido de cálcio (CaO) para aumentar a digestão e, para aumentar o pH do caldo, após passar pelo processo de clareamento e purificação com enxofre, para obter açúcar e a vinhaça (ALVES, 2006). Outras bases que podem ser utilizadas para esse fim em uma usina são o hidróxido de magnésio e hidróxido de sódio. Isto justifica o elevado teor de magnésio e de sódio nas amostras de bagaço hidrolisado, na torta de filtro e na vinhaça, comparados com aos da literatura.

As amostras de bagaço, bagaço hidrolisado forneceram concentrações de potássio e fósforo próximas a do capim napier, ou seja, concentrações baixas. Já a vinhaça e a torta de filtro apresentaram concentrações mais próximas ao solo onde é cultivada cana-de-açúcar, usando como fertilizantes esses mesmos resíduos, em Campos de Goytacazes (RJ) (RAMALHO, *et al*, 2001). Assim, pode-se dizer que todos estes subprodutos podem ser utilizados como adubo (PIACENTE, F, 2004).

Apesar de cada resíduo apresentar um teor de potássio e fósforo, a vinhaça se destaca, apresentando valores mais elevados quando comparado com os demais. Isto justifica sua utilização em larga escala como fertilizante nas regiões canavieiras. Uma outra vantagem deste subproduto em relação aos demais, é que são usados direto da produção na fase líquida, facilitando sua aplicação e absorção da agricultura (Revista Rural, 2005).

Estudos mostram que, a vinhaça por ser o subproduto mais rico em potássio, seu uso é interessante por sua alta capacidade de melhorar estruturalmente o solo, facilitando a retenção de líquido, e beneficiar sua fertilidade e capacidade produtiva, além de evitar a poluição das áreas circunvizinhas ao pátio da indústria, por acúmulo no local (MALAVOLTA *et al.*, 2002).

Já, a composição da torta de filtro é muito variada, apresentando teores razoáveis de nitrogênio e fósforo. No entanto, é relativamente pobre em potássio, já que boa parte vai para a vinhaça. Por essa razão é conveniente, no caso de se pretender adubar só com esse material, corrigir a sua composição acrescentando uma quantidade de cloreto de potássio (MALAVOLTA *et al.*, 2002).

4.4 Fluorescência de Raios X (EDX)

Este método foi importante na caracterização desses resíduos, pois pode-se comprovar a presença de outros elementos que não haviam sido determinados pela técnica espectroscopia de absorção atômica, e também constatou-se a presença de outros elementos (V, Ti, Sc, S, Zr) nas amostras.

Um exemplo foi a determinação do silício em quatro dos cinco resíduos analisados (Bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e cinzas do bagaço).

Outro elemento que foi detectado através deste método foi o titânio. Este metal estava também presente nos mesmos resíduos que possuíam silício (bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e cinzas do bagaço); porém em quantidade inferior.

No entanto, metais como magnésio e sódio que foram determinados na técnica estudada anteriormente, não foram observados através da fluorescência de raios X. Isto pode ser justificado pelo fato desta técnica determinar apenas os elementos que estão na superfície do material. Uma forma de saber se realmente não foram encontrados estes metais, seria a realização de uma triplicata da fluorescência, sempre procurando homogeneizar a amostra a ser analisada.

É importante ressaltar que a fluorescência de raios X nesse estudo foi utilizada apenas como análise qualitativa. Portanto, as Tabelas que são ilustradas abaixo, são apenas para relacionar as proporções entre os elementos determinados pela técnica.

4.4.1. Bagaço

Como pode ser observado na Figura 10 e na Figura 11, o bagaço de cana-de-açúcar apresentou como principais componentes o silício e o ferro. É importante ressaltar que estes dois metais já haviam sido caracterizados no bagaço, o Si através do infravermelho e o Fe pela absorção atômica. Outros metais como o cálcio, potássio e o titânio também foram determinados, porém em menor proporção.

Os elementos Cu, Si e Ti não haviam sido determinados através da absorção atômica. No entanto, Elementos como Mn, Mg, P e Na já haviam sido determinada pela técnica anterior, não foram determinadas através da EDX.

As Figuras 12 e 13 apresentam a determinação dos óxidos presentes no bagaço. Este resíduo apresentou pela técnica de EDX, basicamente óxido de silício. Existe também outros óxidos em menor proporção, comparado ao SiO₂,

como o Fe_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 . Este último é encontrado em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas e sedimentos derivados destas rochas.

A Tabela 5 apresenta uma relação das percentagens dos **elementos** e dos **óxidos** presentes no bagaço de cana-de-açúcar.

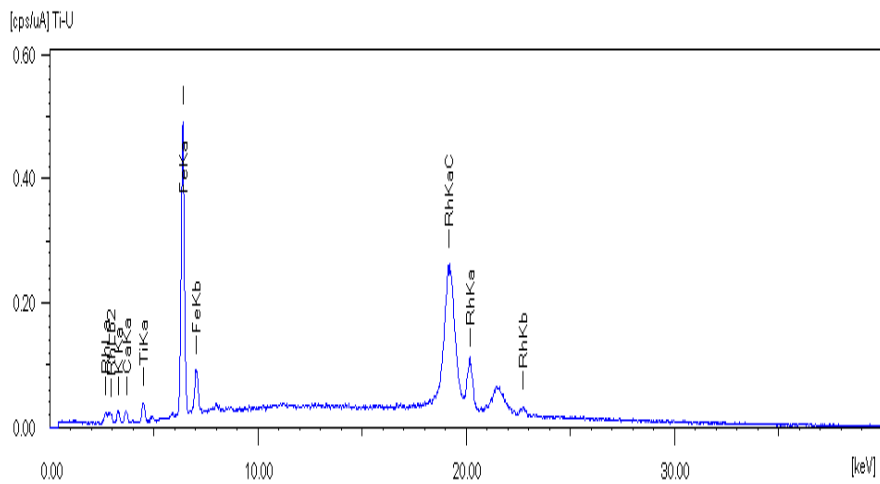


Figura 10: EDX do bagaço comum para determinação dos elementos.

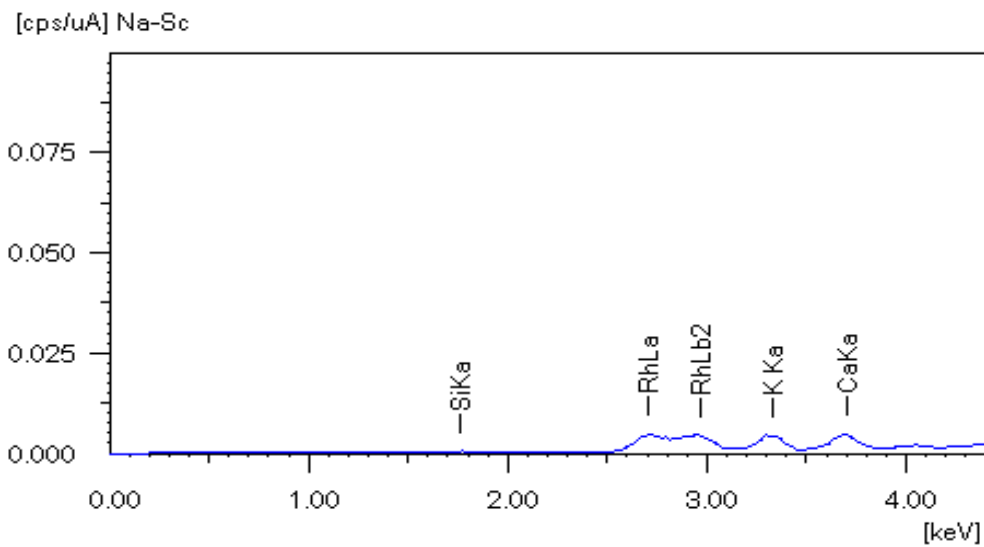


Figura 11: EDX do bagaço comum (aproximação) para determinação dos elementos.

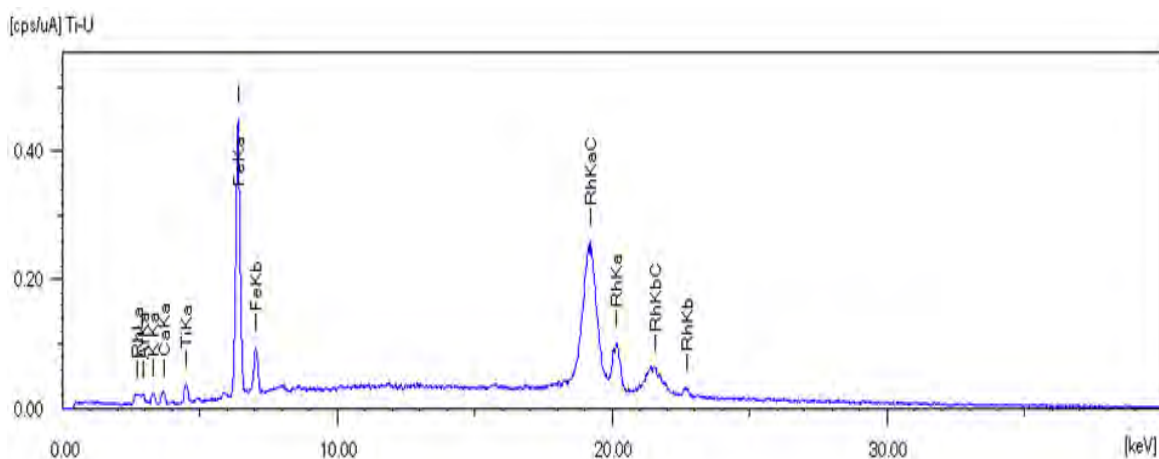


Figura 12: EDX do bagaço comum para determinação dos óxidos presentes na amostra.

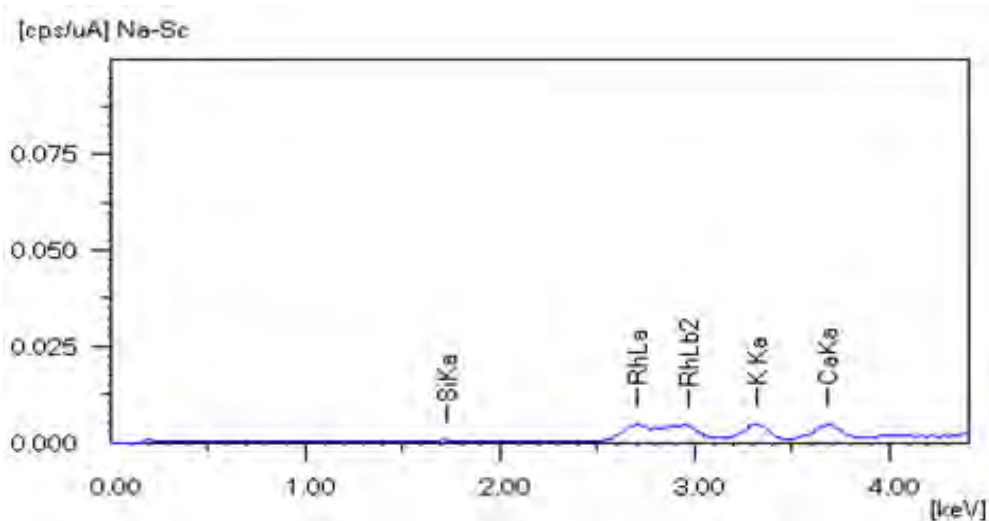


Figura 13: EDX do bagaço comum (aproximação) para determinação dos óxidos.

Tabela 5: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – Bagaço comum.

Elemento	%	Óxidos	%
Si	57,97	SiO ₂	78,66
Fe	22,59	Fe ₂ O ₃	10,44
K	9,05	K ₂ O	4,75
Ca	6,10	CaO	3,53
Ti	4,28	TiO ₂	2,63

4.4.2. Bagaço Hidrolisado

Assim como na amostra do bagaço comum, a amostra do bagaço hidrolisado apresentou como elemento principal na composição de metais o

silício e o ferro. O cálcio, potássio e o titânio também foram determinados em proporções similares ao bagaço comum.

O vanádio (encontrado também na torta de filtro e nas cinzas do bagaço), o escândio (encontrados apenas nas cinzas) e o cobre (em baixa quantidade) não estavam presentes no bagaço comum. A presença desses materiais pode ser explicada também, devido ao método de obtenção do bagaço hidrolisado.

A Figura 14 e a Figura 15 apresentam os resultados de EDX para a determinação dos elementos para a amostra de bagaço hidrolisado.

A Figura 16 e a Figura 17 estão relacionadas a determinação dos óxidos presentes nas amostras do bagaço hidrolisado, sendo a segunda uma aproximação. Este resíduo apresentou em sua composição uma quantidade mais variável de óxidos, quando comparado ao bagaço comum. No entanto, os óxidos de silício e também o que está presente em maior proporção. Os compostos SO_3 (encontrado também na torta de filtro e na vinhaça), V_2O_5 (também encontrados nas cinzas do bagaço) e MnO são casos de óxidos que não haviam sido encontrados na composição do bagaço puro.

Os elementos Mg, Na, P e Mn não foram determinados pela técnica de fluorescência de Raio X. No entanto, O, Si, Ti, V, Sc e Cu foram determinadas apenas por esta técnica.

A Tabela 6 apresenta as percentagens dos elementos e dos óxidos presentes no bagaço hidrolisado de cana-de-açúcar.

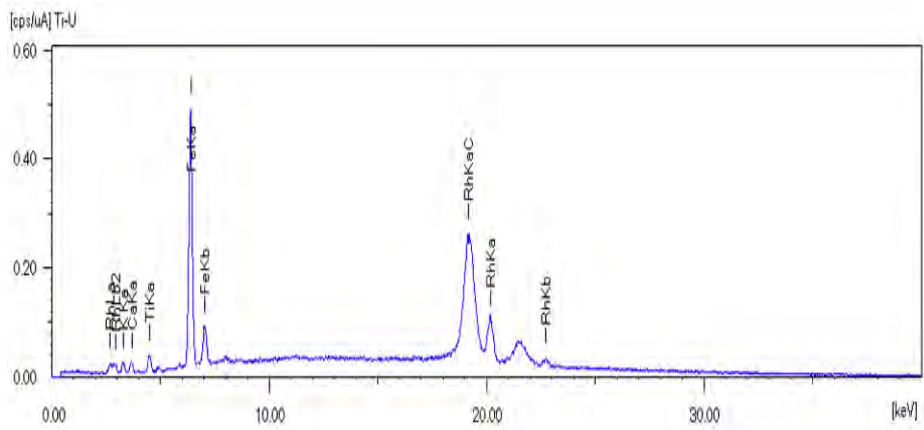


Figura 14: EDX do bagaço hidrolisado para determinação dos elementos

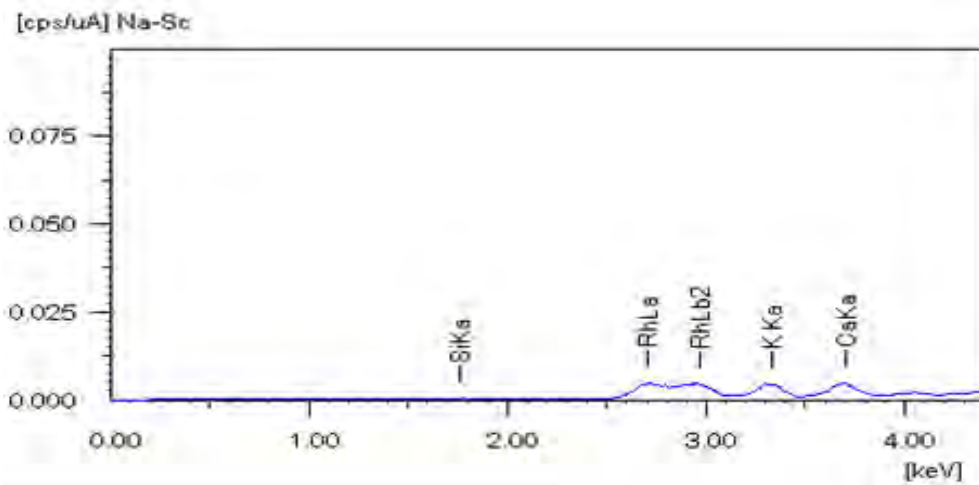


Figura 15: EDX do bagaço hidrolisado (aproximação) para determinação dos elementos

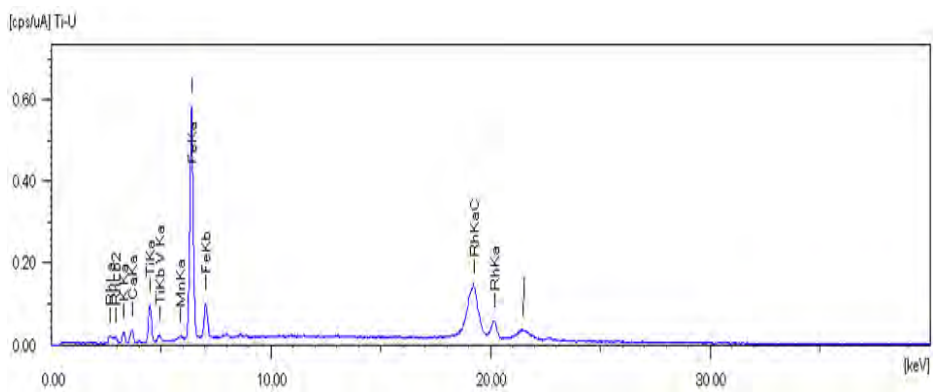


Figura 16: EDX do bagaço hidrolisado para determinação dos óxidos.

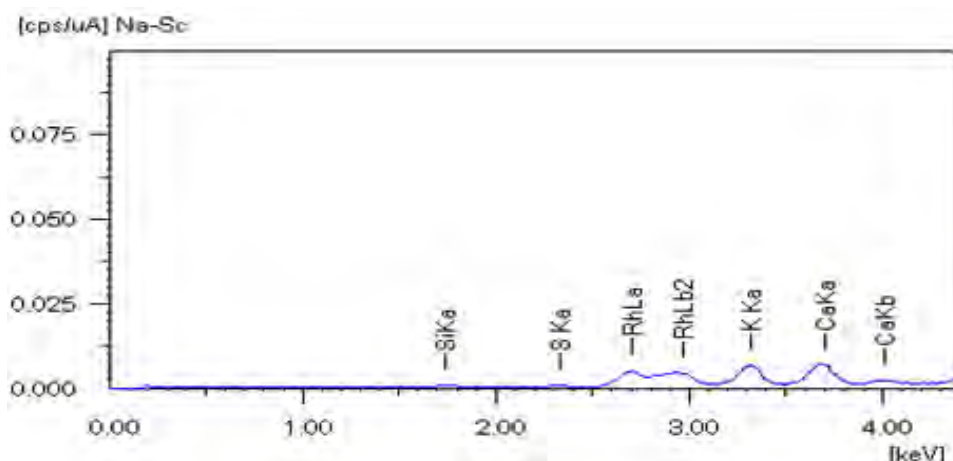


Figura 17: EDX do bagaço hidrolisado (aproximação) para determinação dos elementos

Tabela 6: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – para o Bagaço hidrolisado.

Elemento	%	Óxidos	%
Si	59,09	SiO₂	77,62
Fe	17,54	Fe₂O₃	8,06
K	8,63	TiO₂	4,46
Ti	7,02	K₂O	4,16
Ca	6,07	CaO	3,12
V	0,89	SO₃	2,21
Sc	0,43	V₂O₅	0,20
Cu	0,32	MnO	0,17

4.4.3. Torta de filtro

A torta de filtro apresentou um percentual maior de ferro que nos demais subprodutos. Além disso, também foram determinados metais como enxofre, manganês, estrôncio, vanádio e zircônio, em pequenas quantidades, mas que não foram determinados em alguns dos outros resíduos. A presença desses elementos pode ser justificada pelos métodos de preparação e obtenção da torta de filtro. Neste resíduo é despejado todo tipo de restos de materiais orgânicos e inorgânicos que não serão mais aproveitados pela usina.

A Figura 18 e a Figura 19 apresentam os resultados de EDX para a determinação dos elementos presentes na amostra da torta de filtro.

A Figura 20 e a Figura 21 apresentam os resultados de EDX para a determinação dos óxidos presentes na amostra da torta de filtro. O principal óxido encontrado foi o de silício, contrariando a porcentagem dos elementos. Foi determinado o óxido de zinco, mas não foi determinado como elemento puro presente. No entanto, o vanádio não apresentou seu óxido.

A Tabela 7 apresenta as porcentagens dos elementos e dos óxidos presentes no torta de filtro da cana-de-açúcar.

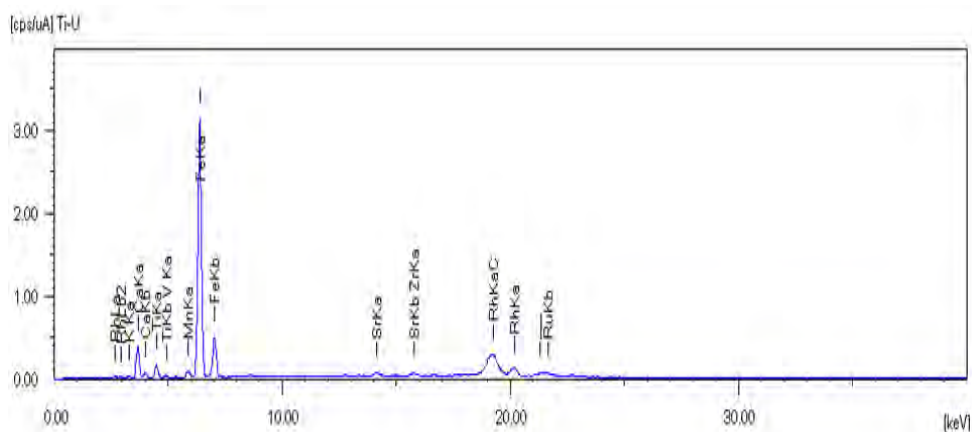


Figura 18: EDX da torta de filtro para determinação dos elementos.

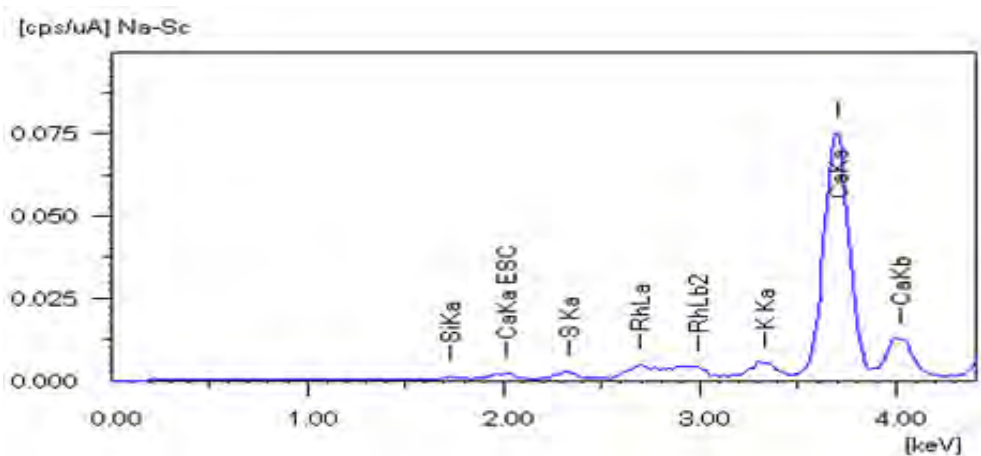


Figura 19: EDX da torta de filtro (aproximação) para determinação dos elementos.

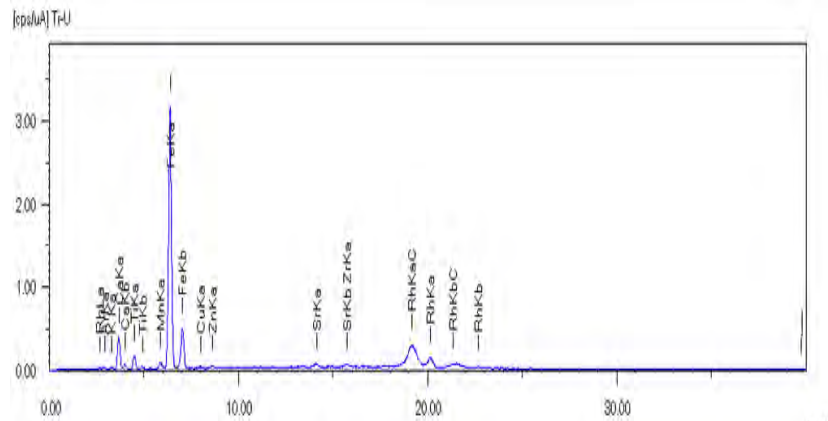


Figura 20: EDX da torta de filtro para determinação dos óxidos.

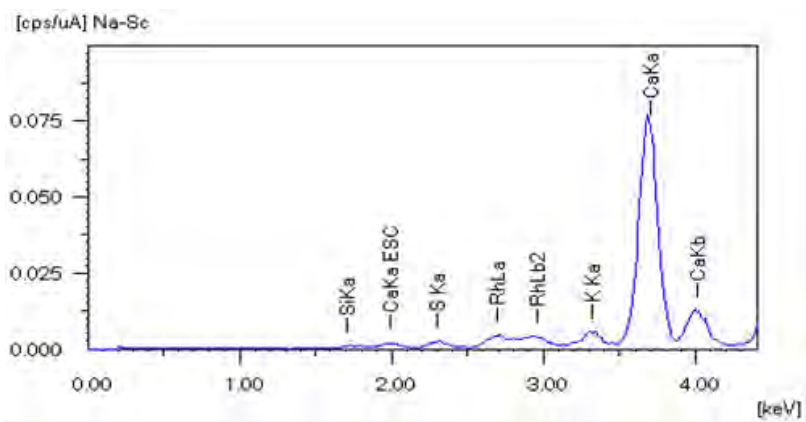


Figura 21: EDX da torta de filtro (aproximação) para determinação dos óxidos.

Tabela 7: Teor (%) de elementos e de óxidos por EDX – Torta de filtro

Elemento	%	Óxidos	%
Fe	38,46	Fe ₂ O ₃	30,49
Si	29,78	SiO ₂	39,43
Ca	20,99	CaO	17,88
Ti	4,74	TiO ₂	4,69
S	2,64	SO ₃	39,43
K	1,80	K ₂ O	1,38
Mn	1,10	MnO	0,81
Sr	0,20	ZnO	0,21
V	0,18	SrO	0,12
Zr	0,09	ZrO ₂	0,10

4.4.4. Vinhaça

A Figura 22 e a Figura 23 apresentam os resultados de EDX para a determinação dos elementos para a amostra de vinhaça. Através desta análise, pode-se constatar que as proporções de cálcio e potássio na vinhaça justificam sua larga utilização como fertilizante.

Este resíduo possui uma composição diferenciada em relação aos demais resíduos, uma vez que não apresentou silício em sua composição. Além disso, a proporção de ferro da vinhaça é muito menor comparado com os demais resíduos. Esta composição diferenciada pode ser justificada pelos tratamentos químicos que o material de resíduo passa, além dele ser obtido apenas do caldo do bagaço e dos tratamentos de fermentação.

Os óxidos, como mostrados nas Figura 24 e Figura 25, apresentaram praticamente proporções semelhantes dos elementos determinados. No entanto, foi obtido o CuO, mas não havia sido determinado o elemento Cu. Além disso, este elemento não foi determinado pela absorção atômica.

A Tabela 8 apresenta as percentagens dos elementos e dos óxidos presentes na vinhaça da cana-de-açúcar.

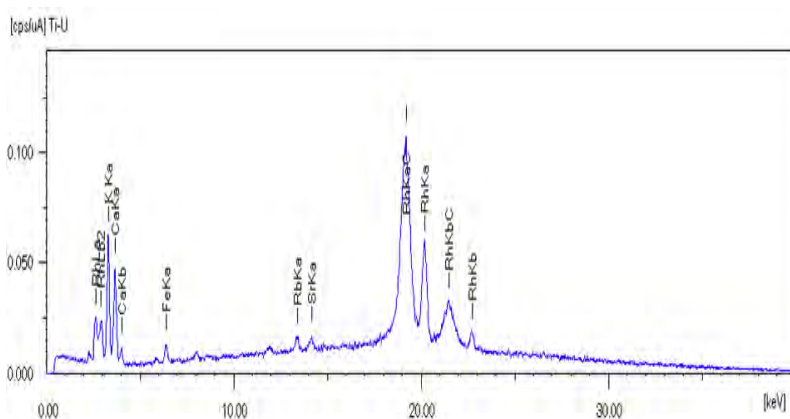


Figura 22: EDX de vinhaça para determinação dos elementos.

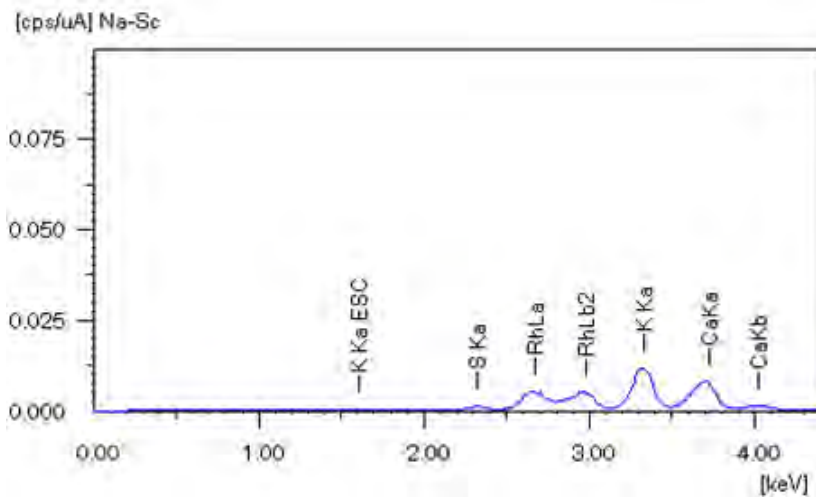


Figura 23: EDX da vinhaça (aproximação) para determinação dos elementos.

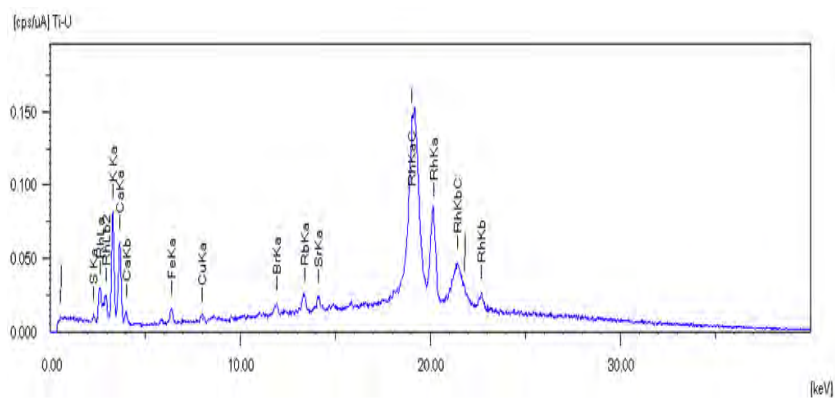


Figura 24: EDX de vinhaça para determinação dos óxidos.

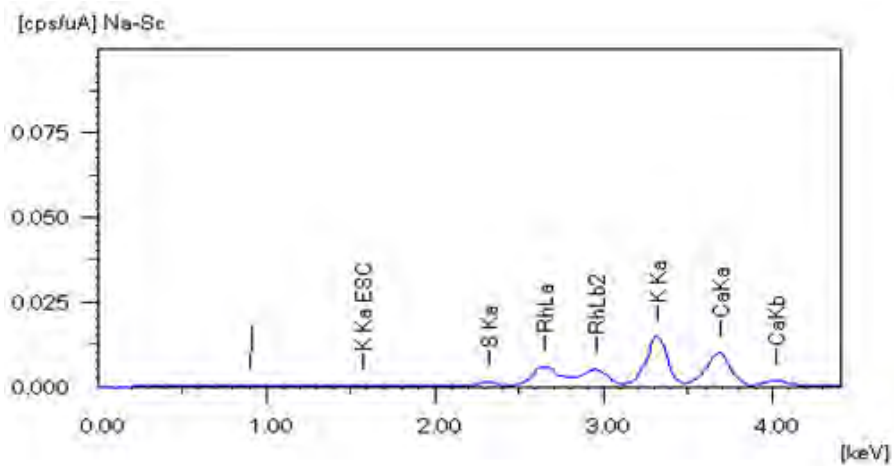


Figura 25: EDX da vinhaça (aproximação) para determinação dos óxidos.

Tabela 8: Teor (%) de elementos e dos óxidos por EDX – Vinhaça

Elemento	%	Óxidos	%
K	48,55	K₂O	43,38
Ca	43,33	CaO	42,23
S	5,84	SO₃	11,30
Fe	1,72	Fe₂O₃	1,76
		CuO	0,51
Rb	0,30	Rb₂O	0,42
Sr	0,26	SrO	0,27

4.4.5. Cinzas do bagaço

A Figura 26 e Figura 27 mostram os resultados do EDX na determinação dos elementos para a amostra das cinzas do bagaço.

Esta técnica veio a confirmar o que as demais detectaram nas cinzas do bagaço, quase no total é formado por silício e pelo seu respectivo óxido. Outros metais e seus respectivos óxidos também estão presentes, como por exemplo, potássio, ferro, titânio, cálcio, etc. Neste resíduo também foi detectado o óxido de zinco mas não havia sido determinado o zinco como elemento.

A Figura 28 e Figura 29 mostram os resultados do EDX na determinação dos óxidos para a amostra das cinzas do bagaço.

A Tabela 9 apresenta as percentagens dos elementos e dos óxidos presentes na vinhaça da cana-de-açúcar

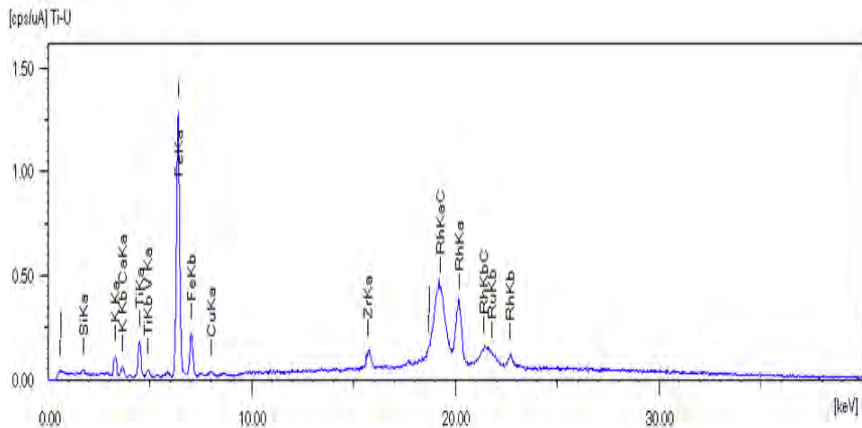


Figura 26: EDX das cinzas do bagaço para determinação dos elementos.

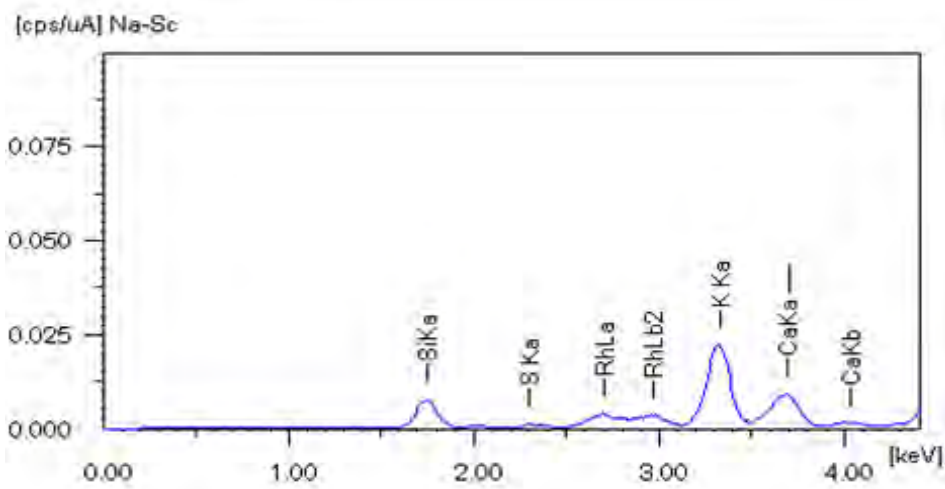


Figura 27: EDX das cinzas do bagaço (aproximação) para a determinação dos elementos.

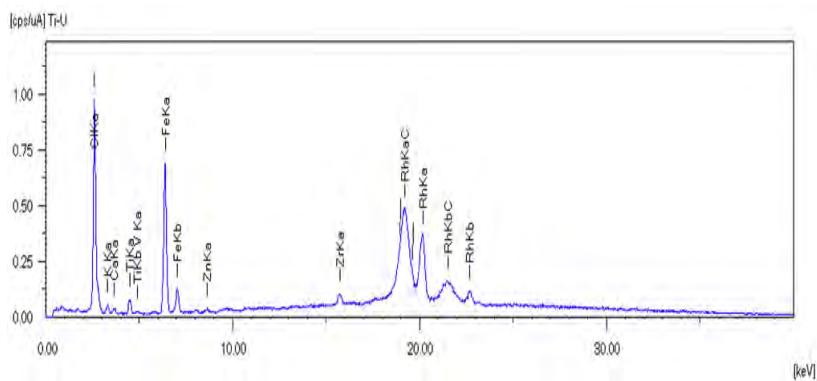


Figura 28: EDX das cinzas do bagaço para determinação dos óxidos.

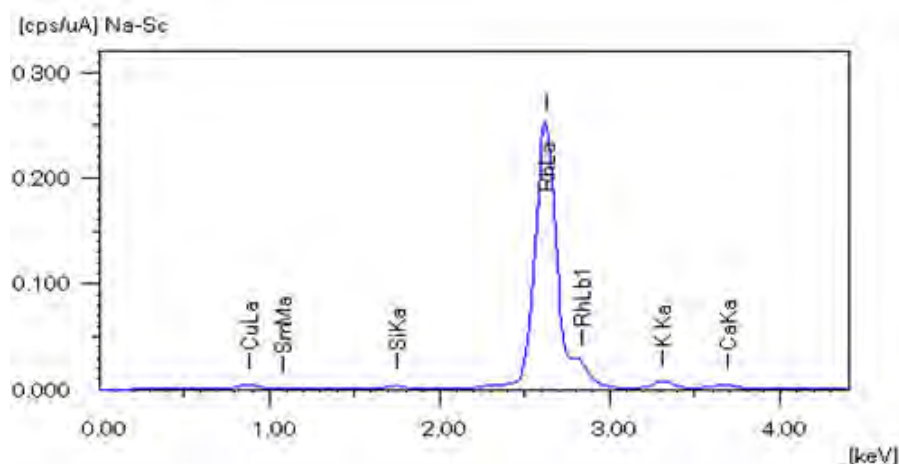


Figura 29: EDX das cinzas do bagaço (aproximação) para a determinação dos óxidos.

Tabela 9: Teor (%) de elementos e dos óxidos por EDX – Cinzas do bagaço.

Elementos	%	Óxidos	%
Si	84,03	SiO₂	93,22
K	6,07	Fe₂O₃	2,75
Fe	5,36	K₂O	2,10
Ti	2,19	TiO₂	1,10
Ca	1,39	CaO	0,75
S	0,70	V₂O₅	0,05
V	0,11	ZrO₂	0,04
Zr	0,07	ZnO	0,03

4.6. Estudo do comportamento térmico

As curvas TG-DTG, DTA e DSC foram obtidas para as amostras de bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro, vinhaça e cinzas; possibilitando uma avaliação do comportamento térmico dessas amostras, principalmente quanto a estabilidade térmica das mesmas.

4.6.1. Bagaço Comum

Nas Figuras 30 e 31 estão apresentadas as curvas TG/DTG e DTA com perda de massas em função da temperatura obtida para o bagaço da cana-de-açúcar, em atmosfera dinâmica de ar sintético e em nitrogênio, respectivamente; seguida da curva de DSC, retratada na Figura 32 para o mesmo tipo de amostra (em atmosfera dinâmica de ar sintético). Os eventos de perdas de massas e suas respectivas atribuições são descritas a seguir:

1ª etapa: O intervalo de 30°C a 76°C, referente a perda de umidade. Esta reação de desidratação foi confirmada pela curva de DSC (Figura 32), onde se verifica a presença do pico endotérmico.

2ª etapa: Inicia-se aproximadamente a uma temperatura de 174°C, referindo-se a decomposição dos compostos orgânicos, livres ou complexados. Este evento pode ser dividido em duas fases e podem ser confirmados pelas curvas DTA (para ar sintético) e DSC, apresentando dois picos exotérmicos seguidos.

A *1ª fase* da decomposição da matéria orgânica ocorre até 370°C, e pode ser designada a perda dos compostos alifáticos, como por exemplo os ácidos carboxílicos da lignina e da hemicelulose, por exemplo. A *2ª fase*, que ocorre em temperaturas mais altas, a partir de 370°C até uma temperatura aproximada de 490°C, é atribuída à perda dos compostos aromáticos, que são mais estáveis e apresentam estruturas mais internas da lignina ou da celulose.

A **Tabela 11** relaciona as temperaturas em que ocorrem os eventos, os tipos de eventos (através das curvas de DSC), assim como as porcentagens de massa decompostas tanto para a curva de ar sintético como para a de nitrogênio.

Tabela 11. Resumo da decomposição do bagaço, e as características de cada evento.

Temperatura em que ocorre (°C)	Tipo de evento	Característica (DSC)	Δm (%m) em ar sintético	Δm (%m) em N ₂
30-76	Umidade	Endotérmico	5,2	5,2
176-370	Matéria orgânica	Exotérmico	57,8	44,9
370-490	Matéria orgânica	Exotérmico	37	59,9

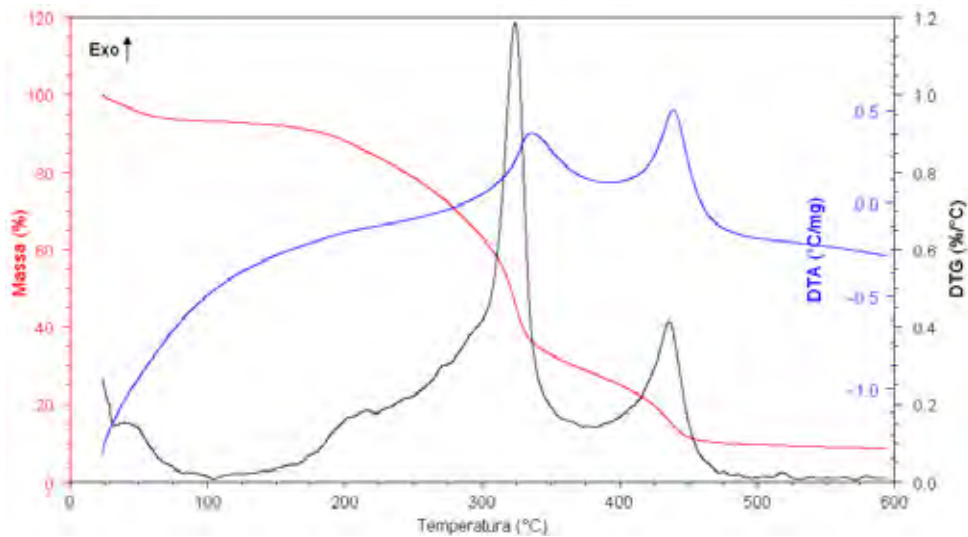


Figura 30. TG-DTG e DTA para a amostra de *bagaco* a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹).

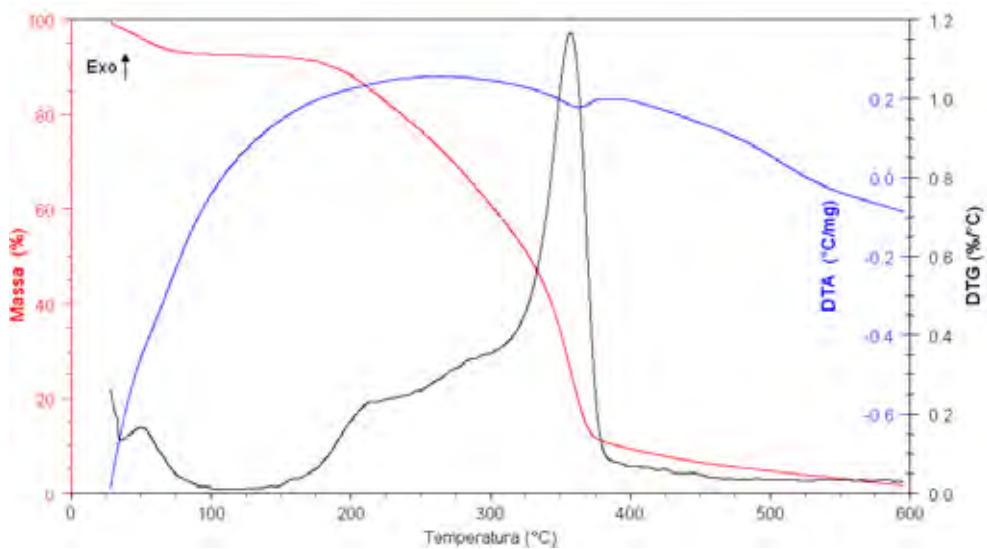


Figura 31. TG-DTG e DTA para a amostra de *bagaco* a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹).

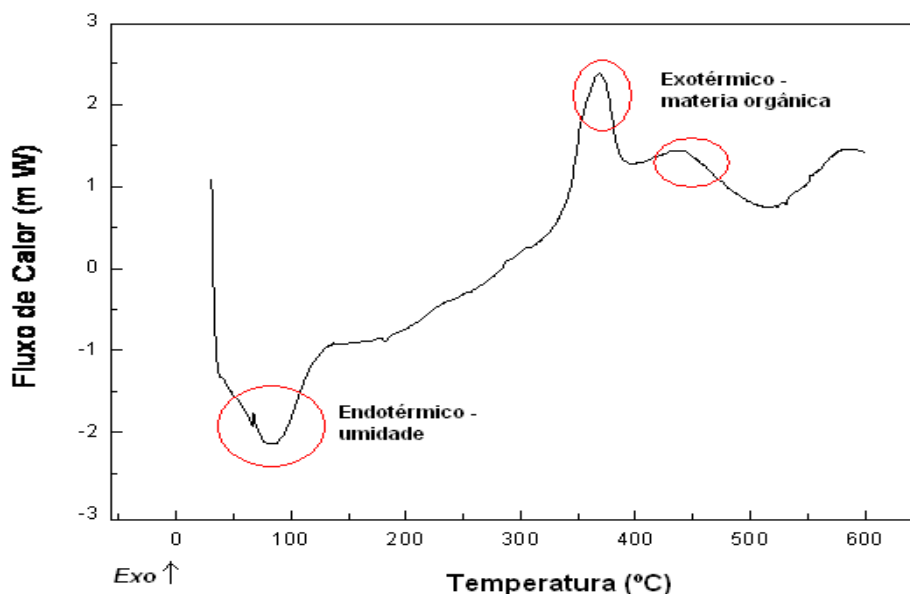


Figura 32. Curva DSC da amostra de *bagaço* a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).

4.6.2. Bagaço Hidrolisado

Através das Figuras 33 e 34, que relaciona as curvas TG/DTG e DTA da decomposição térmica do bagaço hidrolisado, em atmosfera dinâmica de ar sintético e atmosfera de nitrogênio, respectivamente; e a Figura 35, a curva de DSC; pode-se observar as seguintes decomposições:

A primeira etapa, a qual ocorre de 30°C a 76°C , referente a perda de umidade. Esta reação de desidratação foi confirmada pela curva de DSC, mostrada na Figura 35, onde se verifica a presença do pico endotérmico.

O segundo evento inicia a 236°C e termina por volta de 320°C , sendo também designada aos compostos alifáticos. A terceira decomposição inicia logo após o término da segunda, ou seja, a 320°C , e referem-se também aos compostos aromáticos. Esta decomposição termina por volta de 440°C . Esses dois últimos eventos podem ser evidenciados através da curva DTG, mas são melhor observados através dos picos exotérmicos do DSC (Figura 35).

Comparando as porcentagens de matéria orgânica presentes nesses dois resíduos, pode-se observar que o bagaço comum está em uma proporção maior (92,4%) que o bagaço hidrolisado (79,8%). Essa diminuição significativa está relacionada ao tratamento através de hidróxidos em que o bagaço comum passa para ser transformado em bagaço hidrolisado (ALVES, 2006).

A Tabela 12 relaciona as temperaturas e natureza dos eventos (através das curvas de DSC), assim como as porcentagens de massa decompostas tanto para a curva TG de ar sintético como para a de nitrogênio.

Tabela 12. Resumo da decomposição do bagaço hidrolisado, e as características de cada evento.

Temperatura em que ocorre (°C)	Tipo de evento	Característica (DSC)	Δm (%m) em ar sintético	Δm (%m) em N ₂
30-99	Umidade	Endotérmico	5,1	7,3
236-320	Matéria orgânica	Exotérmico	20,9	37,8
320-440	Matéria orgânica	Exotérmico	15,3	46,9

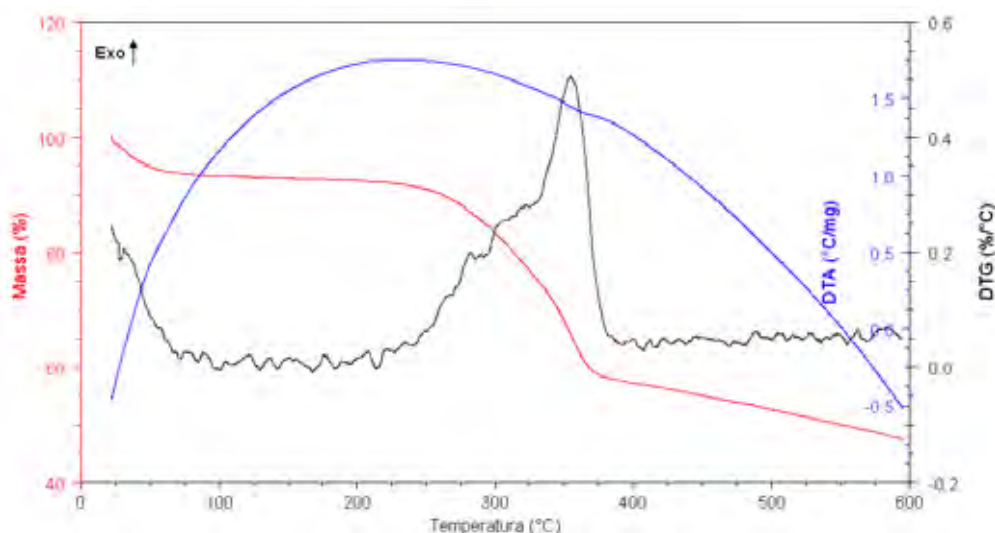


Figura 33. TG-DTG e DTA para a amostra de *bagaço hidrolisado* a razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹)

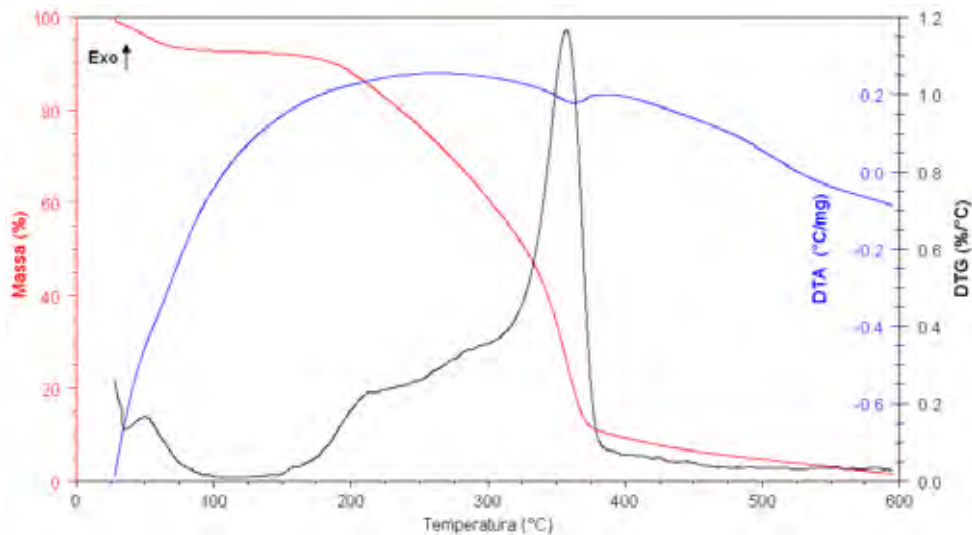


Figura 34. TG-DTG e DTA para a amostra de *bagaço hidrolisado* a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).

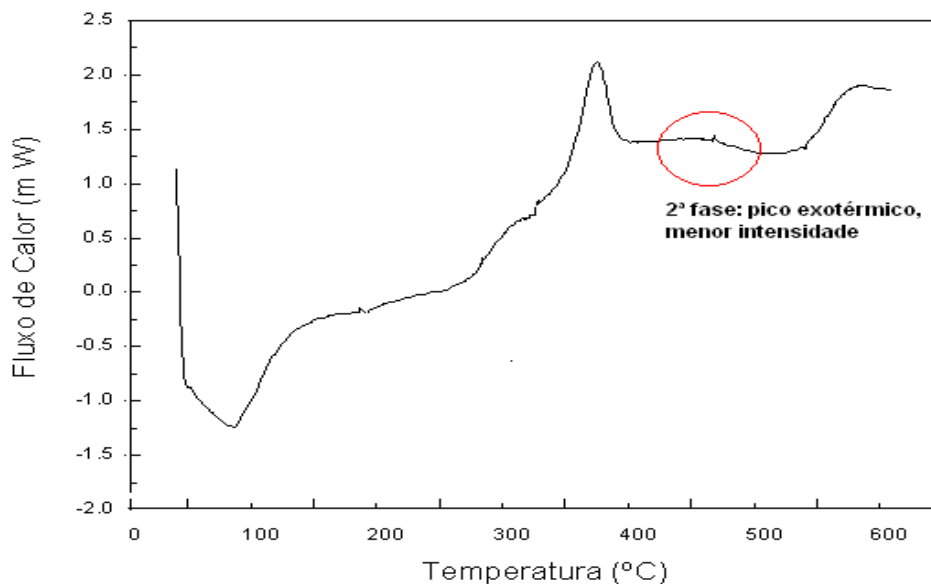


Figura 35. Curva DSC da amostra de *bagaço Hidrolisado* a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).

4.6.3. Torta de Filtro

A torta de filtro é representada pelas Figuras 36 e 37 (referente as curvas TG/DTG e DTA em ar sintético e atmosfera de nitrogênio) e pela Figura 38 (curva de DSC). Através destas curvas, pode ser observado que este resíduo apresentou algumas semelhanças ao bagaço comum, mas também ficou evidente, alguns novos eventos.

Inicialmente, a torta tem um comportamento similar ao bagaço, apresentando a decomposição de 5,1 % de umidade, até 75°C. Logo em seguida, com uma variação de massa igual a 8,1%, ocorre um evento que não foi observado nos outros resíduos (bagaço e bagaço hidrolisado) que pode ser relacionado a perda da água de constituição, ou seja, moléculas de água que estavam no retículo cristalino da substância. Este evento termina cerca de 260°C, e já é iniciado um novo evento, referente a decomposição dos compostos alifáticos o qual ocorre até 400°C. A decomposição dos compostos aromáticos (sendo 23,3%) foi iniciada logo em seguida e só terminou após 580°C.

É importante ressaltar que este resíduo, até 600°C, não foi totalmente decomposto, o que pode ser caracterizado como FeO₃ ou CaO.

A Tabela 13 relaciona as temperaturas em que ocorrem os eventos, os tipos de eventos (através das curvas de DSC), assim como as porcentagens de massa decompostas tanto para a curva de ar sintético como para a de nitrogênio.

Tabela 13. Resumo da decomposição da *torta de filtro*, e as características de cada evento.

Temperatura em que ocorre (°C)	Tipo de evento	Característica (DSC)	Δm (%m) em ar sintético	Δm (%m) em N₂
30-75	Umidade	Endotérmico	4,9	5,2
135-260	Água de constituição	Endotérmico	8,1	
260-400	Alifáticos	Exotérmico	40,8	12,1
400-580	Aromáticos	Exotérmico	22,2	39,7

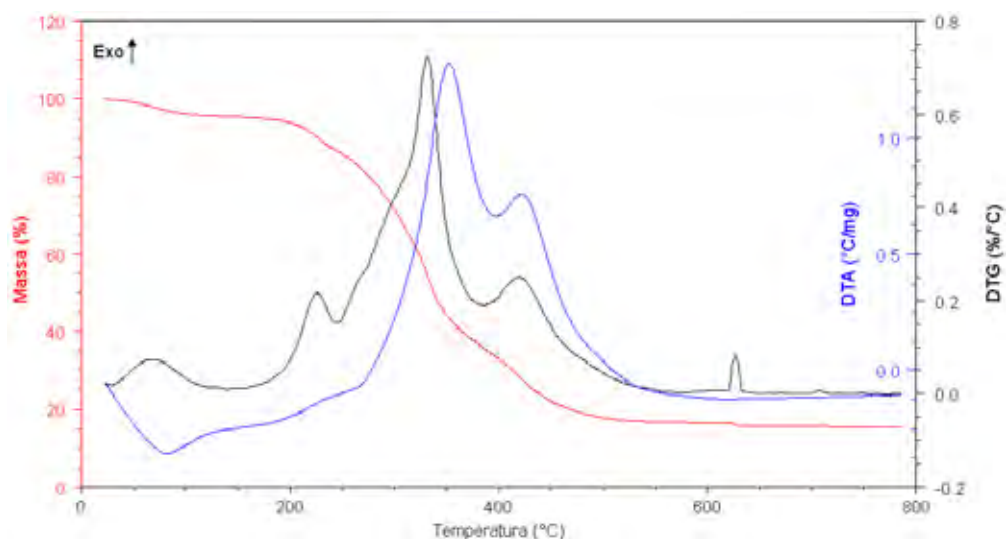


Figura 36. TG-DTG e DTA para a amostra de Torta de Filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1})

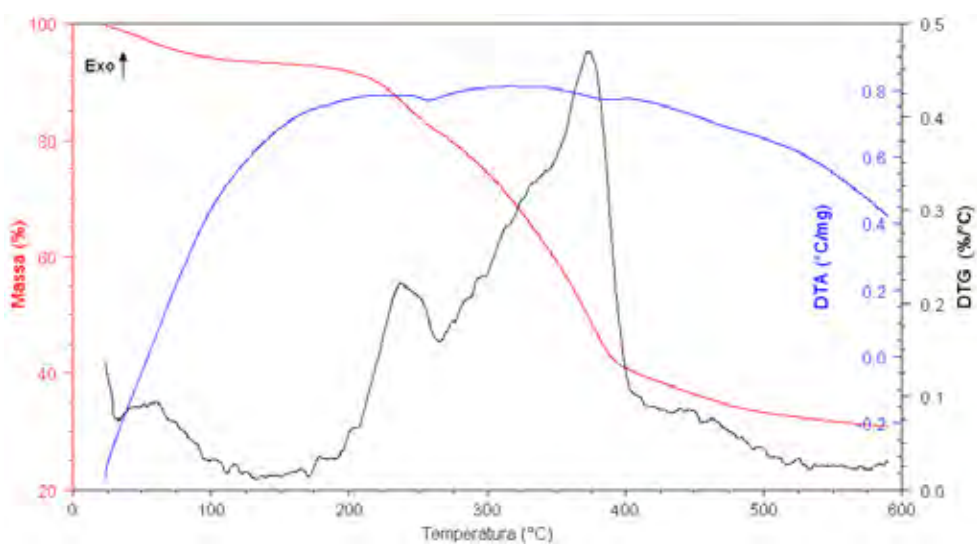


Figura 37. TG-DTG e DTA para a amostra de torta de filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).

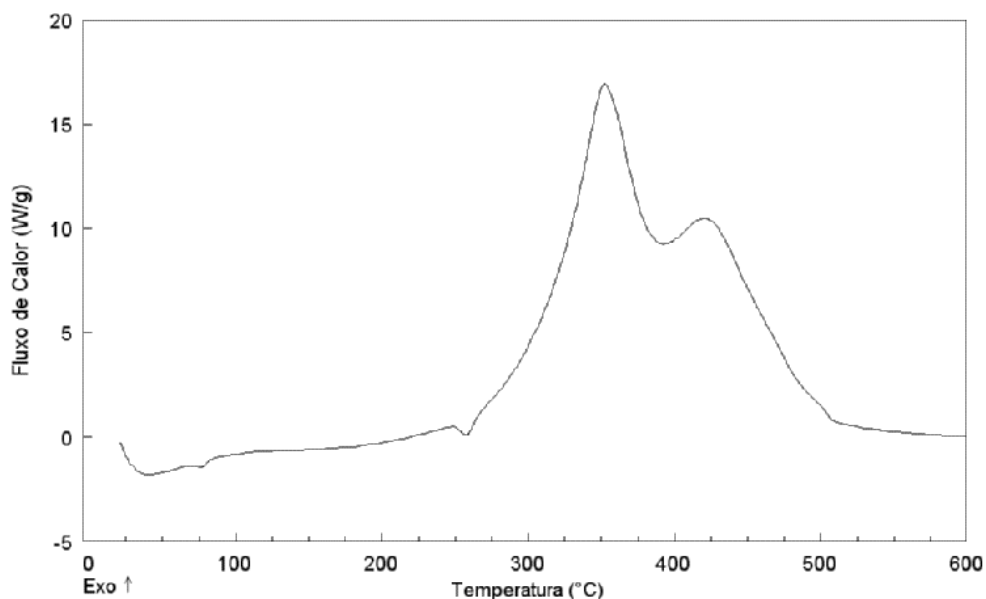


Figura 38. Curva DSC da amostra de torta de filtro a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).

4.6.4. Vinhaça

Este resíduo (Figura 39 e 40 – curvas de TG/DTG e DTA para ar sintético e em atmosfera de nitrogênio, e Figura 41- curva de DSC), quando aquecido até 1200°C , apresentou um comportamento térmico semelhante ao da torta de filtro.

Os eventos foram designados como: Inicialmente a perda de umidade, que iniciou a 30°C e foi até uma temperatura de 150°C . Logo em seguida, já há uma nova decomposição, que foi designada a reação de constituição. Este evento pode ser mais bem visualizado através do segundo pico endotérmico da curva de DSC, presente na Figura 41. É importante ressaltar que este é o único resíduo obtido na forma líquida em uma usina e que, após seco, é extremamente higroscópico. Estas características podem justificar a elevada porcentagem de água de constituição, comparado com a torta de filtro.

A terceira decomposição ocorreu nas temperaturas 355°C até 509°C, referente a decomposição dos compostos orgânicos (alifáticos), agora em uma menor porcentagem seguido da decomposição dos aromáticos, que terminou por volta de 590°C.

Na vinhaça, diferentemente dos demais subprodutos, pode ser observado através das curvas TG/DTG, mais uma decomposição. Este evento, que teve uma variação de massa igual a 14,7%, teve início a partir de 760°C e terminou por volta de 1000°C, com correspondente pico endotérmico (demonstrado pela curva DTA), pode ser atribuído a decomposição de carbonatos, principalmente a CaCO_3 .

Este evento também é observado pela curva DSC após 810°C onde o pico de decomposição, o qual é referente aos carbonatos, principalmente CaCO_3 é originado na decomposição do complexo metal-substância orgânica.

Assim como a torta de filtro, a vinhaça não se decompõe totalmente até a temperatura de 1200°C (sobra uma massa igual a 6,5%), podendo também conter em sua composição compostos inorgânicos.

A Tabela 14 relaciona as temperaturas e a natureza dos eventos (através das curvas de DSC), assim como as porcentagens de massa decompostas tanto para a curva obtida em atmosfera de ar sintético como para a obtida em nitrogênio.

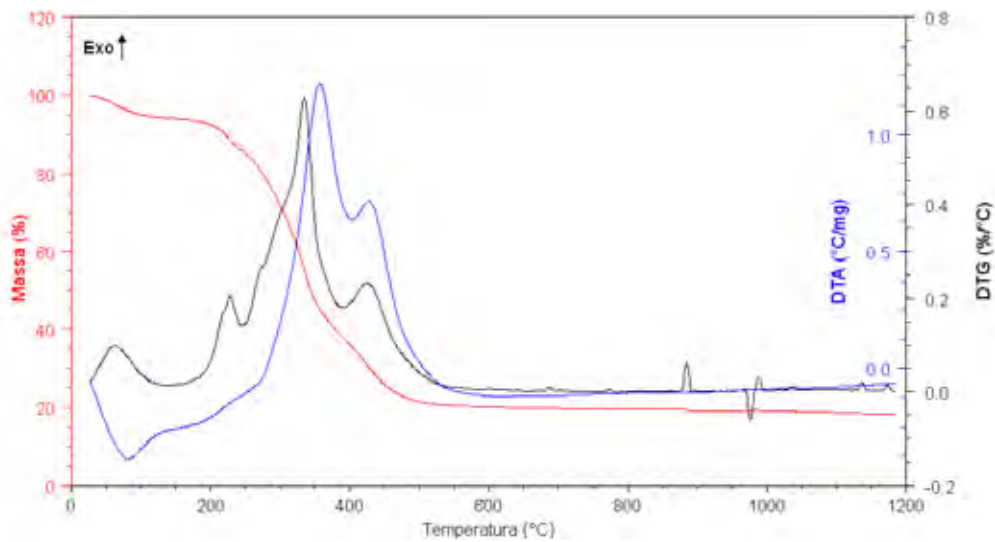


Figura 39. TG-DTG e DTA para a amostra de vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1})

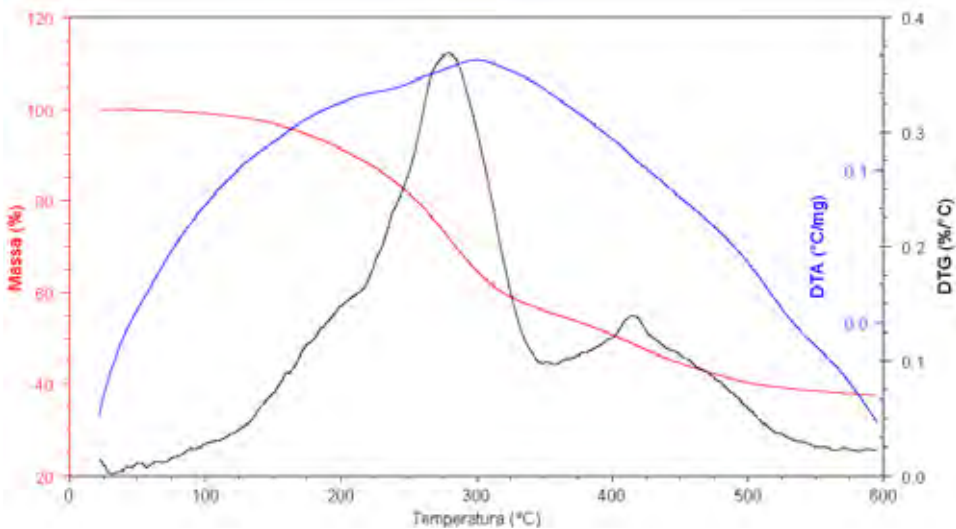


Figura 40. TG-DTG e DTA para a amostra de vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio. (50 mL min^{-1}).

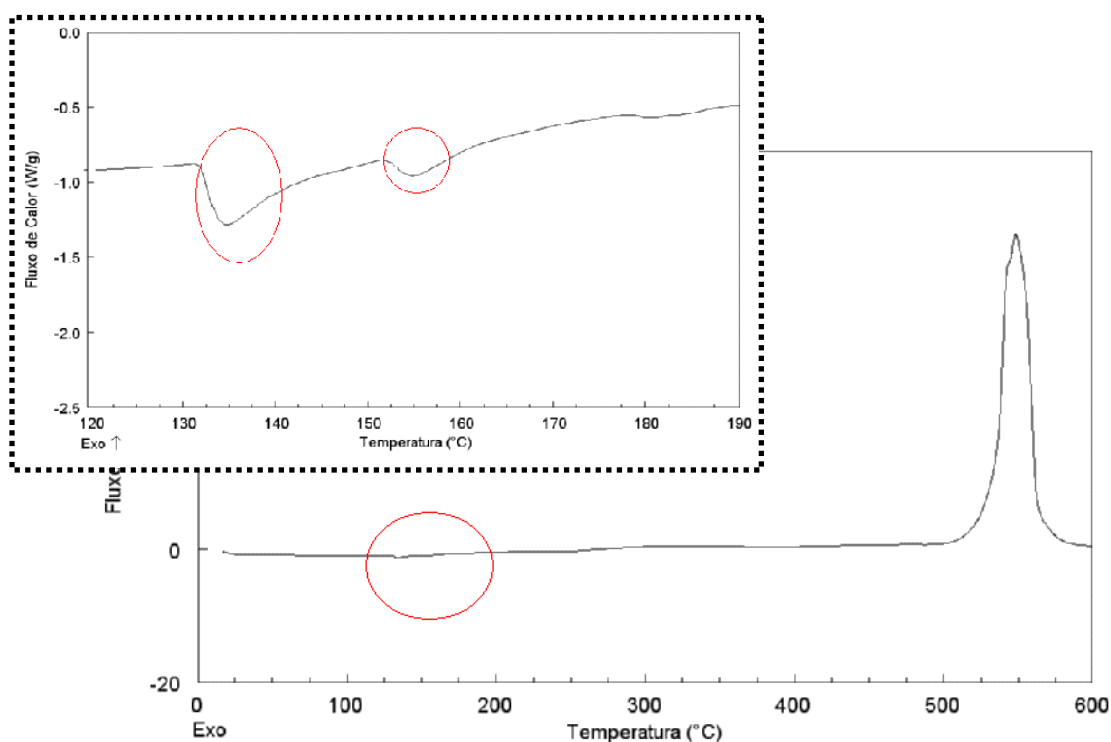


Figura 41. Curva DSC da amostra da vinhaça a razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}).

Tabela 14. Resumo da decomposição do vinhaça, e as características de cada evento.

Temperatura em que ocorre ($^{\circ}\text{C}$)	Tipo de evento	Característica (DSC)	Δm (%m) em ar sintético	Δm (%m) em N_2
30-150	Umidade	Endotérmico	5	3
150-355	Água de constituição	Endotérmico	6,1	
355-509	Alifáticos	Exotérmico	46,9	36,9
509-590	Aromáticos	Exotérmico	18,9	15,6
760-1000	Carbonatos	Endotérmico	23,1	44,5

4.6.5. Cinzas do Bagaço

Para cinzas do bagaço da cana de açúcar (curvas TG/DTG/DTA, Figuras 42 e 43 em atmosfera de ar sintético e de nitrogênio, respectivamente; e curva DSC, Figura 44, pode-se observar que a perda de massa ocorre em uma única

etapa, e a porcentagem de massa é extremamente baixa (2,4%), o que pode ser atribuído principalmente a sílica, que não se decompõe até essa temperatura.

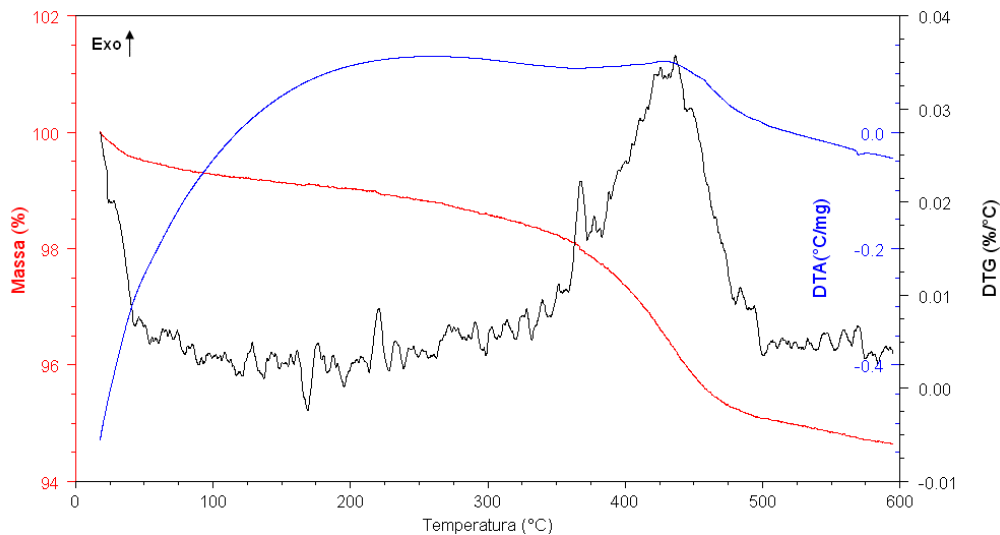


Figura 42. TG-DTG e DTA para as amostras de cinzas do bagaço razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min⁻¹).

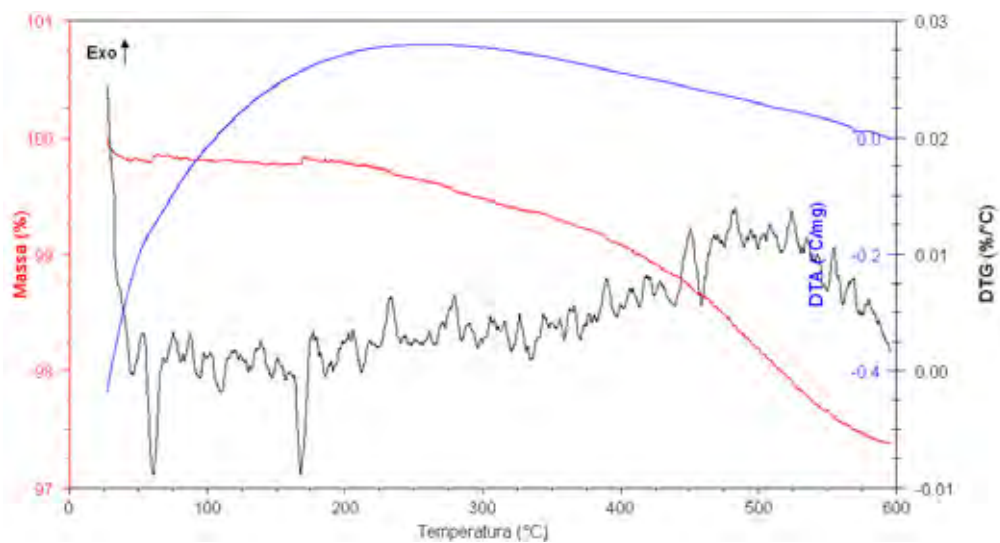


Figura 43. TG-DTG e DTA para as amostras de cinzas do bagaço razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹)

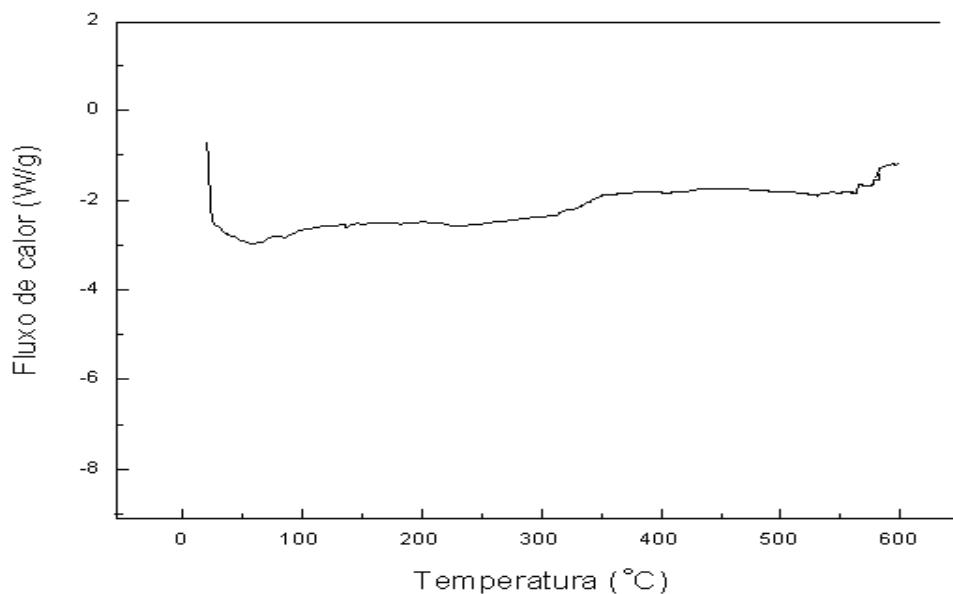


Figura 44. Curva DSC da amostra de cinzas do bagaço; razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

4.7. Determinação dos parâmetros cinéticos pelas curvas TG utilizando o método de Flynn-Wall para as reações de desidratação e de decomposição da matéria orgânica.

As curvas TG para o bagaço em três diferentes razões de aquecimento (Figura 45) apresentam três perdas de massa entre a temperatura inicial e 390°C . A primeira etapa é atribuída a perda da umidade do composto. A partir de 160° observamos o início da segunda perda de massa, a qual é atribuída a perda de água que estava coordenada na estrutura que constitui o bagaço. Este fato foi observado em análise visual até a temperatura em torno de 230°C , assim, atribuímos o início da decomposição do bagaço a partir desta temperatura. A Figura 46 apresenta a variação da energia de ativação com o grau de conversão (α), para as reações de desidratação e início de decomposição da matéria orgânica do composto anidro. A variação do valor de energia de variação com α é uma simples indicação que o processo em estudo apresenta reações com múltiplas etapas. Os parâmetros cinéticos E e $\ln A$

foram obtidos para as amostras de bagaço, aplicando-se o método de Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN, 1966; OZAWA, 1971; OZAWA, 1970) conforme os limites das reações definidos pelas curvas TG/DTG em três razões de aquecimentos (5, 10 e 20 °C min⁻¹) descritos na Tabela 15. Para cada fator de conversão α e sua correspondente temperatura, o parâmetro E resulta da inclinação da curva de $\log \beta$ vs. $1000/T$, Eq. (16), e também o correspondente $\log A$.

Para a reação de desidratação, notamos que a energia de ativação apresenta pouca variação, a qual é associada a perda de água coordenada. Para a decomposição da matéria orgânica, foi observado que há um aumento gradativo da energia de ativação o qual foi atribuído a decomposição do bagaço, isto é, material lignino celulósico, que ocorre por processo multietapa competitivo (VYAZOVKIN,1997).

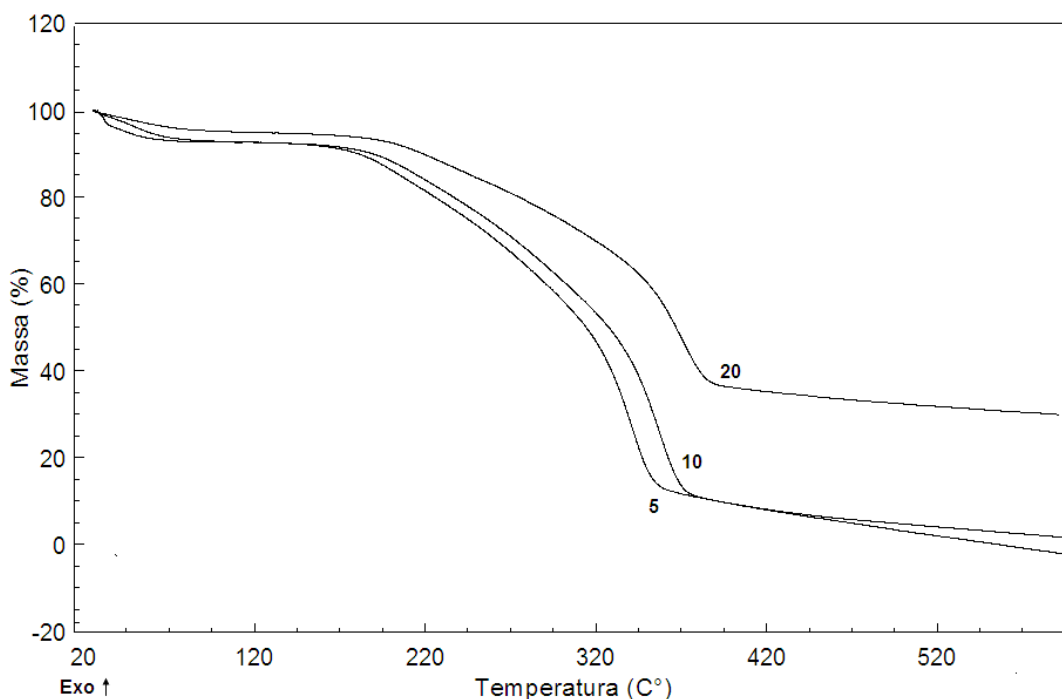


Figura 45. Curvas TG do bagaço de cana-de-açúcar nas razões de aquecimento de: 5, 10 e 20 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio.

Tabela 15. Limites dos intervalos estudados de decomposição do bagaço comum: os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial

Amostras	β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Energia (kJmol^{-1})	$\ln A$ (min^{-1})
Evento 1	10,01	160,0-230,1	$E_1 = 57,4 \pm 2,4$	$3,74 \pm 1,04$
	15,05	160,7-230,1		
	25,73	162,0-232,3		
Evento 2	10,03	230,1-390,0	$E_2 = 107,8 \pm 18,7$	$12,05 \pm 3,33$
	15,05	230,1-392,2		
	25,77	232,3-393,0		

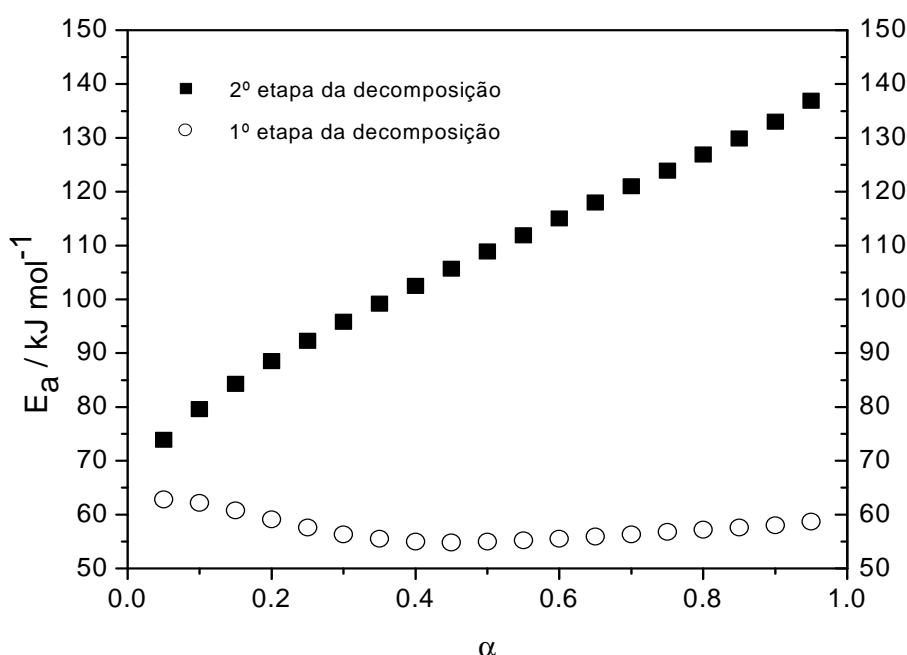


Figura 46. Curva da variação da energia de ativação versus o grau de conversão (α).

Relacionando-se os valores médios de energia de ativação E e $\ln A$ associados as duas decomposições térmicas presentes no bagaço da cana-de-açúcar, observou-se um comportamento linear dos valores ali expressos, que estão representados na Figura 47 para a 1ª decomposição e na Figura 48 para a 2ª decomposição. Verificou-se que a energia de ativação E variou com o fator pré-exponencial A de forma linear (para ambos os casos). Esta relação linear entre estes dois parâmetros cinéticos E e $\ln A$ é conhecido como Efeito de Compensação Cinética. A observação da relação linear entre E e $\ln A$ tem

potencial para prever os efeitos de fatores experimentais sobre a cinética das reações.

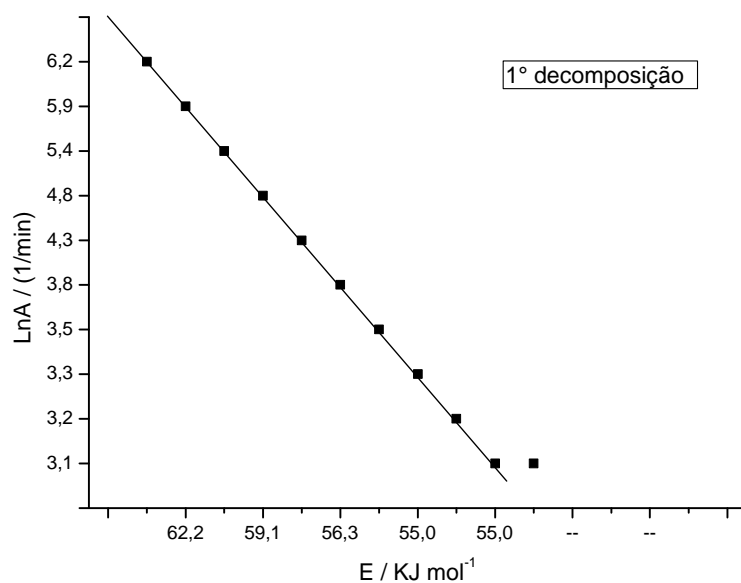


Figura 47. Relação entre os valores médios de energia de ativação E e LnA para a primeira decomposição

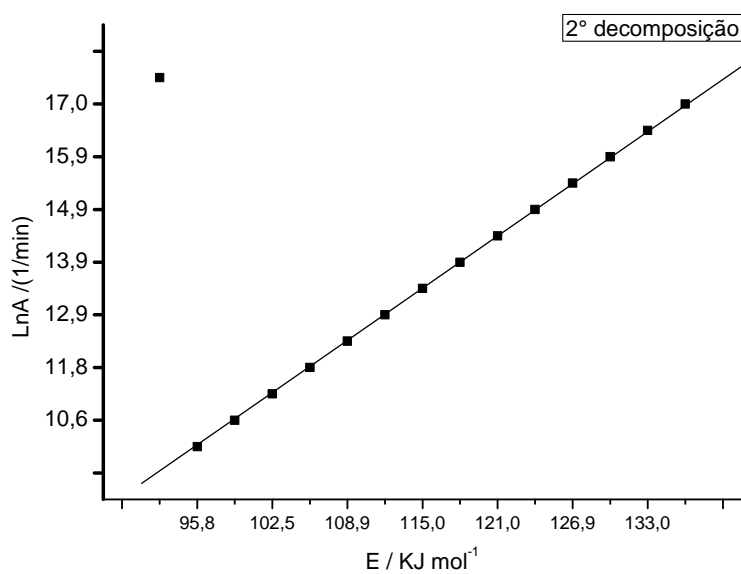


Figura 48. Relação entre os valores médios de energia de ativação E e LnA para a segunda decomposição

5. CONCLUSÃO

- Pode-se caracterizar todos os resíduos propostos da cana-de-açúcar, através de diversas técnicas, as quais permitiram a observação de propriedades peculiares dos resíduos, tais como, presença de material ligninocelulósico em todos os resíduos (exceto nas cinzas).
- Foi constatado que durante o processo de tratamento, o resíduo apresenta menor quantidade de matéria orgânica presente no mesmo.
- A adição de produtos químicos aos resíduos (como exemplo, o bagaço hidrolisado) altera as propriedades térmicas dos mesmos (diminuição na estabilidade térmica).
- Através das técnicas de absorção atômica e EDX, foi comprovado que a vinhaça e a torta de filtro, por apresentarem concentrações razoáveis de potássio e cálcio, possuem características de um bom fertilizante.
- Os resíduos: bagaço, bagaço hidrolisado, torta de filtro e as cinzas da cana-de-açúcar possuem alto teor de sílica. No caso das cinzas do bagaço podem ser aproveitadas para a adição em cimento, por exemplo, já que apresentam propriedade aglomerante.
- A primeira etapa de decomposição da matéria orgânica ocorre por reações competitivas referentes a material lignino celulósico (lignina, celulose e hemicelulose) indicando que apesar do sistema ser complexo, segue o mesmo mecanismo (efeito de compensação cinética).

REFERÊNCIAS

- AL-MASRI, M. R.; GUENTHER, K. D. Changes in digestibility and cell-wall constituents of some agricultural by-products and urea treatments. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 324-329, 1999.
- ALVES, E. M. **Utilização do bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado na alimentação de ovinos em confinamento**. 2006. 72 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto de Zootecnia de Montes Claros, Universidade Estadual de Montes Claros, Montes Claros, 2006.
- ANTOINETTE, C. O. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.
- ARAUJO, A. A. S. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, p. 39-44, abr./jun. 2006.
- BADDI, G. A. et al. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformation during composting of olive mill wastes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 54, p. 39-44, 2004.
- BELAH, H. T. **Uso de subprodutos da indústria sucroalcooleira no manejo de um neossolo quartzarênico órtico típico**. 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2006.
- BROSSARD, L. E. et al. **Sistema de alimentação de biomassa polidispersa**. Disponível em:
<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200019&lng=en&nrm+abn>. Acesso em: 13 ago. 2003.
- BUENO, W. A. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.
- CASTRO, P. R. C. Reguladores de vegetais em cana-de-açúcar. In: CÂMARA, G. M. S.; OLIVEIRA, E. A. M. (Ed.). **Produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: Ed. ESALQ, 1993. p. 209-225.
- COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa: um modelo para o estado de São Paulo**. 1999. 278 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, n. 2, p. 1-17, 1992.

DELGADO, A. A. **Tecnologia dos produtos agropecuários: tecnologia do açúcar e das fermentações industriais.** Piracicaba: Ed. ESALQ, 1997. p. 33-50.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 2003.

DUROT, N.; GAUDARD, F.; KUREK, B. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali. **Phytochemistry**, v. 63, n. 5, p. 617-623, 2003.

EATON, A D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health**, v. 1 p. 106-114, 1995.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia.** Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FENGEL, D.; WEGNER, G. **Wood and chemistry, ultrastructure, reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, 1989. p. 132-191.

FERNANDES, A. C. **Cálculos na agroindústria de cana-de-açúcar.** Piracicaba: EME, 2003.

FLUES, M. et al. Avaliação da influência da operação da termoeletrica e carvão na concentração dos metais e as no solo, de Figueira, PR-Brasil. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10-32, 2008.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A quick direct method for the determination of activation energy from termogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, p. 323-328, 1966.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar.** Guaíba: Agropecuária, 2000.

GLÓRIA, N. A. Utilização racional dos resíduos da fabricação de açúcar e álcool. In: WORKSHOP SOBRE AVALIAÇÃO E MANEJO DOS RECURSOS NATURAIS EM ÁREAS DE EXPLORAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR, 1., 1997, Aracajú. **Anais...** Aracajú: [s.n.] 1997. p. 83-111.

GOMES, C. B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia.** São Paulo: Edgard Blücher, 1984.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas.** 1993. 222 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

- HASSUDA, S. **Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero Bauru**. 1989. 92 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.
- INSTITUTO CUBANO DE PESQUISA DOS DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR. **Manual dos derivados da cana-de-açúcar**. Brasília, DF: ABIPTI, 1999.
- JACQUIR, B. Laser spectroscopy of rare earth-doped glass wave guides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, p. 15-19, 1995.
- KAKURÁKOVÁ, M. et al. Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1 D FR-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 337, p. 1145-1153, 2002.
- LAMPERT, W.; SOMMER, U. **Limnology: the ecology of lakes and streams**. New York: Oxford University Press, 1997.
- LUDOVICE, M. T. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático**. 1996. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- MARAFANTE, L. J. **Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar**. São Paulo: Ícone, 1993.
- MASSON, N. P. M. **Caracterização das fontes poluidoras na fase industrial de uma usina de açúcar e álcool e proposição de melhorias**. 1999. 52 f. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- MATOS, A. T. et al. Compostagem de alguns resíduos orgânicos, utilizando-se águas residuais da suinocultura como fonte de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 199-203, 1998.
- MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose obtido da cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos de plásticos descartáveis**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- MORALES, R. C. **Caracterização estrutural e composicional do carvão vegetal derivado de madeira e bagaço de cana-de-açúcar**. 1999. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

- OLIVEIRA, E. R.; OLIVEIRA, E. C. M. Produção artesanal de cachaça em Minas Gerais: o mito da qualidade da cachaça de Salinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: [s.n.], 2000. p. 3166.
- OLIVEIRA, H. P. M. de; GEHLEN, M. H. Characterization of mixed micelles of sodium dodecyl sulfate and tetraoxyethylene dodecyl ether in aqueous solution. **Langmuir**, v. 18, p. 3792-3796.
- ONDO, T. The assignment of ir absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**, v. 4, p. 281-292, 1997.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
- OZAWA, T. Kinetics of nonisothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971.
- PIACENTE, E. A; PIACENTE, F. J. Agricultura para um desenvolvimento sustentável: cana-de-açúcar. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL CIÊNCIA E TECNOLOGIA NA AMERICA LATINA, 1., 2004, Campinas. **Resumos...** Campinas: UNICAMP, 2004. p. 10.
- PIACENTE, F. J.; PIACENTE, E. A. Desenvolvimento sustentável na agroindústria canvieira: uma discussão sobre os resíduos. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL CIÊNCIA E TECNOLOGIA NA AMÉRICA LATINA, 1., 2004, Campinas. **Resumos...** Campinas: UNICAMP, 2004. p. 25.
- PIRES, A. J. V. et al. Degradabilidade do bagaço de cana-de-açúcar tratado com amônia anidra e, ou, sulfeto de sódio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 4, p. 1071-1077, 2004.
- PIRES, A. J. V. et al. Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, n. 3, p. 953-957, 2006.
- PORTUGUÊS, R. G. V. **Síntese e caracterização da metilcelulose obtida a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar**. 2004.79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- RAMALHO, J. F. G. P. et al. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Revista de Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, jan./dez. 2001.
- SARKANEN, K. V.; LUDVIG, C. H. **Lignins, occurrence, formation, structure, and reactions**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 97; 267.
- SCHÄFER, A. **Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais**. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 1984.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, L. M.; GONÇALVES, R. G. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima, **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SIMAUCO, S. M. Determinação de metais pesados em nível de traços em amostras de chorume pela técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 6., 1996, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: IPEN, 1996.

SILVA, F. C. et al. **Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no estado de São Paulo**. Campinas: EMBRAPA, 2002. (Circular Técnica, 3).

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói-RJ. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 12, n. 4, 1996. Disponível em: em: 29 nov. 2007.

SMIDT, E.; LECHNER, P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. **Thermochimica Acta**, v. 438, p. 22-28, 2005.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SMIDT, E. et al. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Biodegradation**, v. 16, p. 67-79, 2005.

SOUZA, F. M. et al. Viabilidade especial de atributos físicos de um latossolo vermelho sobre cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 51-58, 2004.

STINMEIR, H. Acetaten manufacturing, process and technology, macromolecular. **Symposium**, v. 208, p. 48-60, 2004.

STRICKLAND, J. D.; PARSONS, T. R. A manual of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada., v. 125, p. 1-185, 1960.

SUGIYMA, J.; PERSSON, J.; CHANZY, H. Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses. **Macromolecules**, v. 24, p. 2461-2466, 1991.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. **Variedades de cana**. Disponível em: <www.udop.com.br>. Acesso em: 22 jan. 2009.

VALLENTYNE, J. R. **Introducción a la limnología**: los lagos y el hombre. Barcelona: Omega, 1978.

VAN, S. J. et al. The role of polymer flexibility on the interaction with surfactant Michelle interactions studied by dynamic fluorescence quenching. **Canadian Journal Chemistry**, v. 73, p. 1765-1772, 1995.

VELOSO, D. P.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-447, 1993.

WADDA, M.; OKANO, T. Localization of α and β phases in alga cellulose revealed by acid treatments. **Cellulose**, v. 8, p. 173-207, 2001.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and celluloses from, maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

YAMADA, M. C. **Modelagem das cadeias produtivas da indústria sucroalcooleira visando a aplicação em estudos de simulação**. 1999. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

ZARDO, A. M. et al. Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento. In: CONFERÊNCIA LATINO-AMERICANA DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEL, 10., 2004; ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA, 1., 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2004.

ZHABANKOV, R. G. **Infrared spectra of cellulose and its derivatives**. New York: Consultants Bureau, 1966.