

FUNCIONALIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA COM GRUPOS NITROGENADOS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.

J. F. González¹, C.M. Barbosa¹, V.L. da Silva¹, J.C. Moreno², L. Giraldo³

1-Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco.
Rua Artur de Sá, s/n – CEP: 50740-521 – Cidade Universitária- PE – Brasil

Telefone: (81) 2126-8711. juan.felipe.gonzalez.alba@gmail.com

2- Departamento de Química. Universidad de Los Andes.

Carrera 1 N° 18A-12 – Bogotá – Colombia.

Telefone: (+57)(1) 3394949 Ext. 2786.

3. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

Carrera 45 N° 45-03 Edificio 451 – Bogotá – Colombia.

RESUMO: Cinzas coletadas na Usina JB no município de Escada, interior do estado de Pernambuco, no Brasil, foram funcionalizadas com hidróxido de amônia visando aumentar a quantidade de grupos básicos na superfície do material, no entanto, utilizando várias técnicas de caracterização física e química, foi possível detectar um aumento nas propriedades texturais do material, como aumento de área superficial e volume de poro, indicando mudanças na matriz porosa do material. Além da sua composição, já que foram observadas mudanças nos picos do silício e do grafito nos adsorventes, segundo o difratograma de raios-X, o que confirmaria nossa conclusão. Finalmente, entalpias de imersão em vários líquidos de molhado foram calculadas, confirmando as mudanças na estrutura porosa da cinza “*in natura*” e o aumento de grupos básicos, após a funcionalização.

PALAVRAS-CHAVE: adsorvente, funcionalização, caracterização, cinzas, grupos nitrogenados.

ABSTRACT: Ashes were collected in the JB Plant, located in the municipality of Escada, in the state of Pernambuco, Brazil. After that, the ashes were functionalized with ammonium hydroxide to increase the amount of basic groups on the surface of the material, however, using various techniques of physical and chemical characterization, was possible to detect an increase in the textural properties of the material, such as surface area and pore volume, indicating changes in the porous matrix of the material. In addition to its composition, since changes in the peaks of silicon and graphite were observed according to the X-ray diffraction, which could confirm our conclusion. Finally, immersion enthalpies in various liquids of wetting were calculated, confirming changes in the porous structure in the “*in natura*” ash and the increase of basic groups after functionalization.

KEYWORDS: adsorbents, functionalization, characterization, fly ashes. Nitrogen groups.



1. INTRODUÇÃO

O aumento das fontes de contaminação do meio ambiente tem sido uma problemática ambiental amplamente estudada nos últimos anos.

Um processo sempre chamativo e interessante é a adsorção, onde é colocado em contato um sólido junto com um meio gasoso ou líquido com certas concentrações de soluto, onde as propriedades do sólido permitem a acumulação seletiva ou não do soluto na estrutura porosa do sólido.

Portanto, tem sido de grande interesse a obtenção de adsorventes de baixo custo, os quais, apresentando alta afinidade pelo soluto, permitiriam a remoção de solutos específicos a mínimos investimentos.

Assim, os carvões ativados mostram-se como uma alternativa viável, devido à variedade de precursores, custo de ativação e regeneração (Ali, 2012). No entanto, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar visam-se como um adsorvente de baixíssimo custo que oferece também uma estrutura porosa rudimentar e uma diversa química superficial que permite sejam utilizadas em várias aplicações, tais como remoção de metais, compostos sulfurados, nitrogenados, entre outros (Ahmaruzzaman, 2010).

Diante disto, o objetivo principal deste trabalho é apresentar os resultados obtidos da funcionalização de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de amônia, visando obter um material cuja química superficial seja de caráter básico. São apresentados os resultados obtidos das diversas técnicas utilizadas na caracterização física e química dos adsorventes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparação do material

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram coletadas na Usina JB, indústria sucroalcooleira localizada no município de Escada, interior do estado de Pernambuco. A cinza de bagaço de cana-de-açúcar coletada foi

lavada e secada. Misturada varias vezes para obter uma amostra homogênea, também foi peneirada numa malha N° 65 na escala de Tyler. A cinza foi separada em dois grupos representativos, um dos quais foi utilizado para fazer a funcionalização.

2.2 Funcionalização

A funcionalização foi realizada seguindo o seguinte procedimento: Quantidades de cinza e hidróxido de amônia foram colocadas numa proporção 3:1 num balão aquecido por manta elétrica com refluxo de água, para conservar a maior quantidade do hidróxido de amônia no sistema. O experimento teve uma duração de 24 horas.

2.3 Caracterização dos adsorventes

2.3.1 Isotermas de adsorção de N₂ a 77K: As propriedades texturais dos adsorventes foram avaliadas por adsorção física de nitrogênio a 77K em um equipamento Quantachrome Autosorb IQ2, após a purificação da amostra com vácuo e temperaturas na faixa dos 200°C. As áreas superficiais aparentes foram calculadas utilizando o modelo BET e a distribuição de tamanho de poro foi determinada mediante o método DFT.

2.3.2 Fluorescência de raios-X: As amostras foram pulverizadas, encapsuladas e cobertas por um filme de polipropileno. As capsulas formadas foram analisadas semi quantitativamente para elementos pesados e alguns leves. A análise química foi feita empregando um espectrômetro de fluorescência de raios-X Shimadzu modelo EDX-720P/800, equipado com tubo de Rh. Nesta análise podem ser determinados todos os elementos da tabela periódica que estiverem na superfície dos adsorventes, exceto os elementos leves H, He, Li, Be, B, C, N.

2.3.3 Difração de raios-X: A análise foi feita num equipamento Rigaku MiniFlex, na



faixa de 5° a 70° , com taxa de $2^\circ/\text{min.}$, realizando varredura de $0,05^\circ$ por passo. É possível observar a cristalinidade própria do material e a obtida após a funcionalização. Ao medir os ângulos nos quais se difracta um raio-X de comprimento de onda definido. O ângulo de difração permite conhecer, mediante a Lei de Bragg, a distância interplanar na estrutura cristalina e poder relacionar, qualitativamente, a identificação de fases presentes no material fazendo comparações com padrões, ao apresentarem picos em comum.

2.3.4 Calorimetria de imersão: Essa análise permite determinar o calor (ou entalpia de imersão) envolvido na interação de um líquido de molhado e um sólido. Esse calor está relacionado com a intensidade da interação, portanto, esta técnica permite obter informações sobre a química superficial do adsorvente, a estrutura porosa do sólido e a capacidade de adsorção do adsorvente para alguma(s) molécula(s) de interesse. A análise foi feita num calorímetro de imersão de construção local, isotérmico tipo Tian. Fatores que afetam a entalpia de imersão são: área superficial disponível e a natureza química do líquido e da superfície do sólido, já que as interações específicas entre eles incrementam a entalpia de imersão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de adsorção de N_2 a 77K: Como pode ser observado na Figura 1, a funcionalização da cinza "in natura" teve um efeito além de químico, físico. Maiores volumes de nitrogênio foram adsorvidos, sendo isto refletido numa maior área superficial, como observado na Tabela 1, onde maiores volumes de poro foram obtidos após a funcionalização e se observaram pequenas mudanças ao nível dos microporos presentes, na faixa de 5 a 20 Amstrong, sendo isto conferido na distribuição de tamanho de poro na Figura 2. Também, o ciclo de histerese presente nas isotermas induz à presença de

mesoporosidade nos materiais estudados, isto é, materiais com ampla porosidade. A funcionalização teve um efeito positivo na porosidade do material obtido, já que teve um aumento próximo de 10% na área superficial aparente do material, calculada pelo modelo BET.

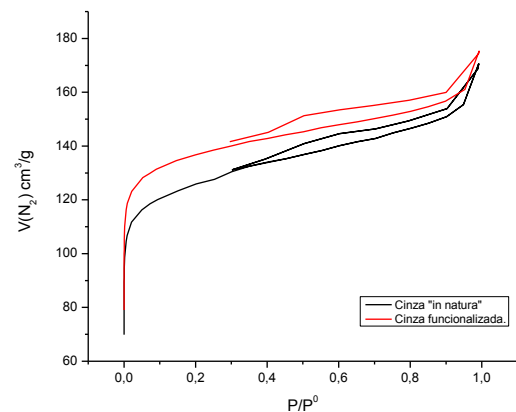


Figura 1. Isoterma de Adsorção de N_2 a 77K. para os adsorventes

Tabela 1. Propriedades texturais dos adsorventes.

Material	Parâmetros		
	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (\AA)
Cinza "in natura"	482,79	0,234	4,108
Cinza funcionalizada	530,79	0,242	4,108

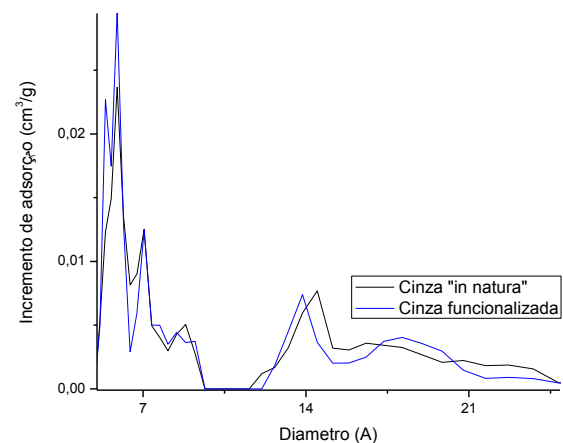


Figura 2. Distribuição de tamanho de poro para os adsorventes. Modelo DFT.



na estrutura porosa e na matriz do material, que foi mencionada no item 3.1

3.2 Fluorescência de raios-X: Na Tabela 2 mostra-se a variedade de compostos químicos presentes superficialmente. Os elementos encontrados em maior quantidade são: Si, Ca, Fe, K, S, P, sendo provenientes possivelmente do tipo de solo onde foi plantada a cana-de-açúcar e também da armazenagem e manuseio do material durante seu processo industrial. Esta matéria inorgânica pode obstruir a porosidade desenvolvida pela pirólise do bagaço de cana, fazendo com que a matriz de carbono não seja aproveitada na sua totalidade, sendo isto confirmado pela análise textural dos adsorventes, onde foi observada uma melhora nas propriedades texturais da cinza após a funcionalização podendo ser explicada devido à retirada de material inorgânico dos poros da cinza “*in natura*”.

Tabela 2. Composição química dos adsorventes.

Composição Química	Cinza “ <i>in natura</i> ”	Cinza funcionalizada
Si	31,3	33,8
Ca	17,8	21,2
Fe	14,6	15,5
K	22,3	13,3
S	5,1	6,6
P	3,6	3,8
Outros	5,2	5,8

3.3 Difração de raios-X: Como resultados preliminares, pode ser observada a reação do óxido de silício com a base alcalina utilizada no processo de funcionalização (hidróxido de amônia), sendo isto explicado com a perda de intensidade dos picos característicos do Quartzo em 2θ igual a 60° e 67° . Também pode ser observado na cinza funcionalizada, um aumento na intensidade do sinal do grafite ($2\theta = 27^\circ$), sinal da mudança

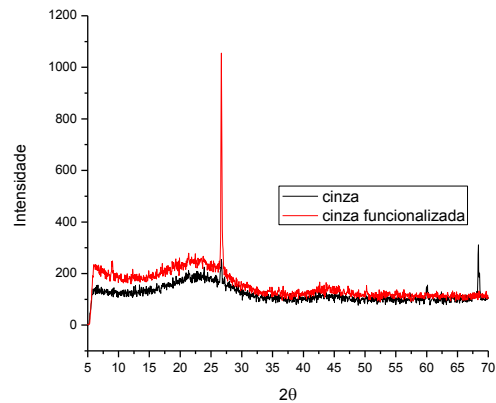


Figura 3. Difratograma de raios-X para os adsorventes estudados.

3.4 Calorimetria de imersão: Foram realizadas calorimetrias de imersão em 4 diferentes líquidos de molhado: Água [A], Benzeno [B], NaOH 0,1 M e HCl 0,1M. Isto permite conhecer primeiramente, se o nosso material possui uma química superficial mais hidrofílica que hidrofóbica ($-\Delta H_{im}[A] > -\Delta H_{im}[B]$) e, se na superfície predominam mais grupos ácidos do que básicos ($-\Delta H_{im}[NaOH] > -\Delta H_{im}[HCl]$) (Giraldo e Moreno, 2007). Diante disto e com a informação resumida na Tabela 3, pode-se afirmar que a natureza química das cinzas é mais hidrofóbica do que hidrofílica, permitindo trabalhar na adsorção de compostos apolares. Enquanto aos grupos ácidos ou básicos na superfície, pode-se observar que, tanto a cinza “*in natura*” quanto a funcionalizada, apresentam uma maior quantidade de grupos básicos do que grupos ácidos e, no caso da cinza funcionalizada, pode estar relacionada com a impregnação de grupos amina provenientes da funcionalização com hidróxido de amônia. Também pode ser concluído que a estrutura porosa da cinza “*in natura*” foi modificada, já que os calores de imersão aumentaram consideravelmente, produto de uma maior área superficial disponível para a interação do líquido de molhado com o sólido adsorvente.



Tabela 3. Entalpias de imersão obtidas experimentalmente em vários líquidos de molhado.

Material	Entalpia de imersão por líquido de molhado [J/g]			
	[A]	[B]	NaOH 0,1M	HCl 0,1M
Cinza "in natura"	7,56	14,75	11,48	27,91
Cinza funcionalizada	22,8	56,74	26,78	32,68

4. CONCLUSÕES

O método de funcionalização feito neste trabalho, além de aumentar o número de grupos básicos na superfície das cinzas com grupos amina, conseguiu modificar a estrutura porosa do material, sendo isto confirmado nos aumentos de área superficial, volume de poro, a variação dos poros na cinza "in natura" e nos difratogramas de raios-X, onde mudanças na estrutura inorgânica são encontradas ao analisar os sinais do silício e do grafite. A calorimetria de imersão mostrou que os nossos materiais são de caráter hidrofóbico, o que visa o nosso material para diferentes aplicações como adsorvente e também confirmou a mudança nas estruturas, tanto física como quimicamente, com a impregnação de grupos nitrogenados na superfície.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao PRH-28 ANP/Petrobras, à Universidade Federal de Pernambuco e ao Laboratório de sólidos porosos y calorimetria aplicada da Universidad de Los Andes em Bogotá, Colômbia.

6. REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in energy and Combustion Science*. v. 36, p. 327-363, 2010.
- ALI, A; ASIM, M; KHAN T. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 113, p. 170-183, 2012.
- GIRALDO, L; MORENO, J.C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. (89)2, p. 589-594, 2007.