

X- 003 – AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE INCORPORAÇÃO DE FULIGEM DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA USO COMO MEIOS FILTRANTES.

Júlia Aparecida Sanson⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Felipe de Aquino Lima⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São João del-Rei (CAP/UFESJ). Mestre e Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ/UFSCar).

Vádila Giovana Guerra Béttega⁽³⁾

Engenheira Química e Doutora pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Professora Doutora de Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR, CEP: 13565-905 – e-mail: juliasanson@estudante.ufscar.br

Endereço⁽²⁾: Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR, CEP: 13565-905 – e-mail: felipedeaquinolima@gmail.com

Endereço⁽³⁾: Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Rodovia Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR, CEP: 13565-905 – e-mail: vadila@ufscar.br

RESUMO

Com a intensificação da industrialização nos últimos anos, o descarte de contaminantes na atmosfera cresceu rapidamente, causando impactos para a saúde humana e para os ecossistemas. Além disso, a alta geração de resíduos agrícolas e industriais têm motivado o reaproveitamento de materiais, a fim de praticar a economia circular. Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias capazes de tratar o ar poluído com eficiência se torna cada vez mais necessário, bem como a descoberta de aplicações mais nobres para os resíduos. Por isso, o objetivo do presente trabalho é avaliar a viabilidade de incorporação de fuligem do bagaço de cana de açúcar em nanofibras poliméricas para uso como meios filtrantes para tratamento de ar poluído. Para isso, as cinzas provenientes de usinas do interior de São Paulo (SP) foram processadas por meio de moagem e peneiramento e a distribuição de tamanho e os diâmetros das partículas foram obtidos a partir da análise no equipamento Malvern Mastersizer. A caracterização foi feita com diversos testes e análises, incluindo picnometria, teste BET (Teoria de Adsorção Multimolecular), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), FRX (Fluorescência de Raio X) e EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva). As nanofibras foram produzidas por *electrospinning*. A incorporação será feita por dois métodos: deposição sobre as malhas e adição do material particulado na solução polimérica. Os resultados obtidos até o momento indicam o caráter adsorvente das cinzas, já que as amostras apresentaram alta área superficial e a presença de óxidos que interagem com as moléculas alvo da adsorção. Dessa maneira, é esperado que os filtros produzidos com a incorporação das cinzas apresentem boa eficiência para a remoção de poluentes do ar.

PALAVRAS-CHAVE: Cinzas do Bagaço de Cana de Açúcar, Nanofibras, *Electrospinning*, Meios Filtrantes

INTRODUÇÃO

A busca por tecnologias de tratamento e remoção de poluentes do meio ambiente têm se tornado cada vez mais frequente no mundo, visto que o impacto ambiental e de saúde pública causado pelo descarte de contaminantes é crescente na atualidade. Além disso, o reaproveitamento de matérias-primas dentro da cadeia produtiva é uma ação importante para a implementação da economia circular e para a preservação dos recursos naturais.

Neste contexto, a descoberta e utilização de adsorventes eficientes e baratos obtidos a partir de resíduos industriais e agrícolas ganham atenção de pesquisadores e do setor industrial por permitirem uma aplicação em larga escala, como é o caso por exemplo de resíduos de diesel, carvão, biochar e cinzas de bagaço de cana-de-

açúcar, materiais que demonstraram potencial para aplicação em meios filtrantes em pesquisas anteriores. (LOH; ET. AL, 2013). Dentre os materiais citados, as cinzas do bagaço de cana de açúcar, compostas majoritariamente por sílica, possuem excelentes características adsorventes e se destacam no cenário brasileiro, dado o grande número de usinas sucroalcooleiras no país.

A cinza do bagaço de cana de açúcar é um resíduo gerado a partir da queima da biomassa para produção de energia renovável nas usinas. Em 2021 o Brasil enfrentou a pior crise hídrica dos últimos 90 anos, o que resultou em uma crise energética, já que as hidrelétricas representam 63,8% da produção no país. Nesse contexto, foi necessário ativar as termelétricas para suprir a demanda nacional, usinas que produzem energia a partir da queima de combustíveis fósseis e causam grande impacto ambiental. (CNN Brasil, 2021). Com o aumento da conscientização sobre os malefícios das fontes não renováveis, a geração de energia limpa está sendo cada vez mais incentivada e implementada mundialmente. A energia de biomassa é uma das alternativas frente às fontes não renováveis e consiste na queima de matérias orgânicas recentes, representando 8,2% da matriz elétrica brasileira, ficando atrás somente das energias hidrelétrica e eólica. (EPE, 2022).

Quando se trata da produção de energia de biomassa no Brasil, o bagaço de cana de açúcar é um recurso com grande potencial de aproveitamento dentre as fontes disponíveis. Isto porque o país apresenta números significativos em relação à produção do setor sucroalcooleiro. O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, possuindo mais de 400 usinas em toda sua extensão territorial. Estima-se que na safra 2020/2021 a área plantada foi igual à 10 milhões de hectares, com uma produtividade de 77 toneladas de cana de açúcar por hectare plantado (IBGE 2020). De acordo com o CONAB (2020), do total colhido, 642 milhões de toneladas de cana foram processadas, tanto para a produção de açúcar como de álcool. Como resultado desse processamento, foram gerados 180 milhões de toneladas de bagaço. A queima do bagaço de cana de açúcar na caldeira para geração de energia produz cinzas a uma razão de 6kg de cinzas/250kg de bagaço, de acordo com a revista Saneamento Ambiental (2001). Considerando um consumo de 95% da matéria orgânica, pode-se estimar que seria gerado mais de 4 milhões de toneladas de fuligem de cana, caso o potencial energético fosse aproveitado integralmente.

Atualmente, este resíduo é utilizado como fertilizante agrícola, retornando à cadeia produtiva da cana de açúcar ou ainda de outros cultivos. Pesquisas recentes analisaram o potencial do material em diferentes aplicações, como substituto do cimento na produção de concreto para construção civil, enchimento de compósitos, inibidor de enzimas e em sistemas de adsorção e absorção. (LOH; ET. AL, 2013). Especificamente nos trabalhos explorando seu caráter adsorvente, a fuligem da cana de açúcar demonstrou eficiência para remoção de poluentes da água, como o azul de metileno, amônia e metais pesados. (ALVARENGA; CORREA, 2021).

Pode-se citar, ainda, a necessidade de se desenvolver tecnologias mais eficientes e acessíveis para o tratamento de água e limpeza do ar, motivada principalmente pelo alto nível de industrialização e urbanização do mundo. Neste contexto, as nanofibras poliméricas se destacam por apresentarem alta eficiência e baixa queda de pressão em sistemas de filtração (BORTOLASSI, 2019).

Dessa maneira, o objetivo desta pesquisa é avaliar a viabilidade da incorporação da fuligem do bagaço de cana de açúcar, a partir de diferentes métodos, em meios filtrantes. Para isso, a fuligem será submetida a processos físicos, como moagem e peneiramento, e posteriormente será caracterizada em relação à distribuição de tamanho, forma, área superficial, volume de poros, entre outros, para se obter indícios do seu potencial adsorvente. Os meios filtrantes serão nanofibras poliméricas produzidas a partir do *electrospinning*. Ao final, deseja-se avaliar o desempenho dos meios filtrantes contendo a fuligem, avaliando a sua eficiência e viabilidade para filtração de ar e água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente as cinzas de bagaço de cana de açúcar, coletadas em usinas do estado de São Paulo, foram submetidas a tratamentos físicos. Para isso, o material passou primeiramente pelo processo de moagem, a fim de diminuir ao máximo o tamanho das partículas. As condições de operação do moinho foram avaliadas e ajustadas de modo a se extrair as partículas mais finas. Após a cominuição, as cinzas foram peneiradas e classificadas de acordo com o tamanho das partículas obtidas em cada abertura de peneira. Além disso, a distribuição de tamanho das partículas e seus diâmetros foram obtidos pela análise no equipamento Malvern

Mastersizer que utiliza a técnica de difração a laser para medir o tamanho da partícula e a distribuição do tamanho das partículas de materiais pulverulentos.

Depois do tratamento físico (moagem e peneiramento), as amostras foram caracterizadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As energias emitidas durante a varredura permitem a formação de imagens de alta definição pelo equipamento, o que resulta numa análise mais profunda da estrutura do material em relação à disposição das fibras e à superfície do adsorvente. É utilizado um software para análise das imagens geradas e determinação da distribuição do diâmetro das fibras e das partículas. As amostras também foram caracterizadas pela picnometria para determinação da densidade e massa específica das partículas, com a utilização de gás Hélio.

Para verificar a composição das cinzas, as amostras foram submetidas ainda aos testes de Fluorescência de Raio X (FRX) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS), métodos analíticos que indicam a presença dos elementos químicos no material. A área superficial das partículas foi determinada por meio do método BET (Teoria de Adsorção Multimolecular) com adsorção de nitrogênio.

Para a construção dos meios filtrantes, nanofibras poliméricas foram fabricadas a partir do método de *electrospinning*, o mais apropriado para este caso, pois é de fácil manuseio e permite um controle maior sobre a estrutura e a morfologia das fibras (BORTOLASSI, 2019). O sistema do *electrospinning* é formado por uma bomba de infusão, uma seringa, uma fonte de alta tensão e um coletor, e dois eletrodos são posicionados para criar uma diferença de potencial entre a agulha da seringa e o coletor. A solução é adicionada na bomba de infusão e forma-se uma gota na ponta da agulha, que se alonga devido à presença da tensão elétrica, assemelhando-se a um cone. Dessa forma, um jato é emitido e a solução é depositada no coletor, formando as nanofibras. (BORTOLASSI, 2019).

Nesta pesquisa, serão utilizadas duas composições diferentes de soluções: uma de poliacrilonitrila (PAN) com dimetilformamida (DMF) e outra de acetato de celulose (AC) com acetona e dimetilsulfóxido (DMSO). A vantagem de utilizar o PAN é que o polímero produz fibras mais resistentes e de fácil manuseio, por ser amplamente utilizado. Já o acetato de celulose, possui um caráter inovador e sustentável. Dessa forma, os testes serão realizados com ambos os polímeros a fim de verificar os desafios da incorporação das cinzas nas fibras e os resultados obtidos.

Parâmetros como concentração da solução polimérica, distância entre agulha e coletor, tensão elétrica e tempo de coleta foram determinados e ajustados para a produção das nanofibras. Em etapas futuras pretende-se incorporar as cinzas do bagaço de cana de açúcar nas malhas fabricadas tanto pela adição das partículas na solução polimérica quanto pela deposição do material sobre o meio filtrante. A incorporação e aderência das partículas nas fibras dependerá da granulometria atingida durante as etapas de tratamento físico da fuligem.

Dessa forma, as nanofibras produzidas também serão analisadas por MEV, antes e depois da incorporação do material, para que seja possível comparar o efeito causado pelas cinzas na estrutura do meio filtrante. Também pretende-se realizar testes com as cinzas ativadas termicamente, para aumentar a área superficial e avaliar o efeito da ativação na adsorção. As eficiências dos diferentes meios filtrantes produzidos serão medidas também a partir do método BET. Será utilizado um analisador de partículas por mobilidade elétrica (SMPS), equipamento que fornece a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanho de alta precisão. Assim, será possível determinar a eficiência dos meios filtrantes na coleta de nanopartículas do ar. Outro fator que será analisado é a queda de pressão obtida nos meios filtrantes, já que é um parâmetro importante para avaliar sua aplicabilidade a nível comercial. Com informações sobre a eficiência e queda de pressão será possível calcular o fator de qualidade dos meios filtrantes.

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Inicialmente, as cinzas de bagaço de cana de açúcar provenientes de usinas de São Paulo (SP) foram submetidas a um processo de moagem, por meio de um moinho de bolas, a fim de promover a cominuição do material e obter partículas bem finas. O processo foi realizado durante uma semana, por cerca de 8 horas por dia. Para avaliar o resultado da moagem, o material foi peneirado. Foi utilizada uma sequência de peneiras e um vibrador mecânico para auxiliar a passagem das partículas através das aberturas. O resultado é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados do processo de peneiramento das cinzas

Amostra	Mesh	Abertura (mm)	Massa retida (g)
1	115	0,125	8
2	170	0,088	18
3	200	0,074	24
4	250	0,062	10
5	270	0,053	10
6	400	0,037	0

Como pode ser observado, as peneiras com Mesh de 170, 200, 250 e 270 obtiveram uma quantidade de massa retida maior do que as outras. Por isso, os métodos de caracterização foram feitos utilizando essas amostras.

Após a moagem e peneiramento, as amostras foram submetidas à análise no equipamento Malvern Mastersizer. Os diâmetros obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da análise Malvern Mastersizer

Amostra	D(v0,1)	D(v0,5)	D(v0,9)	D(4,3)	D(3,2)
2	0,15	1,51	29,10	10,28	0,48
3	0,15	1,12	13,12	4,81	0,44
4	0,19	6,89	151,02	42,33	0,69
5	0,16	2,16	30,17	10,12	0,51

Percebe-se que há diferentes diâmetros de partículas no material. Com relação ao diâmetro mediano D(v0,5), os valores obtidos para as amostras 2, 3 e 5 são mais favoráveis para a incorporação das partículas nas nanofibras. No entanto, o diâmetro de Sauter D(3,2) é mais assertivo para se determinar o diâmetro mediano de partículas, já que ele considera parâmetros que caracterizam a amostra com relação a sua forma levando em consideração a relação volume/área de superfície da partícula de interesse. Como os valores de D(3,2) obtidos são bem próximos, pode-se dizer que todas as amostras possuem diâmetros medianos semelhantes para a aplicação aqui desejada.

Em seguida, as amostras foram caracterizadas com relação à densidade e área superficial, por meio da picnometria com gás Hélio e teste BET com adsorção de nitrogênio, respectivamente.

Tabela 2: Resultados da picnometria e teste BET

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Área Superficial (m ² /g)
2	2,3399	95,40
3	2,3752	88,40
4	2,4268	63,20
5	2,4799	51,40

Nota-se que as densidades obtidas são semelhantes para todas as amostras. Já com relação às áreas superficiais, não há um padrão de comportamento do parâmetro com relação ao tamanho das partículas. Ao fazer uma comparação dos resultados com um trabalho de caracterização de cinzas de bagaço de cana de açúcar para uso como adsorventes, em que a densidade determinada foi de 2,07g/cm³ e a área superficial de 100,68 m²/g (RODRÍGUEZ-DIAZ et al. 2015), concluiu-se que os valores são coerentes. Pretende-se submeter as cinzas a um tratamento térmico para ativá-las e aumentar ainda mais a área superficial.

As imagens geradas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são mostradas a seguir. É possível observar os diferentes diâmetros presentes e os poros existentes nas partículas, os quais são responsáveis pela elevada área superficial e pela capacidade adsorvente do material.

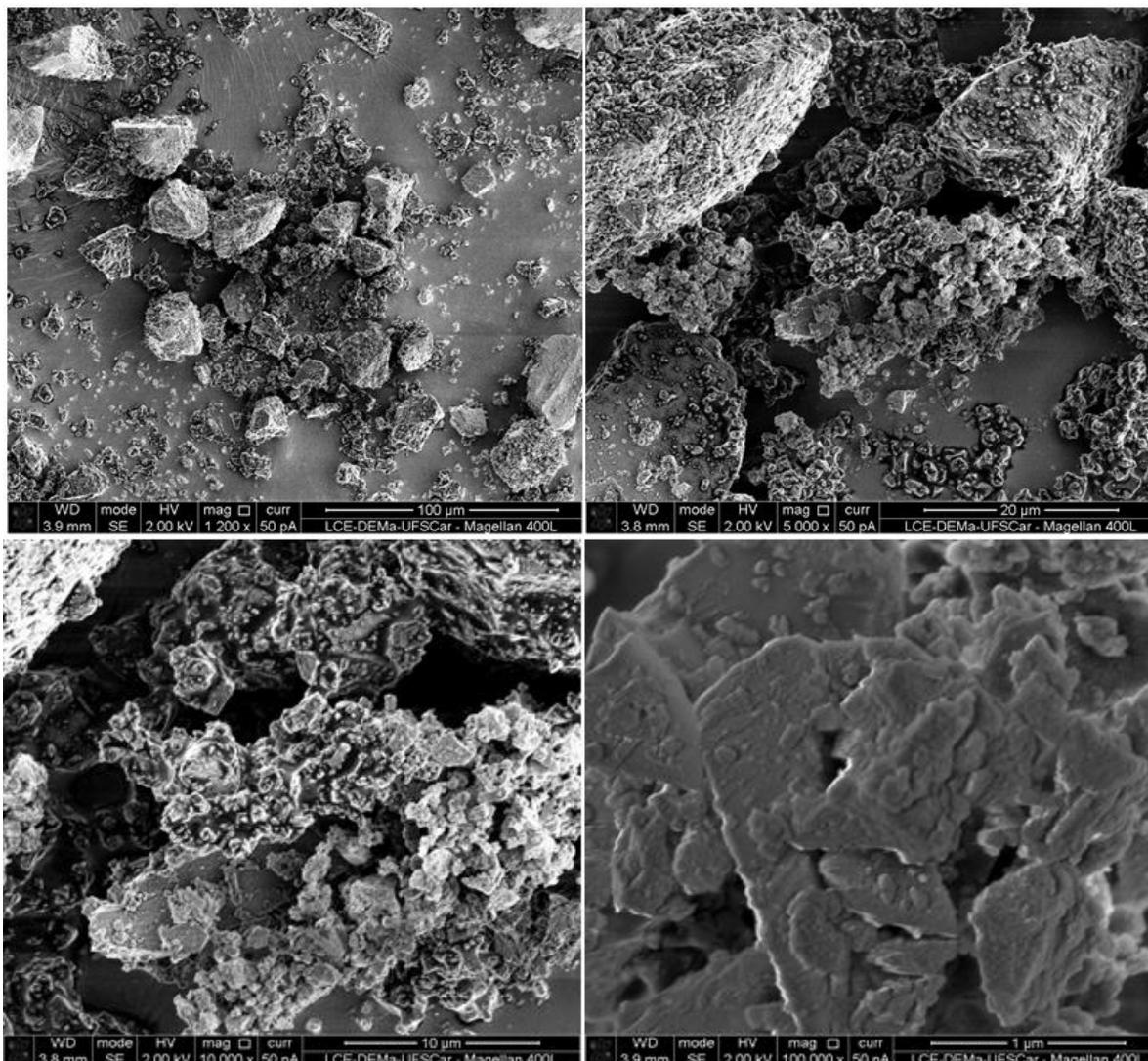


Figura 1: Imagens das cinzas geradas por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados dos testes referentes à composição do material são apresentados a seguir. A Tabela 3 contém os resultados da Fluorescência de Raio X (FRX) e a Tabela 4, da Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS).

Tabela 3: Resultados da Fluorescência de Raio X (FRX)

Si	Fe	K	Ca	Al	Ti	P	S	Mg
80,77%	4,75%	4,29%	3,63%	2,95%	1,12%	1,01%	0,44%	0,36%

Tabela 4: Resultados da Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Elemento	Massa Norm. (%)
C	31,55
O	33,18
Si	32,87
Ni	1,60
Ca	0,34
Al	0,38
Mg	0,09

De acordo com as tabelas apresentadas, o material apresenta cerca de 30% de carbono, o que sugere a presença de matéria orgânica, restante da queima do bagaço, e 70% de matéria inorgânica, composta

principalmente por óxidos. Em ambos os testes, os elementos silício, alumínio e cálcio apresentaram altas composições, indicando a presença desses óxidos no material, com destaque para a sílica. Assim, com a confirmação da presença dos óxidos nas cinzas, as interações com moléculas alvo da adsorção ocorrem e o poder de adsorção do material é favorecido.

FABRICAÇÃO DOS MEIOS FILTRANTES

Para a fabricação das nanofibras poliméricas por meio da técnica de *electrospinning*, os parâmetros de operação foram ajustados, a fim de obter malhas resistentes, com fibras dispostas de forma aleatória e sem a formação de *beads*, de modo a obter uma filtração eficiente. As condições otimizadas foram obtidas a partir da literatura, para a utilização da poliacrilonitrila (PAN) (BORTOLASSI, 2019), e de testes experimentais, para o acetato de celulose.

Tabela 5: Condições do *electrospinning*

Polímero	0,8 g de PAN	1,2 g de AC
Solventes	10 ml de DMSO	6 ml de DMSO e 4 ml de acetona
Vazão da solução	2 ml/h	0,4 ml/h
Voltagem	25 kV	13 kV
Distância do coletor	15 cm	10 cm
Velocidade de rotação do coletor	550 rpm	350 rpm
Diâmetro da agulha	0.7 mm	0.7 mm
Duração do <i>electrospinning</i>	60 min	60 min

PRÓXIMAS ETAPAS

As próximas etapas da pesquisa consistem em testar a incorporação das cinzas nas nanofibras por diferentes métodos, caracterizar os meios filtrantes produzidos e avaliar suas eficiências a fim de determinar a condição otimizada para a fabricação.

A incorporação das cinzas será realizada de duas formas: pela deposição das cinzas na nanofibra fabricada e pela adição do material na solução polimérica antes do *electrospinning*. Para a realização da incorporação pelo segundo método proposto, serão feitos testes seguindo um planejamento experimental, a fim de avaliar o efeito de três condições, sendo elas a massa de cinzas, o tempo de banho ultrassônico e o tempo de mistura da solução. Posteriormente, os métodos de incorporação serão comparados e as eficiências dos filtros produzidos serão medidas para determinar a melhor condição para a fabricação. Após a definição das condições ótimas, pretende-se refazer o filtro com as cinzas ativadas para verificar se há ganho de eficiência.

CONCLUSÕES

A avaliação da incorporação de fuligem de bagaço de cana de açúcar em nanofibras poliméricas para uso como meios filtrantes se torna relevante à medida que os impactos negativos causados pela poluição atmosférica aumentam e a geração de resíduos agrícolas e industriais cresce.

Dessa forma, a presente pesquisa coletou cinzas do bagaço de cana de açúcar de usinas do interior de São Paulo (SP) e tratou por meio da moagem e peneiramento, para que fosse possível aplicá-las nos experimentos. A caracterização do material mostrou que as partículas possuem diâmetros medianos de Sauter na faixa de 0,5 a 0,7 micrômetros e área superficial disponível para adsorção entre 51,40 a 95,40 m²/g, fatores positivos para a aplicação desejada. Além disso, os testes de composição demonstraram que o material possui cerca de 30% de matéria orgânica e alta presença de óxidos de sílica, dados coerentes com a literatura.

Para a produção das nanofibras, as condições otimizadas foram obtidas e as duas composições apresentam potencial para a filtração, sendo que a vantagem do acetato de celulose é seu caráter inovador e sustentável frente à poliacrilonitrila.

Portanto, os testes realizados indicam que as cinzas utilizadas apresentam capacidade adsorvente e é possível seguir com a pesquisa para avaliar os métodos de incorporação e a eficiência dos filtros produzidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes, CNPq e ao Programa de Especialização em Biocombustíveis (PRH 39.1/ANP-FINEP) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVARENGA, Augusto Duarte. CORREA, Daniel Souza. Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for eficiente removal of water pollutants. *Journal of Cleaner Production*, São Paulo, v. 285, fev. 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620354226?via%3Dihub>>. Acesso em: 18/03/2022.
2. BORTOLASSI, Ana Cláudia Canalli. Desenvolvimento e avaliação de meios filtrantes com nanofibras eletrofiadas e agentes bactericidas aplicados na filtração de ar. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2019.
3. DRIEMEIER, Carlos et al. Characterization of sugarcane bagasse powders. *Powder Technology*, São Paulo, v. 214, p. 111-116, nov. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591011003949?via%3Dihub>>. Acesso em: 18/03/2022.
4. FIESP/CIESP, Ampliação da Oferta de Energia através da Biomassa. Set. 2001. GOVERNO DO BRASIL. Fontes de energia renováveis representam 83% da matriz elétrica brasileira. 28 jan. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2020/01/fontes-de-energia-renovaveis-repres-entam-83-da-matriz-eletrica-brasileira>>. Acesso em: 18/03/2022.
5. KIM, Han Joo et al. Composite electrospun fly ash/polyurethane fibers for absorption of volatile organic compounds from air. *Chemical Engineering Journal*, Kathmandu, v. 230, p. 244-250, ago. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894713008711?via%3Dihub>>. Acesso em: 18/03/2022.
6. LOH, Y.R. et al. Sugarcane bagasse – The future composite material: A literature review. *Resources, Conservation and Recycling*, Sarawak, v. 75, p. 14-22, jun. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092134491300058X?via%3Dihub>>. Acesso em: 18/03/2022.
7. MALAR, João Pedro. Crise energética deve aliviar em 2022, mas espaço para queda em contas é pequeno. *CNN Brasil*, São Paulo, 31 dez. 2021. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/business/crise-energetica-deve-aliviar-em-2022-mas-espaco-para-queda-em-contas-e-pequeno/#:~:text=O%20Brasil%20passou%20em%202021,risco%20de%20apag%C3%B5es%20ou%20ra%C3%A7%C3%B5es%20de%20energia>>. Acesso em: 18/03/2022.
8. MATRIZ ENERGÉTICA E ELÉTRICA. Empresa de Pesquisa Energética, 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 12/04/2023
9. PEGORARO, Caroline Almeida. Consumo energético e não-energético do bagaço de cana de açúcar no Brasil: série histórica 2010-2020. XXVIII Congresso virtual de Iniciação Científica da Unicamp, 2020.
10. RODRÍGUEZ-DÍAZ, Joan Manuel et al. Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent in Bioenergy Research, v. 8, n. 4, p. 1885-1895, 2015.