



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOMATERIAIS SINTETIZADOS A PARTIR DOS GASES DE PIRÓLISE DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR¹

Joner Oliveira Alves²
Chuanwei Zhuo³
Yiannis Ângelo Levendis⁴
Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Resumo

A tradicional produção de açúcar associada à crescente produção de etanol faz da indústria sucroalcooleira um dos principais segmentos da economia brasileira. As indústrias brasileiras de açúcar e etanol processam cerca de 630 milhões de toneladas de cana em 2010, gerando aproximadamente 142 milhões de toneladas de bagaço. Neste trabalho foi empregado o processo de pirólise do bagaço da cana, seguido de um sistema de catálise dos gases gerados visando a síntese de nanomateriais. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram empregadas para a caracterização microestrutural dos nanomateriais formados durante o processo. Os resultados apontaram a formação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com comprimentos de 10 µm a 40 µm e diâmetros entre 20 nm e 50 nm.

Palavras-chave: Bagaço; Cana-de-açúcar; Nanomateriais; Pirólise.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS SYNTHESIZED FROM PYROLYSIS GASES OF SUGARCANE BAGASSE

Abstracts

The traditional sugar production associated with the growing production of ethanol have done of the sugarcane industry one of most important segments of the Brazilian economy. Brazilian industries of sugar and ethanol processed about 630 million tons of sugarcane in 2010, generating approximately 142 million tons of bagasse. In this work, the pyrolysis process of sugarcane bagasse was used in association with a catalytic system of the generated gases aiming the synthesis of nanomaterials. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to microstructural characterization of nanomaterials produced during the process. Results showed the formation of multi-wall carbon nanotubes with lengths of 10-40 µm and diameters of 20-50 nm.

Key-words: Bagasse; Sugarcane; Nanomaterials; Pyrolysis.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Pesquisador pleno, ArcelorMittal Inox Brasil, Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

³ Doutorando, Northeastern University (EUA), Mestre em Engenharia Mecânica.

⁴ Professor emérito, Northeastern University (EUA), Doutor em Engenharia Ambiental.

⁵ Professor titular, Universidade de São Paulo - USP, Doutor em Engenharia Metalúrgica.



1 INTRODUÇÃO

A redução dos gases do efeito estufa tem sido amplamente discutida, principalmente devido à recente correlação com o aquecimento global. O emprego do etanol em substituição aos combustíveis fósseis é considerado uma das principais medidas a serem adotadas, uma vez que estes combustíveis são responsáveis por 73% da produção de CO₂. Segundo a Agência Internacional de Energia - AIE, a oferta global de biocombustíveis terá aumento de 190 mil barris por dia em 2010, atingindo 1,8 milhões de barris diários. A fermentação é o principal processo empregado na indústria sucroalcooleira, durante esta etapa é gerado um resíduo conhecido como bagaço da cana-de-açúcar. Aproximadamente 225 kg deste resíduo são gerados para cada 1.000 kg de cana inserida no processo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - Conab, a produção brasileira de etanol em 2009 foi de aproximadamente 28 bilhões de litros, demandando 350 milhões de toneladas de cana e gerando cerca de 80 milhões de toneladas de bagaço. Os números da geração deste resíduo são ainda maiores quando considerada a cana utilizada na produção de açúcar, juntas as indústrias brasileiras de açúcar e álcool processaram cerca de 630 milhões de toneladas de cana em 2009, gerando aproximadamente 142 milhões de toneladas de bagaço.⁽¹⁻⁴⁾

Somando-se o volume atual de produção com as perspectivas futuras (ampliação do mercado de carros flex e aumento da produtividade com a introdução da primeira cana transgênica do mundo), cria-se um cenário amplamente favorável para o consumo da cana-de-açúcar brasileira e, por conseguinte para a geração do bagaço. Portanto, a busca por novas tecnologias para a correta destinação deste resíduo possui grande potencial de aplicabilidade. O bagaço da cana possui conteúdo energético de 17 MJ/kg, podendo ser queimado em fornos e caldeiras para produzir energia elétrica e vapor, sendo este um processo economicamente eficiente e com baixos índices de poluição. Considerando a produção total deste resíduo em 2009 (142 milhões de toneladas), hipoteticamente, cerca de 2.400 GJ de energia poderiam ser gerados. As usinas de etanol brasileiras são auto-suficientes e em algumas plantas industriais ainda exportam os excedentes de energia elétrica para a rede pública, graças ao emprego de um sistema de produção combinada de calor e potência (sistema de co-geração) instalado na própria usina, que emprega apenas o bagaço como fonte de energia.⁽³⁻⁵⁾

O presente trabalho apresenta uma tecnologia inovadora para o atual processo de geração de energia através da queima do bagaço da cana-de-açúcar, visando uma redução das emissões gasosas e a produção de nanotubos de carbono, materiais com alto valor de mercado.

A nanotecnologia tem despertado o interesse de diversas áreas devido às enormes possibilidades de aplicações. Os produtos que empregam nanotecnologia movimentaram cerca de US\$11 trilhões em 2010, sendo que US\$340 bilhões foram correspondentes apenas aos nanomateriais, como por exemplo, os catalisadores para automóveis, materiais para gravação magnética e componentes para protetores solares. Dentre os produtos de nanotecnologia, os nanotubos de carbono (CNTs) destacam-se como os mais promissores. Os CNTs possuem inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas devido às suas excepcionais propriedades, tais como alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura, baixa densidade, transporte elétrico, altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura.⁽⁶⁻⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima empregada neste trabalho foi o bagaço da cana-de-açúcar fornecido por uma indústria de etanol localizada no estado de São Paulo (Brasil). O material foi recebido na forma de uma fibra seca (Figura 1) tendo sido pulverizado a uma granulometria inferior a 500 μm antes de ser utilizado.



Figura 1. Bagaço da cana-de-açúcar como recebido.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 gramas do material no sistema. O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente e podem atingir 1.100°C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 2.

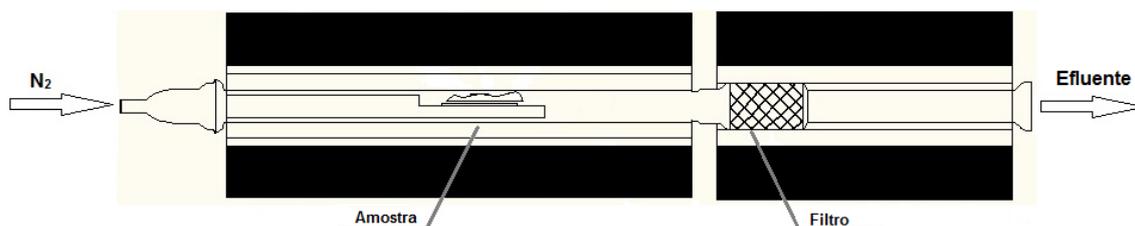


Figura 2. Desenho do aparato utilizado nos experimentos.

Visando a ausência de ar, a atmosfera do aparato foi controlada com a adição de nitrogênio na entrada do tubo de quartzo. O cadinho é inserido no primeiro forno, no qual ocorre o processo de pirólise do material. O efluente da pirólise passa ao segundo forno onde um filtro de carvão de silício retém 97% das partículas sub-mícron. A temperatura no forno primário foi variada entre 600°C, 800°C e 1.000°C, enquanto a temperatura no forno secundário foi mantida constante a 1.000°C. No forno secundário foi introduzido o catalisador.

O sistema catalisador foi composto por uma tela de aço inoxidável - tipo 304 (uma liga constituída de 71% ferro, 19% cromo e 10% níquel). Esta tela foi utilizada sem pré-tratamentos, peças de 300 x 100 mm foram enroladas em forma circular com cerca de 40 mm de diâmetro e inseridas no forno secundário de forma paralela à direção do fluxo de gases.

Amostras de diferentes regiões da tela metálica foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Hitachi 4800, e em dois tipos de Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), um de baixa resolução (modelo JEOL 1010 - tensão de aceleração de 70 kV) e um de alta resolução (modelo JEOL 2010 - tensão de aceleração de 200 kV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta as imagens MEV dos materiais sintetizados a partir do bagaço da cana. As imagens A, B e C (coluna esquerda) são referentes aos nanomateriais obtidos com uma temperatura de pirólise de 600°C, e as imagens D, E e F (coluna direita) representam materiais oriundos da pirólise a 1.000°C.

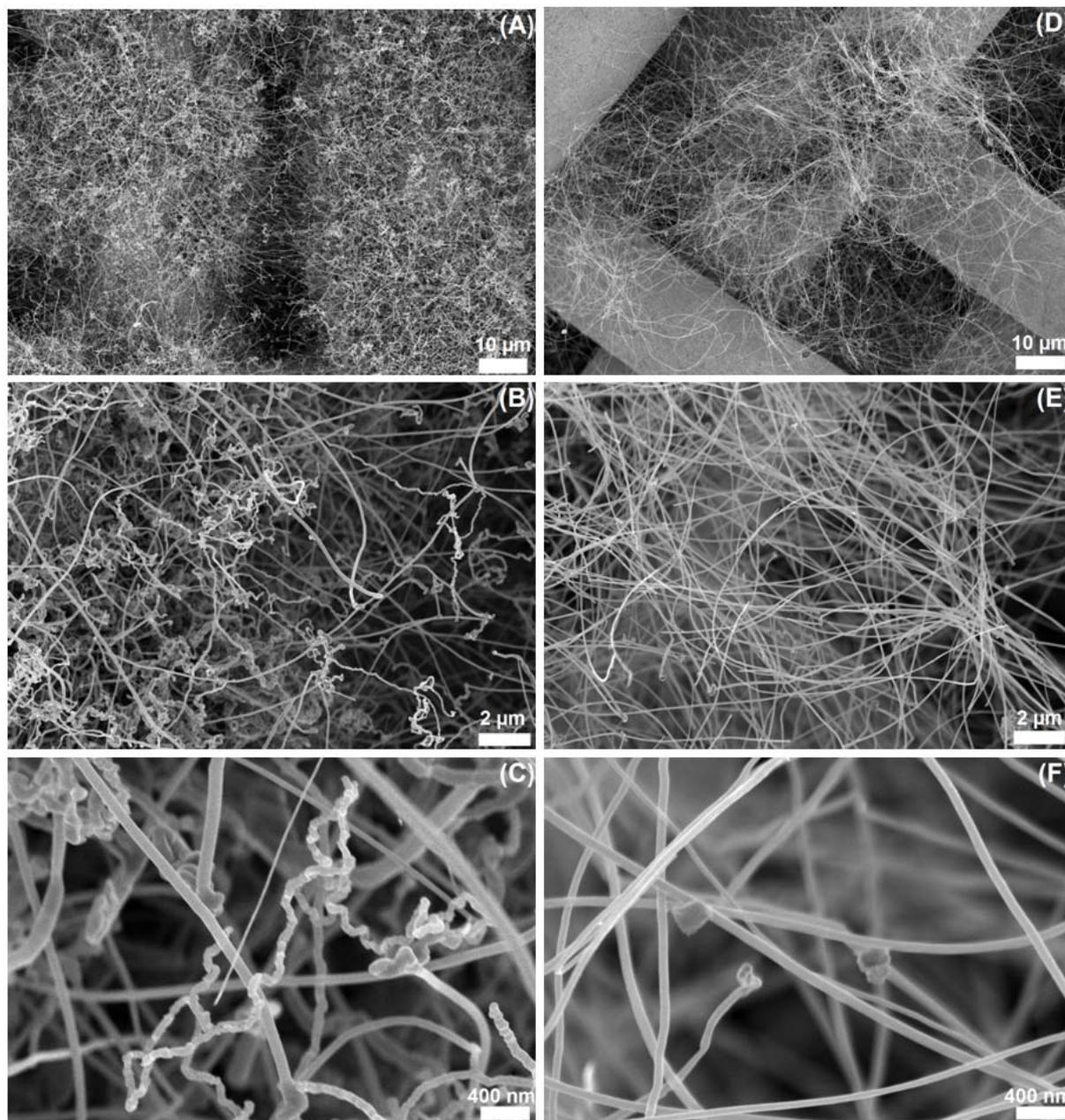


Figura 3 - Imagens MEV dos nanomateriais obtidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1.000°C (coluna direita - D, E e F).

As imagens 3-A e 3-D exibem uma resolução na qual é possível observar a tela catalisadora ao fundo com as ramificações dos nanomateriais impregnados na superfície de um modo não uniforme. Os nanotubos foram formados nas partículas sólidas de carbono que foram precipitadas na superfície do metal após a supersaturação causada pela reação entre os hidrocarbonetos produzidos pela queima do bagaço e a superfície ativa da tela metálica.⁽⁹⁻¹¹⁾

Uma alta densidade de emaranhados de fibras de nanomateriais foi formada, como mostram as imagens 3-B e 3-E. Os nanomateriais abrangem a tela catalisadora de forma irregular. Os experimentos realizados com uma temperatura de pirólise de 600°C apresentaram um volume de nanomateriais superior aos que foram produzidos com temperatura de pirólise de 1.000°C.

Microscopias com uma maior resolução podem ser observadas nas imagens 3-C e 3-F. Os experimentos realizados com a temperatura de pirólise de 1.000°C apresentaram imagens mais “limpas”, com as terminações das fibras bem estabelecidas e um formato mais retilíneo.

Tessonier et al.⁽¹²⁾ investigaram as propriedades químicas e estruturais de alguns tipos de nanotubos de carbono atualmente comercializados. Dentre os nanotubos analisados no citado trabalho, dois apresentaram características estruturais semelhantes aos produzidos neste trabalho através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. Os nanotubos que se mostraram semelhantes foram o NC 3100 da empresa Nanocyl S.A. (Bélgica) e o Baytubes da Bayer MaterialScience AG (Alemanha), sendo que estas empresas são duas das maiores produtoras mundiais de nanomateriais.

Os resultados de micrografia eletrônica de transmissão referentes aos nanomateriais sintetizados a partir do bagaço cana estão exibidas na Figura 4. As imagens dispostas na coluna à esquerda (A, B e C) são referentes aos nanomateriais obtidos com a temperatura de pirólise de 600°C, e as imagens dispostas na coluna à direita (D, E e F) representam materiais produzidos a partir da pirólise a 1.000°C.

As imagens MET exibidas em 4-A e 4-D apontam a formação de fios longos com comprimentos entre 20 µm e 50 µm, sendo que comprimentos maiores chegaram a ser registrados em outras imagens, porém com um menor volume produzido.

Como esperado, as imagens 4-B e 4-E mostraram que os nanomateriais produzidos a partir do bagaço da cana possuem a forma tubular característica dos nanotubos de carbono. Foram produzidos nanotubos com diâmetros entre 20 nm e 50 nm.

As imagens 4-C e 4-F foram obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão com alta resolução do *MIT - Massachusetts Institute of Technology*, portanto possuem uma capacidade de aumento tal que possibilita uma análise da estrutura das paredes dos nanotubos. Foi evidenciada a presença de múltiplas camadas de grafeno paralelas ao redor de uma cavidade oca, estrutura esta relacionada aos nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs).

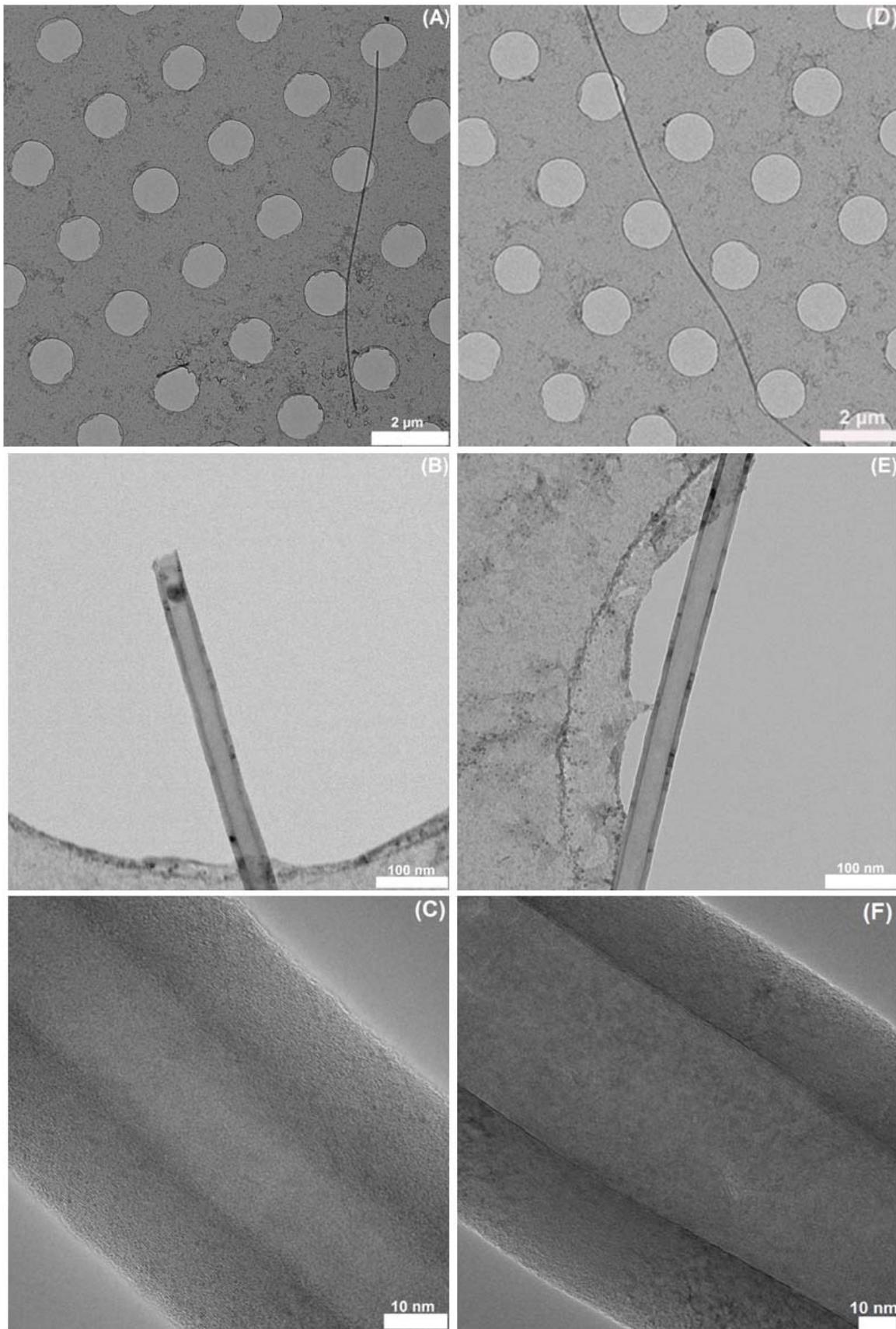


Figura 4 - Imagens MET dos nanomateriais obtidos com a pirólise do bagaço da cana-de-açúcar a 600°C (coluna esquerda - A, B e C) e 1.000°C (coluna direita - D, E e F).



4 CONCLUSÕES

O processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar produziu hidrocarbonetos leves que foram empregados como fonte de carbono para a produção de nanomateriais. Foram produzidas altas densidades de emaranhados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diâmetros de 20 nm a 50 nm e comprimentos na faixa de 10 μ m a 40 μ m. Portanto, o uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de nanotubos de carbono mostrou ser bastante satisfatória e uma área interessante para investimentos futuros.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na Northeastern University (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- 1 HOOGWIJK, M., FAAIJ, A., VRIES, B., TURKENBURG, W. Exploration of regional and global cost-supply curves of biomass energy from short-rotation crops at abandoned cropland and rest land under four IPCC SRES land-use scenarios. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 1, p. 26-43, 2009.
- 2 IEA - International Energy Agency. *Statistics & Balances*. Disponível em <<http://www.iea.org/stats/index.asp>>, acesso em 30/04/2010.
- 3 MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 47-54, 2002.
- 4 PORTO, S.I., SILVA, A.C.P., OLIVEIRA, E.P. Relatório da produção brasileira de cana-de-açúcar. CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, 2010.
- 5 WYMAN, C.E. *Handbook on bioethanol: production and utilization*. Applied Energy Technology Series. Washington: Taylor & Francis, 1996.
- 6 PITKETHLY, M.J. Nanoparticles as building blocks. *Nano Today*, v. 36, p. 36-42, 2003.
- 7 BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A., HEER, W.A. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.
- 8 GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. *Materials Today*, v. 10, n. 1-2, 2007, p. 28-35.
- 9 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECYT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.). *Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia*. 1^a ed., Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.X
- 10 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Análise dos hidrocarbonetos leves gerados durante o processo de pirólise do bagaço da cana-de-açúcar. In: 65^o Congresso da ABM - Internacional, Rio de Janeiro. Anais... p. 766-773, 2010.
- 11 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. TMS 140th Annual Meeting & Exhibition. Proceedings... San Diego - EUA, 2011.
- 12 TESSONNIER, J-P., ROSENTHAL, D., HANSEN, T.W., HESS, C., SCHUSTER, M.E., BLUME, R., et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*, v. 47, p. 1779-1798, 2009.