



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FELIPE MOTA MARTINS

**PURIFICAÇÃO DE CINZAS DE CASCAS DE CASTANHA DE CAJU PARA
OBTENÇÃO DE SÍLICA ORGÂNICA DE ALTA PUREZA**

FORTALEZA

2015

FELIPE MOTA MARTINS

**PURIFICAÇÃO DE CINZAS DE CASCAS DE CASTANHA DE CAJU PARA
OBTENÇÃO DE SÍLICA ORGÂNICA DE ALTA PUREZA**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos exigidos à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M343p Martins, Felipe Mota.
Purificação de cinzas de cascas de castanha de caju para obtenção de sílica orgânica de alta pureza / Felipe Mota Martins. – 2016.
65 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Silício. 2. Rota química. 3. Castanhas de caju. I. Título.

CDD 620.1

FELIPE MOTA MARTINS

PURIFICAÇÃO DE CINZAS DE CASCAS DE CASTANHA DE CAJU PARA
OBTENÇÃO DE SÍLICA ORGÂNICA DE ALTA PUREZA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 29/07/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Paulo Herbert França Maia Junior
Faculdade Maurício de Nassau (UNINASSAU)

A meus pais Manoel Teixeira Martins e Maria Francisca Mota e à minha irmã Camila Mota Martins pelo apoio e pelo carinho que me ajudaram a alcançar este objetivo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof.º Dr.º Francisco Nivaldo Aguiar Freire, pela excelente orientação, apoio, suporte e pelo tempo dedicado. E aos professores Prof.ª Dr.ª Ana Fabíola Leite Almeida e ao Prof.º Dr.º William Barcelos, pelo apoio e valiosas críticas que em muito contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos da secretaria do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Valdir de Matos de Almeida Júnior e Juliana Arruda Lima, pelo apoio e pelo suporte prestado durante esse tempo de convivência.

Aos amigos do Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis da UFC (LAFFER), pela disposição de tempo, equipamentos e orientação, em especial aos alunos de iniciação científica Aline Cosmo de Sena, Francisco Klayton Marques de Alencar e Lucas Silva pelo auxílio durante a realização dos experimentos, ao mestrando Francisco Edwalder da Silva Teixeira e aos doutorandos Paulo Herbert França Maia Júnior e Francisco Marcone Lima pelo tempo cedido e pelas valiosas críticas e sugestões.

Ao amigo Dr.º Jefferson Salles do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) e ao Prof.º Dr. Pierre Basílio de Almeida Fachine do Grupo de Química de Materiais Avançados (CQMAT) pela ajuda com as moagens.

Aos amigos do Laboratório de Aerodinâmica (LAERO), na figura do aluno de graduação Ramsés Rodrigues pelo auxílio com ferramentaria e mestrando Carlos Henrique Silveira Macêdo pelas críticas, sugestões e pelo apoio na carreira acadêmica nos últimos 10 anos.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado concedida e pela verba disponibilizada para realização das pesquisas através do projeto N° 407725/2013-0 de título “Obtenção de xerogel de sílica a partir da casca da castanha de caju para produção de substratos a serem utilizados em sistemas fotovoltaicos.”

“We are a way for the Cosmos to know itself.”

Carl Sagan

RESUMO

Após o beneficiamento das castanhas de caju, as cascas, ricas em silício, são utilizadas como combustível em caldeiras, onde são queimadas a temperaturas superiores a 1000°C. Neste trabalho foi investigada uma forma de extração do silício das cinzas retiradas das caldeiras utilizando uma rota químico-térmica. Inicialmente, as cinzas receberam um banho com a solução ácida água régia ($3HCl + 1HNO_3$) e em seguida foram submetidas a um segundo banho com solução piranha ($3H_2SO_4 + 1H_2O_2$). Após os banhos ácidos, as amostras passaram por tratamento térmico em forno resistivo à temperatura de 600°C durante duas horas. Análises de Difração de Raio-X (DRX), Fluorescência de Raio-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas para caracterizar o material. Os resultados de FRX indicaram porcentagens de silício de até 52% nos materiais analisados sem tratamento e purificação para até 82% nas amostras tratadas. Os resultados de EDS indicam, através de mapeamento de composição química, a sobreposição dos elementos silício e oxigênio, indicando que ambos encontram-se ligados formando óxidos. A presença do óxido de silício também foi indicada nas análises de DRX, que indicaram a presença de quartzo hexagonal nas amostras finais. Conclui-se que é possível purificar as cinzas para utilizar um rejeito da indústria de beneficiamento de castanhas de caju como fonte de obtenção de dióxido de silício em formato de quartzo.

Palavras-chave: Silício. Rota Química. Castanhas de Caju.

ABSTRACT

After the cashew nuts processing, the husks rich in silicon are used as fuel in boilers where they are burned at temperatures above 1000 °C. In this study was investigated a form of silicon extraction from the ashes taken from the boiler using a chemical-thermal route. At first, the ashes were bathed with an aqua regia solution ($HCl + 3HNO_3$), then it were bathed with sulfuric acid (H_2SO_4) and taken to the oven at 600 °C for two hours. X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS) analysis were performed to characterize the material. XRF results indicated percentages of silicon up to 52% in the materials analyzed without purification and treatment for up to 82% in the treated samples. EDS results indicate, by mapping chemical composition, the overlapping of the elements silicon and oxygen, indicating that both are attached forming oxides. The presence of silicon oxide was also shown in XRD analysis, which showed the presence of hexagonal quartz in the final samples. It can be concluded that is possible to purify the ashes to use a waste of cashew nuts processing industry as a source of obtaining silicon dioxide in quartz format.

Keywords: Silicon. Chemical Route. Thermal Route. Cashew Nuts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico de concentração de elementos após 8 banhos sucessivos	19
Figura 2 - DRX comparativo entre cinzas de cascas brutas e tratadas com ácido	19
Figura 3 - Distribuição de cargas em função do nível de energia	21
Figura 4 - Dopagem do silício	23
Figura 5 - Corte transversal de uma célula fotovoltaica	24
Figura 6 - Células comerciais de silício	25
Figura 7 - Reator do tipo U para obtenção de silício policristalino.....	26
Figura 8 - Forno para utilização do método Czochralski	28
Figura 9 - Comprimentos de onda das radiações	29
Figura 10 - Gráfico gerado por difração de Raios-X de uma amostra de Quartzo	30
Figura 11 - Tela de restrições do software X'Pert HighScore Plus.....	31
Figura 12 - Efeito fotoelétrico no qual o elétron ganha energia suficiente para sair do átomo	32
Figura 13 - Esquema da desexcitação do átomo e produção de Raios-X característicos	32
Figura 14 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e MEV	33
Figura 15 - Representação esquemática da incidência de elétrons em uma amostra.....	34
Figura 16 - Interação entre elétrons e amostra.....	35
Figura 17 - MEV da amostra 70MR_2	40
Figura 18 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra CR_1	48
Figura 19 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra CFR_1	48
Figura 20 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70R_1	49
Figura 21 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70FR_1	50
Figura 22 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70MR_1.....	50
Figura 23 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70MFR_1	51
Figura 24 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100R_1	51
Figura 25 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100FR_1	52
Figura 26 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100MR_1.....	53
Figura 27 - Espectro cristalino da amostra 100MFR_1	53
Figura 28 - Mapa de composição química da amostra 70MFR_2	54
Figura 29 - Mapa de composição química do silício (Si)	55
Figura 30 - Mapa de composição química do oxigênio (O).....	55
Figura 31 - Mapa de composição química do potássio (K).....	56
Figura 32 - Mapa de composição química da amostra 100MFR_2.....	57
Figura 33 - Mapa de composição química do silício (Si)	57
Figura 34 - Mapa de composição química do oxigênio (O).....	58
Figura 35 - Mapa de composição química do enxofre (S)	58
Figura 36 - Mapa de composição química do alumínio (Al)	59
Figura 37 - Mapa de composição química do potássio (K).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do sílcio	22
Tabela 2 - Códigos de controle de amostras	38
Tabela 3 - Medição de granulometria das cinzas CIONE, JBS70 e JBS100.....	39
Tabela 4 - Cinzas obtidas da caldeira da empresa CIONE	41
Tabela 5 - Amostra JBS 70 (Peneirada)	42
Tabela 6 - Amostra JBS 70 (Moída).....	43
Tabela 7 - Amostra JBS 100 (Peneirada).....	44
Tabela 8 - Amostra JBS 100 (Moída).....	45
Tabela 9 - Composição química das amostras iniciais.....	46
Tabela 10 - Composição química das amostras finais	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SWERA	Solar and Wind Energy Resource Assessment
LCC	Líquido da Castanha do Cajú
FRX	Fluorescencia de Raios X
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
Si-GM	Silício Grau Metalúrgico
Si-GS	Silício Grau Solar
Si-GE	Silício Grau Eletrônico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	JUSTIFICATIVA	15
2.1	Lei dos Resíduos Sólidos	15
3	OBJETIVO GERAL	17
3.1	Objetivos Específicos	17
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
5	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
5.1	Efeito fotovoltaico e semicondutores	21
5.2	Silício	22
5.2.1	<i>Formas de obtenção do silício – Rota Metalúrgica</i>	25
5.2.2	<i>Silício Orgânico</i>	28
5.3	Métodos de Caracterização	29
5.3.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	30
5.3.2	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	31
5.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	33
5.3.3.1	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	35
6	MATERIAIS E MÉTODOS	36
6.1	Tratamento e purificação: Cinzas obtidas em caldeiras industriais	36
6.2	Realização de análises e controle de amostras	37
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
7.1	Granulometria	39
7.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
7.2.1	<i>Cinzas CIONE</i>	40
7.2.2	<i>Cinzas JBS 70</i>	41
7.2.3	<i>Cinzas JBS 100</i>	44
7.2.4	Comparação entre resultados	45
7.3	Difração de Raios-X (DRX)	47
7.3.1	<i>Cinzas CIONE</i>	47
7.3.2	<i>Cinzas JBS 70 (Peneiradas)</i>	49
7.3.3	<i>Cinzas JBS 70 (Moídas)</i>	50
7.3.4	<i>Cinzas JBS 100 (Peneiradas)</i>	51

7.3.5	<i>Cinzas JBS 100 (Moídas)</i>	52
7.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	54
8	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

Segundo Duffie e Beckman (2006), o sol é um corpo celeste com diâmetro de $1,39 \times 10^9$ m, densidade do núcleo 100 vezes maior que a da água, temperatura de corpo negro efetiva de 5777 K e que pode ser entendido como um reator de fusão contínua constituído de gases retidos devido a forças gravitacionais.

Toda a energia gerada em seu núcleo é transmitida para a superfície e, então, irradiada para o espaço, banhando os demais corpos do sistema solar, como a Terra, localizada a $1,5 \times 10^{11}$ m de distância. Esta radiação é um dos fatores que permitem a existência de vida no planeta, impedindo que as temperaturas na superfície sejam muito baixas e entrando na cadeia alimentar como fonte primária de energia através da fotossíntese. (DUFFIE E BECKMAN, 2013)

Além de manter a vida, a radiação solar pode ser aproveitada como fonte de energia alternativa às fontes baseadas em hidrocarbonetos. A vantagem de sua utilização está associada ao seu baixo custo de aquisição, baixa emissão de poluentes na atmosfera e à mobilidade que os sistemas de conversão possuem, podendo ser instalados em locais remotos e próximos aos locais de consumo final, diminuindo gastos e perdas de eficiência com estruturas de transmissão.

A radiação incide continuamente na superfície e a quantidade de energia que pode ser aproveitada supera em muito o consumo mundial. Segundo dados obtidos no site Solar and Wind Energy Resource Assessment (SWERA), o Brasil é o quinto país com maior potencial de aproveitamento de energia solar do mundo, podendo gerar 24.993.114.080 MWh/ano, 56 vezes mais que o consumido pelo país no ano de 2012, segundo dados extraídos do Anuário Estatístico de Energia Elétrica emitido pelo Ministério de Minas e Energia.

No entanto, o aproveitamento deste potencial ainda é pequeno, pois segundo Mori *et Al.* (2007), apesar de possuir as maiores reservas de quartzo do mundo, localizadas nos estados de Goiás, Minas Gerais e Bahia, o Brasil ainda não domina a tecnologia de beneficiamento em grande escala deste minério, sendo obrigado a comprar células solares de outros países, a custos elevados quando comparados ao preço do minério exportado.

Neste cenário, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias nacionais para obtenção de silício refinado, seja este proveniente do minério de quartzo ou de outras fontes disponíveis em território nacional, de forma a tornar a instalação de painéis e a implantação de usinas de captação mais acessíveis.

Formas de extração de silício grau solar a partir do silício orgânico presente nas cascas de arroz têm sido estudadas desde em países com grande produção deste insumo agrícola, tais como Índia e China. Pesquisas similares também têm sido realizadas no Brasil já há alguns anos, mas além das cascas do arroz há outros rejeitos da indústria agrícola nacional que podem ser estudados, provenientes do cultivo de soja e dos insumos agrícolas regionais, como a cana de açúcar e o caju.

O estado do Ceará é um grande produtor e exportador de castanhas de caju e Líquido da Castanha de Caju (LCC), possuindo indústria especializada no plantio, cultivo e beneficiamento da fruta do cajueiro. Os resíduos do processo, principalmente as cascas das castanhas, são utilizados como combustível em caldeiras que operam com temperaturas superiores a 1000°C.

A biomassa, consumida a altas temperaturas se decompõe em gases leves (CO, CO₂, H₂O) e os elementos residuais (cerca de 1% da massa original) se aglomeram formando cinzas que se acumulam no interior das caldeiras e são descartadas em terrenos de propriedade das empresas.

No entanto, segundo a Lei 12.305/2010 – Política Nacional de Resíduos Sólidos, este material deve receber tratamento antes de ser reinserido no meio ambiente. Como, dentre os elementos que foram estas cinzas encontram-se, em maior quantidade, potássio (K), sódio (Na), cloro (Cl) e silício (Si), este último de bastante interesse comercial, o tratamento destes resíduos pode ser uma forma de aproveitamento destes materiais.

Levando em consideração que o silício presente nas cinzas é encontrado na forma de sílica (SiO₂), passa por transformações de fase, alterando sua estrutura cristalina formando cristais de quartzo, este trabalho busca uma metodologia para obter sílica com alta pureza a partir das cinzas das cascas de castanhas de caju. A sílica pode então ser purificada através de um processo de termo redução na presença de alumínio, formando Al₂O₃ e Si metálico, que pode ser utilizado na fabricação de painéis fotovoltaicos.

2 JUSTIFICATIVA

Segundo Nogueira (2015), dados do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) indicam um aumento de 113% com relação a 2014 na produção de castanha de caju. Da produção total de 229 mil toneladas, o Ceará contou com uma participação de 148mil toneladas, 64% do total.

Coelho et. Al (2002), autores do Panorama do Potencial de Biomassa no Brasil, da Agencia Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), afirmam que a casca da castanha de caju é 73% do peso total da castanha. Desta forma, no ano de 2015, foram geradas em torno de 108 mil toneladas de casca de castanha de caju.

A queima da biomassa consome a maior parte da matéria, restando em média 1% da massa inicial. Parece pouco quando analisado em percentual, mas quando analisado em volume de geração de cinzas, os números tornam-se mais atrativos. No ano de 2015, por exemplo, caso toda a casca produzida fosse utilizada como biomassa, um total de 1.080 toneladas de cinzas teriam sido geradas.

Para uma melhor compreensão da escala de produção de cinzas, foram analisados dados de consumo fornecidos pela empresa JBS Couros, localizada em Cascavel/CE. A empresa opera com uma caldeira modelo FAM 15, com capacidade de geração de 15 toneladas de vapor, da fabricante Alborg Industries, que, no ano de 2015, consumiu 5.035 toneladas de cascas de castanha a uma taxa de aproximadamente 420 toneladas por mês.

O armazenamento, transporte e descarte adequado deste material constitui um custo fixo que as empresas não podem eliminar, pois além do fator financeiro, há leis sobre tratamento e destinação de resíduos que devem ser respeitadas.

Segundo a Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), cinzas de caldeiras são classificadas, sob o código A111 da tabela presente no Anexo II da referida lei, como resíduos sólidos e, portanto, estão sujeitas a legislação específica.

2.1 Lei dos Resíduos Sólidos

Em 02 de agosto de 2010, foi sancionada, pela Presidência da República, a Lei Nº 12.305, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos.

Em seu Capítulo II, a Lei trata das definições, sendo importante destacar as definições de Rejeitos e Resíduos Sólidos, apresentadas no Art. 3º:

XV - rejeitos: resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

XVI - resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

As cinzas, já enquadradas na definição de resíduo sólido, podem ainda ser entendidas como rejeitos, pois sua destinação é o descarte. Podem também ser classificadas, quanto à sua periculosidade, como um Resíduo Perigoso (Art. 13º, parágrafo II, subitem a), por serem compostas por material particulado fino, além de conter metais diversos em sua composição.

O Art. 21 da Lei 12.305 discorre sobre o conteúdo mínimo de um plano de gerenciamento de resíduos sólidos, indicando que além das ações preventivas e corretivas, devem ser previstas também metas e procedimentos relacionados à minimização da geração de resíduos sólidos.

Como uma forma de desenvolver metas e procedimentos para o correto tratamento das cinzas, torna-se viável estudar um meio de beneficiar este rejeito. Desta forma, as cinzas descartadas podem não só receber uma destinação mais adequada que a atual, mas também gerar subprodutos rentáveis à empresa.

3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal obter sílica (SiO_2) de alta pureza a partir de resíduos da indústria de beneficiamento de castanhas de caju utilizando um processo que envolve tratamentos químicos com ácidos e tratamentos térmicos de calcinação, de forma a remover as impurezas do material.

3.1 Objetivos específicos

Para atingir os resultados desejados e conduzir a pesquisa de maneira coerente, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Preparo de amostras com abertura de granulometria através de moagem;
- Banhos químicos com soluções ácidas de água régia ($3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$) e solução piranha ($3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2$);
- Calcinação em forno resistivo;
- Caracterização das amostras através de técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energy Dispersive X-Ray Detector (EDS).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Segundo material em maior quantidade no planeta, o silício encontra-se majoritariamente na forma de óxido. No entanto, a reação de redução utilizada para remover o oxigênio, formando silício metálico, utiliza muita energia térmica gerada, principalmente, a partir de energia elétrica em fornos resistivos ou pela queima de gases combustíveis.

O silício é o principal componente das células solares atuais e sua purificação demanda muita energia. No entanto, a energia gerada pelos painéis compensa e supera a energia gasta no processo de purificação do silício, fabricação e montagem dos painéis. No entanto, no intuito de tornar a energia solar fotovoltaica mais rentável e viabilizar sua difusão em larga escala, muitos pesquisadores procuram por formas de obtenção de silício metálico que não consumam tanta energia.

Na década de 70, o silício orgânico presente nas estruturas de sustentação e de proteção das plantas começou a ser investigado como fonte de matéria prima, sendo cascas de arroz a fonte mais investigada. Segundo Riveros e Garza (1985), as cascas de arroz apresentam aproximadamente 18% de sílica em sua composição, já Kamath e Proctor (1998) afirmam que esse percentual é de 20%.

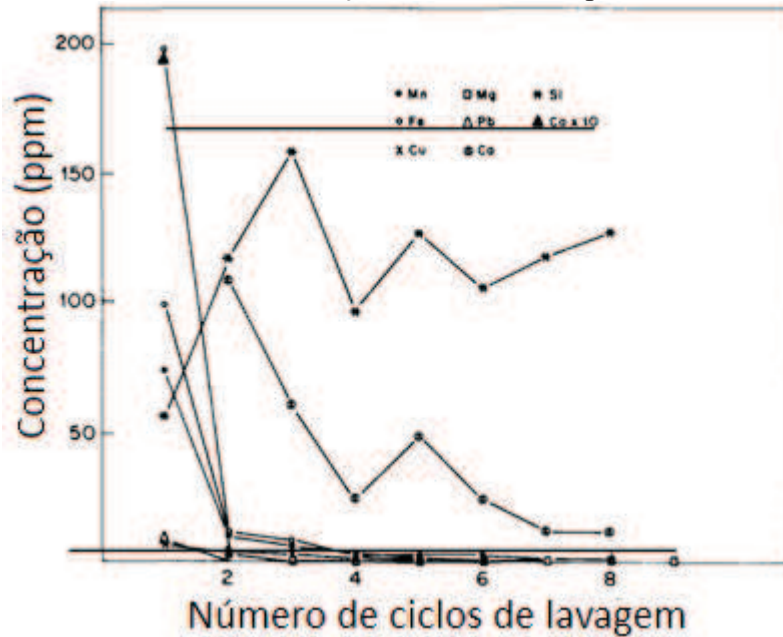
Em 1982, Banerje e Acharya produziram, no Indian Institute of Technology, sílica amorfa através da queima de cascas de arroz à temperatura de 300°C. Na etapa seguinte do experimento, os autores submeteram a sílica obtida a um processo de redução na presença de magnésio a uma temperatura de 600°C.

No artigo que retrata o experimento de Banerje e Acharya, os autores afirmam que as cascas de arroz mostraram-se uma fonte atrativa de sílica para fabricação de silício policristalino com qualidade razoável (pureza superior a 99,9%).

Em 1985, Riveros e Garza utilizaram sucessivas lavagens com ácido clorídrico (HCl) a 90°C, quantificando, através de Fluorescência de Raios X (FRX) a quantidade de impurezas removidas da amostra após cada banho. A Figura 1 apresenta a concentração de alguns elementos na solução ao final dos banhos sucessivos.

Ao final do experimento, Riveros e Garza (1985) atingiram pureza de 99,98% de sílica e reportaram como principais impurezas das cacas os elementos: B, Al, P, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Ti, Zn, Na, K, Mn, Ca, Pb. Sendo Al, K e Ca os de maior concentração.

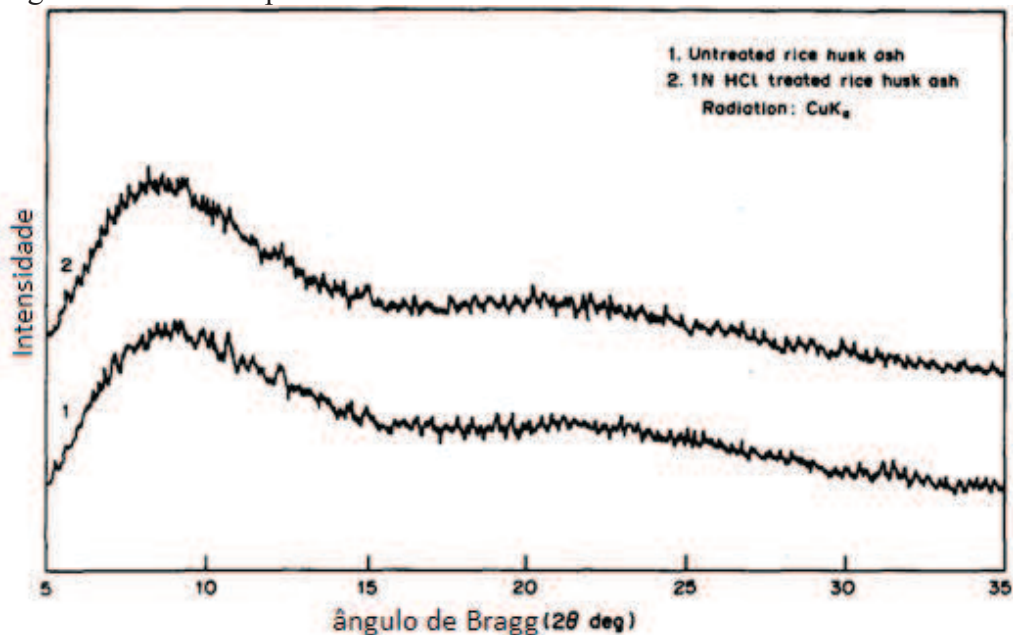
Figura 1 - Histórico de concentração de elementos após 8 banhos sucessivos



Fonte: Adaptado de Riveros e Garza, 1985.

Em 1991, Chakraverty e Kallemullah analisaram a decomposição térmica das cascas de arroz sem nenhum tratamento e após lavagem com ácido clorídrico (HCl). Foram analisadas também as cinzas obtidas da queima a 500°C por 5h destes dois materiais, utilizando análise de Difração de Raios X (DRX), cujo resultado é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - DRX comparativo entre cinzas de cascas brutas e tratadas com ácido



Fonte: Adaptado de Chakraverty e Kallemullah (1985)

Como os gráficos apresentados na Figura 2 não apresentam nenhum pico significativo é possível afirmar que as cinzas obtidas eram 100% amorfas.

Conradt et Al (1992) analisaram a eficiência da lavagem com diferentes soluções aquosas, formadas com enzimas Celulase, NaOH, HCl ou H_2SO_4 . As amostras foram então incineradas à temperatura de 600°C, e a pureza obtida foi superior a 99,8%.

Em 1998, Kamath e Proctor desenvolveram um método utilizando uma combinação de lavagens com água régia ($HCl + 3NO_3$) e solução piranha ($H_2SO_4 + H_2O_2$). Após tratamento térmico à temperatura de 600°C, a sílica obtida foi utilizada para formar um xerogel e foi comparada ao Trisyl 300, uma sílica gel comercial. Análises de FRX, DRX, MEV e FTIR mostraram que as propriedades físicas e químicas dos dois compostos eram semelhantes, o que prova que o silício proveniente de fontes orgânicas apresenta os mesmos padrões que os produtos comerciais.

Este método elaborado por Kamath e Proctor é a base sob a qual esta pesquisa foi realizada. Como a fonte de silício orgânico é proveniente de um resíduo de combustível sólido, a quantidade de impurezas encontradas é maior que as da literatura, bem como as perdas de massa tendem a ser mais elevadas.

5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O estudo do efeito fotovoltaico e dos materiais semicondutores, em especial do silício e de suas formas de obtenção e purificação, é de fundamental importância para o bom entendimento do material que se deseja obter como fruto desta pesquisa.

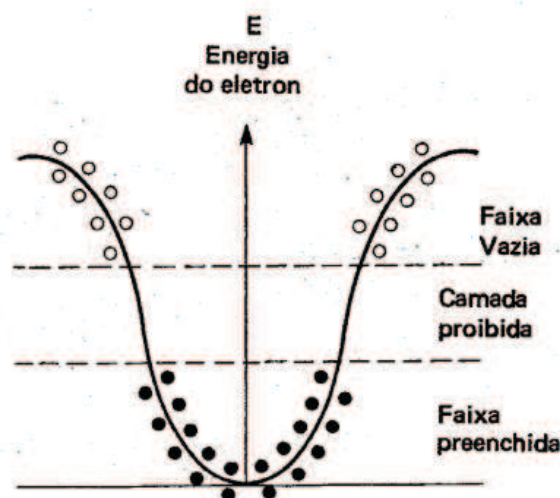
É necessário também um estudo mais aprofundado sobre as técnicas de caracterização propostas. Conhecendo as características de cada técnica é possível entender melhor os resultados obtidos, bem como fornecer os inputs corretos para obtenção de resultados coerentes.

5.1 Efeito Fotovoltaico e Semicondutores

Observado pela primeira vez em 1839 pelo físico francês Alexandre Edmond Becquerel, o efeito fotovoltaico ocorre devido à excitação dos elétrons de alguns materiais na presença de luz, fazendo com que estes saltem das bandas de valência para a banda de condução. (VALÊRRRA e BRITO, 2005)

Entre as bandas de energia, existe uma região conhecida como camada proibida, onde não há elétrons, conforme apresentado na Figura 3. Para fazer um elétron saltar de uma camada à outra é preciso fornecer uma quantidade de energia chamada de *gap* de energia, ou *band gap*.

Figura 3 - Distribuição de cargas em função do nível de energia



Fonte: SCHMIDT, 1979.

O *band gap* varia de acordo com o material, sendo os que apresentam um *band gap* alto conhecidos como isolantes e os que apresentam um *band gap* baixo conhecidos como condutores. (SCHMIDT, 1979)

Existe também um terceiro grupo de materiais, cujo *band gap* não é tão alto como o dos condutores, nem tão baixo como o dos isolantes, são os chamados semicondutores, cujos elétrons necessitam de baixas energias, da ordem de 2eV, para passar a camada proibida e são ideais para a aplicação do efeito fotovoltaico.

O melhor semicondutor conhecido é um material composto de arsenieto de gálio, entretanto, como o gálio é difícil de encontrar, a opção mais viável economicamente é utilizar o silício, elemento encontrado em abundância no planeta. (CARVALHO et Al., 2014)

5.2 Silício

Segundo Peixoto (2001), o silício representa mais de 27,7% da composição da crosta terrestre e pode ser encontrado em praticamente todas as rochas, areias, barros e solos. Na natureza, se apresenta na forma de óxido (SiO_2) ou de silicatos, quando combinado com outros elementos.

Pertencente à família IVA, as propriedades químicas do silício, apresentadas na Tabela 1, se assemelham às do carbono: relativamente inerte à temperatura ambiente, experimenta, com o aquecimento, um notável aumento de sua reatividade com os halogênios (flúor, cloro, bromo e iodo) e com certos metais. (MORI et Al, 2007)

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do silício

Número atômico:	14
Peso atômico:	28,086
Ponto de fusão:	1414°C
Ponto de ebulição:	2355°C
Densidade:	2,42 g/cm ³
Estados de oxidação:	+4
Configuração eletrônica:	2-8-4 ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Fonte: Mori et Al, 2007

O silício cristalino é um elemento tetravalente, possuindo quatro elétrons em sua última camada eletrônica, todos formando ligações covalentes sem liberdade de

movimentação. Desta forma, o elemento não é um bom condutor de eletricidade, pois sua estrutura é bastante estável, de forma que o *band gap* necessário para excitar os elétrons é muito alto. (MORI et Al.,2007)

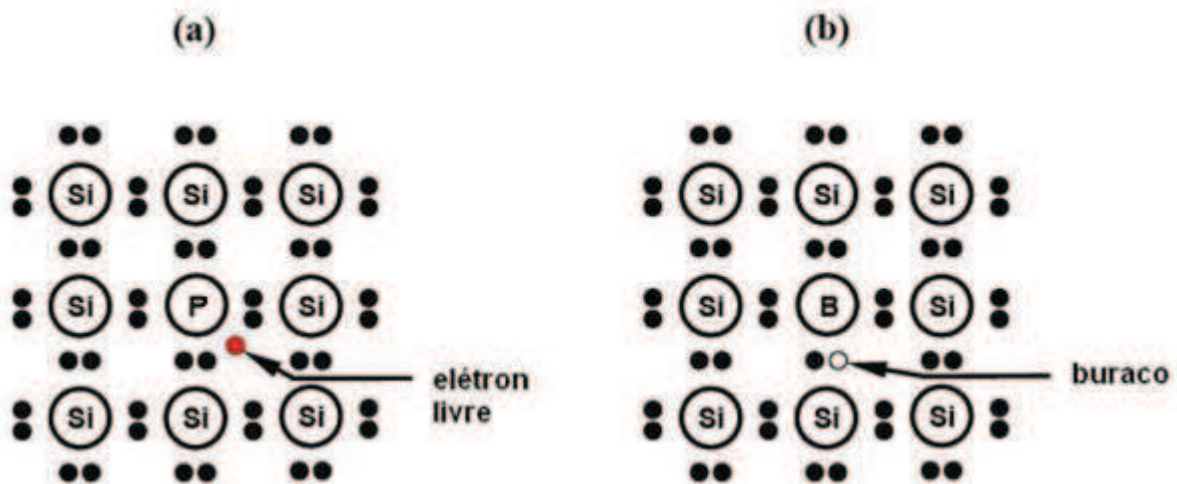
Para que se torne viável sua utilização no aproveitamento do efeito fotovoltaico, são adicionadas impurezas ao silício metálico de forma a facilitar a movimentação dos elétrons, gerando assim uma corrente elétrica.

Ao substituir um átomo de silício por um de um elemento pentavalente (cinco elétrons na última camada), como por exemplo o fósforo (P) ou o arsênio (As), um elétron do elemento pentavalente não será compartilhado com o silício em uma ligação covalente, mas ainda será atraído pela carga positiva do núcleo desse elemento. Acontece que os elétrons dos elementos pentavalentes que não fazem parte das ligações covalentes conseguem romper facilmente sua ligação com o núcleo, bastando para isso, uma baixa energia. Nesse caso os elétrons passam a ser livres e o átomo chamado, nesse caso de doador, passa a ter uma carga positiva. Esses materiais onde o transporte de carga ocorre principalmente por meio dos elétrons, são chamados de tipo-n.

Ao substituir um átomo de silício por um de um elemento trivalente (três elétrons na última camada), como por exemplo o boro (B), um buraco, ausência de um elétron, surgirá na ligação entre os átomos de silício e os elementos trivalentes. Agora, um elétron pode preencher esse buraco e deixar um novo buraco em sua posição original, gerando assim uma condução de corrente de buracos. Esses materiais, onde o transporte de carga ocorre principalmente por meio dos buracos, são chamados de tipo-p e os átomos trivalentes que aceitam facilmente um elétron são chamados de aceitadores. (ROCHA, 2008)

A Figura 4 ilustra os fenômenos de dopagem com elementos pentavalentes (a), neste caso o fósforo, e com elementos trivalentes (b), neste caso o boro.

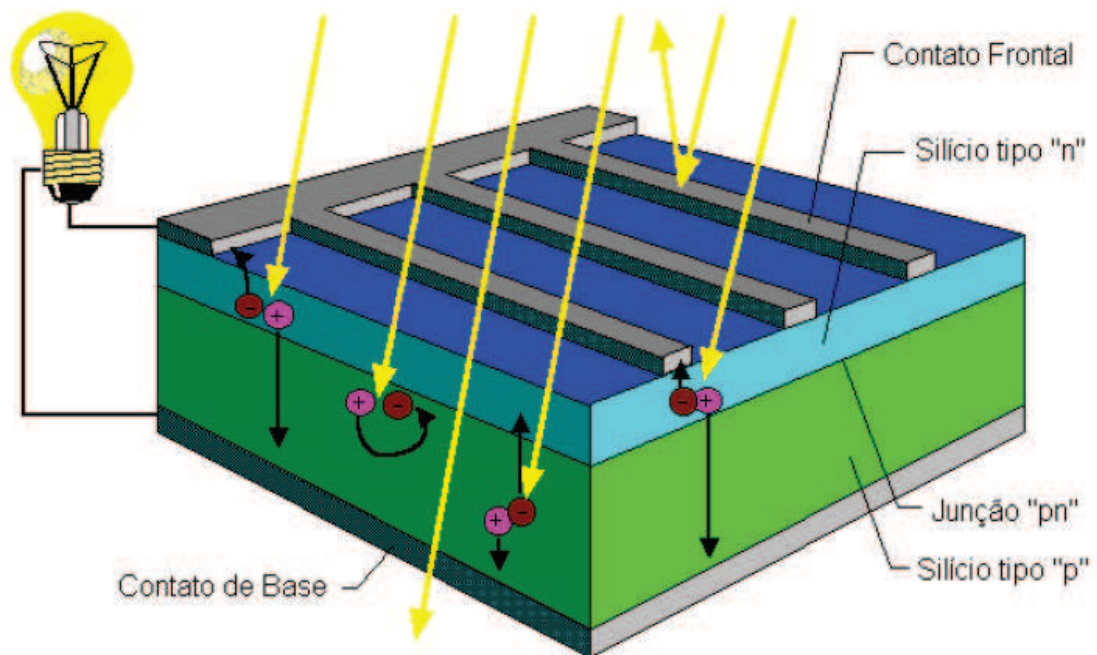
Figura 4 - Dopagem do silício



Fonte: Rocha, 2008 *apud* Kininger, 2003.

A junção de duas placas de silício dopado, uma tipo “n” e outra tipo “p” é conhecida como junção p-n e permite que uma corrente se forme através da movimentação contínua dos elétrons livres da camada negativa para a camada positiva, conforme apresentado na Figura 5. Esta junção foi observada pela primeira vez em março de 1953 pelo americano Calvin Fuller, criador da primeira célula solar moderna, e apresentou, na data, eficiência de 4%. (VALÊRRRA & BRITO, 2005)

Figura 5 - Corte transversal de uma célula fotovoltaica

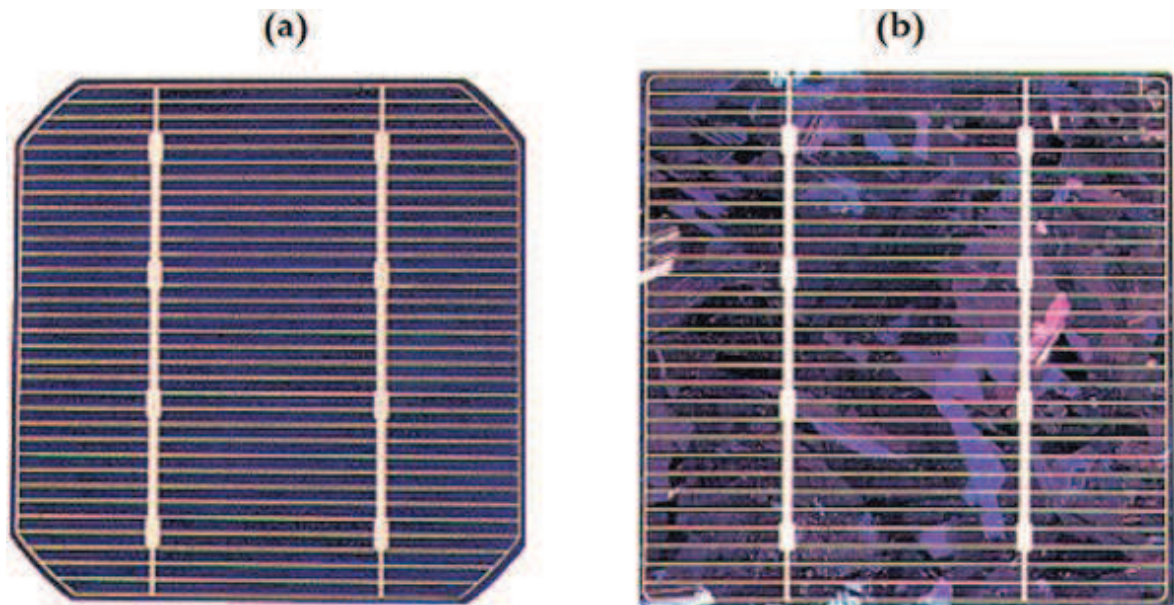


Fonte: CRESESB/CEPEL (1999)

Quanto à estrutura do cristal, encontram-se células de silício monocristalino, Figura 6 (a), fabricadas a partir de um único grande cristal previamente crescido e posteriormente fatiado, e policristalino, Figura 6 (b), fabricadas a partir de blocos contendo muitos pequenos cristais. (CRESESB/CEPEL, 2004)

A eficiência teórica das células monocristalinas é superior à das policristalinas, mas na prática os valores são bastante próximos. Como o custo de produção das células policristalinas é significativamente menor, estas células são as que possuem maior demanda no mercado. (CRESESB/CEPEL, 2004)

Figura 6 - Células comerciais de silício



Fonte: CRESESB/CEPEL, 1999

5.2.1 Formas de obtenção do silício – Rota Metalúrgica

A forma mais básica de obtenção de silício é a partir do refino do minério de quartzo. O cristal natural, embora tenha sido substituído desde o início da década de setenta pelo quartzo cultivado em autoclave, ainda é utilizado na confecção de sementes-mães para o crescimento do quartzo cultivado. (LOBATO, 2009)

O minério é refinado em forno de arco elétrico pela redução do dióxido de silício (SiO_2) com eletrodos de carbono a uma temperatura superior a $1900^\circ C$, de acordo com reação apresentada na Equação 1. Este processo produz o silício grau metalúrgico (Si-GM), com pureza superior a 99%. (CARVALHO et Al., 2014)



Para a fabricação de semicondutores, no entanto, é necessário um silício de maior pureza, o silício grau solar (Si-GS). Este material é obtido através da purificação do silício grau metalúrgico através de processos físicos e químicos.

Os primeiros processos físicos utilizados durante a corrida espacial consistiam em moer o minério de quartzo, concentrando as impurezas na superfície dos grânulos, e em seguida purificar o pó através de dissolução em ácido. (CARVALHO et. Al, 2014)

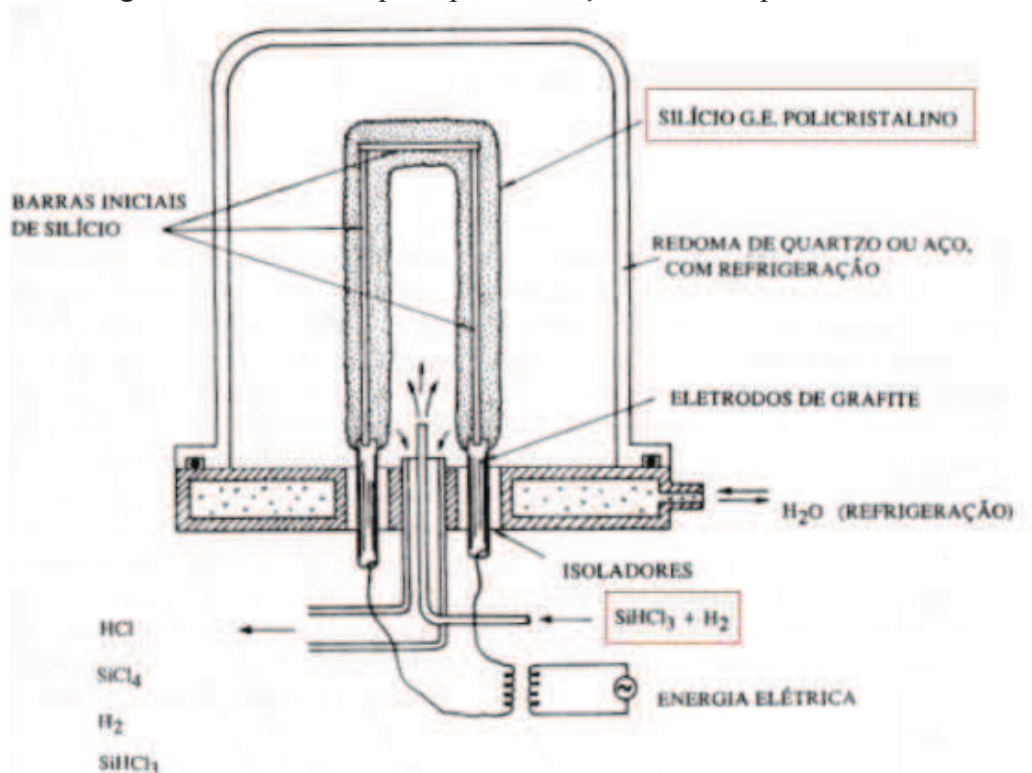
O processo utilizado atualmente em escala industrial é o de fusão por zonas, que se baseia na maior solubilidade das impurezas contidas no material. Este processo consiste em fundir a extremidade de uma barra de silício e em seguida deslocar lentamente o foco de calor ao longo da barra, arrastando a maior parte das impurezas por dissolução térmica. O silício resfria com pureza superior à que possuía anteriormente e a ponta da barra contendo maior concentração de impurezas é cortada. (CARVALHO et. Al, 2014; MORI et. Al, 2007)

Os métodos químicos atuam sobre compostos derivados do Si-GM após ser moído e levado a reagir com gás anidro, em um reator de leito fluidizado, a uma temperatura de aproximadamente 300°C. Os principais compostos obtidos dessa reação são o triclorosilano ($HSiCl_3$), o tetracloreto de silício ($SiCl_4$) e o silano (SiH_4), que são separados através de uma série de processos de destilação. (CARVALHO et. Al, 2014; MORI et. Al, 2007)

5.2.1.1 Métodos Siemens e Czochralski

Dos compostos formados, o mais utilizado é o triclorosilano ($HSiCl_3$), que pode ser purificado através de um processo desenvolvido pela empresa alemã Siemens em colaboração com a Universidade de Munique utilizando um reator tipo U como o apresentado na Figura 7. (CARVALHO et. Al, 2014; MORI et. Al, 2007)

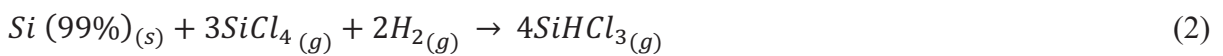
Figura 7 - Reator do tipo U para obtenção de silício policristalino



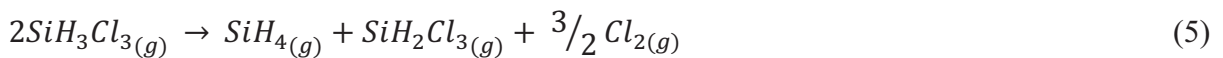
Fonte: MORI et. Al, 2007

No interior do reator há filamentos de silício dispostos em formato de ponte, que são aquecidos por corrente elétrica a temperaturas entre 1000 e 1100°C. Vapor de triclorossilano é então reduzido na presença de hidrogênio seguindo as reações apresentadas nas equações 2, 3, 4, 5 e 6. O silício metálico obtido ao final do processo se deposita nos filamentos existentes, formando barras finas de silício grau eletrônico (Si-GE) policristalino, com pureza de 99,9999999%. (CARVALHO et. Al, 2014; MORI et. Al, 2007)

i) Reação de Hidrogenação:



ii) Reações de Desproporcionalização/Destilação:



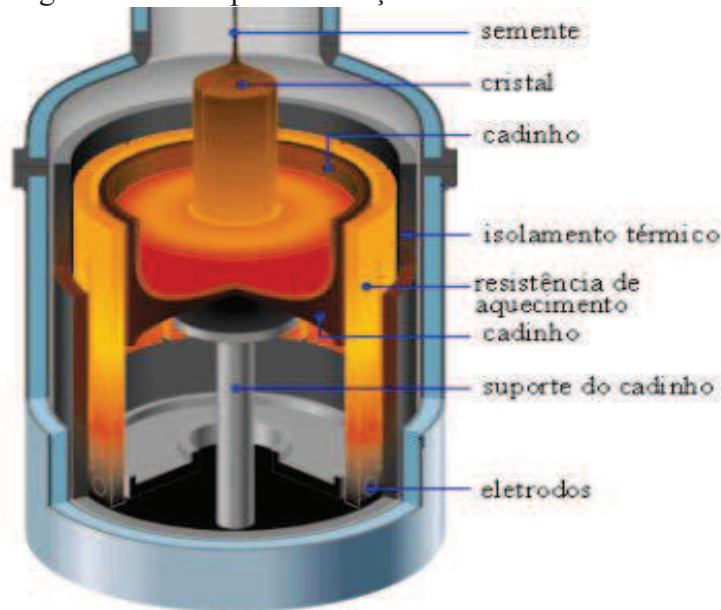
O produto obtido pelo método Siemens pode ser transformado em silício monocristalino através do método de crescimento de cristais desenvolvido em 1918 pelo químico polonês Jan Czochralski. (ANDREETA, 1978)

Neste método, o material é totalmente fundido em um forno com base giratória. Em sua superfície é colocado um cristal monocristalino preso a uma haste que gira em sentido contrário à base e se desloca para cima, conforme mostrado na Figura 8.

O cristal preso à haste é chamado semente, serve de ponto de nucleação e dá origem à orientação do monocristal. Conforme a temperatura do forno abaixa, o líquido solidifica e a semente cresce, formando um lingote com diâmetro entre 3 mm e 4 mm. (ANDREETA, 1978)

O lingote é então submetido a processos mecânicos de usinagem, corte, desbaste, arredondamento das bordas, limpeza e polimento, obtendo-se, finalmente, as lâminas de silício monocristalino chamadas de “wafers”. (CARVALHO et. Al, 2014; MORI et. Al, 2007)

Figura 8 - Forno para utilização do método Czochralski



Fonte: SANTOS, 2004

5.2.2 Silício Orgânico

Além das fontes minerais, o silício também pode ser encontrado em organismos vivos e apesar de ser considerado um elemento não essencial, há evidências de que apareça em todo bio-sistema, sempre em coordenação com o oxigênio na forma de sílica (SiO_2). O dióxido de silício na fase amorfa é encontrado na estrutura fisiológica de vírus, bactérias, fungos, algas, vegetais e animais. (ILER, 1979; JUNIOR, 2009)

Nos vegetais, a sílica é absorvida através do solo na forma de íons silicato e apesar de não ser necessária ao crescimento saudável da maioria dos vegetais, parece apresentar efeitos secundários em suas fisiologias. Por exemplo, algumas plantas utilizam sílica para construir parte de suas estruturas de sustentação e defesa, estando presente nos caules, nos espinhos e nas cascas de frutos secos. Já em outras aumenta a resistência a doenças causadas por fungos, a resistência a climas frios e a taxa de crescimento. (ILER, 1979)

Ao atravessarem as membranas celulares, os íons hidroxalados de silício [$Si(OH)_4$] polimerizam em partículas de sílica microamorfa no interior dos vacúolos, organelas das células vegetais responsáveis por armazenar água para dar sustentação aos tecidos. Com o tempo, as partículas se fundem, formando coloides cada vez maiores, chegando a dezenas de nanômetros de diâmetro, quando não perpassam mais as membranas porosas e permanecem em seu interior definitivamente. (ILER, 1979; JUNIOR, 2009)

Desde a década de 1960 são realizados estudos com finalidade de extrair a sílica a partir de compostos orgânicos. Extensas pesquisas foram desenvolvidas, particularmente, com a casca do arroz, que possuem 18% de SiO_2 em sua composição. A maioria dos processos utiliza rotas químicas através de dissolução em ácidos e o silício obtido é de tal pureza que pode ser empregado na indústria de eletrônicos. (JUNIOR, 2009; JUNIOR et Al., 2010)

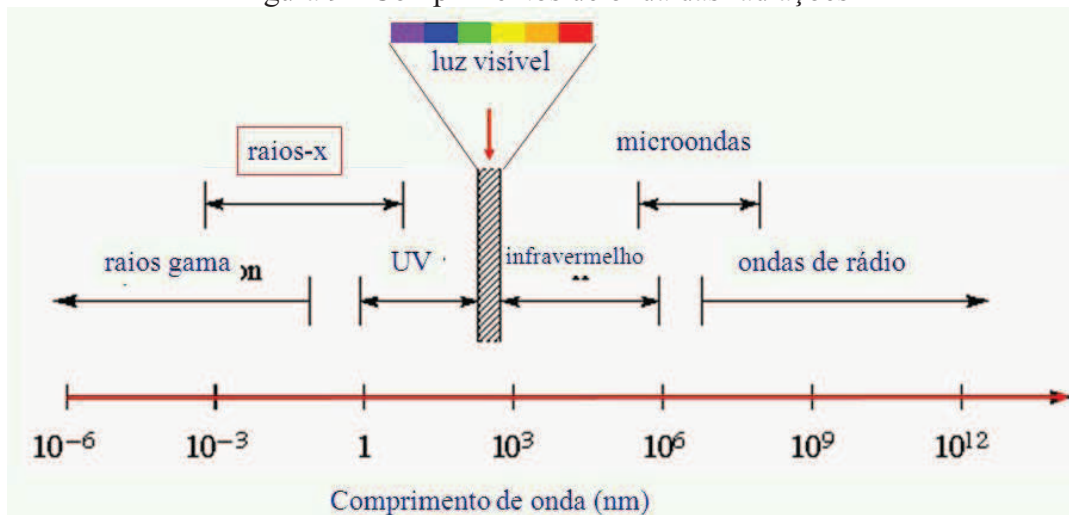
5.3 Métodos de Caracterização

Todas as etapas de purificação devem ser avaliadas, tanto para testar sua eficácia quanto para entender as transformações pelas quais o material passa. Os resultados que se deseja avaliar dizem respeito à composição química das amostras (composição em massa e prováveis compostos presentes no material) e sua morfologia (identificação de fases cristalinas, tamanho e contorno de grãos).

Para avaliação da composição é indicada a utilização das técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), esta última por meio de um acessório acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Já a morfologia e os espectros cristalinos podem ser avaliados utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Todas essas técnicas partem do princípio básico de bombardear uma amostra do material analisado com um feixe de elétrons, para então analisar as interações da matéria com a energia dos raios-X. Segundo Barbosa (2009), os raios X são radiações de natureza eletromagnéticas, como a luz, porém com comprimento de onda muito menor, conforme observado na Figura 9.

Figura 9 - Comprimentos de onda das radiações



Fonte: BARBOSA, 2009.

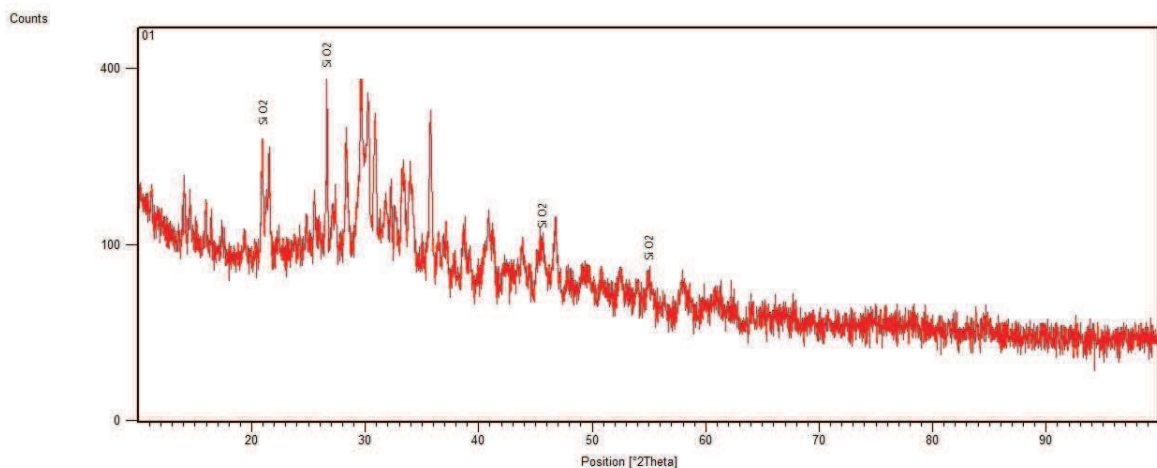
Os raios X geralmente são produzidos quando um feixe de elétrons acelerados por um campo elétrico colide com um alvo metálico provocando uma rápida desaceleração desse feixe de elétrons.

5.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Segundo Gomes (2015), dentre as várias técnicas de análise química de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos cristalinos.

Esta técnica consiste em bombardear uma amostra com um feixe monocromático de raios X. Ao incidir na amostra, o feixe é difratado em cada plano cristalino, provocando uma interferência construtiva, que é detectada pelo contador de radiação e traduzida em sinal eletrônico, gerando um gráfico como o apresentado na Figura 10. (ZUSSMAN, 1997 apud LUZ et. Al, 2010).

Figura 10 - Gráfico gerado por difração de Raios-X de uma amostra de Quartzo

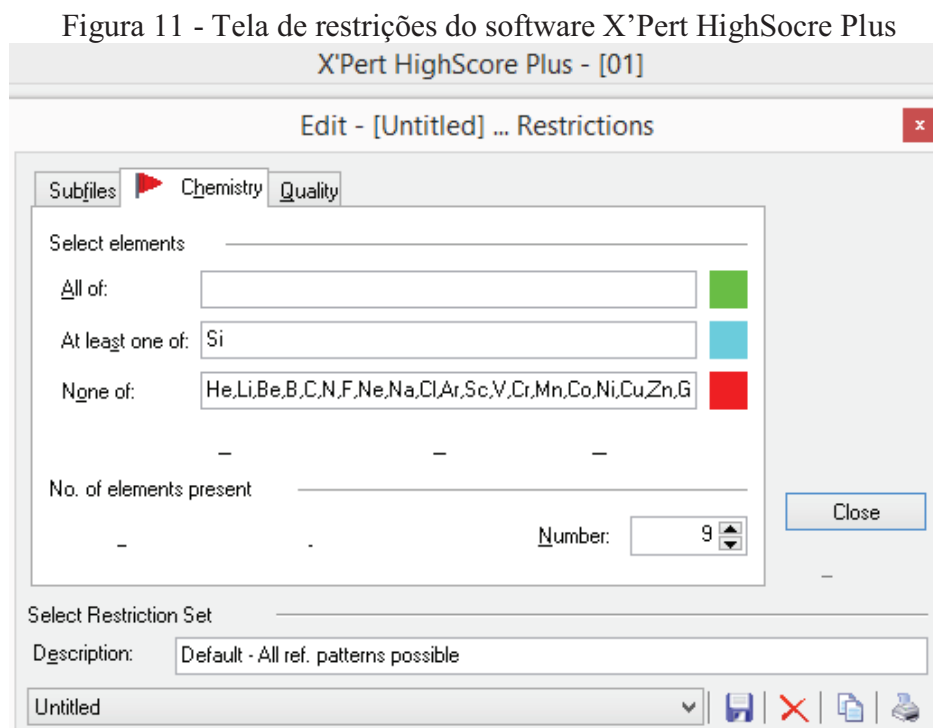


Fonte: O autor.

Segundo Luz et Al. (2010), com esta técnica é possível identificar 95% das substâncias inorgânicas, indicando os planos cristalinos e determinando os parâmetros das células unitárias. A técnica requer pequena quantidade de amostra (<1g), geralmente na forma de pó, e possui baixos custos operacionais, além de gerar resultados rápidos, quando totalmente automatizada.

Quando combinada a outras técnicas pode se tornar uma ferramenta ainda mais poderosa de análise. Por exemplo, ao se efetuar uma análise preliminar de Fluorescência de Raios X (FRX), os dados obtidos sobre a composição química do material podem ser utilizados como restrição para a procura de picos correspondentes entre o espectro da amostra e uma lista de padrões previamente medidos em ambientes controlados.

A Figura 11 apresenta a tela de restrições do software de análise X'Pert HighScore Plus. Nesta tela, é possível criar filtros para a busca na biblioteca, eliminando possíveis resultados incompatíveis com o que se espera encontrar na amostra, de acordo com a análise de FRX.



Fonte: O autor.

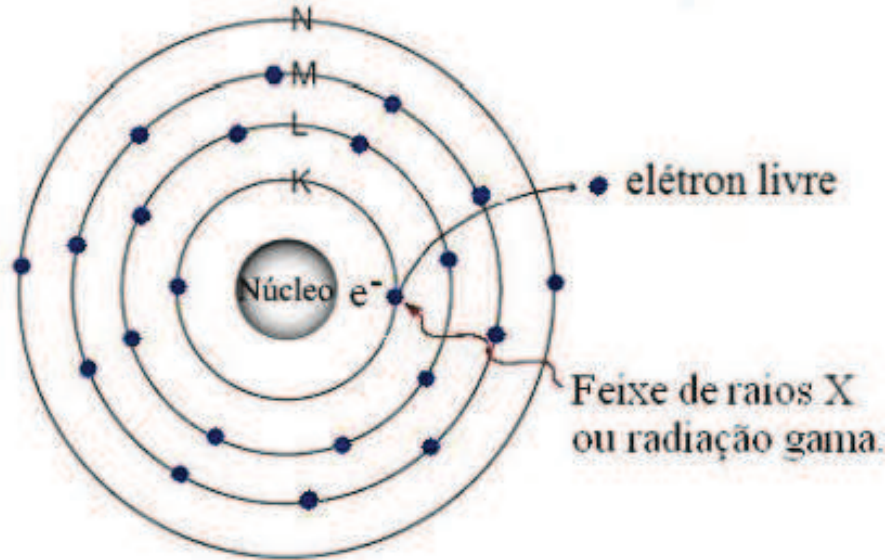
5.3.2 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Segundo Asfora (2010), a técnica analítica baseada em fluorescência de raios-X consiste na detecção dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por uma fonte de radiação gama, por um feixe de raios-X ou ainda por partículas carregadas.

Quando um feixe de raios-X ou radiação gama incide na matéria pode ocorrer interação por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo

átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um buraco, conforme apresentado na Figura 12. (ASFORA, 2010)

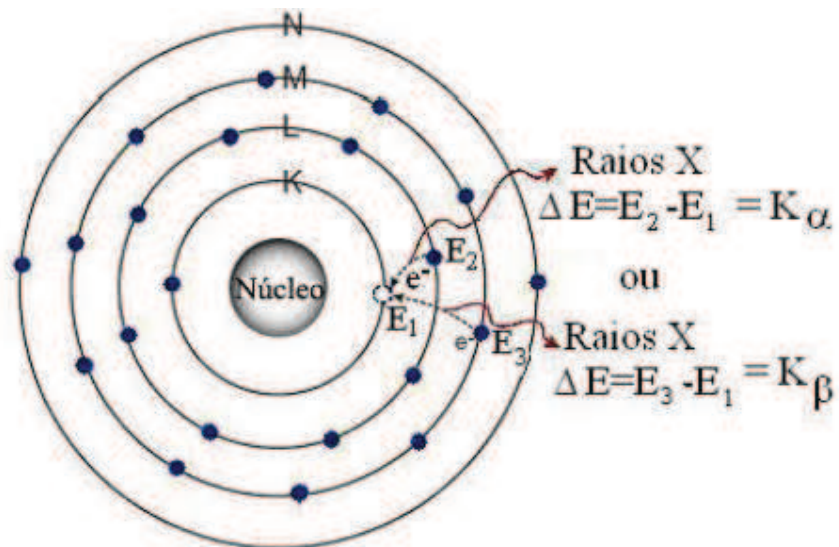
Figura 12 - Efeito fotoelétrico no qual o elétron ganha energia suficiente para sair do átomo



Fonte: ASFORA, 2010.

Para provocar a emissão do elétron do átomo é necessário ceder ao átomo uma energia maior que a sua energia de ligação. No entanto, essa situação não é estável e o átomo acaba por retornar ao seu estado fundamental através da transição de elétrons dos níveis mais externos para os níveis internos, conforme apresentado na Figura 13. (ASFORA, 2010)

Figura 13 - Esquema da desexcitação do átomo e produção de Raios-X característicos



Fonte: ASFORA, 2010.

A diferença de energia da transição do elétron da camada mais externa para a camada mais interna é característica de cada átomo. Segundo Parreira (2006) esta radiação forma um espectro discreto de distribuição de energia que está diretamente associada ao número atômico do elemento.

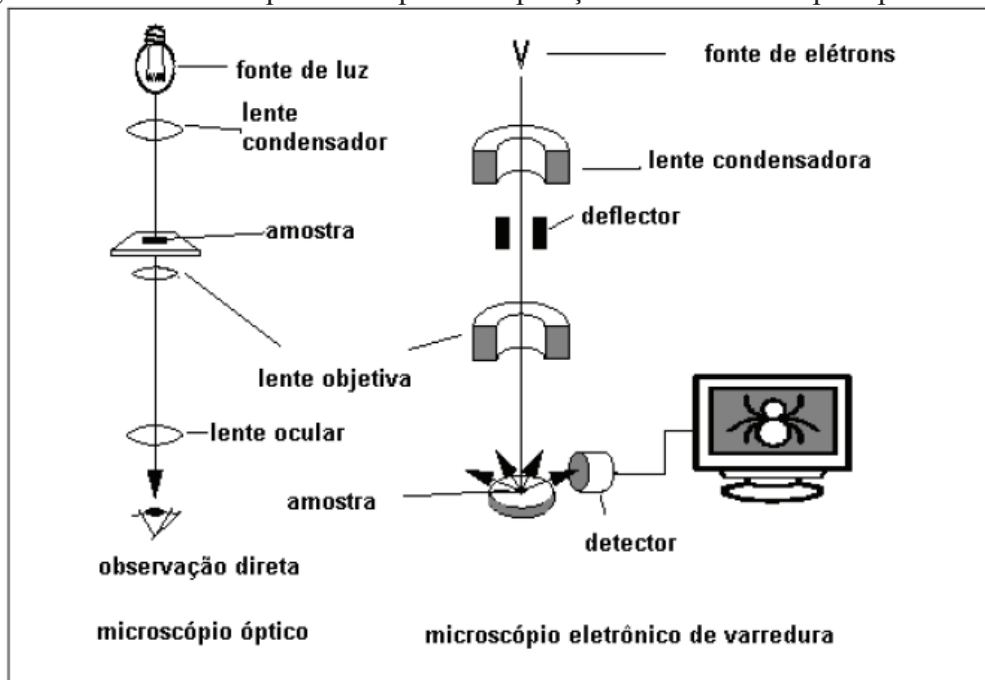
Dessa forma, a técnica de análise por fluorescência de raios-X consiste em provocar transições eletrônicas para que ocorra a emissão de raios-X característicos, separar esses raios-X por seu comprimento de onda ou por sua energia, e medi-los. O resultado é uma resposta quantitativa, apresentando os percentuais em massa de cada elemento componente da amostra analisada. (PARREIRA, 2006)

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios ópticos convencionais utilizam luz visível ou luz ultravioleta para iluminar o objeto que se deseja ampliar e possuem aumento máximo de 2.000 vezes. Para obter aumentos maiores é necessário utilizar uma fonte de iluminação com comprimento de onda menor que o da luz visível, o que é feito por um instrumento especial chamado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que utiliza feixes de elétrons ao invés de fótons. (DEDAVID et Al, 2007)

A Figura 14 apresenta esquematicamente os arranjos físicos de um microscópio óptico e de um microscópio eletrônico.

Figura 14 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e MEV

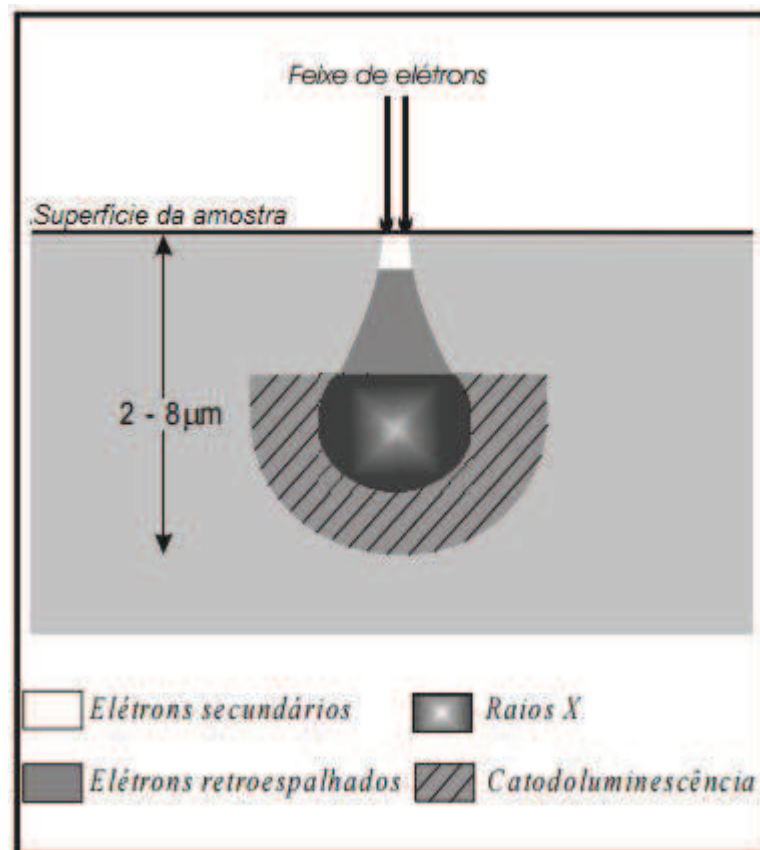


Fonte: DEDAVID et Al, 2007.

Segundo Klauss (2003), o MEV permite a obtenção de imagens com grande profundidade de campo e aparência tridimensional, com aumentos de até 900.000 vezes. A imagem microscópica é caracterizada por três parâmetros: aumento, resolução e contraste (capacidade de distinguir traços característicos da estrutura sobre o plano de fundo), este último elemento é essencial para que haja a formação da imagem.

Segundo Duarte et Al. (2003), a imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons sob condições de vácuo, conforme apresentado na Figura 15. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - secondary electrons) e retroespalhados (BSE - backscattering electrons) emitidos pelo material analisado.

Figura 15 - Representação esquemática da incidência de elétrons em uma amostra



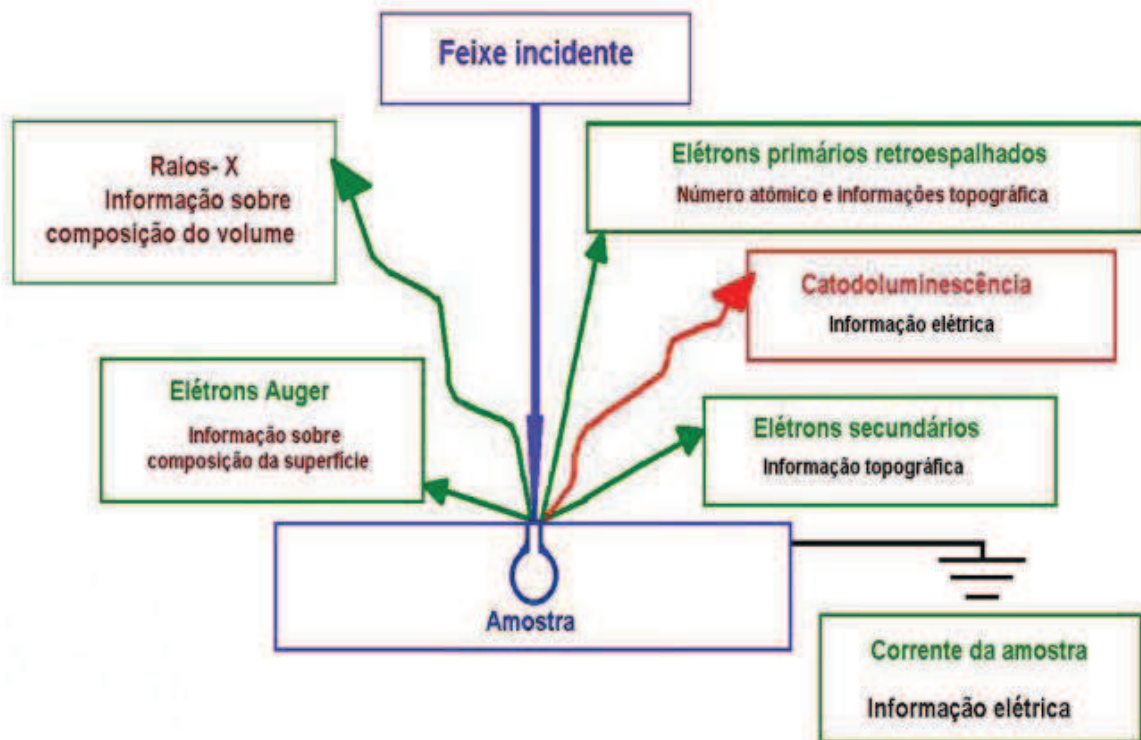
Fonte: Adaptado de Duarte et Al. (2003).

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Já a imagem de BSE (backscattering electrons) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta

região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de back-scattering abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada. (DUARTE et Al., 2003)

Elétrons secundários e retroespalhados são consequência da interação direta do material analisado com o feixe de elétrons incidente. De acordo com Klaus (2003), esta interação gera partículas e radiações tais como as apresentadas na Figura 16, que podem ser utilizadas para formar uma imagem ampliada (SE e BSE) ou realizar uma análise química da amostra (Raios-X característicos).

Figura 16 - Interação entre elétrons e amostra



Fonte: KLAUSS, 2003.

5.3.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Um dos acessórios que podem ser instalados em um MEV é o sistema de EDS (Energy Dispersive System), que possui um detector semicondutor de raios-X característicos, permitindo a determinação da composição química qualitativa e semiquantitativa das amostras. (KLAUSS, 2003; DUARTE et Al., 2003)

6 MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas analisadas foram coletadas das caldeiras de duas fábricas diferentes: Companhia Industrial de Óleos do Nordeste (CIONE), localizada em Fortaleza/CE, e JBS Couros, localizada em Cascavel/CE.

Na caldeira da CIONE, foi queimada biomassa não selecionada, composta de cascas de castanha de caju, lenha, carvão e outros resíduos do processo de beneficiamento, tornando difícil a identificação exata da composição inicial.

Na caldeira da JBS foram analisadas cinzas provenientes da queima de biomassa com composição conhecida, tendo sido utilizados na queima duas composições distintas: 70% de casca de castanha e 30% de lenha; e 100% casca de castanha de caju.

Foram coletadas amostras de cinco experimentos, diferentes entre si quanto à origem e composição das cinzas e à utilização (ou não) de uma etapa adicional de preparação de amostras (moagem). As cinco situações estudadas foram:

1. Cinzas coletadas da empresa CIONE, composição desconhecida, moídas.
2. Cinzas coletadas da empresa JBS, composição 70% casca 30% lenha, peneiradas.
3. Cinzas coletadas da empresa JBS, composição 70% casca 30% lenha, moídas.
4. Cinzas coletadas da empresa JBS, composição 100% casca, peneiradas.
5. Cinzas coletadas da empresa JBS, composição 100% casca, moídas.

6.1 Tratamento de purificação: Cinzas obtidas em caldeiras industriais

Independente da origem e da composição das cinzas analisadas, as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento, que consiste nas quatro etapas descritas abaixo, sendo uma de preparo das amostras, duas de tratamentos químicos e uma de tratamento térmico.

1ª Etapa: Antes de serem purificadas, as cinzas passaram por um processo de caracterização e preparo de amostra. Neste processo, primeiramente, é feita uma medição de granulometria utilizando peneiras da fabricante Bertel com aberturas variando de 75 mm/μm à 1400 mm/μm.

Etapa adicional (Moagem): Em seguida, um moinho de bolas da fabricante Fritsch, modelo Pulverisette 6, foi utilizado para diminuir a granulometria e homogeneizar as cinzas, deixando-as com maior área superficial, aumentando, assim, a ação dos ácidos. Neste

equipamento, as cinzas foram submetidas a choque mecânico com esferas de aço de 5 mm a 370 rpm durante 30 minutos.

2ª Etapa: Uma solução de água régia foi preparada utilizando 75 ml de HCl e 25ml de HNO₃ e misturados por um agitador termomagnético da fabricante Fisatom, modelo 752A, durante 20 minutos. A essa solução ácida foram acrescentadas 25 gramas de cinzas e deixado para reagir por 2 horas no agitador.

Após esse tempo, a solução foi filtrada com papel filtro da fabricante Merck Millipore e a parte sólida foi submetida à secagem em a uma estufa para esterilização da fabricante KAMP, a uma temperatura de 100°C por 2 horas.

3ª Etapa: A massa residual da etapa 1 foi submetida a um segundo banho ácido, desta vez com solução piranha (*75mL de H₂SO₄ + 25 mL de H₂O₂*), seguindo os mesmos procedimentos de preparação da etapa 1, acompanhado de filtragem e secagem na estufa a 100°C por 2 horas.

4ª Etapa: O material foi submetido a um processo de calcinação em forno resistivo da fabricante EDG, modelo 1800 3P-S, permanecendo a uma temperatura de 600°C por 2h.

6.2 Realização de análises e controle de amostras

Após cada etapa do procedimento uma pequena porção de massa foi retirada e caracterizada. Para manter controle sobre as amostras foi criado um código de classificação conforme apresentado na Tabela 2.

A caracterização foi realizada utilizando um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD da fabricante Panalytical, para obter resultados de DRX; e um equipamento de fluorescência de Raios-X ZSXMini II da fabricante Rikagu para obter resultados de FRX. Ambos os testes foram executados pelo Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Foram separadas também amostras para visualização em MEV e geração de EDS, utilizando um Microscópio de Varredura FEG Quanta 450 ambiental com EDS/EBS, na Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Após ser banhadas com solução piranha, das massas residuais das amostras 70MSP e 100SP deveriam ter sido retiradas duas amostras para análise de DRX/FRX e MEV/EDS. No entanto, estas amostras não puderam ser coletadas, pois mesmo após secagem na estufa durante 24h com temperatura de 150°C, as amostras continuaram úmidas.

Tabela 2 - Códigos de controle de amostras

FRX/DRX	MEV/EDS	DESCRIÇÃO	OBSERVAÇÃO
NUT_1	NUT_2	Laboratório	-
CR_1	CR_2	Material Bruto	-
CAR_1	CAR_2	Água Régia	-
CSP_1	CSP_2	Solução Piranha	-
CFR_1	CFR_2	Forno Resistivo	-
70R_1	70R_2	Material Bruto	-
70AR_1	70AR_2	Água Régia	-
70SP_1	70SP_2	Solução Piranha	-
70FR_1	70FR_2	Forno Resistivo	-
100R_1	100R_2	Material Bruto	-
100AR_1	100AR_2	Água Régia	-
100SP_1	100SP_2	Solução Piranha	(Não foi possível retirar amostras)
100FR_1	100FR_2	Forno Resistivo	-
70MR_1	70MR_2	Material Bruto	-
70MAR_1	70MAR_2	Água Régia	-
70MSP_1	70MSP_2	Solução Piranha	(Não foi possível retirar amostras)
70MFR_1	70MFR_2	Forno Resistivo	-
100MR_1	100MR_2	Material Bruto	-
100MAR_1	100MAR_2	Água Régia	-
100MSP_1	100MSP_2	Solução Piranha	-
100MFR_1	100MFR_2	Forno Resistivo	-

Fonte: O próprio.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, serão apresentadas a análise de granulometria e as análises de composição química obtidas por Fluorescência de Raios X (FRX). Uma vez conhecida essa composição os dados serão utilizados como valores de entrada no software X'Pert High Score Plus, para obtenção dos picos de Difração de Raios X (DRX). Por fim, serão apresentados mapas de composição química obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

7.1 Granulometria

Antes de serem tratadas, as cinzas tiveram sua granulometria mensurada e o resultado é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Medição de granulometria das cinzas CIONE, JBS70 e JBS100

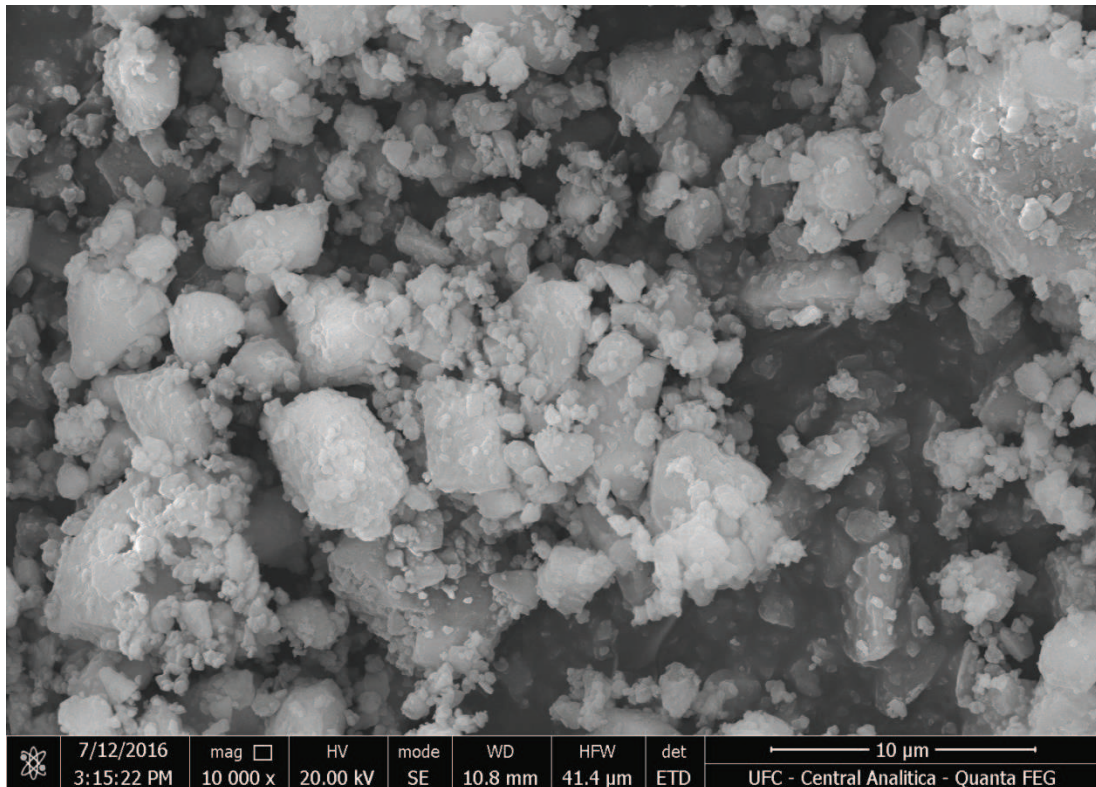
Abertura (mm/ μ m)	Cione	JBS 70% Casca	JBS 100% Casca
1400	60,0250%	50,1611%	52,4906%
850	21,3304%	19,1031%	19,9332%
355	16,2908%	27,4126%	23,7370%
300	0,7994%	0,9731%	0,7969%
150	1,0648%	1,6991%	1,8789%
125	0,0624%	0,1304%	0,2164%
90	0,0794%	0,0823%	0,4955%
75	0,0862%	0,0580%	0,0060%
< 75	0,2616%	0,3803%	0,4456%

Fonte: O próprio.

Tanto as cinzas coletadas na empresa CIONE quanto as coletadas na empresa JBS apresentaram mais de 50% de sua massa com granulometria superior a 1400 μ m. No entanto, acima deste valor, as cinzas da CIONE não variam muito o tamanho dos grãos, enquanto as da JBS apresentam aglomerados cristalinos com ordem de grandeza de até 3 cm.

Devido à presença dos aglomerados, foram conduzidos, somente nas cinzas da JBS, dois experimentos distintos: um com o material peneirado que apresentou granulometria inferior a 355 μ m e outro com os aglomerados, moídos em um moinho com bolas de aço para reduzir o tamanho dos grãos à ordem de 10 μ m, conforme pode ser visualizado na Figura 17, obtida através de MEV da amostra 70MR_2 com ampliação de 10mil vezes.

Figura 17 - MEV da amostra 70MR_2



Fonte: O próprio.

Como os aglomerados aparentam ser formados principalmente por estruturas cristalinas, são esperadas concentrações maiores de SiO_2 neste material que nas cinzas peneiradas.

7.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para melhor entendimento dos dados, a análise será dividida em quatro partes, sendo as três primeiras: CIONE, JBS 70 e JBS 100. A subseção 5.1.4 faz uma comparação entre os valores iniciais e finais dos tratamentos realizados.

7.1.1 Cinzas CIONE

As cinzas coletadas da empresa CIONE apresentaram aumento percentual em massa de silício, passando de 2,31% na cinza sem tratamento para 21,71% ao final do tratamento de purificação, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Cinzas obtidas da caldeira da empresa CIONE

Amostra:	C R 1	C AR 1	C SP 1	C FR 1
Massa residual (g):	25	10,97	4,35	0,89
% em massa				
Elemento Químico	Cinza Bruta	Após Agua Régia	Após Solução Piranha	Após Forno
Si	1,92%	4,73%	7,02%	21,71%
Ca	12,41%	34,98%	17,25%	27,96%
K	69,82%	25,26%	12,73%	21,58%
P	5,26%	13,90%	0,87%	3,11%
S	1,36%	0,28%	49,94%	17,45%
Fe	-	4,25%	1,90%	2,05%
Cl	0,98%	1,19%	9,51%	-
Mg	4,79%	10,14%	-	-
Outros	2,47%	5,29%	0,78%	6,12%

Fonte: O próprio.

Após o banho com Água Régia houve redução de 56% da massa, referente aos metais solúveis em ácido, em especial os metais alcalinos e alcalinos terrosos, pertencentes às famílias IA e IIA, respectivamente. Após o banho com Solução Piranha, houve nova redução de elementos solúveis em ácido, como Cálcio (Ca) e Potássio (K), enquanto o elemento Manganês (Mg) foi completamente removido.

Após o banho com Solução Piranha, houve também um aumento considerável do percentual de Enxofre (S), proveniente do ácido sulfúrico utilizado. No entanto, este contaminante foi em grande parte removido durante o tratamento térmico, pois possui ponto de ebulição (444,7°C), que é inferior à temperatura de tratamento (600°C). Outro elemento com ponto de ebulição inferior e que é completamente eliminado da amostra é o cloro (-34,0°C).

Ao final do processo, houve perda de 96,44% da massa. Este valor está coerente, pois mais de 90% da amostra inicial era composta por elementos solúveis em ácido.

7.2.2 Cinzas JBS 70

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados de FRX da purificação das cinzas peneiradas e moídas, respectivamente, provenientes da queima de uma mistura de 70% de casca de castanha com 30% de lenha.

Tabela 5 - Amostra JBS 70 (Peneirada)

Amostra:	JBS 70 R 1	JBS 70 AR 1	JBS 70 SP 1	JBS 70 FR 1
Massa residual (g):	25	23,72	15,28	11,46
% em massa				
Elemento Químico	Cinza Bruta	Após Agua Régia	Após Solução Piranha	Após Forno
Si	7,36%	8,90%	49,49%	74,00%
Ca	34,69%	9,76%	3,86%	2,89%
K	36,18%	26,70%	6,75%	8,26%
P	4,66%	4,08%	-	-
S	0,91%	1,18%	23,81%	5,34%
Fe	6,86%	1,82%	4,39%	3,86%
Cl	0,25%	42,24%	9,65%	-
Mg	5,45%	2,73%	-	-
Outros	3,65%	2,60%	2,06%	4,96%

Fonte: O próprio.

No material peneirado bruto, foi encontrado um percentual em massa de 7,36% de silício e percentuais de 34,69% e 36,18% de cálcio e potássio, respectivamente. O alto teor de ferro (6,86%) deve-se à queima de lenha proveniente de pallets descartados, cuja madeira é inserida no queimador sem que haja a remoção dos pregos. Este material sofre um processo de oxidação acelerado pelas altas temperaturas e contamina as cinzas da biomassa.

Após o banho com água régia, verificou-se acentuada remoção de cálcio e potássio, bem como de ferro. Apesar da remoção eficaz das impurezas, a redução de massa foi pequena, pois houve o aumento da quantidade de cloro, proveniente do HCl utilizado. No entanto, contaminação com cloro não é uma preocupação nesta etapa do processo, pois o cloro inserido na mistura será removido com o tratamento térmico.

O banho com solução piranha removeu ainda mais contaminantes, zerando as quantidades percentuais de fósforo e magnésio, mas introduzindo na composição. Análise do material após queima em forno resistivo apontou que a calcinação removeu o elemento cloro e diminuiu a quantidade de enxofre, além de indicar uma quantidade final de 74% de silício.

Já a análise das cinzas sem tratamento moídas indicou altos teores de silício (40,85%) e concentração mais baixa de cálcio e potássio que a amostra peneirada, além de apresentar maior teor de ferro. Estes resultados indicam que as suspeitas de que os aglomerados sejam constituídos majoritariamente de estruturas cristalinas está correta, além de indicar que os elementos enxofre e cloro não estão presentes nas estruturas dos cristais.

Tabela 6 - Amostra JBS 70 (Moída)

Amostra:	JBS 70 M R 1	JBS 70 M AR 1	JBS 70 M SP 1	JBS 70 M FR 1
Massa residual (g):	25	18,38	13,35	10,72
% em massa				
Elemento Químico	Cinza bruta	Após Água Régia	Após Solução Piranha	Após Forno
Si	40,85%	53,44%	-	82,41%
Ca	14,75%	8,58%	-	0,46%
K	27,42%	18,04%	-	16,05%
P	2,39%	1,37%	-	-
S	0,14%	-	-	-
Fe	8,42%	8,60%	-	0,38%
Cl	-	6,07%	-	-
Mg	2,95%	-	-	-
Outros	3,08%	3,89%	-	0,69%

Fonte: O próprio.

Como esperado, a lavagem com água régia removeu parte das impurezas (o manganês teve sua massa totalmente removida), inserindo cloro como contaminante. Após o primeiro banho químico, houve perda de 6,62g de amostra, mas o percentual em massa de silício aumentou de 40,85% para 53,44%.

A solução piranha é um ácido com alto poder corrosivo que consome matéria orgânica a alta velocidade, devido à presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em sua composição. Devido a essa característica, a solução precisou ser lavada com água deionizada para diluição do ácido, de forma que este não corresse o filtro de papel (material orgânico).

Após a lavagem, o material foi levado à estufa para secagem durante 2h a 100°C, mas não desidratou. Um novo período de 2h à temperatura de 150°C também se mostrou ineficaz. A última tentativa de secagem consistiu em submeter o material à temperatura de 150°C durante 24h, mas também fracassou em remover a umidade para que as análises pudessem ser realizadas, dessa forma, a amostra 70MSP_1 não foi analisada.

A análise da amostra 70MFR_1 indicou percentual de silício de 82,41%, com baixos teores de ferro e cálcio, mas elevada concentração de potássio (16,05%). A presença deste contaminante em quantidade tão elevada pode ser atribuída à baixa eficácia do banho com solução piranha, o que parece ser bastante improvável, ou a uma contaminação por meio externo, que parece ser o motivo mais provável.

7.2.3 Cinzas JBS 100

As cinzas provenientes da queima exclusivamente de casca de castanha apresentaram 12,55% em massa de silício, baixos teores de enxofre e cloro e elevado teor de cálcio, potássio e ferro, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Amostra JBS 100 (Peneirada)

Amostra:	JBS 100 R 1	JBS 100 AR 1	JBS 100 SP 1	JBS 100 FR 1
Massa residual (g):	25	21,57	15,477	11,4349
% em massa				
Elemento Químico	Cinza Bruta	Após Água Régia	Após Solução Piranha	Após Forno
Si	12,55%	31,97%	-	76,84%
Ca	13,77%	8,69%	-	3,02%
K	45,51%	24,94%	-	7,35%
P	6,36%	2,66%	-	0,88%
S	0,89%	0,41%	-	5,73%
Fe	10,56%	9,53%	-	4,64%
Cl	0,43%	15,50%	-	-
Mg	5,32%	-	-	-
Outros	4,61%	6,29%	-	1,54%

Fonte: O próprio.

Periodicamente, a caldeira é limpa para remoção das cinzas. Infelizmente, esta limpeza não é completa, de forma que parte do ferro advindo da oxidação dos pregos dos pallets continua no ambiente, ou até mesmo ferro derretido se incrusta no chão da área onde as temperaturas são mais intensas. Por conta disso, as cinzas da queima somente de casca acabaram também sendo contaminadas e apresentam elevados teores de ferro.

Da mesma forma que a amostra 70SP_1, a amostra 100SP_1 também não pôde ser analisada. No entanto, algumas características do processo podem ser identificadas na transição entre 100SP_1 e 100FR_1, que nos permitem inferir que durante o processo de lavagem com solução piranha houve contaminação com enxofre, que não foi totalmente eliminado no processo de calcinação, permanecendo presente na amostra final.

Também por comparação com os demais resultados, é possível inferir que o processo de purificação obteve êxito na remoção de cálcio, potássio, magnésio e cloro. A quantidade porcentual de silício na amostra 100FR_1 foi de 76,84%.

Analisando a amostra 100MR_1 que passou por processo de moagem e conseqüentemente abertura da amostra, com aumento de sua área superficial, encontra-se

52,32% de silício na amostra inicial, bem como os contaminantes já conhecidos: cálcio, potássio e ferro, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Amostra JBS 100 (Moída)

Amostra:	JBS 100 M R 1	JBS 100 M AR 1	JBS 100 M SP 1	JBS 100 M FR 1
Massa residual (g):	25	18,98	14,66	9,3589
% em massa				
Elemento Químico	Cinza Bruta	Após Água Régia	Após Solução Piranha	Após Forno
Si	52,32%	48,56%	41,45%	77,35%
Ca	4,40%	3,88%	2,74%	4,49%
K	25,90%	14,79%	6,31%	7,37%
P	2,45%	1,36%	-	-
S	0,10%	0,06%	45,84%	5,97%
Fe	9,73%	14,74%	2,09%	1,73%
Cl	-	11,76%	-	-
Mg	2,17%	-	-	-
Outros	2,93%	4,86%	1,55%	3,08%

Fonte: O próprio.

A lavagem com água régia aumentou o teor de cloro, diminuindo a participação percentual de outros elementos, como o silício. Tal contaminação mascara a evolução do processo de lavagem com ácido, de forma que os 48,56% de composição em massa de silício parecem ser um decréscimo de evolução do trabalho, quando o valor inicial foi de 52,32%.

O mesmo fenômeno acontece na análise após o banho com solução piranha. Nesta etapa houve a eliminação do cloro presente na amostra, mas houve também a contaminação com enxofre, que será posteriormente eliminado durante o tratamento térmico. De 0,06%, a participação do enxofre passou a 45,84%, o que, mais uma vez, mascara a evolução do processo.

Já a composição da amostra 100MFR_1 apresentou considerável redução de enxofre, revelando uma concentração em massa de 77,35% de silício.

7.2.4 Comparação entre resultados

A comparação entre as concentrações iniciais de cada elemento é apresentada na Tabela 9. Os dados apresentados indicam que as cinzas da empresa CIONE, apresentaram os menores teores de silício na amostra inicial, o que já era esperado, pois não houve controle na

seleção da queima da biomassa, tendo sido queimadas cascas, madeira, carvão e outros materiais combustíveis.

Tabela 9 – Composição química das amostras iniciais

Elemento Químico	CR_1	70R_1	70MR_1	100R_1	100MR_1
Si	1,92%	7,36%	40,85%	12,55%	52,32%
Ca	12,41%	34,69%	14,75%	13,77%	4,4%
K	69,82%	36,18%	27,42%	45,51%	25,9%
P	5,26%	4,66%	2,39%	6,36%	2,45%
S	1,36%	0,91%	0,14%	0,89%	0,10%
Fe	-	6,86%	8,42%	10,56%	9,73
Cl	0,98%	0,25%	-	0,43%	-
Mg	4,79%	5,45%	2,95%	5,32%	2,17%
Outros	3,46%	3,65%	3,08%	4,61%	2,93%

Fonte: O próprio.

Em comparação entre os combustíveis queimados na caldeira da JBS, a biomassa composta por casca e lenha apresentou 7,36% de silício em massa, enquanto a composta 100% por casca apresentou 12,55% de silício em massa. As mesmas impurezas são encontradas em ambos os materiais, mas a quantidade de cálcio presente é bem menor na amostra 100R_1, assim como as quantidades de potássio e ferro aparentam serem maiores.

Já a comparação entre as amostras peneiradas e moídas indica que os aglomerados de granulometria da ordem de 3 cm são compostos, em sua maior parte, por estruturas cristalinas, dentre elas o SiO₂, que apresenta teores de 40,85% na amostra 70MR_1 e de 52,32% na amostra 100MR_1.

A Tabela 10 apresenta os dados de composição química das amostras ao final do processo de purificação.

Tabela 10 - Composição química das amostras finais

Elemento Químico	CIONE	JBS 70	JBS M 70	JBS 100	JBS M 100
Si	21,71%	74,00%	82,41%	75,23%	77,34%
Ca	27,96%	2,89%	0,46%	1,53%	4,49%
K	21,58%	8,26%	16,05%	5,11%	7,37%
P	3,11%	-	-	0,88%	0,97%
S	17,45%	5,34%	-	3,54%	5,97%
Fe	2,05%	3,86%	0,38%	8,84%	1,73%
Cl	-	-	-	-	-
Mg	-	0,68%	-	0,43%	-
Outros	6,12%	4,96%	0,69%	4,44%	0,94%

Fonte: O próprio.

Entre as amostras 70FR_1 e 70MFR_1, observa-se que a amostra que passou por processo de moagem apresentou purificação mais eficaz, atingindo 82,41% de silício na amostra final. Além disso, a amostra moída apresentou eliminação completa dos elementos enxofre e manganês, reduzindo consideravelmente os teores de cálcio e ferro, embora apresente maior concentração porcentual de potássio.

Analisando as amostras 100FR_1 e 100MFR_1, é possível chegar a conclusões semelhantes. A amostra 100MFR_1, moída, apresentou melhor resultado porcentual de silício 77,34% que a 100FR_1, além de apresentar quantidade significativamente menor de ferro e a ausência de manganês.

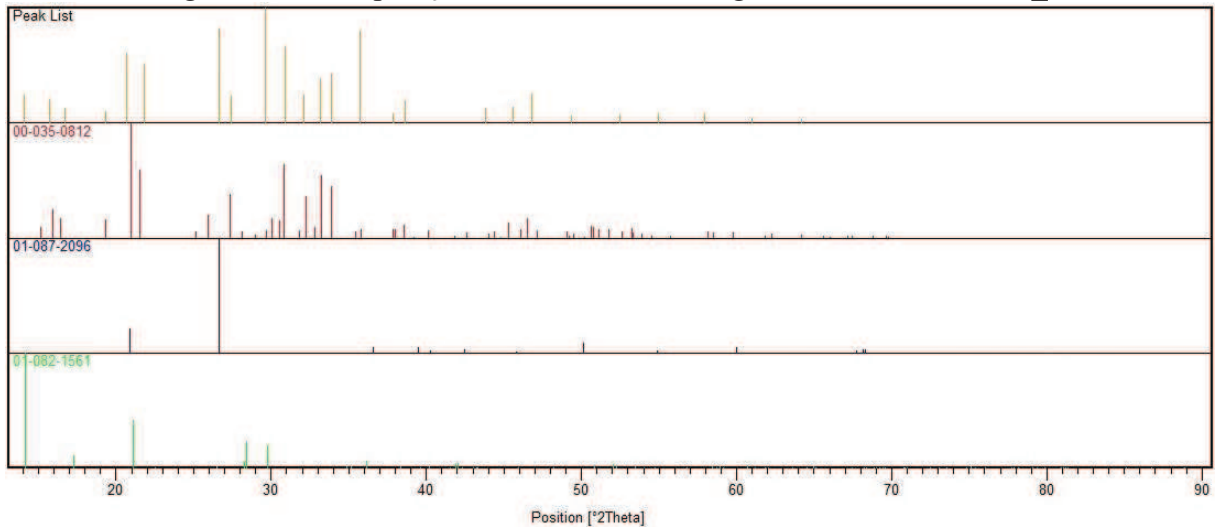
7.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados obtidos por difração de raios-X foram tratados utilizando o software X'Pert HighScore Plus versão 2.0a da Panalytical. Após aplicação do background, suavização da curva e identificação dos picos, foi realizada triagem utilizando como parâmetros de restrição os principais compostos identificados nas análises de FRX: potássio (K), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), ferro (Fe) e cloro (Cl).

7.3.1 Cinzas CIONE

A Figura 18 apresenta a comparação entre os picos identificados na amostra e as fichas cristalográficas padrão do material bruto coletado na empresa CIONE. A ficha de número 00-035-0812 corresponde ao composto $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, enquanto as fichas de número 01-087-2096 e 01-0820-1561 correspondem a SiO_2 com estruturas hexagonal e monoclinica, respectivamente.

Figura 18 – Comparação entre fichas cristalográficas da amostra CR_1



Fonte: O próprio.

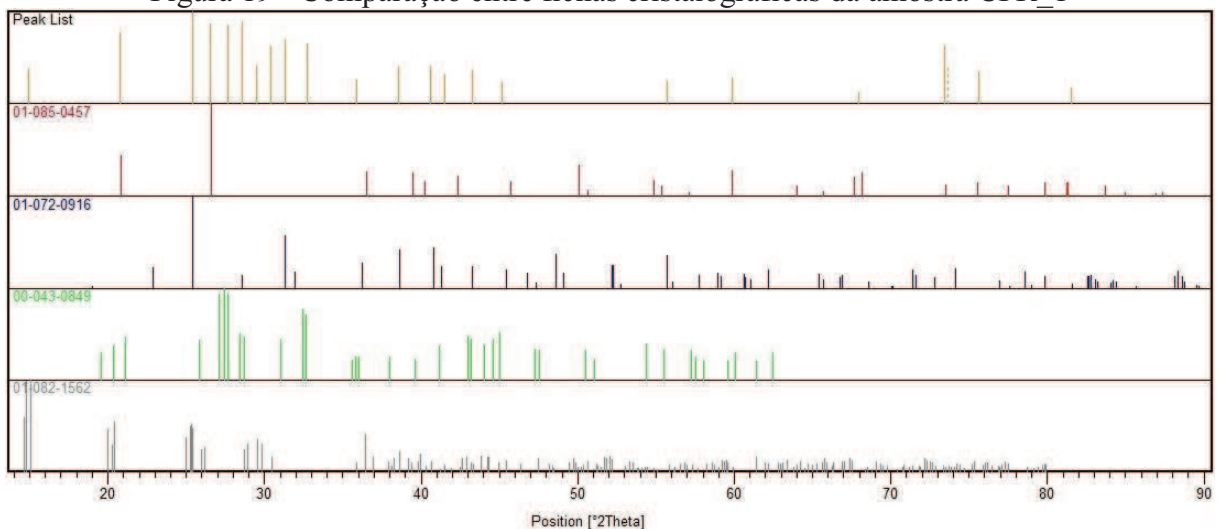
00-035-0812 – Ortofosfato de magnésio potássio hidratado, fórmula química $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cristais com estrutura ortorrômbica.

01-087-2096 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

01-082-1561 – Dióxido de silício, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura monoclínica.

Após o tratamento, a amostra apresentou elevação na contagem de picos, bem como aumento na quantidade de picos referentes ao silício, além de indicar que o cálcio (Ca), presente na amostra, provavelmente estava em forma amorfa, mas agora passa a formar cristais. Estes cristais foram identificados na ficha 00-043-0849, correspondente ao composto $\text{K}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$, e na ficha 01-072-0916, correspondente ao composto CaO_4S . A Figura 19 apresenta uma comparação entre os picos encontrados na amostra e os padrões de referência.

Figura 19 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra CFR_1



Fonte: O próprio.

01-085-0457 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

01-072-0916 – Sulfato de cálcio, fórmula química $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, cristais com estrutura ortorrômbica.

00-043-0849 – Sulfato de cálcio potássio, fórmula química $\text{K}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$, cristais com estrutura desconhecida.

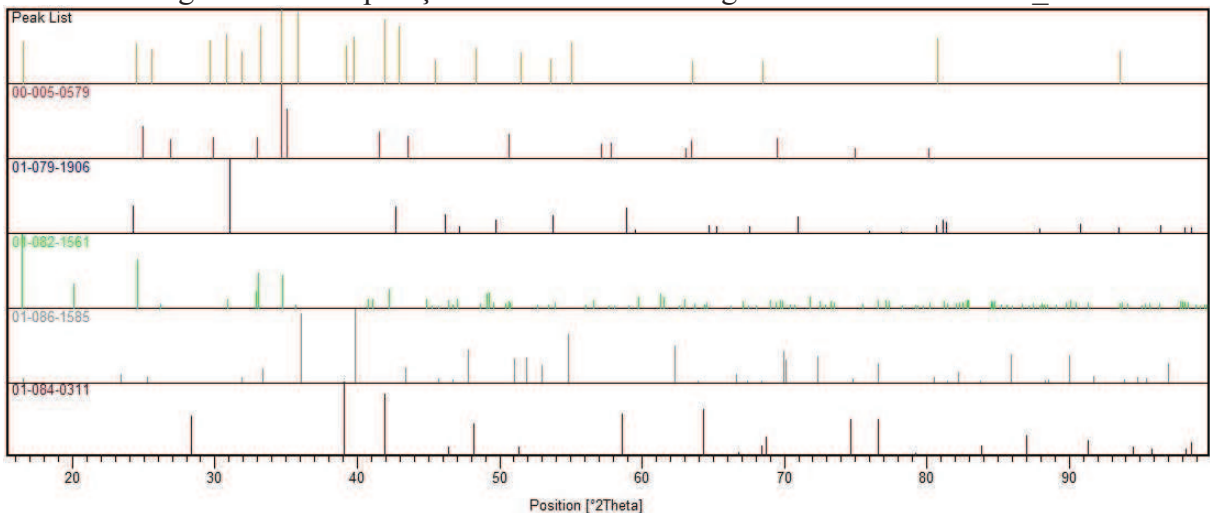
01-082-1562 – Dióxido de silício, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura anôrtica.

Comparando os picos da amostra com a ficha de referência, é possível visualizar grande similaridade com a ficha 01-085-0457, o que indica que grande parte dos picos visualizados na amostra são referentes ao baixo quartzo.

7.3.2 Cinzas JBS 70 (Peneiradas)

A análise das cinzas obtidas na empresa JBS a partir da queima de biomassa com 30% de madeira resultou nos gráficos apresentados a seguir. A Figura 20 apresenta a lista de picos identificados na amostra e os picos de referência, indicando a presença de quartzo na amostra, mas também indicando diversos outros compostos que se apresentam na forma de impurezas.

Figura 20 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70R_1



Fonte: O próprio.

00-005-0579 – Óxido fosfato de magnésio, fórmula química $Mg_2P_2O_7$, cristais com estrutura desconhecida.

01-079-1906 – Quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

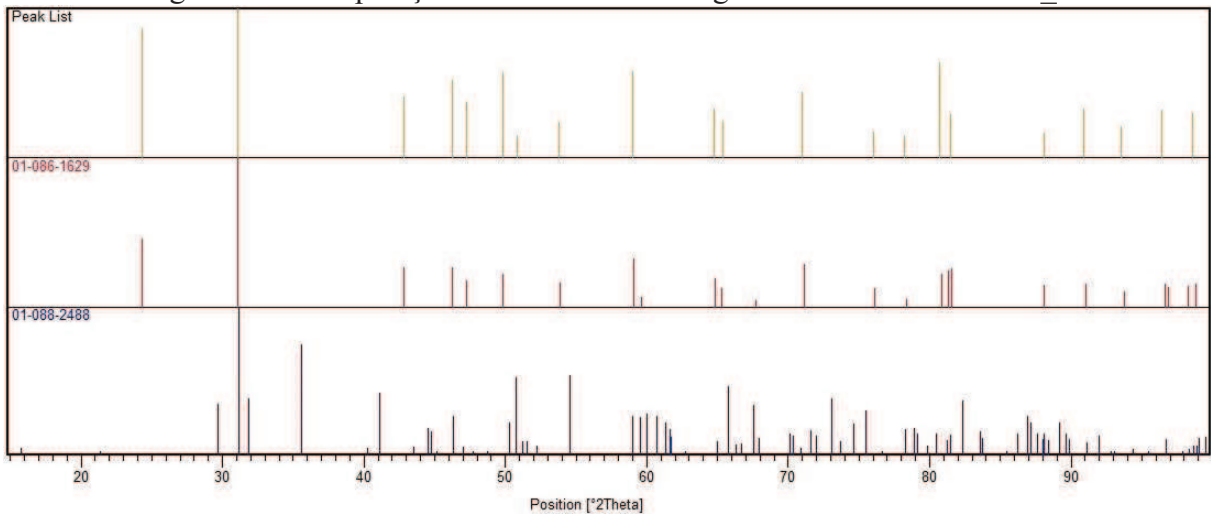
01-082-1561 – Dióxido de silício, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura monoclinica.

01-086-1585 – Fosfato de cálcio, fórmula química $Ca_3(PO_4)_2$, cristais com estrutura romboédrica.

01-084-0311 – Óxido de ferro, fórmula química Fe_2O_3 , cristais com estrutura romboédrica.

Já a Figura 21 apresenta os picos referentes à amostra após o tratamento. Nesta imagem é possível identificar que todos os picos indicados coincidem com algum padrão de dióxido de silício, embora a maior parte dos picos seja compatível com quartzo hexagonal, indicando que, provavelmente, este composto encontra-se em maior quantidade na amostra.

Figura 21 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70FR_1



Fonte: O próprio.

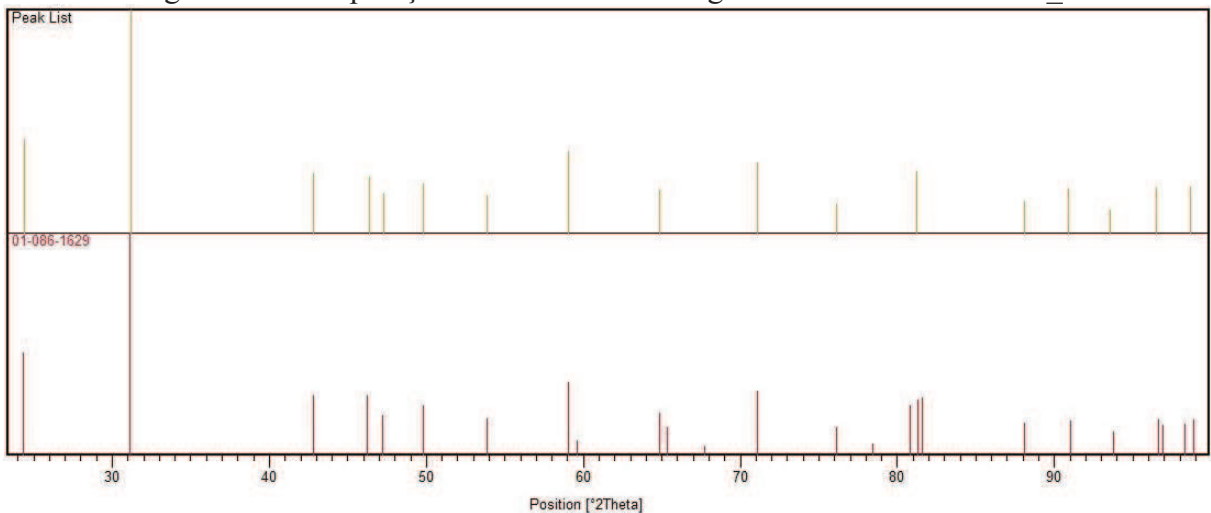
01-086-1629 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

01-088-2488 – Dióxido de silício, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura monoclinica.

7.3.3 Cinzas JBS 70 (Moídas)

A Figura 22 apresenta os picos identificados na amostra 70MR_1, correspondente às cinzas moídas brutas. Todos os picos identificados na amostra batem com a ficha 01-086-1629, que indica baixo quartzo com estrutura hexagonal. Este resultado indica que os aglomerados moídos são constituídos basicamente de cristais de SiO_2 .

Figura 22 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70MR_1



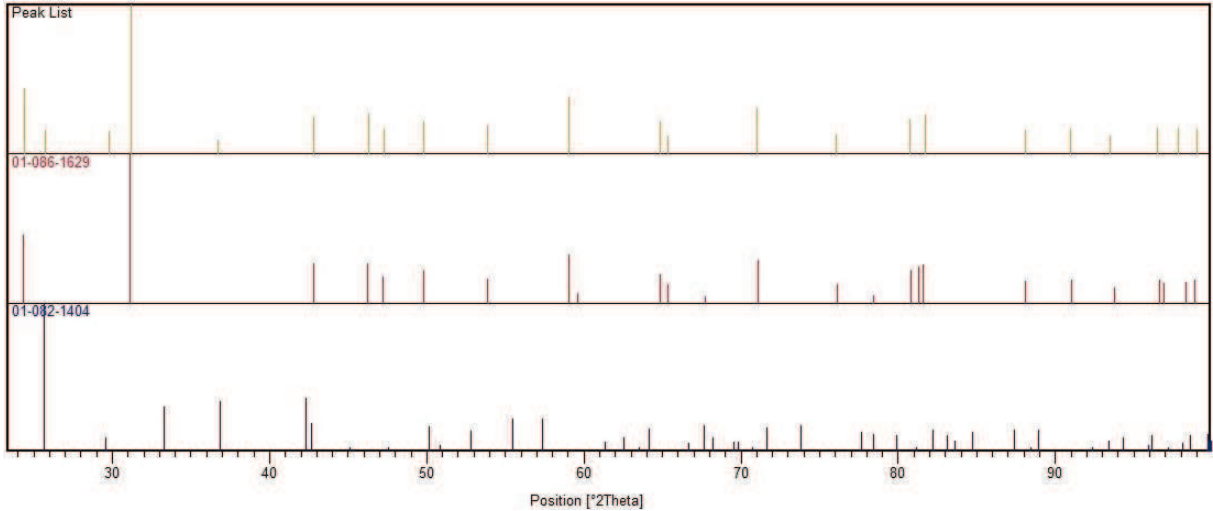
Fonte: O próprio.

01-086-1629 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

A Figura 23 apresenta os picos identificados na amostra 70MFR_1, correspondente às cinzas moídas tratadas e indica que os picos cristalográficos inicialmente observados continuam presentes na amostra, mas novos picos surgiram. Embora a maior parte

dos picos seja compatível com a ficha 01-086-1629, referente ao baixo quartzo (SiO_2) hexagonal, há também picos referentes a outro mineral, cristobalita b (SiO_2 com estrutura tetragonal), que provavelmente se formou durante o processo de calcinação no forno resistivo

Figura 23 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 70MFR_1



Fonte: O próprio.

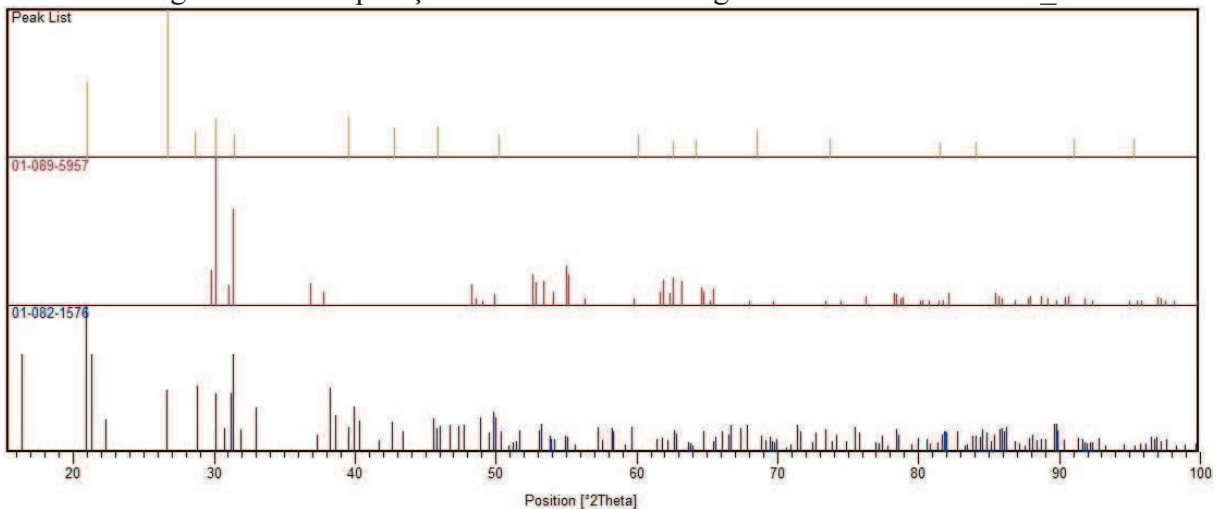
01-086-1629 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

01-082-1404 – Cristobalita b, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura tetragonal.

7.3.4 Cinzas JBS 100 (Peneiradas)

A análise do material peneirado obtido a partir da queima somente da casca da castanha indicou que os principais componentes cristalinos são SiO_2 e KO_2 e que a concentração de KO_2 é elevada, já que a maior parte dos picos identificados coincide com a ficha 01-089-5957, conforme indicado na Figura 24.

Figura 24 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100R_1



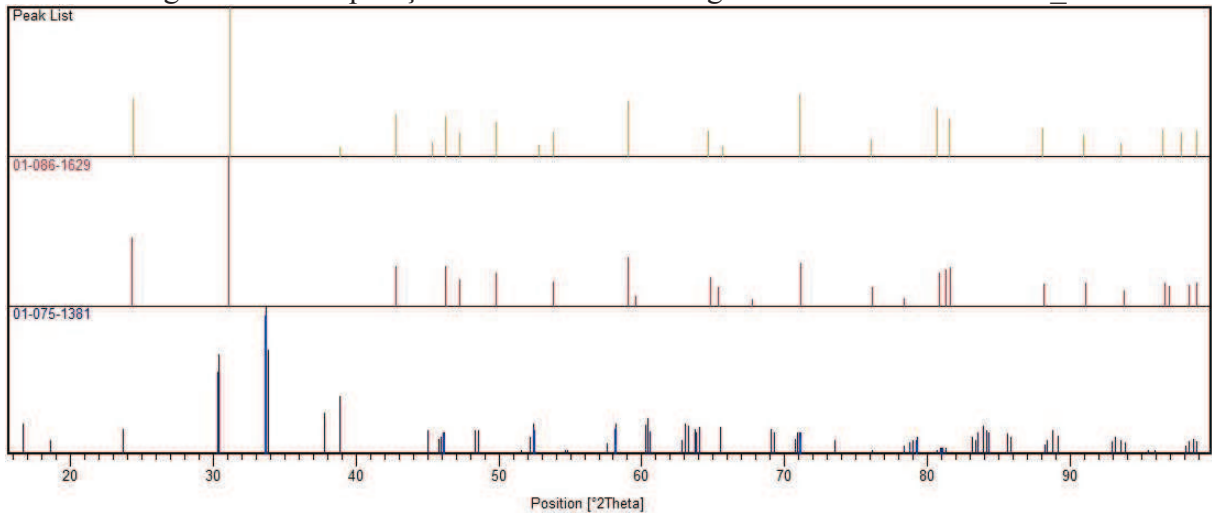
Fonte: O próprio.

01-089-5957 – Peróxido de potássio, fórmula química KO_2 , cristais com estrutura monoclinica

01-082-1576 – Dióxido de silício, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura anórtica.

Após o tratamento químico-térmico observou-se que o composto KO_2 foi eliminado do material. Os picos cristalográficos da amostra 100FR_1, apresentados na Figura 25, indicam a predominância de SiO_2 na amostra, com alta compatibilidade com a ficha cristalográfica 01-086-1629, referente ao mineral baixo quartzo com estrutura hexagonal.

Figura 25 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100FR_1



Fonte: O próprio.

01-086-1629 – Baixo quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

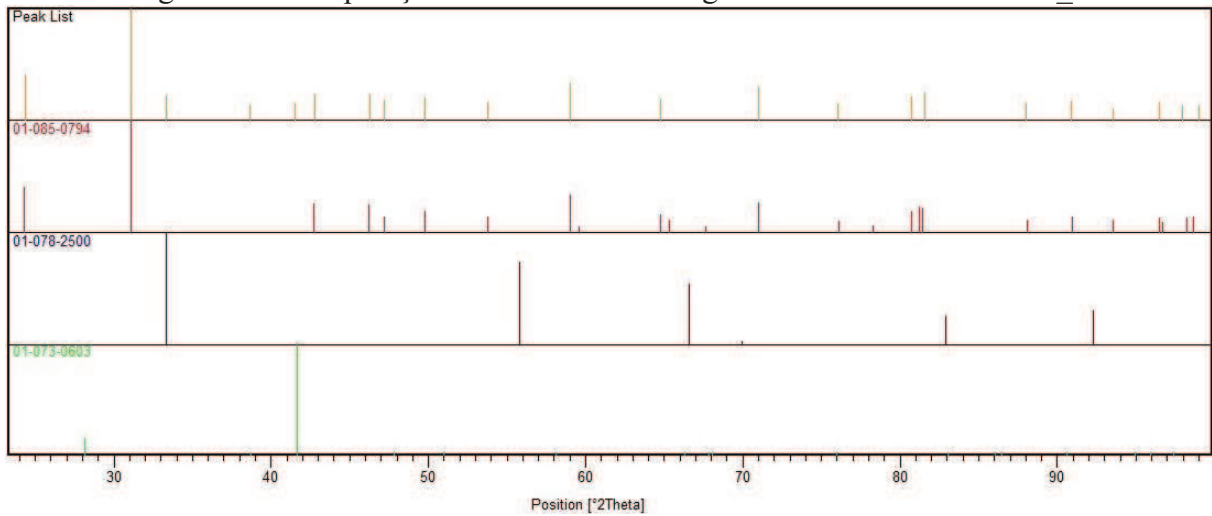
01-075-1381 – Coesita, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura monoclinica.

Além dos cristais de quartzo hexagonal, também formaram-se cristais, com estrutura monoclinica, do mineral coesita. Este fenômeno provavelmente ocorreu durante a calcinação.

7.3.5 Cinzas JBS 100 (Moídas)

O material obtido a partir da moagem dos aglomerados cristalinos encontrados na amostra 100MR_1 apresentou SiO_2 , Fe_2O_3 e Si(m) , conforme indicado na Figura 26. A semelhança entre os picos identificados na amostra e a ficha 01-085-0794 indica que a maior parte do material é composta de quartzo com estrutura hexagonal.

Figura 26 - Comparação entre fichas cristalográficas da amostra 100MR_1



Fonte: O próprio.

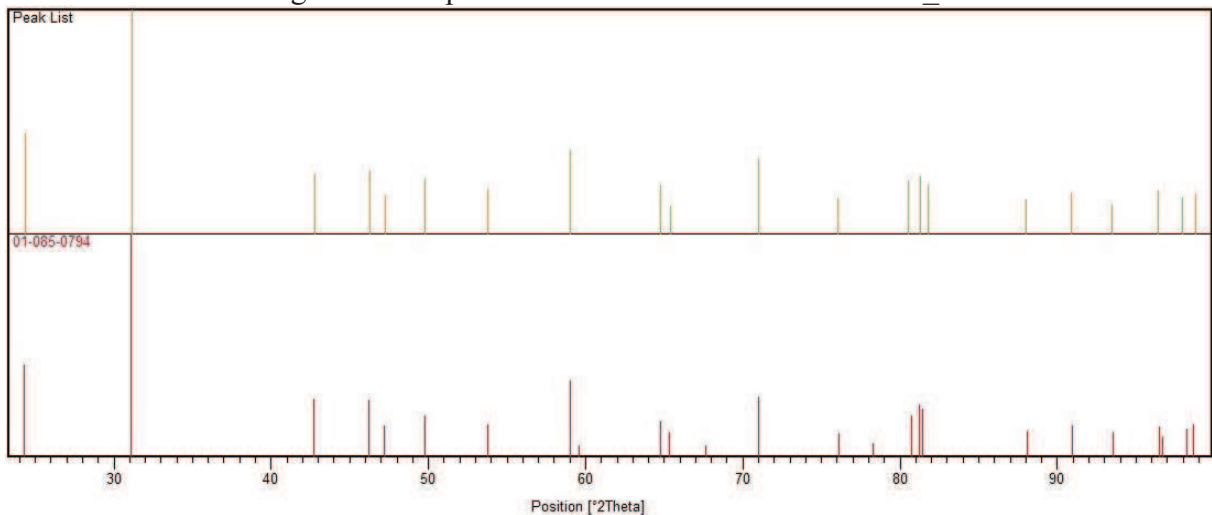
01-085-0794 – Quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

01-078-2500 – Silício metálico, fórmula química $\text{Si}(m)$, cristais com estrutura cúbica.

01-073-0603 – Hematita, fórmula química Fe_2O_3 , cristais com estrutura romboédrica.

Já a Figura 27 apresenta os picos identificados na amostra após o tratamento químico-térmico. Os compostos $\text{Si}(m)$ e Fe_2O_3 foram completamente removidos e os picos coincidem quase que totalmente com a ficha 01-085-0794, de forma que estrutura cristalina é a maior componente do material analisado.

Figura 27 - Espectro cristalino da amostra 100MFR_1



Fonte: O próprio.

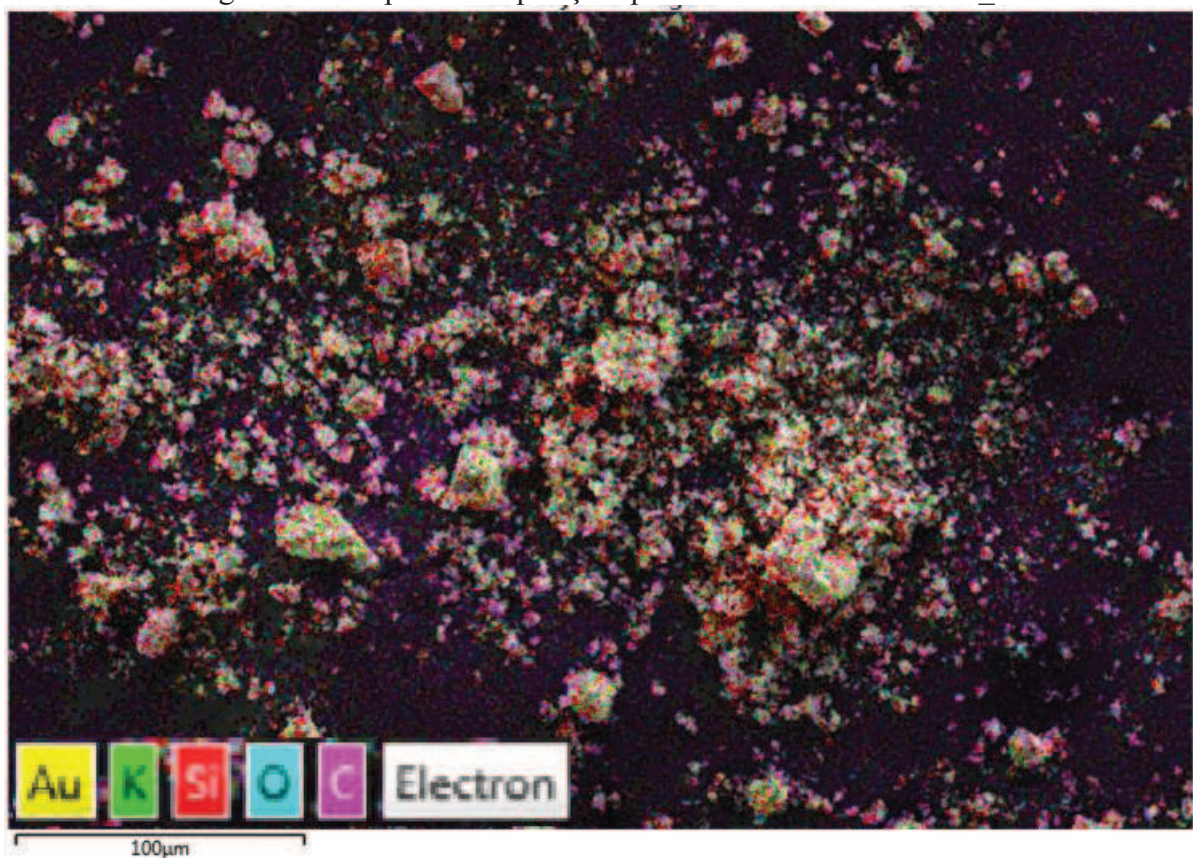
01-085-0794 – Quartzo, fórmula química SiO_2 , cristais com estrutura hexagonal.

7.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Como as amostras 70MFR_1 e 100MFR_1 apresentaram os melhores resultados, investigou-se a localização de cada componente nas amostras, utilizando uma técnica de mapeamento de composição química. A Figura 28 apresenta o mapa da amostra 70MFR_2.

A presença do elemento Ouro (Au) pode ser desconsiderada, pois não foi encontrada nas análises de difração, enquanto o carbono (C) apresentado é proveniente da fita de carbono na qual foi depositado o material, de forma que pudesse ser analisado.

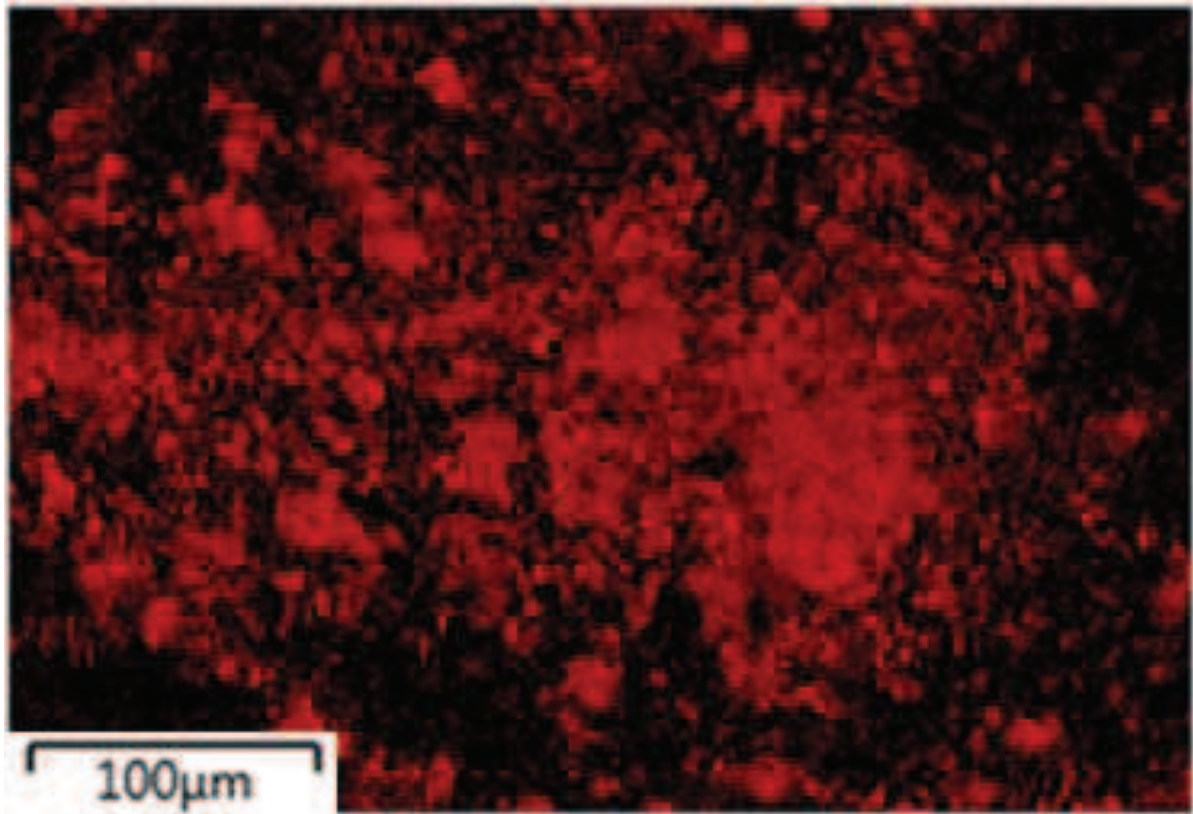
Figura 28 - Mapa de composição química da amostra 70MFR_2



Fonte: O próprio.

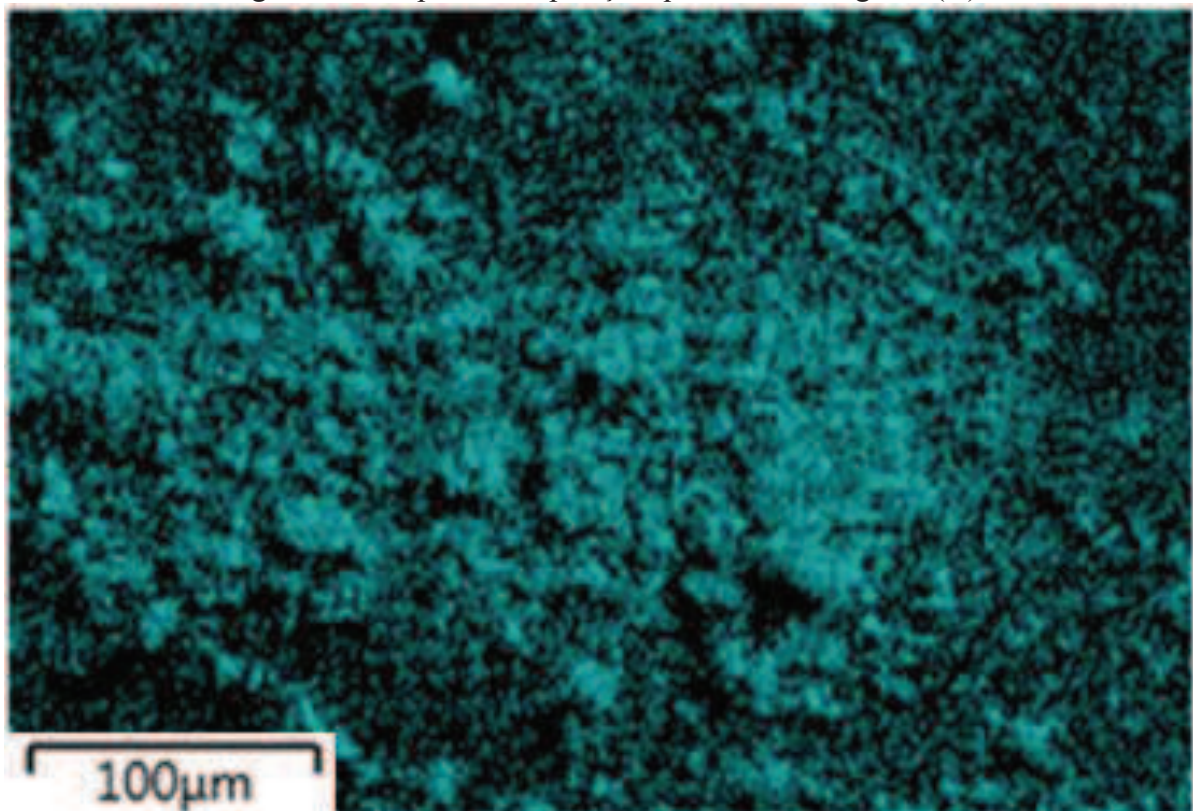
Os demais elementos são Silício (Si), Oxigênio (O) e Potássio (K), cujos mapas individuais estão apresentados nas Figuras 29, 30 e 31.

Figura 29 - Mapa de composição química do silício (Si)



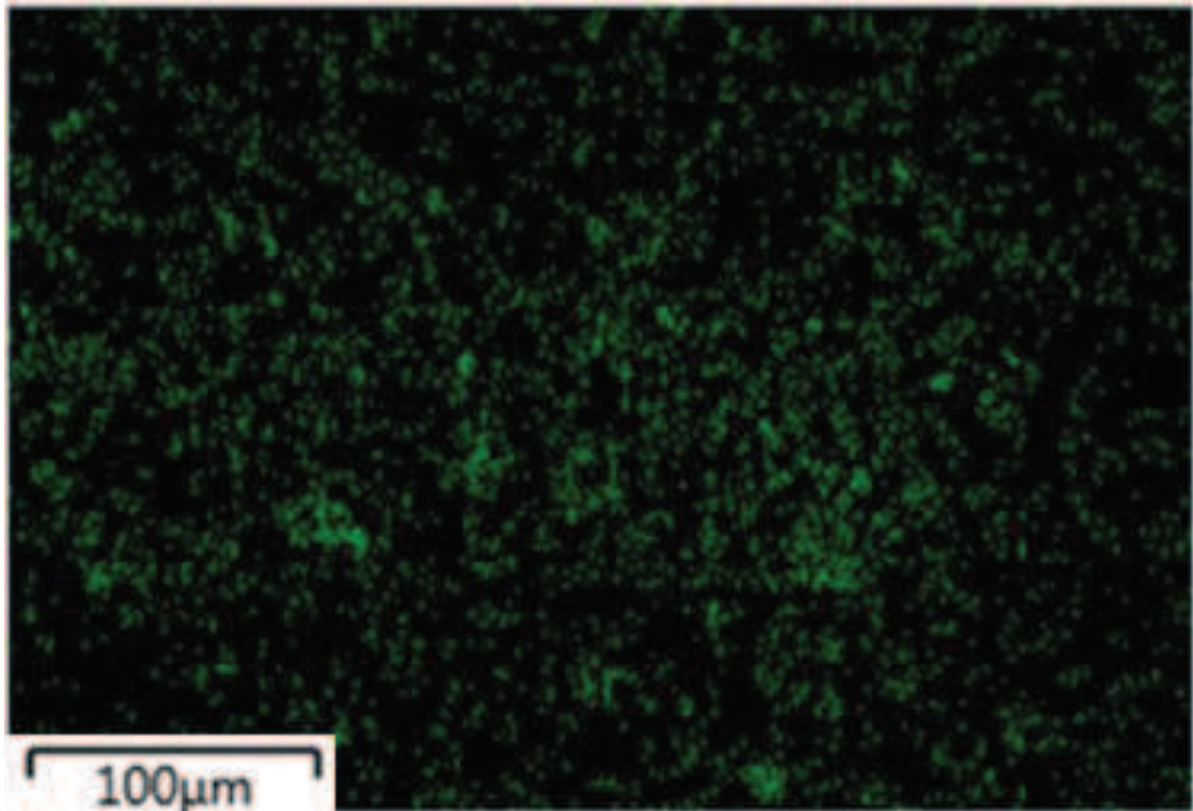
Fonte: O próprio.

Figura 30 - Mapa de composição química do oxigênio (O)



Fonte: O próprio.

Figura 31 - Mapa de composição química do potássio (K)



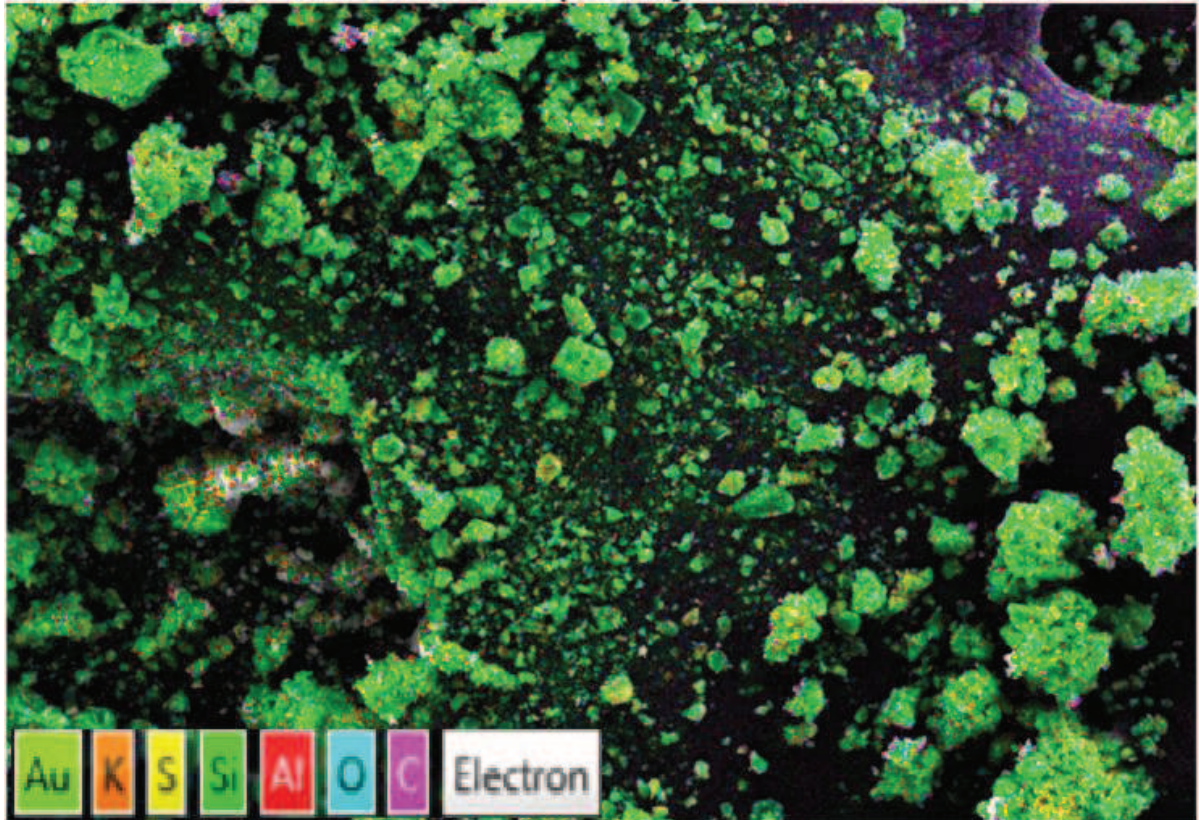
Fonte: O próprio.

Uma análise comparativa dos mapas individuais de cada elemento indicam forte coincidência de localização dos elementos silício e oxigênio. Já o potássio encontra-se em pequena quantidade na amostra, e, como não foi indicado na análise de DRX da amostra 70MFR_1, provavelmente não forma cristais, podendo encontrar-se na forma de óxido com estrutura amorfa.

A amostra obtida a partir da moagem dos aglomerados cristalinos gerados pela queima somente de cascas de castanha, 100MFR_1, apresentou elevada concentração de quartzo, o que é comprovado pelo mapa químico da amostra, apresentado na Figura 32.

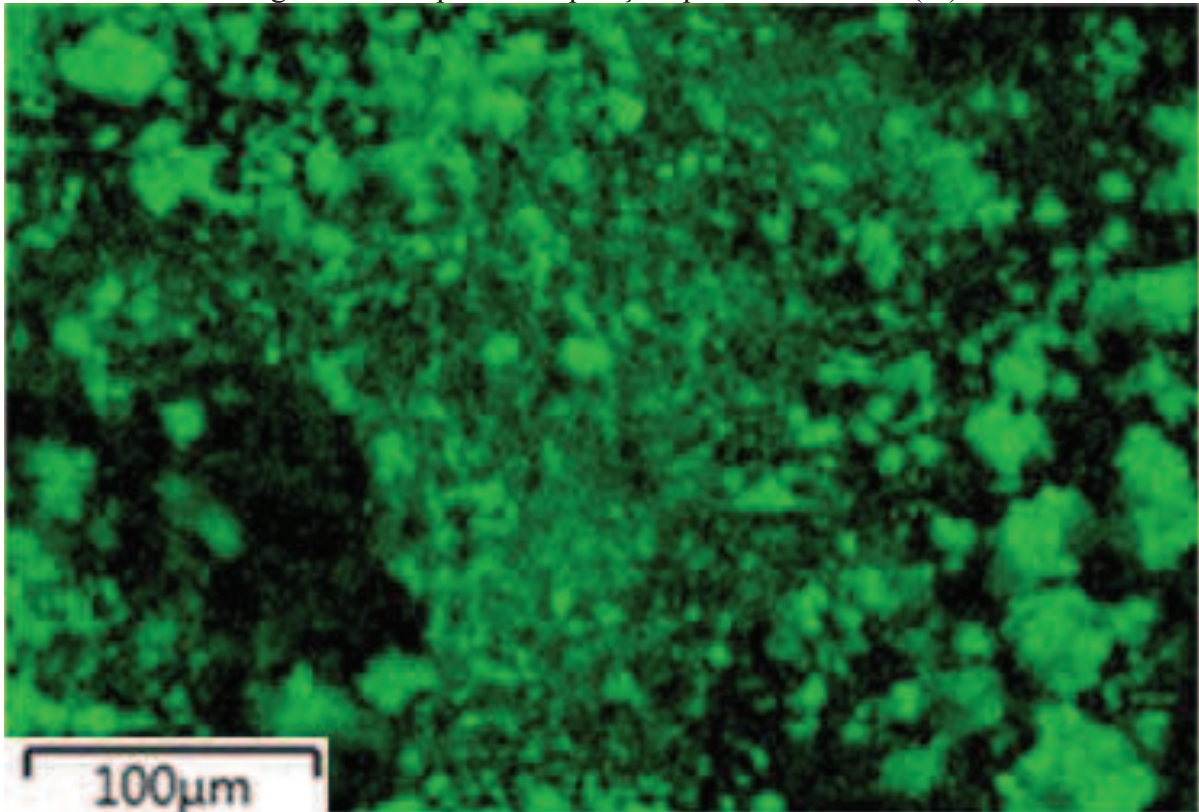
Neste mapa, novamente deve-se desconsiderar os elementos ouro e carbono. Assim, os componentes remanescentes são Silício (Si), Oxigênio (O), Enxofre (S), Alumínio (Al) e Potássio (K), cujos mapas individuais são apresentados nas Figuras 33, 34 (onde a semelhança entre os mapas de silício e oxigênio mais uma vez indica a formação de grandes quantidades de SiO_2), 35, 36 e 37.

Figura 32 - Mapa de composição química da amostra 100MFR_2



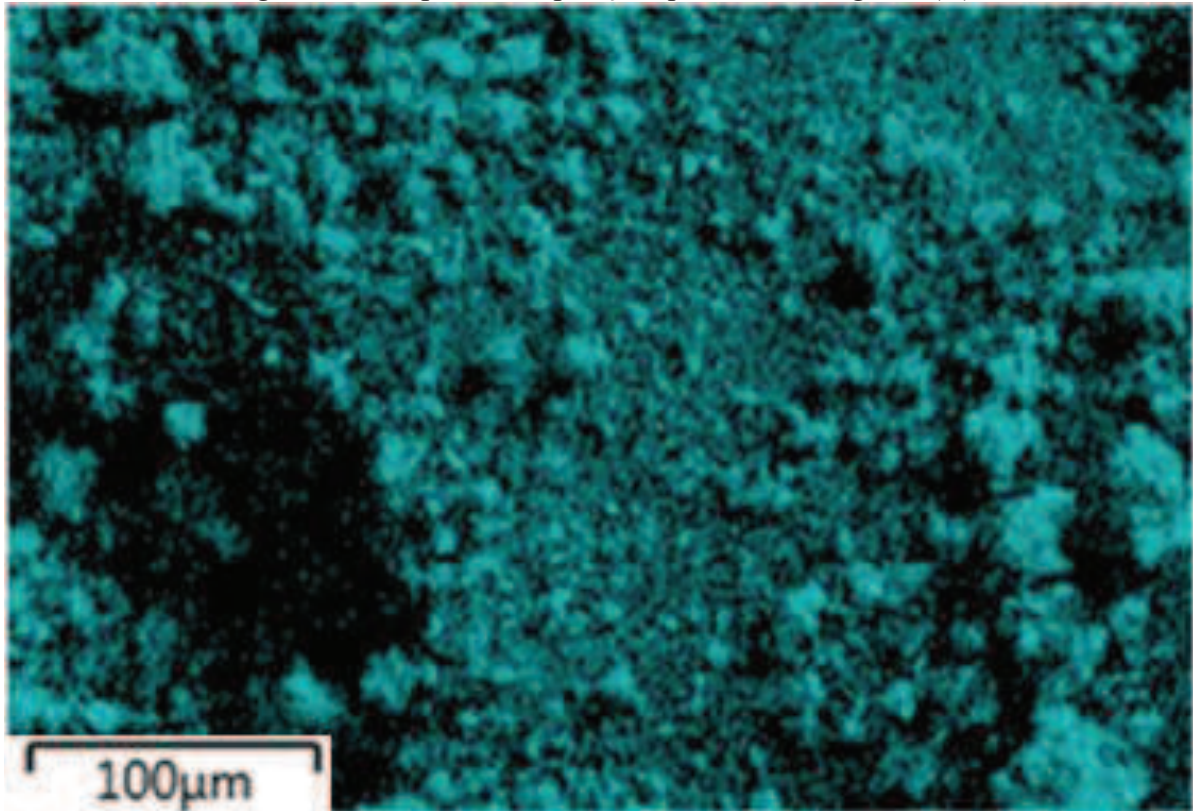
Fonte: O próprio.

Figura 33 - Mapa de composição química do silício (Si)



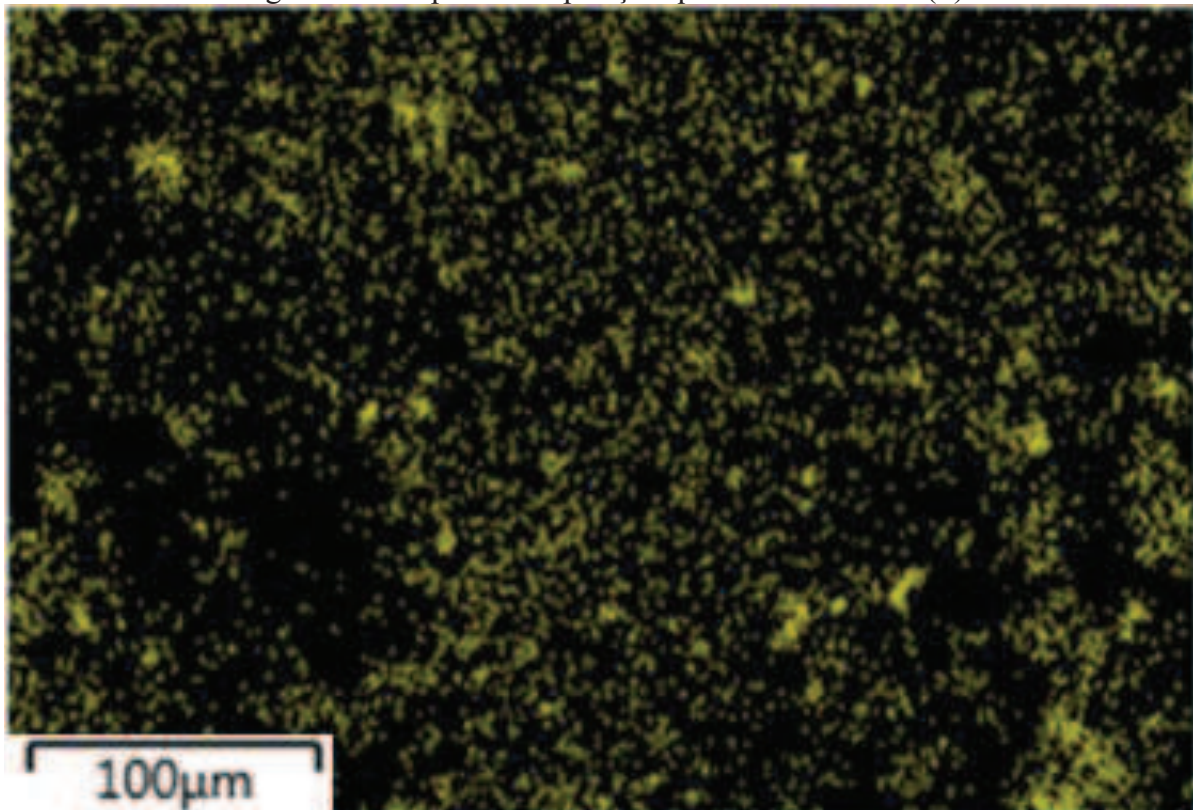
Fonte: O próprio.

Figura 34 - Mapa de composição química do oxigênio (O)



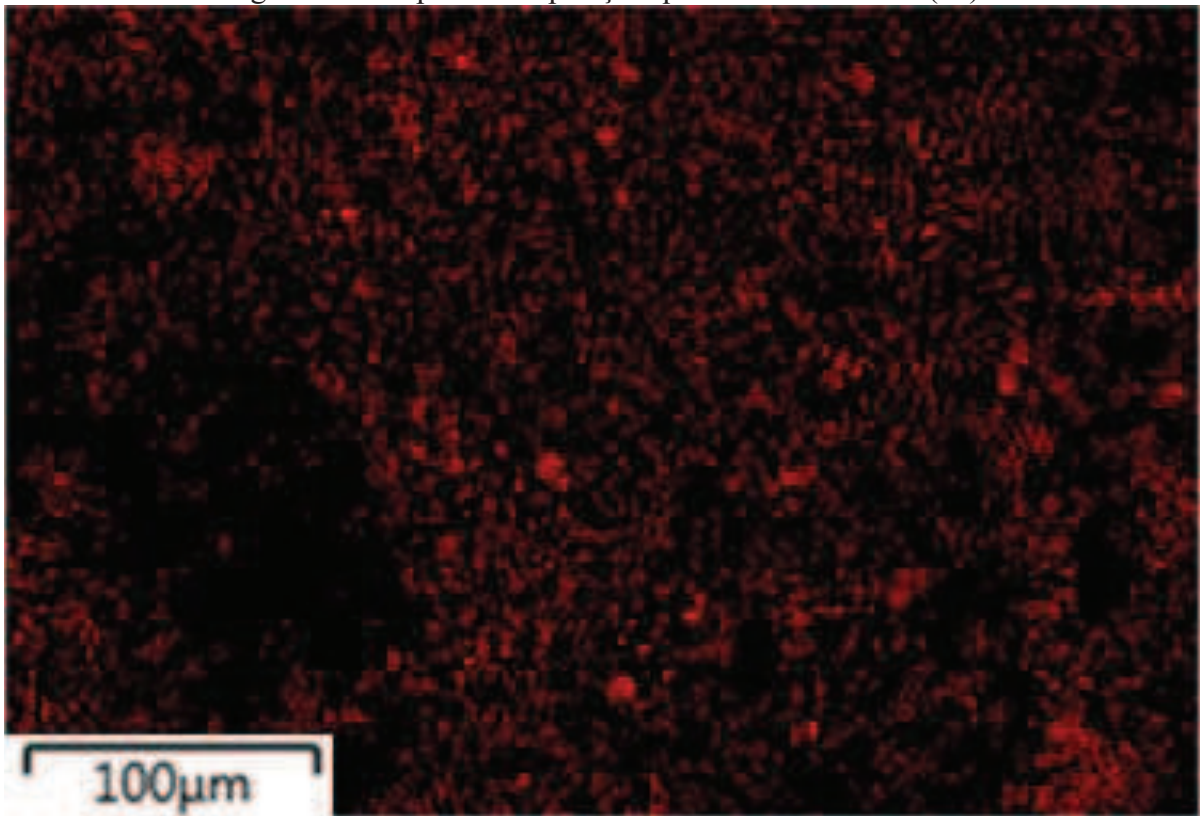
Fonte: O próprio.

Figura 35 - Mapa de composição química do enxofre (S)



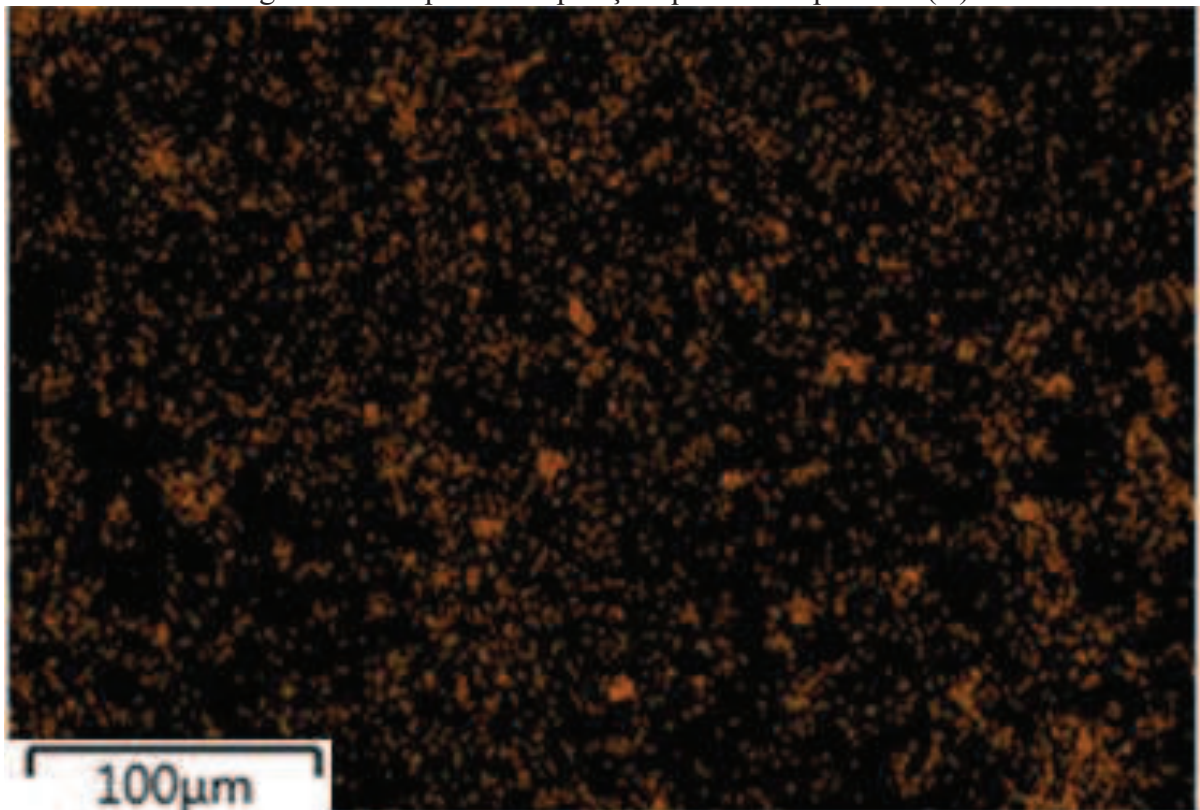
Fonte: O próprio.

Figura 36 - Mapa de composição química do alumínio (Al)



Fonte: O próprio.

Figura 37 - Mapa de composição química do potássio (K)



Fonte: O próprio.

A semelhança entre os mapas de alumínio e enxofre indicam que estes elementos provavelmente estão ligados num mesmo composto. O potássio apresentou espalhamento uniforme e pode ser identificado como um contaminante, provavelmente na forma de óxido.

Como as análises de DRX da amostra 100MFR_1 indicaram somente a presença de picos indicativos de silício, os compostos que contém alumínio, enxofre e potássio provavelmente apresentam-se na forma amorfa.

8 CONCLUSÕES

Ao final das análises, conclui-se que foi possível obter sílica com elevada pureza (82,41%) a partir de resíduos da indústria, além de terem sido coletados dados para o refino do processo utilizado.

Entre os resultados de composição química, a amostra inicial que apresentou maior concentração porcentual em massa de silício foi a 100MR_1 (52,32%), seguida da amostra 70MR_1 (40,85%). Como estes materiais foram obtidos pela moagem de aglomerados cristalinos que representam mais de 50% da massa das cinzas, conclui-se que pelo menos 25% do material total coletado nas caldeiras da empresa JBS é composto por dióxido de silício. Logo, o processo mostrou-se mais eficaz nas amostras moídas, cuja área superficial é maior, tornando os banhos ácidos mais eficazes.

Ao final do processo de purificação, todas as amostras de cinzas da empresa JBS apresentaram valores porcentuais em massa superiores a 70% de silício, enquanto as amostras da empresa CIONE apresentaram 21,71%. Estes números indicam que a composição inicial da biomassa consumida afeta diretamente na qualidade das cinzas produzidas pela queima.

Dentre as amostras da empresa JBS, mais uma vez as amostras moídas obtiveram resultados mais expressivos, com purezas atingindo 82,41% de silício, o que reforça que os aglomerados cristalinos são compostos, em sua maior parte por SiO_2 , fato confirmado pelos mapas de composição química.

Os compostos removidos pelos banhos ácidos podem ainda ser reaproveitados. Com a neutralização dos ácidos os compostos: cálcio, potássio, fósforo e manganês podem ser precipitados e utilizados como fertilizantes para o solo.

Uma pureza maior que a encontrada pode ainda ser atingida com ajustes no processo, tais como alteração no tempo de calcinação, a utilização de um reator de fluxo contínuo para a lavagem com ácidos e a utilização de um processo de filtração e secagem mais eficiente, que evite contaminações.

REFERÊNCIAS

- ANDREETA, José Pedro. **Crescimento de monocristais de LiF pelos métodos Bridgmann e Czochralski**. 1978. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas) – Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, São Carlos, SP.
- ASFORA, Viviane Khoury. **Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciências Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- BANERJEE, HaraDhan.; SEN, Siddhartha.; ACHARYA, HarNarayan.; Investigations on the Production of Silicon from rice Husks by the Magnesium Method. **Materials Science and Engineering**, v. 52, p. 173-179, 1982.
- BARBOSA, Kenia Francisca. **Determinação por difração de raios x da estrutura molecular do 1L-1,2,3,4,5-Ciclohexanopentol**. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO.
- BRASIL. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Política Nacional dos Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.justicaeleitoral.jus.br/arquivos/lei-12-305-2010-pnrs/view>>. Acessado em: 29 mai. 2016.
- BRASIL. **RESOLUÇÃO CONEMA Nº 313, DE 29 DE OUTUBRO DE 2002. Inventário Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2002_313.pdf>. Acessado em: 29 mai. 2016.
- CARVALHO, Pedro Sérgio Landim; MESQUITA, Pedro Paulo Dias; ROCIO Marco Aurélio Ramalho. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira? **Revista BNDES**, v. 40, p. 205-234, Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- CHAKRAVERTY, Amalendu; KALLEMULLAH, Shaik; Conversion of Rice Husks into Amorphous Silica and Combustible Gas. **Energy Convers**, Great Britain, v. 32, n. 6, p. 565-570, 1991.
- COELHO, Suani Teixeira; DA SILVA, Orlando Cristiano; CONSÍGLIO, Marcelo; PISSETA, Marcelo; MONTEIRO, Maria Beatriz C. de A.; **Panorama do potencial de biomassa do Brasil**. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). São Paulo, Dezembro/2002.
- CONRADT, Robert; PIMKHAOKHAM, Atiphan; LEELA-ADISORN, Uraiwan. Nano-structured silica from rice husk. **Journal of Non-Crystalline Solids**, North Holland, v. 145, p. 75-79, 1992.
- CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO (CRESESB); CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA (CEPEL). **Energia Solar Princípio e Aplicações**. Sistema Eletrobrás. Rio de Janeiro, 1999.
- CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO (CRESESB); CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA (CEPEL). **Manual de Engenharia Para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro, 2004.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna; **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Editora PUC-RS, 2007. p. 60.

DUARTE, Lauren da Cunha; JUCHEM, Pedro Luiz; PULZ, Gênova Maria; DE BRUM, Tânia Mara Martine; CHODUR, Nelson; LICCARDO, Antônio; FISCHER Adriane Comin; ACAUAN, Roberta Bonatto; Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Revista Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DUFFIE, John. A.; BECKMAN, William. A.; **Solar Engineering of Thermal Processes**. 3ª Ed. Editora Wiley-Blackwell. United States of America, 2013.

GARZA, Cristina; RIVEROS, Hector; Rice Husks as Source of High Purity Silica. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdã, Holanda, v. 75, p. 126-131, 1986.

GOMES, Pedro Barroso. **Caracterização de materiais: Uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais**. 2015. 35f. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de São João Rei, São João Rei, MG.

ILER, Ralph K.; **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**. Wiley Interscience, United States of America, 1979.

JUNIOR, José da Silva. **Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação bottom-up para a produção de materiais em eletrônica**. 2009. 59f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

JUNIOR, José da Silva; DA CUNHA, Carlos; CARVALHO, Flávio; FILHO, Ubirajara Rodrigues; OLIVEIRA, Paulo; SILVA, Marcos Segatto; Obtaining High Purity Silica from Rice Hulls. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, 2010.

KAMATH, Savita; PROCTOR, Andrew. Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization. **Cereal Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 484-487, 1998.

KLAUSS, Priscila. **Estudo da obtenção de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e espectros na microanálise por Energia Dispersiva**. 2003. 27f. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

LOBATO, Emílio; **A Mineração Brasileira - Relatório técnico 37 – Perfil do Quartzo**. Ministério de Minas e Energia – MME. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM. Brasília, 2009.

LUZ, Adão Benvindo; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina A.; **Tratamento de Minérios**. 5ª Edição. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário estatístico de energia elétrica 2013**. Rio de Janeiro, 2013.

MORI, Vânia; DOS SANTOS, Ronaldo Luiz C.; SOBRAL Luiz Gonzaga S.; **Metalurgia do Silício: Processos de obtenção e impacto ambiental**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2007.

NOGUEIRA, Edwirges. **Safra de caju deve dobrar em 2015**. Revista Agência Brasil. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2015-09/safra-do-caju-deve-dobrar-em-2015>>. Acessado em: 29 mai. 2016.

PARREIRA, Paulo Sérgio; **Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil**. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. v. 10, n. 1, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves; Silício. **Revista Química Nova**, São Paulo, n. 14, Novembro/2001.

ROCHA, Tiago de Oliveira. **Efeito das resistências internas na resposta de aglomerados auto-reconfiguráveis de células solares fotovoltaicas**. 2008. 117f. Monografia (Especialização em Microeletrônica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SCHMIDT, Walfredo; **Materiais Elétricos Volume 1 – Condutores e Semicondutores**. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1979.

Solar and Wind Energy Resource Assessment (SWERA). Disponível em: <<http://en.openei.org/apps/SWERA/>>. Acessado em: 17 abr. 2015.

VALÊRRÁ, Antônio; BRITO, Miguel Centeno; Meio século de história fotovoltaica. **Gazeta de Física**, Portugal, v. 29, p. 11-15, 2005.