UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JULIANA FERREIRA DE OLIVEIRA

**Obtenção de sílicas mesoporosas altamente
ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do
bagaço de cana-de-açúcar**

Versão corrigida da Dissertação
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/11/2014

JULIANA FERREIRA DE OLIVEIRA

**Obtenção de sílicas mesoporosas altamente
ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do
bagaço de cana-de-açúcar**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

O48o Oliveira, Juliana Ferreira de
Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir
das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar /
Juliana Ferreira de Oliveira. -- São Paulo, 2014.
154p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Análise térmica 2. Química de materiais 3. Materiais
nanoestruturados 4. Biomassa I. T. II. Matos, Jivaldo do
Rosário, orientador.

543.086

CDD

Ao meu avô Antônio (*in memorian*),
aos meus pais Ana Lucia e Lorinaldo e
à minha irmã Renata.

AGRADECIMENTOS

À minha família por todos seus esforços, amor e carinho, sem os quais eu não poderia ter chegado até esta etapa da minha vida. Em especial, à minha mãe pelos conselhos, apoio incondicional e por buscar me fortalecer, apesar de todas as dificuldades. Ao meu pai por sempre incentivar e valorizar meu desejo de estudar e nunca medir esforços para que eu pudesse realizá-lo. À minha melhor amiga Renata que sempre foi minha heroína e exemplo de dedicação, coragem e honestidade. Aos avós, tios, tias e primos pelo apoio e compreensão nos momentos em que estive ausente.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, por me acolher desde a época da Iniciação Científica até hoje, com imensa paciência e dedicação ao transmitir seus conhecimentos. Pela inspiradora sabedoria e encanto pela ciência. Por ser, além de um excelente professor e pesquisador, um exemplo de ser humano, que contribuiu muito para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Por apoiar e compreender as minhas decisões, mesmo que para isso, minha presença no laboratório não tivesse a mesma constância de antes.

À Prof. Dra Lucildes Pita Mercuri pelo incentivo, motivação e carinho.

À Dra. Dulce Magalhães pela amizade, conselhos e contribuições durante as sínteses, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Dr. Luis Carlos da Silva Cides pelas discussões, auxílio na interpretação dos resultados obtidos e revisão do texto.

À Dra. Nara Andréa de Oliveira pelo apoio, orações e companhia incondicional até nos fins de semana.

Ao Prof. Dr. Adriano Antunes de Souza Araújo (UFS) pelas oportunidades de trabalho, que me incentivaram muito para que eu pudesse avançar nos estudos sobre cinética.

Aos colegas de LATIG: Ana Paula, André, Cibele, Cláudio, Elder, Elisabete, Fernanda, Gabriel, Magali, Marize, Márcia, Natália, Simone, Solange, Renata, Rodrigo, Roxana, Vânia e tantos outros colaboradores que fizeram do nosso laboratório um ambiente criativo e alegre.

Aos técnicos Luciana e Renato pela disposição em ajudar.

Aos Srs. Danilo Oliveira da empresa Copersucar S.A., Eduardo Budenberg e Elder Moscardini Filho pela doação das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz.

Ao Sr. Cláudio (UNIFESP) e ao Prof. Dr. Massuo Jorge Kato (IQ-USP) pelo auxílio na moagem das amostras.

Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociências da USP pelas medidas de difração de raios X e auxílio na interpretação dos resultados.

Dra. Ivana Conte Cosentino do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Dr. Tiago Hower do Grupo de Estudos em Química Verde e Ambiental do IQ-USP pelas medidas de adsorção de N₂.

Ao Dr. Antônio Carlos Hernandez do Instituto de Física da USP pelas medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo.

Aos Profs. Drs. Renato Sanches e Reinaldo Bazito (IQ-USP) pelas valiosas sugestões e contribuições feitas durante o exame de qualificação.

Aos colegas da turma IQ-USP 2008, em especial aos amigos Caio, Celso, Clara e Mariana, por me acompanharem nos momentos mais difíceis, de dedicação aos estudos e também nos episódios mais divertidos e inesquecíveis desde a época da graduação até hoje, de perto ou mesmo de outro país.

Aos técnicos da Central Analítica IQ-USP, funcionários da biblioteca e da secretaria de Pós-Graduação pela atenção, orientação e ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Referências Metrológicas do IPT: Carla, Edinisia, Katia, Leandro, Patricia Hinata e Stephanie. Ao Responsável pelo laboratório Msc. Ricardo Rezende Zucchini e à Supervisora Msc. Patricia Hama pelo interesse, valorização e apoio a este trabalho, além das liberações necessárias para que eu pudesse concluí-lo.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação e contribuíram muito, de maneira direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro (Nº do processo 2012/07848-2).

A todos vocês muito obrigada!

“Há muito espaço lá embaixo”

Richard Feynman

RESUMO

Oliveira, J.F. **Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço da cana-de-açúcar.** 2014. 154p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho propõe o uso das cinzas de dois resíduos agroindustriais - casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar - como fonte de sílica (SiO_2) para a síntese de sílicas mesoporosas altamente ordenadas. Esta aplicação, além de agregar valor aos resíduos, busca uma alternativa ao tetraetil ortossicato, uma fonte de sílica dispendiosa, cuja obtenção resulta em danos ambientais. Amostras de cascas de arroz de quatro procedências distintas foram caracterizadas por termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise elementar de CHN. Com base nestes resultados, duas amostras foram selecionadas para obtenção de sílica. Outras duas amostras de bagaço de cana-de-açúcar de origens diferentes foram também caracterizadas por esta metodologia. Para melhor entender as etapas de degradação térmica da matéria orgânica, os resultados de TG/DTG foram associados aos de FT-IR e um estudo cinético por TG foi realizado. Diferentes tratamentos em meio ácido, com o objetivo de remover impurezas e reduzir o tempo necessário para calcinação dos materiais, foram realizados. O método escolhido para cada um dos materiais foi definido a partir dos testes e por avaliação de resultados de TG/DTG. As cinzas obtidas após calcinação em mufla dos materiais com e sem tratamento ácido prévio, foram caracterizadas por MEV/EDS, DRX e isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . As cinzas das amostras com tratamento apresentaram maior pureza que as não tratadas e, para as obtidas a partir da casca de arroz, foram amorfas e com alta área superficial BET ($200\text{-}300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). A síntese de sílicas mesoporosas foi testada empregando-se as cinzas isoladas de amostras tratadas em meio ácido utilizando três rotas sintéticas diferentes. Em uma delas foi possível obter um material de morfologia esférica, com área superficial BET de cerca de $500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro médio (BJH) de 4 nm. A caracterização por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) revelou um ordenamento hexagonal dos poros. Um material de mesma morfologia foi obtido empregando-se silicato de sódio comercial ao invés das cinzas. Os materiais obtidos possuem potencial para diversas aplicações, destacando-se o uso no empacotamento de colunas para cromatografia líquida, encapsulação de fármacos com liberação controlada, catálise e suporte para deposição de materiais.

Palavras-chave: cascas de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, cinzas, sílica mesoporosa, síntese, análise térmica

ABSTRACT

OLIVEIRA, J.F. **Obtaining highly ordered mesoporous silica from rice husk and sugar cane bagasse ashes.** 2014. 154p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work proposes the use of ashes of two agro-industrial wastes - rice husk and sugar cane bagasse - as a source of silica (SiO_2) for the synthesis of highly ordered mesoporous silicas. This application, besides adding value to waste, aims an alternative to ortossicato tetraethyl, an expensive source of silica, whose obtaining causes environmental damage. Samples of rice husks from four different sources were characterized by thermogravimetry / derivative thermogravimetry (TG / DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and elemental CHN analysis. Based on these results, two samples were selected to obtain silica. Two other samples of sugar cane bagasse from different sources were also characterized by this methodology. To better understand the steps of thermal degradation of organic matter, the results of TG / DTG were associated with FT-IR and a kinetic study was performed by TG. Different treatments in an acid medium were carried out with the aim of removing impurities and reduce the time required for calcination of the materials. The method chosen for each material was defined from the tests and from evaluation of the results of TG / DTG. The ash obtained after the calcination of materials in muffle furnace, with and without prior acid treatment, were characterized by SEM / EDS, XRD and isotherms of adsorption/desorption of N_2 . The treated samples ashes showed higher purity than those not treated, and for those obtained from rice hulls were amorphous and with high BET surface area ($200\text{-}300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). The synthesis of mesoporous silicas were tested employing the isolated ash samples treated in acid medium using three different synthetic routes. In one of them it was possible to obtain a spherical morphology material with BET surface area of $500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and average pore diameter (BJH) of 4 nm. The characterization by small angle X-ray scattering (SAXS) showed a hexagonal ordering of the pores. A material with the same morphology was obtained employing commercial sodium silicate instead of the ash. The synthesized materials have potential for many applications, including packaging of liquid chromatography columns, encapsulation of drugs with controlled release, catalysis and support for deposition of materials.

Keywords: rice husks, sugar cane bagasse, ashes, mesoporous silica, synthesis, thermal analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama do processo reciclável de purificação de sílica [Adaptado de Ma et al. (2012)].....	29
Figura 1.2. Mecanismo proposto para a formação da zeólita Si-ZSM-5 [Adaptado de Burkett e Davis (1994)].....	31
Figura 1.3. Estrutura dos materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Hoffman et al., 2006).....	32
Figura 1.4. Mecanismo cristal líquido para a formação de MCM-41 [Adaptado de Beck et al. (1992)].....	35
Figura 1.5. Possíveis mecanismos para formação de MCM-41: (1) Formação do cilindro híbrido surfatante-micela; (2) Formação da fase lamelar; (3) Formação da bicamada de silicato [Adaptado de Vartuli et al. (1998)].....	36
Figura 1.6. Representação esquemática do mecanismo de formação da sílica mesoporosa HMS (<i>templating</i> neutro) [Adaptado de Tanev e Pinnavaia (1996)].....	37
Figura 1.7. Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa [Matos et al. (2009)].....	40
Figura 1.8. Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa [Matos et al. (2009)].....	41
Figura 1.9. Curvas TG/DTG do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidas a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) (Fonte: Autor).....	42
Figura 1.10. Esquema de célula DSC do tipo fluxo de calor [Adaptado de Matos et al. (2009)].....	43
Figura 1.11. Curva DSC hipotética [Adaptado de Matos et al. (2009)].....	44
Figura 1.12. Esquema da instrumentação empregada para a análise elementar de CHN [Adaptado de Miyano et al. (1996)].....	45
Figura 1.13. Representação esquemática de um difratômetro [Adaptado de Smart e Moore (2005)].....	49
Figura 1.14. Tipos de isotermas de adsorção/dessorção [Adaptado de Rouquerol et al. (1999)].....	50
Figura 1.15. Tipos de histerese em isotermas de adsorção/dessorção de N_2	

[Adaptado de Horikawa e Nicholson (2001)].....	52
Figura 1.16. Representação de um poro [Adaptado de Figueiredo e Ribeiro (1989)].....	54
Figura 1.17. Micrografia de uma amostra de SBA-15 sintetizada em nosso laboratório.....	56
Figura 1.18. Micrografia obtida por MET De amostra de MCM-41 (Kruk et al., 2000).....	57
Figura 1.19. Padrões de SAXS em materiais mesoporosos [Adaptado de Selvam et al., 2001].....	59
Figura 3.1. Fluxograma para síntese 1.....	71
Figura 3.2. Fluxograma para síntese 2.....	73
Figura 3.3. Fluxograma para síntese 3.....	75
Figura 3.4. Fluxograma para síntese 4.....	77
Figura 4.1. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF09STA com tamanho de partículas menores que $250\text{ e }500\text{ }\mu\text{m}$	79
Figura 4.2. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF09STA com tamanho de partículas menores que $250\text{ }\mu\text{m}$	80
Figura 4.3. Curvas TG/DTG, obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF10STA com tamanho de partículas menores que $250\text{ }\mu\text{m}$	80
Figura 4.4. Curvas TG/DTG, obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CA09STA com tamanho de partículas menores que $250\text{ }\mu\text{m}$	81
Figura 4.5. Curvas TG/DTG, obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CJS10STA com tamanho de partículas menores que $250\text{ }\mu\text{m}$	81
Figura 4.6. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , para a amostra CF09STA.....	84
Figura 4.7. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , para a amostra CF10STA.....	84
Figura 4.8. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de	

N ₂ , para a amostra CA09STA.....	85
Figura 4.9. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de N ₂ , para a amostra CJS10STA.....	85
Figura 4.10. Fórmulas estruturais para celulose, hemiceluloses e lignina [Adaptado de Moraes et al. (2005)].....	86
Figura 4.11. Espectros FT-IR da amostra CF10STA e de seus produtos intermediários de decomposição térmica isolados após isotermas em 250, 390 e 450°C.....	88
Figura 4.12. Sobreposição das curvas TG/DTG de hemiceluloses, celulose e lignina, obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (Adaptado de Yang et al. (2006)).....	89
Figura 4.13. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹), para a amostra BSM11STA.....	92
Figura 4.14. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) para a amostra BSE11STA.....	92
Figura 4.15. Espectros FT-IR da amostra BSM11STA, do intermediário após isoterma em 315°C e do resíduo a 700°C.....	94
Figura 4.16. Sobreposição das curvas DSC e TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de N ₂ para a amostra BSM11STA.....	96
Figura 4.17. Sobreposição das curvas DSC e TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de N ₂ , para a amostra BSE11STA.....	96
Figura 4.18. Comportamento típico das curvas $\frac{d\alpha}{dt} \times t$ e $\frac{d^2\alpha}{dt^2} \times t$ para um evento com perda de massa em etapa única.....	100
Figura 4.19. Curvas TG da amostra CF09STA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹).....	106
Figura 4.20. Curvas TG da amostra BSM11STA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹).....	106
Figura 4.21. Curvas TG/DTG das amostras CF10STA e CF10CTA obtidas a 10°C.min ⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹). Os tratamentos em meio ácido foram realizados nas temperaturas de 100, 120 e 140°C, por 24 h empregando-se uma solução 2 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	110
Figura 4.22. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹), para a amostra CF10CTA.O tratamento em meio ácido foi realizado a 140°C, por 48 h empregando-se uma solução de HCl 2 mol.L ⁻¹	111

Figura 4.23. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para as amostras BSMA11STA e BSMA11CTA. O tratamento em meio ácido foi realizado a 120°C , por 48 h empregando-se uma solução de H_2SO_4 $2\text{ mol}.\text{L}^{-1}$: H_3PO_4 $2\text{ mol}.\text{L}^{-1}$ na proporção 1:1 em volume.....	113
Figura 4.24. Amostras de casca de arroz e suas respectivas cinzas. À esquerda sem tratamento ácido e à direita com tratamento ácido.....	115
Figura 4.25. Amostras de bagaço de cana-de-açúcar e suas respectivas cinzas. À esquerda sem tratamento ácido e à direita com tratamento ácido.....	115
Figura 4.26. Micrografias da amostra CF09: (a) epiderme externa em aumento de 200x; (b) epiderme externa em aumento de 500 x.....	116
Figura 4.27. Micrografias das cinzas da amostra CF09STA: (a) aumento de 250 x; (b) aumento de 4500 x.....	117
Figura 4.28. Micrografias das cinzas das amostras (a) CF09CTA e (b) CA09CTA, ambas com aumento de 30.000 x.....	117
Figura 4.29. Micrografias da amostra BSM11STA: (a) aumento de 300 x; (b) aumento de 2500 x.....	118
Figura 4.30. Micrografia da amostra BSM11STA com aumento de 1500 x.....	118
Figura 4.31. Espectro EDS para as cinzas da amostra CF09STA.....	119
Figura 4.32. Espectro EDS para as cinzas da amostra CF09CTA.....	119
Figura 4.33. Espectro EDS para as cinzas da amostra CA09STA.....	119
Figura 4.34. Espectro EDS para as cinzas da amostra CA09CTA.....	120
Figura 4.35. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSM011STA.....	120
Figura 4.36. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSM011CTA.....	120
Figura 4.37. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSE011STA.....	121
Figura 4.38. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSE011CTA.....	121
Figura 4.39. Difrátogramas de raios X obtidos para a amostra CF09 e cinzas.....	123
Figura 4.40. Difrátogramas de raios X obtidos para a amostra CA09 e cinzas.....	124
Figura 4.41. Difrátogramas de raios X obtidos para amostra BSM11 e cinzas.....	125

Figura 4.42. Difractogramas de raios X obtidos para amostra BSE11 e cinzas.....	126
Figura 4.43. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as cinzas da amostra CF09CTA.....	127
Figura 4.44. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as cinzas da amostra CA09CTA.....	127
Figura 4.45. Distribuição do diâmetro de poros das cinzas da amostra CF09CTA.....	128
Figura 4.46. Distribuição do diâmetro de poros das cinzas da amostra CA09CTA.....	128
Figura 4.47. Micrografia do produto obtido a partir da Síntese 1.....	131
Figura 4.48. Micrografia do produto obtido a partir da Síntese 2.....	132
Figura 4.49. Micrografias obtidas para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA (a) 500 x; (b) 2000 x; (c) 3000 x.....	133
Figura 4.50. Micrografia obtida para o material sintetizado antes do tratamento hidrotérmico.....	134
Figura 4.51. Curvas TG/DTG para obtidas a 10°C.min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.....	134
Figura 4.52. Modelo para superfície do material representando os grupos silanol e siloxano.....	135
Figura 4.53. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.....	135
Figura 4.54. Distribuição do tamanho de poros para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.....	136
Figura 4.55. Difractograma de raios X obtido por SAXS para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.....	137
Figura 4.56. Representação dos poros em um ordenamento hexagonal.....	138
Figura 4.57. Micrografias dos produtos das sínteses 3 e 4: (a) Material obtido a partir das cinzas da amostra BSM11CTA; (b) Material obtido a partir do silicato de sódio comercial.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Tipos de isotermas de adsorção/dessorção.....	51
Tabela 3.1. Amostras de casca de arroz.....	61
Tabela 3.2. Amostras de bagaço de cana-de-açúcar.....	62
Tabela 3.3. Reagentes empregados nas sínteses.....	62
Tabela 3.4. Condições empregadas para o tratamento ácido de amostras de casca de arroz.....	64
Tabela 3.5. Condições empregadas para o tratamento ácido de amostras de bagaço de cana-de-açúcar.....	64
Tabela 4.1. Resultados da análise elementar e teor de inorgânicos obtido por termogravimetria.....	82
Tabela 4.2. Principais bandas de absorção observadas nos espectros FT-IR da amostra CF09STA e de seus intermediários de decomposição térmica.....	87
Tabela 4.3. Principais bandas de absorção observadas nos espectros FT-IR da amostra BSM11STA e de seus intermediários de decomposição térmica.....	94
Tabela 4.4. Resultados da análise elementar e teor de inorgânicos obtido por termogravimetria.....	95
Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica da amostra CF09STA.....	107
Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica da amostra BSM11STA.....	108
Tabela 4.7. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de casca de arroz STA e teor de carbono nas cinzas.....	114
Tabela 4.8. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de casca de arroz CTA e teor de carbono nas cinzas.....	114
Tabela 4.9. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar STA e teor de carbono nas cinzas.....	115
Tabela 4.10. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar CTA e teor de carbono nas cinzas.....	115
Tabela 4.11. Resultados de adsorção/dessorção de N ₂ obtidos para as cinzas de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.....	129
Tabela 4.12. Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede dos poros calculada.....	137

Tabela 4.13. Densidades dos materiais mesoporosos esféricos sintetizados.....	139
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

BCA	Bagaço de cana-de-açúcar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSE11	Bagaço de cana-de-açúcar cultivado em Serrana (SP) - Safra 2011/2012
BSM11	Bagaço de cana-de-açúcar cultivado em São Manuel (SP) - Safra 2011/2012
CA	Cascas de arroz
CA09	Casca de arroz cultivada em Alegrete (RS) – Safra 2009/2010
CBCA	Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar
CCA	Cinzas de casca de arroz
CF09	Casca de arroz cultivada em Franca (SP) – Safra 2009/2010
CF10	Casca de arroz cultivada em Franca (SP) – Safra 2010/2011
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
CJS10	Casca de arroz cultivada em Jaraguá do Sul (Sc) – Safra 2010/2011
CONAB	Companhia Nacional do Abastecimento
CTA	Com tratamento ácido
CTABr	Brometo de cetil(trimetil)amônio
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Microanálise por energia dispersiva
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i> (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura)
FDU-1	<i>Fudan University</i> 1 - Sílica mesoporosa ordenada com estrutura cúbica

FEG	Field Emission Gun – Fonte de elétrons de ponta nanométrica de W.
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
M41S	Família de sílicas mesoporosas desenvolvidas por pesquisadores da <i>Mobil Corporation</i> na década de 90.
MCM-41	<i>Mobil Corporation</i> - Sílica mesoporosa hexagonal
MCM-48	<i>Mobil Corporation</i> - Sílica mesoporosa cúbica
MCM-50	<i>Mobil Corporation</i> - Sílica mesoporosa lamelar
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SBA-15	<i>Saint Barbara Amorphous 15</i> - Sílica mesoporosa ordenada amorfa com estrutura hexagonal
SMAO	Sílica mesoporosa altamente ordenada
STA	Sem tratamento ácido
TEOS	Tetraetil ortossilicato
TG	Termogravimetria
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil 5</i> – Aluminossilicato microporoso

LISTA DE SÍMBOLOS

^{14}N	Isótopo do nitrogênio de massa atômica 14
A	Fator pré-exponencial (min^{-1})
a	Parâmetro de rede determinado por SAXS = distância entre os centros dos poros
D	Diâmetro do poro
d	Distância interplanar (Lei de Bragg)
E_a	Energia de ativação (kJ.mol^{-1})
hkl	Índices de Miller
P/P_0	Pressão relativa
q	Vetor de espalhamento de raios X a baixo ângulo
R	Constante dos gases ($8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r	Raio do poro
r_{Kelvin}	Raio de Kelvin
S	Área superficial
t	Espessura do poro
T	Temperatura
V_p	Volume de poro
α	Fração decomposta ou conversão
β	Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)
Θ	Tempo reduzido (min)
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1.	Casca de arroz (<i>Oryza sativa</i>).....	23
1.2.	Bagaço de cana-de-açúcar (<i>Saccharum</i> ssp).....	25
1.3.	Sílica (SiO ₂)	26
1.3.1.	Obtenção de sílica a partir de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar	27
1.4.	Sílicas mesoporosas altamente ordenadas	30
1.4.1.	A fonte de sílica	33
1.4.2.	Mecanismos de formação das SMAOs.....	34
1.5.	Técnicas de caracterização	38
1.5.1.	Estudo termoanalítico das biomassas	38
1.5.1.1.	Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)	39
1.5.1.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	43
1.5.1.3.	Análise elementar de CHN.....	45
1.5.1.4.	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	46
1.5.2.	Caracterização das sílicas isoladas e das SMAOs sintetizadas	47
1.5.2.1.	Difratometria de raios X (DRX)	47
1.5.2.2.	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	49
1.5.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
1.5.2.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	56
1.5.2.5.	Espalhamento de raios X a baixo ângulo.....	58
2	OBJETIVOS	60
2.1.	Objetivo geral.....	60

2.2. Objetivos específicos	60
3 MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1. Material	61
3.1.1. Cascas de arroz	61
3.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar.....	61
3.1.3. Reagentes empregados nas sínteses de SMAOs	62
3.2. Métodos	62
3.2.1. Preparo das amostras de casca de arroz	62
3.2.2. Preparo das amostras de bagaço de cana-de-açúcar	63
3.2.3. Tratamentos em meio ácido	63
3.2.4. Obtenção das cinzas	65
3.2.4.1. Obtenção das cinzas de casca de arroz (CCA)	65
3.2.4.2. Obtenção das cinzas de casca de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).....	65
3.2.5. Análise térmica	66
3.2.5.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)	66
3.2.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	66
3.2.6. Análise elementar de CHN	67
3.2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	67
3.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
3.2.9. Microanálise por energia dispersiva (EDS).....	68
3.2.10. Difratometria de raios X (DRX)	68
3.2.11. Medidas de adsorção/dessorção de N ₂	68
3.2.12. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	69

3.3. Síntese de SMAOs	69
3.3.1. Síntese 1 - Tentativa de obtenção de MCM-41 baseada no procedimento descrito por Martin et al. (2002)	69
3.3.2. Síntese 2 - Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Matos et al. (2001b)	72
3.3.3. Síntese 3 - Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et al. (2010)	74
3.3.4. Síntese 4 - Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et al. (2010) a partir de silicato de sódio comercial.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1. Estudo termoanalítico da casca de arroz.....	78
4.2. Estudo termoanalítico do bagaço de cana-de-açúcar.....	91
4.3. Cinética de decomposição térmica	97
4.3.1. Métodos Arrhenianos dinâmicos	98
4.3.1.1. Método de Kissinger	99
4.3.1.2. Método de Ozawa	101
4.3.2. Métodos não-Arrhenianos	103
4.3.3. Obtenção dos parâmetros cinéticos	105
4.4. Tratamentos em meio ácido	109
4.4.1. Cascas de arroz	109
4.4.2. Bagaço de cana-de-açúcar.....	112
4.5. Obtenção das cinzas	114
4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	116
4.7. Microanálise por energia dispersiva (EDS).....	118
4.8. Difratometria de raios X (DRX)	122
4.9. Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂	126

4.10. Considerações sobre as fontes de sílica	129
4.11. Síntese de SMAOs	130
4.11.1. Síntese 1 – Baseada no procedimento descrito por Martin et al. (2002)	130
4.11.2. Síntese 2 – Baseada no procedimento descrito por Matos et al. (2001b)	131
4.11.3. Sínteses 3 e 4 - Baseadas no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et al. (2010)	132
5 CONCLUSÕES.....	141
6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	142
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143
SÚMULA CURRICULAR	152

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os resíduos agroindustriais, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar, possíveis fontes de sílica. Serão discutidos os principais métodos para isolar a sílica presente nestes materiais.

A síntese de sílicas mesoporosas altamente ordenadas (SMAOs) será abordada, destacando-se a participação da fonte de sílica no mecanismo de formação de suas estruturas e os impactos econômicos e ambientais associados à utilização de tetraetil ortossilicato para esta função.

Por fim, será apresentada uma descrição sucinta das principais técnicas empregadas neste trabalho para a caracterização das fontes de sílica, dos materiais isolados e SMAOs sintetizadas.

1.1. Casca de arroz (*Oryza sativa*)

A indústria do arroz tem como seus principais produtos os grãos, utilizados na alimentação, e o farelo, empregado na fabricação de rações, farinha e óleo. As cascas de arroz (CA) são um subproduto e representam cerca de 23% do volume total produzido (Della et al., 2001).

Segundo FAO Rice Market Monitor (2014), a produção de arroz em casca chegou a 11,8 milhões de toneladas no Brasil em 2013, o que corresponde a aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de cascas. O Brasil é o 9º maior produtor mundial de arroz, sendo o estado do Rio Grande do Sul responsável por 67% da produção nacional durante a safra 2013/2014 (CONAB, 2014a).

A queima das CAs pode ser utilizada para geração de energia, para a secagem de grãos, ou apenas para a redução do volume facilitando o seu transporte. O descarte no ambiente, das cascas ou das cinzas (CCA), é problemático, pois esses materiais são volumosos, menos densos do que a água e facilmente transportados pela ação de ventos, além de comprometerem a estética local (Follete et al., 2005).

A composição química das CAs é dependente de condições de plantio, tais como, tipo de solo, clima, uso de adubos ou fertilizantes e forma de cultivo (tradicional ou irrigado) (Sun e Gong, 2001). A matéria orgânica presente no material é composta principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina. A sílica (SiO_2) constitui de 10 a 25% em massa do material, de acordo com a origem (Patel et al., 1987). São encontradas ainda impurezas metálicas, evidenciadas nas cinzas na forma de óxidos, dentre eles K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO e ZnO (Riveros e Garza, 1986; Sun e Gong, 2001).

Encontram-se na literatura diversos exemplos de aplicações estudadas para as CAs e CCAs. A matéria orgânica pode ser empregada na produção de carvão ativado (Guo e Rockstraw, 2008) ou outros tipos de adsorventes (Mohamed, 2004). Já a sílica isolada das CCAs, vem sendo utilizada na obtenção carbetos de silício (material refratário e semicondutor) (Krishnarao et al., 1998) e de cloreto de silício (precursor de silício de alta pureza para eletrônicos) (Seo et al., 2003), como carga em polímeros (Ishak e Bakar, 1995), na fabricação cerâmicas e vidros (Nayak et al., 2010), como agente pozolâmico em cimento (Al-Khalaf e Yousift, 1984; Jauberthie et al., 2000; Cordeiro et al., 2011), e na síntese de nanopartículas (Zaky et al., 2008), zeólitas (Rao et al., 1981; Rawtani et al., 1989; Wang et al., 1998) e sílicas

mesoporosas altamente ordenadas (SMAOs) (Chumee et al., 2009; Bhagiyalakshmi et al., 2010).

1.2. Bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum ssp*)

O Brasil é o líder absoluto na produção mundial de cana-de-açúcar, com uma produção estimada em 658,8 milhões de toneladas durante a safra 2013/2014, de acordo com a CONAB (2014b). Ainda segundo esta estimativa, o estado de São Paulo foi responsável por 60,2% da produção nacional, embora o cultivo de cana esteja em franca expansão por todo o território brasileiro.

Este insumo é destinado à produção de açúcar (45,2% da cana esmagada) e de álcool (54,8% restantes), e o crescimento da produção nas últimas décadas foi devido ao incentivo das políticas públicas para o uso de etanol em substituição aos combustíveis fósseis.

No fim da década de 70, logo após a crise mundial do petróleo de 1973, o programa Proálcool foi responsável por criar uma frota de automóveis movidos a álcool. Cerca de 30 anos depois, em 2003, o lançamento dos veículos bicomcombustíveis *flex fuel*, capazes de utilizar gasolina e álcool, causou um novo crescimento na demanda por este combustível (Veiga Filho e Ramos, 2006).

O bagaço da cana-de-açúcar (BCA) não pode ser considerado apenas como um resíduo, pois é consolidado o seu emprego como fonte de energia. A queima deste material para obtenção de vapor é utilizada para geração de energia mecânica, térmica e elétrica no processo de produção de açúcar ou álcool (CONAB, 2008). Além da redução dos custos no processo, o uso de bagaço como biocombustível permite a venda de créditos de carbono, pois o mesmo substitui o

uso de combustíveis fósseis. Há diminuição na quantidade de CO₂ liberada no ambiente, uma vez que é contabilizado o consumo deste gás devido ao processo de fotossíntese durante o crescimento da planta.

Estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 250 kg de bagaço e 6 kg de cinzas após sua combustão (Souza et al., 2011). O teor de sílica nas cinzas é de cerca de 70% segundo Martirena Hernandez et al. (1998), sendo que, de acordo com a temperatura em que se realiza a combustão, é possível que a mesma esteja sob a forma cristalina de cristobalita (Souza et al., 2011). Os mesmos problemas relativos ao descarte das CCAs também são observados para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCAs), visto que estes materiais apresentam composição química semelhante.

O reuso da sílica do bagaço de cana tem sido estudado principalmente na área de construção civil, destacando-se o emprego como agente pozolâmico em cimento (Cordeiro et al., 2009) e a produção de cerâmica e tijolos (Souza et al., 2011; Faria et al., 2012). Não foram encontradas na literatura referências quanto à utilização das CBCAs como fonte de sílica na obtenção de materiais nanoestruturados.

1.3. Sílica (SiO₂)

A sílica (SiO₂) ocorre na natureza sob a forma pura ou hidratada, amorfa, vítrea ou em estruturas cristalinas (quartzo, cristobalita e tridimita). É o óxido inorgânico mais utilizado como precursor para a síntese de novos materiais porque apresenta unidades tetraédricas permitindo o fácil ancoramento de agentes sililantes

(ligantes na superfície) que modificam e/ou potencializam suas propriedades (Oliveira, 2008). Além disso, é termicamente estável e resistente a altas pressões.

A superfície da sílica é recoberta por grupos silanóis (Si-OH) que conferem propriedades polares e podem ser sítios de ligação de moléculas sililantes. Também, permitem a adsorção de moléculas de água (Arakaki, 1999).

A forma amorfa é, geralmente, a mais desejável para obtenção de novos materiais, pois apresenta maior área superficial tornando-se, dessa forma, mais reativa. A solubilidade da sílica amorfa depende principalmente da temperatura, do tamanho de partículas e do pH (a solubilidade é maior em meio alcalino, $\text{pH} > 10$).

A sílica amorfa é encontrada nas plantas formando membranas sílico-celulósicas. O silício é absorvido pelas raízes no solo na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) e deposita-se na superfície da epiderme externa sob a forma de sílica gel, após perda de água por transpiração. A função da sílica nas cascas de arroz e no bagaço da cana-de-açúcar é proteger contra a ação de pragas e evitar excesso de perda de água por transpiração (Cordeiro et al., 2009).

1.3.1. Obtenção de sílica a partir de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar

A sílica pode ser obtida das cascas de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar após uma simples etapa de calcinação, visando apenas à decomposição térmica da matéria orgânica. Este processo resulta em uma sílica com menor pureza, devido à presença de óxidos metálicos e de matéria orgânica residual, dependendo das condições utilizadas. No entanto, de acordo com a aplicação desejada, o material obtido pode ser suficientemente puro. É o caso do emprego das cinzas como aditivo em cimento e concreto (Al-Khalaf e Yousift, 1984; Cordeiro et al., 2009).

As condições da queima do material, dentre elas, atmosfera, geometria do forno e programação da rampa de aquecimento, afetam profundamente as propriedades da sílica obtida. Esse fato faz eleger as técnicas de análise térmica como ferramentas importantes para estudar as etapas de decomposição térmica da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar, tendo em vista condições mais favoráveis para isolar a sílica (Teng et al., 1997). Longos tempos de calcinação em temperaturas elevadas (acima de 600°C), na presença de potássio (utilizado em fertilizantes), pode conduzir a formação de sílica cristalina na forma de cristobalita (Real et al., 1996). Acima de 1000°C pode ocorrer também formação de tridimita (Sun e Gong, 2001).

As cinzas obtidas após a calcinação direta podem ainda passar por algum tratamento químico para purificação. Um método amplamente utilizado é a reação no estado sólido com carbonato de sódio para a formação de silicato de sódio, processo conhecido como fusão alcalina. A Equação 1.1 apresenta a reação envolvida:

O silicato de sódio é posteriormente convertido em sílica após tratamento com ácido sulfúrico. Este método tem como inconvenientes o uso de altas temperaturas ($\approx 800^\circ\text{C}$) e a formação de gás carbônico como subproduto, não estando alinhado, portanto, com os princípios da química verde (Ma et al., 2009).

Adicionalmente, outros métodos de purificação das cinzas a partir da formação de silicatos foram reportados, utilizando-se soluções alcalinas de Na_2CO_3 , NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Yu et al., 1999; Sun e Gong, 2001).

Ma et al. (2012) propuseram um método reciclável de purificação das cinzas a partir das seguintes reações:

O diagrama do processo é representado na Figura 1.1. A principal contribuição deste método é que todos os reagentes e produtos secundários são reutilizados.

Figura 1.1. Diagrama do processo reciclável de purificação de sílica [Adaptado de Ma et al. (2012)].

Outros autores optaram pela realização de um tratamento ácido antes da calcinação (Real et al. 1996; Della et al. 2006; Umeda e Kondoh; 2008; Rahman et al., 1997). O pré-tratamento tem se mostrado bem sucedido na obtenção de sílica com

alta pureza, uma vez que promove a lixívia de impurezas metálicas e inicia o processo de degradação da matéria orgânica, reduzindo o tempo de calcinação. Diversos ácidos minerais têm sido reportados, destacando-se HCl e H₂SO₄ como os mais empregados (Sun e Gong, 2001).

O pré-tratamento pode ser potencializado se realizado em condições hidrotérmicas (Wu, 1996), isto é, o aquecimento em um recipiente fechado resistente à pressão, promovendo a ebulição da solução em temperaturas mais elevadas devido à pressão auto-gerada.

1.4. Sílicas mesoporosas altamente ordenadas (SMAOs)

A IUPAC (McCusker et al., 2001) recomenda a classificação dos materiais porosos de acordo com o diâmetro dos poros em três grupos: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (> 50 nm).

Aluminossilicatos cristalinos microporosos, denominados zeólitas, revolucionaram as estratégias de síntese de materiais durante a década de 70, empregando-se agentes direcionadores de estrutura. A ocorrência natural desses materiais despertou o interesse em sua obtenção sintética, uma vez que possuem poros e cavidades com dimensões moleculares, o que os tornam potencialmente aplicáveis em diversas áreas, destacando-se o uso como catalisadores e peneiras moleculares (Cundy e Cox, 2003). Materiais sintéticos com alta regularidade, tais como a ZSM-5, foram sintetizados sob condições hidrotérmicas a partir de géis de aluminossilicatos reativos (Chang e Bell, 1991). Muitas das zeólitas são sintetizadas a partir de uma molécula orgânica *template*, isto é, um molde para a deposição do

aluminossilicato, que subsequentemente é removida a partir da calcinação do híbrido zeólita-*template* tal como ilustrado pela Figura 1.2.

Figura 1.2. Mecanismo proposto para a formação da zeólita Si-ZSM-5 [Adaptado de Burkett e Davis (1994)].

Embora os materiais zeolíticos apresentem alta seletividade, estabilidade hidrotérmica e organização a curto alcance (paredes cristalinas), as limitações no tamanho de poro não são favoráveis à difusão de moléculas volumosas através das estruturas zeolíticas. Visando superar esta restrição na obtenção de catalisadores seletivos para moléculas volumosas, pesquisadores da *Mobil Research and Development Corporation* publicaram na década de 90 estudos envolvendo a síntese e caracterização da família de silicatos e aluminossilicatos M41S, que possuem poros muito maiores do que os das zeólitas (Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992).

A síntese dessa família de materiais baseou-se não mais no uso de uma molécula simples como *template*, mas sim nas interações supramoleculares das moléculas surfatantes, formando agregados moleculares que serviram como molde

para a estruturação. Dentre os membros da M41S destacam-se o MCM-41, cuja estrutura é hexagonal com um arranjo de poros unidimensional, o MCM-48, com uma estrutura cúbica e poros arranjos tridimensionalmente e o MCM-50 com uma estrutura lamelar termicamente instável, conforme ilustrado na Figura 1.3.

Figura 1.3. Estrutura dos materiais mesoporosos M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (Hoffman et al., 2006).

As diferentes mesofases de sílica são obtidas variando-se as quantidades do surfatante brometo de cetil(trimetil)amônio (CTABr) e da fonte de sílica, bem como as condições de síntese (pH e temperatura), geralmente processadas sob condições hidrotérmicas.

Em 1998 Stucky e colaboradores desenvolveram uma nova família de SMAOs empregando-se como *template* surfatantes comerciais oligoméricos não iônicos de poli(óxido de etileno) (PEO) e copolímeros bloco de poli(óxido de alquilenos), em meio ácido (Zhao et al., 1998). O membro mais amplamente estudado desta família é a SBA-15, com estrutura em forma de canais ordenados hexagonalmente análoga a MCM-41, porém com maior estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica, já que apresenta parede de poro mais espessa e interconexões entre os canais. Além disso, as áreas superficiais chegam a atingir $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e os diâmetros de poro 30 nm (Matos et al., 2001a). Outra SMAO sintetizada a partir de copolímeros bloco, que recebeu destaque graças a sua alta resistência em condições hidrotérmicas, é a

FDU-1, com estrutura cúbica em forma de gaiolas, diâmetro de poros de 12 nm e área superficial de $740 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Yu et al., 2000; Matos et al., 2003).

Devido às características acima apresentadas, as SMAOs podem ser empregadas em diversas aplicações, como por exemplo, adsorventes, peneiras moleculares, suportes catalíticos, nano-reatores, molde para nanoestruturas, suporte para encapsulação de fármacos de biomoléculas e sistemas para fixação e liberação controlada de substâncias.

1.4.1. A fonte de sílica

A fonte de sílica mais empregada para a obtenção de SMAOs é o tetraetil ortossilicato (TEOS). Este composto é obtido a partir da reação entre etanol e tetracloreto de silício (SiCl_4) (Emblem, 1983):

Por sua vez, o SiCl_4 é obtido a partir da cloração do silício metálico:

Tanto o gás Cl_2 como o SiCl_4 (líquido) são corrosivos e altamente tóxicos. Além disso, o silício não é encontrado puro na natureza. A cloração é geralmente realizada utilizando-se uma liga de Fe e Si, sendo necessária uma etapa de

destilação para obtenção de SiCl_4 de alta pureza (Emblem, 1983). Portanto, a obtenção de TEOS é um processo dispendioso, que envolve riscos ambientais e à saúde humana.

Alternativamente, pode-se utilizar Na_2SiO_3 , em meio alcalino, como fonte de sílica para a síntese de SMAOs (Matos et al., 2002). Uma possível rota de obtenção de Na_2SiO_3 é a reação de SiO_2 amorfa com NaOH :

É importante destacar que o uso de Na_2SiO_3 em substituição ao TEOS na síntese de SMAOs provoca uma alteração na força iônica do meio reacional. Isto ocorre porque, no caso do uso de TEOS há liberação de etanol enquanto a sílica é precipitada:

Em contrapartida, quando se emprega Na_2SiO_3 , há a presença de íons Na^+ :

1.4.2. Mecanismos de formação das SMAOs

O mecanismo originalmente proposto para a formação da MCM-41 pelos pesquisadores da *Mobil Corporation* foi o denominado **crystal líquido**, ilustrado na Figura 1.4. Este mecanismo foi justificado pelo fato da estrutura hexagonal deste

material mimetizar a já bem conhecida fase cristal líquida dos surfatantes empregados como *template* e a adição do silicato ocorrer após a formação dos agregados micelares. No entanto, variações na quantidade da fonte de sílica adicionada influenciam a morfologia do material resultante, indicando que o silicato também desempenha certa função durante a formação dos materiais (Selvam et al., 2001; Beck et al., 1994; Vartuli et al. 1994A) .

Figura 1.4. Mecanismo cristal líquido para a formação de MCM-41 [Adaptado de Beck et al. (1992)].

Mais tarde, o mecanismo **templating cooperativo** foi postulado após a identificação de agregados de sílica na mistura de síntese, por meio de espectroscopia RMN de ^{14}N (Chen et al., 1993). De acordo com este mecanismo, a formação das estruturas é resultante das interações mútuas entre o silicato e a parte catiônica dos surfatantes em solução. Em outras palavras, o silicato também determinaria o ordenamento do arranjo micelar. Outros autores também corroboraram para este mecanismo ao verificarem a formação de camadas lamelares sílica-surfatante durante o período de agitação da mistura (Figura 1.5) (Vartuli et al., 1994B; Vartuli 1998).

Figura 1.5. Possíveis mecanismos para formação de MCM-41: (1) Formação do cilindro híbrido surfatante-micela; (2) Formação da fase lamelar; (3) Formação da bicamada de silicato [Adaptado de Vartuli et al. (1998)].

Um terceiro mecanismo, denominado **templating neutro**, foi proposto por Tannev e Pinnavaia (1996) para elucidar a formação de materiais cilíndricos denominados HMS. Neste caso, as interações entre silicato e template ocorrem por

ligações de hidrogênio ao invés de interações eletrostáticas. Na Figura 1.6 a ligação de hidrogênio formada entre TEOS hidroxilado com uma alquilamina é representada para ilustrar este mecanismo.

Figura 1.6. Representação esquemática do mecanismo de formação da sílica mesoporosa HMS (*templating* neutro) [Adaptado de Tanev e Pinnavaia (1996)].

1.5. Técnicas de Caracterização

1.5.1. Estudo termooanalítico das biomassas

A análise térmica abrange um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância e/ou seus produtos de reação é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera especificada (Giolito e Ionashiro, 1988; Wendlandt, 1986).

Dentre as propriedades físicas investigadas a partir da análise térmica encontram-se: massa, temperatura, fluxo de calor, dimensões, resistência mecânica e propriedades acústicas, ópticas, elétricas, magnéticas etc. Dessa forma, a análise térmica é aplicada nos mais diferentes tipos de materiais e nas mais diversas áreas. No entanto, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes para a completa caracterização dos materiais em estudo, e frequentemente exige a associação de duas ou mais técnicas de análise térmica ou ainda a utilização de outras técnicas físico-químicas e analíticas para auxiliar na interpretação dos resultados. Esta associação de técnicas é denominada estudo termooanalítico.

No presente trabalho para a caracterização de cascas de arroz e bagaço de cana-de-açúcar foram empregadas a **Termogravimetria (TG)** e a **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**. Os resultados obtidos por TG e DSC foram associados também aos de **Análise Elementar de CHN** e a **Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)**.

1.5.1.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

A Termogravimetria (TG) é definida como a medida da variação da massa da amostra (perda ou ganho) enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura (Giolito e Ionashiro, 1988; Wendlandt, 1986). Desta forma, a técnica permite verificar a ocorrência de transformações físicas e químicas que ocorrem, de acordo com a programação de temperatura, envolvendo variações de massa. Estas transformações incluem: reações químicas que envolvam a eliminação de gases, reação da amostra com atmosfera (redução, oxidação, carbonatação), desidratação, sublimação, vaporização e adsorção/dessorção.

As medidas são realizadas numa termobalança, que consiste na associação de uma balança analítica de alta precisão a um forno, permitindo mudanças nas condições de aquecimento, atmosfera e massa de amostra.

A partir do registro da massa em função da temperatura ou tempo, obtém-se a curva termogravimétrica (curva TG). A Figura 1.7 ilustra uma curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica, que ocorre em uma única etapa. Observa-se entre **a** e **b** um patamar em que a massa mantém-se constante, indicando que a substância é termicamente estável neste intervalo de temperatura. No ponto **b**, em que a temperatura é igual a T_i , ocorre o início da liberação do volátil Z, com consequente perda de massa. No ponto **c** (T_f) este processo é finalizado e o composto Y é completamente formado. Como as temperaturas T_i e T_f são mais difíceis de serem determinadas, na prática, utiliza-se as temperaturas T_{onset} e T_{endset} , que representam o início e fim extrapolado do evento, respectivamente. A variação de massa entre o patamar inicial e final (Δm) indica o percentual estequiométrico de perda de massa ocorrido pela conversão de X em Y.

Figura 1.7. Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa [(Matos et al. (2009))].

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, utiliza-se de um artifício matemático, que consiste na obtenção da derivada primeira da curva TG, a curva DTG, apresentada na Figura 1.8. Na curva DTG o degrau **bc** da Figura 1.7 é substituído pelo pico **bcd**, onde **b** corresponde à T_i e **c** à T_f . A área do pico é proporcional a Δm . Quando a massa não varia (patamar de massa constante na curva TG) a derivada dm/dt é nula, como observado nos trechos **ab** e **de** da Figura 1.8. O ponto máximo da curva DTG (inflexão) ocorre na T_{pico} e indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente.

Figura 1.8. Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa [Matos et al. (2009)].

A Figura 1.9 apresenta as curvas TG/DTG obtidas para uma amostra de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que usualmente é empregada como padrão de verificação intermediária da termobalança para medidas termogravimétricas. São verificadas três etapas de perda de massa bem definidas, que correspondem, respectivamente, à eliminação de H_2O , CO e CO_2 . Os percentuais de perda de massa obtidos experimentalmente são comparados aos valores percentuais calculados estequiometricamente a partir da espécie em questão ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

REAÇÕES

Figura 1.9. Curvas TG/DTG do $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidas a $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) (Fonte: Autor).

Além de fornecerem o perfil de variação de massa em relação à temperatura, as curvas TG também podem ser utilizadas para o estudo cinético da degradação térmica de materiais, por meio de métodos isotérmicos (temperatura constante) ou dinâmicos [curvas obtidas em diferentes razões de aquecimento (β)]. Os parâmetros cinéticos fornecem informações a respeito da estabilidade térmica das substâncias analisadas, permitindo, em alguns casos, a previsão dos tempos de reação. O estudo cinético por termogravimetria será retomado a seguir no item 4.3.

1.5.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é definida como a técnica na qual a diferença de energia entre a amostra e um material referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (Giolito e Ionashiro, 1988).

A Figura 1.10 apresenta um esquema de uma célula DSC do tipo fluxo de calor. Neste tipo de DSC, amostra e referência são inseridas em cápsulas idênticas e posicionadas sob um sensor, dentro do forno.

Figura 1.10. Esquema de célula DSC do tipo fluxo de calor.
[Adaptado de Matos et al. (2009)].

A programação de temperatura estabelecida provoca a ocorrência de transformações físicas e químicas na amostra. Estas transformações podem ser de natureza endotérmica, como por exemplo, fusão, vaporização, sublimação, desidratação etc., ou exotérmicas, como cristalização, condensação e combustão. Como o material de referência é termicamente inerte ou estável termicamente, durante a ocorrência de tais transformações a diferença $T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$ será

positiva ($\Delta T > 0$) para eventos exotérmicos e negativa ($\Delta T < 0$) para eventos endotérmicos. A diferença de temperatura provoca um fluxo de calor da amostra para a referência no primeiro caso, e da referência para a amostra no segundo caso.

Na curva DSC os eventos que ocorrem com variação de entalpia (transições de primeira ordem) são representados por picos ascendentes ou descendentes. A representação é convencionada para o sentido endo/exotérmico, conforme ilustrado na Figura 1.11.

Também são observadas as chamadas transições de segunda ordem, caracterizadas pela variação da capacidade calorífica (C_p). Um exemplo característico da ocorrência deste tipo de evento é a transição vítrea, na qual os segmentos de uma cadeia polimérica passam de um estado vítreo mais ordenado, para um estado menos ordenado e flexível. As transições de segunda ordem são verificadas na curva DSC por uma alteração na linha base (Figura 1.11).

Figura 1.11. Curva DSC hipotética [Adaptado de Matos et al. (2009)]

1.5.1.3. Análise elementar de CHN

A análise elementar de CHN é uma técnica destrutiva que permite a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos mais diversos tipos matrizes de amostra. A Figura 1.12 apresenta um esquema simplificado da instrumentação utilizada. A amostra é inserida em uma cápsula de estanho e introduzida em um forno de combustão, sob a atmosfera de O_2 , onde é submetida a altas temperaturas (cerca de $900^\circ C$), de forma a conduzir a conversão de C, H e N presentes na amostra em CO_2 , H_2O e N_xO_y . Os gases gerados são arrastados por um fluxo de hélio para um tubo de redução preenchido com cobre, onde ocorre a redução dos óxidos de nitrogênio para N_2 . Em seguida, os gases são separados em uma coluna cromatográfica, sendo eluídos de acordo com a ordem de polaridade: $N_2 < CO_2 < H_2O$. Por fim, os gases são detectados por um detector de condutividade térmica. Conhecendo-se a massa de amostra empregada, determina-se o teor inicial de C, H e N (Myiano et al., 1996; PERKIN ELMER, 2011).

Figura 1.12. Esquema da instrumentação empregada para a análise elementar de CHN [Adaptado de Miyano et al. (1996)].

1.5.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A região do espectro eletromagnético correspondente à radiação no infravermelho compreende comprimentos de onda (λ) entre 740 e 1.000.000 nm. As moléculas absorvem a radiação no infravermelho e são excitadas a um estado de energia mais elevado. Cada molécula absorve a radiação em frequências específicas, que correspondem às frequências vibracionais das ligações, na maioria dos compostos covalentes. Apenas as ligações com variação no momento de dipolo são capazes de absorver energia na região do infravermelho. Esta variação deve ser ressonante, isto é, deve ter mesma frequência da energia incidida, para que seja absorvida pela molécula (Pavia et al., 2009).

A frequência da radiação absorvida depende da natureza da vibração, da massa relativa dos átomos e da força de ligação. As vibrações moleculares podem ser do tipo estiramento ou deformação angular. Os estiramentos ocorrem quando os átomos movimentam-se ao longo do eixo de ligação, alterando a distância interatômica, podendo ser simétricos ou assimétricos. As deformações angulares são movimentações que alteram a posição dos átomos em relação ao eixo de simetria original, podendo ocorrer no plano (*scissoring* e *rocking*) ou fora do plano (*wagging* e *twisting*).

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é um método interferométrico, em que a radiação é incidida sobre a amostra em todos os comprimentos de onda da faixa utilizada (geralmente $1/\lambda$ de 4000 a 400 cm^{-1}). A transformada de Fourier é aplicada ao sinal obtido, resultando no espectro infravermelho. Este espectro é geralmente expresso graficamente em porcentagem de transmitância (T) versus número de onda ($1/\lambda$, cm^{-1}). A presença de bandas em

determinados comprimentos de onda indicam a presença de grupos funcionais específicos (Pavia et al., 2009; Silverstein et al., 2005).

Para substâncias puras, o espectro IR pode ser considerado uma “impressão digital” do composto. Dada à natureza complexa das matérias-primas em estudo (casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar), estes materiais não podem ser identificados apenas pelo espectro IR, mas é possível obter informações valiosas sobre suas composições ao longo das etapas de decomposição térmica, pela presença ou ausência de grupos funcionais característicos.

1.5.2. Caracterização das sílicas isoladas e das SMAOs sintetizadas

1.5.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

As cinzas obtidas após calcinação das matérias-primas foram estudadas para a presença de fases cristalinas a partir desta técnica.

Os raios X são radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, ou seja, da ordem de alguns angstroms (10^{-10} m). A incidência dos raios X sobre a matéria provoca o espalhamento da radiação. Isto ocorre porque os elétrons dos átomos são excitados e emitem a radiação na mesma frequência dos raios incidentes, porém em todas as direções. No caso de compostos cristalinos, isto é, que possuem um arranjo de átomos periódico e definido, este espalhamento ocorre em direções preferenciais nas quais ocorre a interferência construtiva dos raios espalhados. O espalhamento elástico dos raios X para um conjunto de planos cristalinos ocorre segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1.9),$$

onde:

n = um número inteiro [a distância percorrida pelo feixe ($2d\sin\theta$) é um múltiplo inteiro do comprimento de onda para que ocorra interferência construtiva];

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar (distância entre as camadas de átomo no cristal);

θ = ângulo entre os raios X incidentes e espalhados.

Os valores d para compostos padrão são conhecidos e indexados. Relacionando-se o comprimento de onda da radiação incidente (monocromática) com o ângulo de difração, por meio da Lei de Bragg, é possível determinar um conjunto de espaçamentos d permitindo a identificação da estrutura cristalina (Smart e Moore, 2005; Cullity e Stock, 2001).

No difratômetro (Figura 1.13), os raios X são gerados em um tubo de raios catódicos e filtrados para a obtenção de uma radiação monocromática. Os raios difratados são detectados e contados em função do ângulo 2θ . O difratograma (2θ versus intensidade) apresenta picos em ângulos e intensidades características. No caso da mistura de mais de uma estrutura observa-se a soma dos picos individuais.

Figura 1.13. Representação esquemática de um difratômetro [Adaptado de Smart e Moore (2005)].

1.5.2.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção / dessorção de N_2 permitem a caracterização textural das SMAOs por meio da determinação dos seguintes parâmetros: área superficial (S), volume de poros (V_p) e distribuição do tamanho de poros. De acordo com as características texturais são definidas as propriedades das SMAOs mais adequadas a sua aplicabilidade. Por exemplo, o uso de um material como meio para encapsulação de um ativo com liberação controlada requer um alto grau de ordenamento, determinado por uma estreita distribuição de tamanho de poros, de forma a garantir o controle do processo de liberação. Além disso, a quantidade encapsulada é limitada pelo volume do poro. Outro exemplo é uso de SMAOs como adsorvente, neste caso, uma alta área superficial é o principal parâmetro alvo. Ademais, estes parâmetros são de importância fundamental para compreender o comportamento cinético de um catalisador, quando se utiliza de uma SMAO como suporte catalítico.

A isoterma é uma representação gráfica que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida pelo material (neste caso o N_2) em equilíbrio com sua pressão. A determinação experimental ocorre pela adição sucessiva da substância a ser adsorvida num volume previamente evacuado, onde se encontra a amostra. A quantidade adsorvida é geralmente representada em unidades de volume da substância adsorvida por grama de material nas condições padrões de temperatura e pressão (273,15 K a 100 kPa). A pressão é dada na forma de pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Além dos parâmetros numéricos acima mencionados, o formato das isotermas indicam também as características dos materiais. A partir de numerosos resultados experimentais foi possível classificar as isotermas em seis tipos como representado na Figura 1.14 e Tabela 1.1.

Figura 1.14. Tipos de isotermas de adsorção/dessorção [Adaptado de Rouquerol et al. (1999)].

Tabela 1.1. Tipos de isothermas de adsorção/dessorção

Tipo	Características
I	Presença de microporos. A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando $P/P_0 \rightarrow 1$, que corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida quimicamente.
II e III	Materiais não porosos ou macroporosos. A quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas.
IV e V	Materiais mesoporosos. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com o adsorvido no estado líquido.
VI	Superfícies uniformes não porosas. Adsorção camada a camada: a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada.

O fenômeno da histerese, isto é, quando a curva de dessorção não coincide com a de adsorção, é observado em materiais mesoporosos (isothermas do tipo IV e V) e está associado ao fenômeno da condensação capilar nos poros. As histereses (Figura 1.15) são classificadas pela IUPAC em quatro tipos, correspondendo a diferentes estruturas de poros.

A histerese do tipo H1 está associada a materiais porosos com estreita distribuição de tamanho de poros, ordenados regularmente em aglomerados rígidos de partículas esféricas com tamanho uniforme.

A histerese H2 é característica de materiais com tamanhos de poros definidos com um gargalo estreito e corpo largo (formato de tinteiro).

A histerese H3 é presente em materiais com poros em formato de fenda. Como não há adsorção limitante em altas pressões relativas, pode-se considerar que as estruturas não são bem definidas.

A histerese do tipo H4 também é resultante de um material com poros em formato de fenda. Além disso, pelo aspecto de isoterma do tipo I, pode indicar a presença de microporos (poros com diâmetro menor que 2 nm) (Figueiredo e Ribeiro, 1989; Rouquerol et al., 1999; Thommes, 2010).

Figura 1.15. Tipos de histerese em isothermas de adsorção/dessorção de N_2 [Adaptado de Horikawa e Nicholson (2001)].

De acordo com o tipo de isoterma verificado é que se define o melhor modelo matemático para obtenção dos parâmetros S , V_p e distribuição de tamanho de poros. O método mais comumente empregado é o chamado BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este método consiste em obter a capacidade de adsorção da monocamada, considerando-se que as velocidades de dessorção e adsorção são iguais. A equação de BET apresentada abaixo (Equação 1.10) é válida para valores de P/P_0 entre 0,05 e 0,3.

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (1.10),$$

onde:

V = quantidade de gás adsorvida à pressão relativa (P/P_0) [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$];

V_m = capacidade na monocamada [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$];

c = constante que depende do tipo de isoterma.

Dessa forma, a partir da equação do ajuste linear para o gráfico de $\{1/[V \cdot (P/P_0 - 1)]\}$ versus (P/P_0) é possível obter os parâmetros c e V_m .

A área específica S , em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, é definida de acordo com a Equação 1.11:

$$S = \frac{V_m N a_m}{v} \quad (1.11),$$

sendo N número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), v o volume molar de N_2 (em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e a_m a área ocupada pelo N_2 ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$).

A distribuição do tamanho de poros (dV_p/dr em função de r) é na maioria das vezes obtida empregando-se o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), baseado na Equação de Kelvin. Este modelo assume que os poros possuem um formato cilíndrico e que o raio do poro (r) é igual ao raio de Kelvin (r_K) somado à espessura da camada adsorvida nas paredes do poro (t) (Figura 1.16). Os cálculos são geralmente realizados a partir dos dados da curva de dessorção no intervalo de P/P_0 entre 0,4 e 0,97.

Figura 1.16. Representação de um poro [Adaptado de Figueiredo e Ribeiro (1989)].

1.5.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens com aumentos que geralmente chegam até a 50.000 vezes e com resoluções de alguns nanômetros, dependendo do tipo de amostra e da instrumentação empregada. Uma das vantagens do microscópio eletrônico em relação ao ótico é a sua alta profundidade de foco, que permite obter informações sobre a topografia da amostra (Goldstein et al. 2003).

A MEV é muito empregada na caracterização de SMAOs, pois permite verificar a ocorrência da estruturação pela visualização da morfologia dos materiais.

No microscópio eletrônico de varredura, um feixe de elétrons é incidido sob a amostra, varrendo uma área controlada. Os elétrons interagem com a amostra e são detectados, sendo o sinal sincronizado com a varredura, de forma a se obter uma imagem. O sistema é mantido a baixo ou alto vácuo.

O feixe de elétrons é gerado pelo aquecimento de um filamento de W, ou de uma ponta manométrica de W (Field Emission Gun – FEG) ou de LiB_6 . O feixe é então acelerado mediante a aplicação de uma tensão de aceleração (tipicamente entre 0,5 e 40 kV) que direciona os elétrons à amostra. Antes de atingi-la, o feixe é

colimado por lentes eletromagnéticas, podendo chegar ao diâmetro de 0,4 nm (Liu, 2005).

Ao atingir a amostra, o feixe promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios X característicos etc. Para a obtenção de imagens usualmente utiliza-se da detecção de elétrons secundários, que fornecem informações sobre o relevo da amostra (mais intensos nas bordas) e os retroespalhados, que permitem verificar variações na composição (condutores são mais brilhantes). Amostras não condutoras podem ser recobertas com uma camada de espessura nanométrica de metal para uma melhor interação com o feixe (Goldstein et al., 2003).

A Figura 1.17 apresenta uma micrografia de uma amostra de SBA-15 sintetizada em nosso laboratório, de acordo com procedimento descrito por Matos et al.(2003). A imagem foi obtida a partir de um MEV com fonte de elétrons do tipo FEG, cuja detecção foi realizada com a mistura de sinais de elétrons secundários e retroespalhados. A interpretação é muito simples: verifica-se que o material é homogêneo, uma vez que observa-se tubos com tamanhos uniformes e ausência de outras morfologias ou material desestruturado.

Figura 1.17. Micrografia de uma amostra de SBA-15 sintetizada em nosso laboratório.

A detecção dos raios X característicos, denominada microanálise por energia dispersiva (EDS), permite a obtenção de uma imagem composicional de elementos com número atômico maior que quatro, além de uma análise semi-quantitativa da amostra (limites de detecção ao redor de 1%). Esta técnica foi empregada para a análise das cinzas de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.

1.5.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os principais componentes observados na MEV, como fonte de elétrons e lentes eletromagnéticas, também são verificados na microscopia eletrônica de transmissão (MET). A principal diferença é que na MET são detectados os elétrons transmitidos, isto é, que atravessam a amostra e atingem um anteparo (tela fluorescente).

Para que o feixe possa atravessar a amostra é necessária uma tensão de aceleração maior que a observada na MEV, na faixa de 30 a 1000 kV. Também, é preciso que a amostra apresente espessura de no máximo 500 nm e que esteja

limpa e polida. Daí a importância da etapa de preparo da amostra para esta técnica. Em geral, as amostras são preparadas em lâminas finas do próprio material ou em réplicas de sua superfície (Smith, 2005).

A imagem obtida por MET fornece informações sobre a estrutura interna dos materiais. Diferentemente da MEV, a imagem apresenta-se em duas dimensões e com baixa profundidade de foco. Entretanto, os aumentos chegam geralmente a 300.000 vezes e a resolução pode ser de até 0,3 nm, o que permite a visualização dos poros em SMAOs, conforme observado na Figura 1.18 (Smith, 2005).

Figura 1.18. Micrografia obtida por MET De amostra de MCM-41 (Kruk et al., 2000).

1.5.2.5. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Nesta técnica, os raios X altamente colimados, provenientes de uma fonte monocromática, são incididos em uma amostra com heterogeneidades de densidade eletrônica na escala nanométrica e sofrem espalhamento elástico (feixe espalhado com a mesma energia que o incidente), sendo registrados em baixos ângulos (tipicamente entre 0,1 e 10°). Os raios espalhados formam um padrão detectado por um detector situado atrás da amostra e perpendicular a fonte de raios X. O padrão de dispersão fornece informações sobre a estrutura da amostra (Svergun e Feigin, 1987).

Este efeito de espalhamento a baixo ângulo é previsto pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Sendo as distâncias interplanares da ordem de nanômetros e não mais de angstroms (considerando as variações periódicas de densidade eletrônica da amostra ao invés da distância entre os planos de átomos em um cristal), o ângulo de espalhamento deve ser mais baixo de forma a compensar o aumento do parâmetro d . Por este motivo, a técnica SAXS é comumente empregada para a sondagem de estruturas de grande escala de comprimento, tais como, polímeros, macromoléculas, arranjos micelares supramoleculares e materiais mesoporosos.

As SMAOs podem ser consideradas materiais semi-cristalinos, pois, embora a sílica encontre-se na forma amorfa nas paredes do material, a periodicidade da estrutura porosa permite a verificação de picos à baixo ângulo, ainda que este padrão não possa ser revelado pela difração de raios X à alto ângulo (Selvam et al., 2001).

Associando-se os resultados de adsorção/dessorção de N_2 ao de SAXS é possível obter informações sobre a espessura da parede dos poros (t) (Equação 1.12):

$$t = \frac{2d}{\sqrt{3}} - D \quad (1.12),$$

onde:

t = espessura da parede;

d_{100} = distância interplanar do plano hkl 100;

D = diâmetro do poro estimado a partir da distribuição do tamanho de poros obtida por medidas de adsorção/dessorção de N_2 .

Os picos verificados por SAXS são indexados de acordo com os índices de Miller hkl (notação cristalográfica para definir planos em uma rede cristalina), permitindo a identificação do arranjo estrutural em SMAOs (Figura 1.19).

Figura 1.19. Padrões de SAXS em materiais mesoporosos [Adaptado de Selvam et al., 2001].

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar.

2.2. Objetivos específicos

- Propor uma alternativa para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar, transformando-os em materiais com alto valor agregado;
- Realizar um estudo termoanalítico das amostras de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar empregadas, visando obter informações para melhor definir os processos de calcinação e tratamentos químicos utilizados para isolar a sílica;
- Desenvolver um método, em escala laboratorial, para isolar a sílica presente na casca de arroz e no bagaço de cana-de-açúcar, de forma a conservar a sua amorficidade, garantindo assim a aplicabilidade para a síntese de sílicas mesoporosas;
- Substituir o tetraetil ortossilicato, uma fonte de sílica dispendiosa, cujo processo de obtenção é ambientalmente nocivo, realizando-se para tanto as adaptações necessárias ao protocolo de sínteses de sílicas mesoporosas usualmente estabelecido;
- Caracterizar as sílicas mesoporosas altamente ordenadas obtidas a partir dos resíduos agroindustriais, avaliando-se suas propriedades superficiais e estruturais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Cascas de arroz

Casca de arroz do tipo branco agulhinha (*Oryza sativa* L.) de quatro procedências distintas. A Tabela 3.1 lista a cidade em que foram cultivadas, bem como a safra. Devido ao tratamento ácido submetido, conforme descrito no item 3.2.3 as amostras serão codificadas com a terminação STA para indicar amostras sem tratamento ácido e com a sigla CTA, indicando com tratamento ácido.

Tabela 3.1. Amostras de casca de arroz

Sigla	Procedência	Safra
CF09	Franca (SP)	2009/2010
CF10	Franca (SP)	2010/2011
CA09	Alegrete (RS)	2009/2010
CJS10	Jaraguá do Sul (SC)	2010/2011

3.1.2. Bagaço de cana-de-açúcar

Bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum* ssp) de duas procedências, cedidas pela empresa Copersucar S.A. A Tabela 3.2 apresenta a identificação das amostras estudadas. As terminações STA (sem tratamento ácido) e CTA (com tratamento ácido) também serão utilizadas para diferenciação das amostras. O procedimento empregado para o tratamento ácido será descrito no item 3.2.3.

Tabela 3.2. Amostras de bagaço de cana-de-açúcar

Sigla	Procedência	Safra
BSM11	São Manuel (SP)	2011/2012
BSE11	Serrana (SP)	2011/2012

3.1.3. Reagentes empregados nas sínteses de SMAOs

A Tabela 3.3 lista os principais reagentes empregados nas sínteses.

Tabela 3.3. Reagentes utilizados para as sínteses

Reagente	Procedência	Densidade / g.mL ⁻¹	Massa molar / g.mol ⁻¹
Copolímero tribloco poli (óxido de etileno) - poli(óxido de propileno) - poli (óxido de etileno) (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) - Pluronic 123	Basf	—	5750
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), 99%	Sigma Aldrich	—	364,46
Ácido clorídrico (HCl), 36%	Synth	1,19	36,46
Silicato de sódio (60% SiO ₂ e 18% Na ₂ O)	Riedel-de Haën	—	60,07 g.mol ⁻¹ SiO ₂ / 62 g.mol ⁻¹ Na ₂ O

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo das amostras de casca de arroz

As cascas de arroz passaram por um processo de catação para a remoção de sujeira superficial (poeira e terra) e outras partes da planta que pudessem estar misturadas às cascas. Em seguida, foram trituradas em liquidificador e peneiradas, sendo possível separar partículas com tamanho entre 500 e 250 μm em malha de 32 TY (38 mesh) e menores que 250 μm em malha de 60 TY (74 mesh).

3.2.2. Preparo das amostras de bagaço de cana-de-açúcar

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram recebidas já trituradas devido ao processamento da cana nas usinas de Serrana e São Manuel. Esta condição impediu um processo de limpeza mais rigoroso como o realizado para as cascas de arroz. As amostras foram secas em estufa a 80°C por 24 horas e moídas no moinho de facas do tipo Willye da marca Solab, modelo SL30. Para reduzir ainda mais o tamanho de partículas, as amostras foram subsequentemente moídas em moinho vibratório com almofariz e esfera de moagem de ágata, por cerca de 6 horas, até que se obtivesse um tamanho de partículas menor que 250 μm .

3.2.3. Tratamentos em meio ácido

As amostras de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar receberam diversos tratamentos hidrotérmicos em meio ácido. Os tratamentos foram realizados em frasco de Teflon (pressão autogerada) em estufa. As Tabelas 3.4 e 3.5 sumarizam as condições empregadas para as cascas de arroz e para o bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente.

Tabela 3.4. Condições empregadas para o tratamento ácido de amostras de casca de arroz

Amostra	Meio	Temperatura / °C	Tempo de tratamento / h
CF09	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	100	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	100	48
CF10	H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹	100	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	110	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	120	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	130	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	140	48
CF10	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	140	24
CF10	HCl 1 mol.L ⁻¹	140	48
CA09	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	100	48

Tabela 3.5. Condições empregadas para o tratamento ácido de amostras de bagaço de cana-de-açúcar

Amostra	Meio	Temperatura / °C	Tempo de tratamento / h
BSM11	H ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹	100	48
BSM11	H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹	100	48
BSM11	H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹	120	48
BSM11	HCl 2 mol.L ⁻¹	120	48
BSM11	H ₃ PO ₄ 2 mol.L ⁻¹	120	48
BSM11	1 H ₃ PO ₄ 2 mol.L ⁻¹ : 1 H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹ (em volume)	120	48
BSE11	1 H ₃ PO ₄ 2 mol.L ⁻¹ : 1 H ₂ SO ₄ 2 mol.L ⁻¹ (em volume)	120	48

3.2.4. Obtenção das cinzas

3.2.4.1. Obtenção das cinzas de casca de arroz (CCA)

a) Calcinação direta

As amostras STA foram calcinadas em forno do tipo mufla (Quimis – Q318S). O aquecimento foi realizado em patamares de temperatura de 300, 400, 500°C por 30 minutos até 620°C, mantendo-se a esta temperatura por cerca de 24 horas.

b) Tratamento em meio ácido seguido de calcinação

As amostras CTA foram calcinadas no forno tipo mufla com a seguinte programação de temperatura: aquecimento a 300°C por 1 hora, seguido de aquecimento em patamares à 400 e 500°C por 30 minutos e à 620°C por 1 hora.

3.2.4.2. Obtenção das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

a) Calcinação direta

As amostras STA foram calcinadas no forno do tipo mufla em patamares de temperatura de 300, 400, 500°C por 30 minutos até 550°C, mantendo-se a esta temperatura por cerca de 8 horas.

b) Tratamento em meio ácido seguido de calcinação

As amostras CTA foram calcinadas no forno tipo mufla com a seguinte programação de temperatura: aquecimento a 300°C por 1 hora, seguido de aquecimento em patamares de 400, 500 e 550°C por 30 minutos.

3.2.5. Análise Térmica

3.2.5.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

As curvas TG/DTG dinâmicas foram obtidas a partir da termobalança modelo TGA-51 (Shimadzu), sob atmosfera dinâmica de ar e de N₂ (50 mL.min⁻¹), empregando-se cadinho de Pt.

O perfil de decomposição térmica das amostras foi avaliado utilizando-se razão de aquecimento (β) de 10°C.min⁻¹ até 900°C, com massa de 30 ± 0,5 mg.

Os intermediários de degradação térmica foram isolados a partir da obtenção de curvas TG isotérmicas. A programação de aquecimento utilizada para a obtenção de isothermas foi: 20°C.min⁻¹ até T_{iso} - 10°C e 2°C.min⁻¹ até T_{iso}. As temperaturas T_{iso} foram definidas com base no perfil de decomposição térmica.

Para o estudo cinético de decomposição térmica, foram obtidas curvas TG com β s entre 2,5 e 20°C.min⁻¹, fixando-se a massa de amostra em 30 ± 0,5 mg. Os dados obtidos foram tratados aplicando-se o método de Ozawa, Kissinger (ASTM E 698-05) e pelos métodos não-Arrhenianos recentemente desenvolvidos por Simon (2005).

3.2.5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas na célula calorimétrica modelo DSC-50 (Shimadzu), em cadinho de Al aberto, contendo cerca de 2 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL/min) e β s de 5 e 10°C.min⁻¹ até 550°C.

O equipamento foi calibrado com um padrão de índio (T_{fusão}=156,5°C e $\Delta H_{fusão}$ = 28,7 J.g⁻¹) e de zinco (T_{fusão} = 419,5°C). Antes dos ensaios, foi obtida uma curva em branco na mesma programação de temperatura para verificar as condições do equipamento. A linha base não apresentou variação maior que ± 0,5 mW no

intervalo de temperatura utilizado, indicando que a instrumentação estava adequada para o uso.

3.2.6. Análise elementar de CHN

Os ensaios de análise elementar das amostras de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar (CTA e STA), bem como de suas cinzas, foram realizados empregando o equipamento Elemental Analyser da marca PerkinElmer modelo CHN 2400.

3.2.7. Espectroscopia absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros FT-IR das amostras de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar (CTA e STA), de suas respectivas cinzas e dos intermediários de degradação térmica (isolados a partir da coleta dos resíduos dos ensaios de termogravimetria) foram obtidos no espectrofotômetro FTIR da marca Bomen modelo MB100, com faixa de operação de 4000 a 350 cm^{-1} em pastilha de KBr.

3.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de cascas de arroz e bagaço de cana-de-açúcar, as cinzas isoladas e os materiais sintetizados, suportados em fita de cobre ou carbono, foram observados ao microscópio eletrônico JEOL Field Emission Electron modelo JSM 7401F. As condições empregadas foram: tensão de aceleração de 1 kV, detector LEI (imagem composta por elétrons secundários e retro espalhados) e distância do detector à amostra (WD) de aproximadamente 8 mm.

Alternativamente, algumas amostras, suportadas em fita de carbono, foram observadas no microscópio eletrônico de bancada JEOL Neoscope JCM-5000, com tensão de aceleração de 5, 10 ou 15 kV, detector de elétrons secundários e distância de trabalho variável.

3.2.9. Microanálise por energia dispersiva (EDS)

As cinzas CTA e STA foram analisadas utilizando o detector EDX marca Thermo Fisher Scientific acoplado ao microscópio eletrônico JEOL Field Emission Electron modelo JSM 7401F, com tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram suportadas em fita de carbono.

3.2.10. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro do tipo Bragg-Brentano, da marca Siemens modelo Bruker D5000. Os parâmetros experimentais foram: 40 kV, 40 μ A, varredura de 3 até 65 (2θ), passo de 0,5 e 1 s por passo.

3.2.11. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção foram realizadas no analisador modelo ASAP 2010 da marca Micromeritics, com exceção das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

As amostras foram previamente submetidas à degaseificação sob pressão reduzida à temperatura de 473 K por 2 h. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas a 77 K, no intervalo de pressão relativa de 10^{-6} a 0,995,

empregando-se N_2 com 99,998% de pureza. A área superficial foi avaliada pelo método BET, a partir dos dados de dessorção no intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,25. A distribuição do tamanho de poros foi calculada a partir do método BJH.

As cinzas de bagaço foram analisadas, a 77 K, no equipamento Quantacrome 100E. A área superficial BET foi determinada no intervalo de P/P_0 entre 0,05 e 0,3. O mesmo procedimento para desgaseificação foi adotado (473 K por 2 h).

3.3.12. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados no equipamento modelo Nanostar (Bruker Instruments), com detector de filamento bidimensional e sistema de espelhos Gobel com 3 fendas. Utilizou-se uma radiação monocromática $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$, operando a uma potência de 1,5 kW. A faixa de vetores de onda foi de $0,008 \text{ \AA}^{-1} < q < 35 \text{ \AA}^{-1}$, onde q é a metade do ângulo de espalhamento. As amostras foram suportadas em placas com dois filmes finos de mica, sendo o espalhamento do suporte da amostra subtraído da medida de intensidade total. As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração.

3.3. Síntese de SMAOs

3.3.1. Síntese 1 - Tentativa de obtenção de MCM-41 baseada no procedimento descrito por Martin et al. (2002)

As cinzas da amostra CF09CTA foram previamente submetidas à secagem a 100°C por cerca de 12 h. A massa de 1,32 g de cinzas foi misturada a uma solução de NaOH e CTABr (brometo de cetiltrimetilamônio) na seguinte proporção molar:

1 SiO₂ : 0,25 NaOH : 0,1 CTABr : 20 H₂O (considerando-se que as cinzas secas são compostas de apenas de SiO₂). A mistura foi agitada mecanicamente (200 rpm) por 30 minutos e, em seguida transferida para um frasco Teflon que foi mantido hermeticamente fechado. O frasco foi inserido em estufa para tratamento hidrotérmico a 115°C por 24 horas.

O material resultante foi filtrado à pressão reduzida e lavado exaustivamente com água destilada. O produto sólido retido no filtro foi seco em estufa a 80°C e, em seguida, calcinado em forno tubular horizontal para completa remoção do CTABr. A programação de temperatura utilizada foi a seguinte: aquecimento a 2°C.min⁻¹ até 550°C, sob atmosfera dinâmica de N₂, seguido de patamar nesta mesma temperatura por 5 h. No início da etapa isotérmica a atmosfera de N₂ foi substituída por ar. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma dessa síntese.

Figura 3.1. Fluxograma para síntese 1.

3.3.2. Síntese 2 - Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Matos et al. (2001b)

A síntese foi realizada empregando a seguinte proporção molar **1 SiO₂: 3 NaOH: 0,0166 P123: 11,3 HCl: 244 H₂O**. O copolímero P123 foi dissolvido, sob agitação magnética a temperatura ambiente, em solução de HCl 3,3 mol.L⁻¹, ao passo que 2 g das cinzas da amostra CF09CTA (previamente secas em estufa por cerca de 12 h a 100°C) foram dissolvidas em aproximadamente 40 mL de solução contendo 3,4 g de NaOH, sob agitação magnética e aquecimento em torno de 70°C. Após a completa dissolução da sílica, o volume da solução de silicato foi ajustado para que a concentração final de HCl após a mistura das duas soluções fosse de 1,63 mol.L⁻¹.

Em seguida, a solução de silicato foi lentamente adicionada à solução ácida de surfatante, sob agitação magnética. Nestas condições foi possível observar a precipitação da sílica. A mistura permaneceu sob agitação por 30 min e, em seguida, foi transferida para um frasco Teflon mantido hermeticamente fechado e submetida a um tratamento hidrotérmico em estufa a 100°C por 48 h.

O produto obtido foi resfriado e filtrado à pressão reduzida. O material retido no filtro foi lavado exaustivamente com água destilada para remoção do excesso de surfatante e, em seguida, seco em estufa a 80°C.

Por fim, o produto obtido foi calcinado em forno tubular horizontal para a completa remoção do surfatante. O aquecimento foi realizado a 2°C, sob atmosfera dinâmica de N₂, até 550°C. Nesta temperatura a atmosfera foi substituída por ar e o material foi mantido a 550°C por 5 h. A Figura 3.1 ilustra as etapas envolvidas nessa síntese.

Figura 3.2. Fluxograma para síntese 2.

3.3.3. Síntese 3 – Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et. al (2010)

Esta síntese foi desenvolvida empregando-se a seguinte proporção molar: **1 SiO₂ : 0,49 NaOH : 0,006 P123 : 119 H₂O.**

Preparou-se uma solução de silicato de sódio mantendo-se a mistura de 2 g de cinzas da amostra CF09CTA (previamente seca por cerca de 12 h a 80°C) e solução de NaOH 0,67 mol.L⁻¹ sob refluxo a 70°C por 24 h.

O *template* Pluorinic 123 foi dissolvido à temperatura ambiente, sob agitação magnética, em solução de HCl 1,63 mol.L⁻¹. Após dissolução, a solução de P123 foi submetida à agitação mecânica (200 rpm), enquanto a solução de silicato foi adicionada lentamente. A precipitação de sílica foi verificada. Após a agitação por 30 min, a mistura foi transferida para um frasco Teflon mantido hermeticamente fechado durante o tratamento hidrotérmico em estufa a 35°C por 24h, seguido de 100°C por 48h.

O produto sólido obtido foi filtrado à pressão reduzida e lavado exaustivamente com água destilada. Após a secagem do retido no filtro em estufa a 80°C, o sólido foi calcinado em forno tubular para a remoção do *template*. A programação de temperatura utilizada foi a seguinte: aquecimento a 2°C.min⁻¹ até 550°C sob atmosfera dinâmica de N₂. A atmosfera foi substituída por ar nesta mesma temperatura, mantendo-se a 550°C por 5 h, sendo a atmosfera substituída por ar no início da etapa isotérmica. A Figura 3.3 ilustra as etapas envolvidas nessa síntese.

A mesma síntese foi também realizada empregando-se as cinzas da amostra BSM11CTA.

Figura 3.3. Fluxograma para síntese 3.

3.3.4. Síntese 4 – Tentativa de obtenção de SBA-15 baseada no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et al. (2010) a partir de silicato de sódio comercial

Esta síntese foi realizada empregando a seguinte proporção molar: **1 SiO₂ : 0,29 Na₂O : 0,006 P123 : 119 H₂O.**

O silicato de sódio comercial foi dissolvido em água sob agitação magnética e aquecimento ao redor de 70°C.

O surfatante P123 foi dissolvido à temperatura ambiente, sob agitação magnética. Em seguida, a solução obtida foi submetida à agitação mecânica (200 rpm) e o silicato de sódio dissolvido foi adicionado lentamente. Manteve-se a agitação por 30 min. A mistura contendo sílica precipitada foi transferida para um frasco de Teflon mantido hermeticamente fechado durante o tratamento hidrotérmico. O tratamento hidrotérmico e a calcinação foram realizados seguindo as mesmas condições empregadas na síntese 3. A Figura 3.4 ilustra as etapas envolvidas.

Figura 3.4. Fluxograma para síntese 4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado o estudo termoanalítico realizado empregando-se TG/DTG, DSC e análise elementar de CHN, visando caracterizar as matérias-primas, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar. Para elucidar as etapas de decomposição térmica, os resultados de TG/DTG foram associados à FTIR. Além disso, um estudo cinético da decomposição térmica da matéria orgânica foi realizado por TG empregando-se os métodos de Kissinger, Ozawa e não-Arrhenianos.

O efeito do tratamento ácido, ao qual foram submetidas as matérias-primas, foi avaliado por TG. As cinzas obtidas após a calcinação foram caracterizadas por MEV, EDS, DRX e medidas de isothermas de adsorção/dessorção de N_2 .

Finalmente, os procedimentos de síntese de SMAOs foram discutidos e o material obtido foi caracterizado por MEV, Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 e SAXS.

4.1. Estudo termoanalítico das cascas de arroz

A Figura 4.1 ilustra a sobreposição das curvas TG/DTG da amostra de casca de arroz CF09STA com diferentes tamanhos de partículas. Pode-se observar que, independentemente do tamanho das partículas, o comportamento térmico de ambas as amostras é muito similar. A decomposição térmica ocorre em temperaturas ligeiramente mais baixas para partículas menores, porque estas apresentam maior relação área superficial/massa, tornando-se, portanto, mais reativas. O controle do tamanho de partículas é uma variável pertinente a ser considerada para o estudo cinético de reações heterogêneas que será apresentado a seguir no item 4.3.

Figura 4.1. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF09STA com tamanho de partículas menores que 250 e 500 μm .

As curvas TG/DTG da amostra CF09STA (Figura 4.2) evidenciaram quatro etapas de perda de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 120°C , ($\Delta m = 10,1\%$) e é devida a eliminação de H_2O de umidade ou superficial. As três etapas seguintes corresponderam às perdas de massa de 51,0 % ($T_{\text{pico DTG}} = 307,7^{\circ}\text{C}$); 22,5 % ($T_{\text{pico DTG}} = 430,3^{\circ}\text{C}$) e 5,8% ($T_{\text{pico DTG}} = 486,9^{\circ}\text{C}$) e são devidas à decomposição térmica da matéria orgânica. O resíduo é composto de matéria inorgânica, podendo ser constituída por alguns óxidos metálicos como K_2O , Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 e principalmente por SiO_2 (Sun e Gong, 2001). Como a quantidade de H_2O depende das condições ambientais (umidade do ar e pressão atmosférica) e da temperatura de armazenamento, estimou-se a quantidade de matéria inorgânica descontando-se o teor de umidade, isto é, o teor de inorgânicos tendo como base a massa seca de casca, que foi de 11,8% para a amostra CF09STA.

Figura 4.2. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF09STA com tamanho de partículas menores que $250 \mu\text{m}$.

As curvas TG/DTG das amostras CF10STA, CA09STA e CSC10STA estão ilustradas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. O teor de inorgânicos, bem como os teores de C, H e N obtidos por análise elementar estão listados na Tabela 4.1.

Figura 4.3. Curvas TG/DTG, obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para amostra CF10STA com tamanho de partículas menores que $250 \mu\text{m}$.

Figura 4.4. Curvas TG/DTG, obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min⁻¹), para amostra CA09STA com tamanho de partículas menores que 250 µm.

Figura 4.5. Curvas TG/DTG, obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min⁻¹), para amostra CJS10STA com tamanho de partículas menores que 250 µm.

Diferentemente do observado para as amostras CF09STA e CF10STA, as amostras CA09STA e CJS10STA não apresentaram três eventos distintos de degradação térmica da matéria orgânica. Contudo, o último pico de degradação

observado na curva DTG ($T_{\text{pico DTG}} = 466,4^{\circ}\text{C}$ para CA09STA e $T_{\text{pico DTG}} = 489,9^{\circ}\text{C}$ para CJS10STA) apresenta um formato alargado indicando a ocorrência de reações sobrepostas, isto é, que ocorrem concomitantemente. Também, para a amostra CJS10STA é possível verificar que o primeiro pico de degradação da matéria orgânica na curva DTG ($T_{\text{pico DTG}} = 341,7^{\circ}\text{C}$) corresponde a sobreposição de duas reações. Esta amostra foi a que apresentou a maior razão C/H, o que indica maior teor de insaturados. Por este motivo, é possível inferir que esta amostra possua maior teor de lignina que as demais, explicando o comportamento térmico diferenciado.

Tabela 4.1. Resultados da análise elementar e teor de inorgânicos (na base seca) obtido por termogravimetria

Amostra	C / %	H / %	N%	Teor de inorgânicos / %
CF09STA	40,6	6,3	0,6	11,8
CF10STA	43,6	6,0	0,5	5,0
CA09STA	37,7	5,3	0,5	13,7
CJS10STA	41,3	5,3	0,8	10,6

As diferenças observadas no perfil de decomposição térmica quando as amostras de casca de arroz de procedências e safras distintas são comparadas, sugerem que as características de plantio, como clima e composição do solo, influenciam significativamente na composição do material. As amostras CF09STA e CA09STA foram as que apresentaram maior teor de inorgânicos, de acordo com a curva TG. Além disso, foram as que apresentaram a menor percentagem de C pela análise elementar, corroborando o resultado observado a partir da termogravimetria. Uma maior porcentagem de sílica na composição garante maior rendimento no

processo de obtenção das SMAOs a partir da casca do arroz. Por este motivo estas duas amostras foram selecionadas como matéria-prima para as sínteses.

A amostra CF10STA apresentou um teor de inorgânicos de apenas 5%. Em contrapartida, os picos de degradação da matéria orgânica na curva DTG estão mais resolvidos (menor grau de decomposição) do que para as demais amostras, devido ao alto teor de matéria orgânica (43,6% de C). Dessa forma, embora a amostra CF10STA não seja a mais adequada fonte de matéria-prima para SMAOs, é um excelente modelo para estudar as etapas de decomposição térmica visando à eliminação total de material orgânico para obtenção de sílica com alta pureza.

As Figuras 4.6 a 4.9 ilustram a sobreposição das curvas TG/DTG e DSC das quatro amostras de casca de arroz. As curvas DSC indicam a ocorrência de um evento endotérmico que corresponde, nas curvas TG/DTG, à eliminação de H₂O. A decomposição da matéria orgânica é evidenciada nas curvas DSC por picos exotérmicos sobrepostos. O ΔH envolvido no processo de decomposição variou de -685 à -551 J.g⁻¹.

A técnica DSC pode ser empregada como ferramenta para escolha da melhor fonte de biomassa na obtenção de energia elétrica a partir da queima da casca de arroz. Dentre as quatro amostras estudadas, a CJS10STA foi a que apresentou melhor perfil para tal aplicação (maior quantidade de calor liberado por g de material).

Neste trabalho objetivou-se a caracterização das amostras apenas para o uso como fonte de sílica. Estas amostras foram estudadas em pequena quantidade (cerca de 1 kg) e homogeneizadas empregando um liquidificador. A comparação entre as diferentes origens/safras não necessariamente reproduz a composição das

casca em cada safra, isto porque não foi realizado um plano de amostragem para este fim, visto que este não é a intuito deste estudo.

Figura 4.6. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , para a amostra CF09STA.

Figura 4.7. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , para a amostra CF10STA.

Figura 4.8. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂, para a amostra CA09STA.

Figura 4.9. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂, para a amostra CJS10STA.

Assim como praticamente todas as biomassas, a casca de arroz é principalmente composta por celuloses, hemiceluloses e lignina (Liou et al. 1997). Com o objetivo de realizar uma atribuição das etapas de perda de massa, a partir dos picos observados na curva DTG, foram obtidas curvas TG em condições isotérmicas para isolar os respectivos intermediários da decomposição térmica. Considerou-se como temperatura de isoterma aquela do início da etapa de perda de massa, ou seja, quando dm/dt deixou de ser zero.

As fórmulas estruturais dos principais componentes da casca de arroz estão ilustradas na Figura 4.10. A celulose é um polissacarídeo linear composto por unidades de β D-glicose. As hemiceluloses são polissacarídeos de composição variada que estão associados à celulose promovendo união de cadeias poliméricas. A lignina é um polímero aromático ramificado, que apresenta uma estrutura complexa, podendo conter grupos carbonila, hidroxila e éter.

Figura 4.10. Fórmulas estruturais para celulose, hemiceluloses e lignina [Adaptado de Moraes et al. (2005)].

A Figura 4.11 apresenta os espectros no infravermelho da amostra CF10STA e de seus produtos obtidos após isoterma em 250, 390 e 450°C. A Tabela 4.2 lista as principais atribuições às bandas de absorção.

Tabela 4.2. Principais bandas de absorção observadas nos espectros FT-IR da amostra CF09STA e de seus produtos intermediários de decomposição térmica

Número de onda /cm ⁻¹	Grupo funcional	Tipo de vibração
3440	O-H	Estiramento
2850; 2920	C-H	Estiramento
1650; 1710	C=O	Estiramento
1080	Si-O	Estiramento
950	O-H	Deformação angular
470; 620	Si-O-Si	Deformação angular

Após a decomposição térmica da primeira etapa de eliminação de matéria orgânica, observa-se na Figura 4.11, um aumento na intensidade da banda referente ao grupo carbonila (diminuição da transmitância), o que indica que a quantidade relativa de hemiceluloses e de lignina presente no material coletado é maior do que no material inicial, pois as celulosas não contêm este grupo em sua estrutura. Este fato indica que a decomposição térmica das celulosas deve ocorrer na primeira etapa de decomposição da matéria orgânica.

Ao final da segunda etapa de decomposição térmica, a intensidade desta banda diminuiu em relação à banda referente aos grupos Si-O. Isso ocorre porque nesta etapa a quantidade relativa de matéria orgânica presente diminuiu à medida que o teor de sílica aumentou, conforme verificado nas curvas TG/DTG (Figura 4.3). Além disso, a banda foi deslocada de 1710 cm⁻¹ para 1650 cm⁻¹ indicando maior

presença de ésteres e ácidos carboxílicos, produtos de oxidação da carbonlia alifática.

Figura 4.11. Espectros FT-IR da amostra CF10STA e de seus produtos intermediários de decomposição térmica isolados após isotermas em 250, 390 e 450°C.

O produto final não apresentou a banda em 1650 cm^{-1} devido ao grupo carbonila, o que evidencia que os compostos presentes na última etapa devem ser oriundos da lignina ou das hemiceluloses, uma vez que essas espécies podem apresentar este grupo em suas estruturas.

Diversos estudos foram publicados na literatura a fim de elucidar as etapas de decomposição térmica na casca de arroz e em outras biomassas cuja composição majoritária é similar.

A Figura 4.12 apresenta as curvas TG/DTG obtidas por Yang et al. (2006) para os três componentes individuais sintéticos.

Figura 4.12. Sobreposição das curvas TG/DTG de hemiceluloses, celulose e lignina, obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 [Adaptado de Yang et al. (2006)].

Verifica-se que a decomposição térmica da celulose ocorre em uma única etapa na faixa de temperatura entre aproximadamente 220 e 450°C. Já a lignina e

as hemiceluloses decompõem-se termicamente em múltiplas etapas. Para as hemiceluloses, após a perda de 10% de umidade e voláteis, ocorre a primeira etapa de decomposição térmica da matéria orgânica, iniciando-se a 200°C até aproximadamente 430°C, com perda de massa de 60%. Em seguida, observa-se uma perda de massa lenta, permanecendo a 900°C um resíduo com cerca de 16% em massa. Na lignina são notadas três etapas distintas de decomposição térmica da matéria orgânica, além da primeira etapa de perda de massa correspondente a 10% de umidade e voláteis. O primeiro estágio de degradação ocorre entre 200 e 550°C, com perda de cerca de 50% de massa. Os dois estágios subsequentes iniciam-se em 590 e 780°C, respectivamente, totalizando uma perda de 20%, com um resíduo final de 20% em massa. A degradação incompleta da matéria orgânica também foi verificada para as quatro amostras quando analisadas sob atmosfera dinâmica de N₂.

Os dados acima auxiliam a interpretação dos resultados obtidos para a casca de arroz. Entretanto, a correlação direta dos dados deve ser evitada, pois a composição de hemiceluloses e lignina varia muito de acordo com a biomassa. Até mesmo entre as amostras de casca de arroz em estudo nota-se, a partir das curvas TG, que existem diferenças composicionais apenas pela alteração do local de cultivo ou safra. Além disso, foram analisados apenas os componentes individuais, mas o comportamento térmico destes compostos pode ser alterado pelas interações químicas que existem entre os três quando em conjunto.

Como base em um estudo cinético da pirólise Teng et al. (1997) propuseram a decomposição da matéria orgânica de acordo com a sequência hemiceluloses, celulosas e lignina. Rao e James (1986) também afirmaram ser a lignina a última a

ser degradada pela presença do esqueleto de lignina, visualizado por MEV, no último intermediário de decomposição térmica.

Liou et al. (1997) e Makovska e Lyubchev (2007) consideraram que as etapas de degradação da lignina e hemiceluloses não ocorrem em uma única etapa, ocorrendo parcialmente na primeira etapa e nas etapas subsequentes. Estas conclusões são concordantes com as curvas TG/DTG dos componentes individuais da Figura 4.12 e também são consistentes com os resultados obtidos por FT-IR (Figura 4.11). Liou et al. (1997) indicaram, além disso, que na última etapa ocorre a degradação térmica de material carbonáceo (carvão e alcatrão) formado nas etapas anteriores. De fato, ao se coletar os produtos intermediários isolados após isotermas em 250 e 390°C, observou-se que o material apresentava-se escurecido indicando a presença de material carbonáceo.

Com base nestas afirmações o mecanismo proposto para a decomposição térmica da casca de arroz é o seguinte: 1) Decomposição de celulose e degradação parcial de hemiceluloses e lignina; 2) Degradação parcial de hemiceluloses e lignina; 3) Degradação de material carbonáceo formado na etapa anterior proveniente da lignina e possivelmente das hemiceluloses.

4.2. Estudo termoanalítico do bagaço de cana-de-açúcar

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as curvas TG/DTG das amostras BSM11STA e BSE11STA, respectivamente.

Ambas as amostras apresentaram um evento de perda de massa inicial ($T_{\text{pico DTG}} = 71,2$ e $-72,1^{\circ}\text{C}$) devido à perda de H_2O de umidade ou superficial, sendo $\Delta m = 6,1\%$ para a amostra BSM11STA e $7,0\%$ para a amostra BSE11STA.

Figura 4.13. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min⁻¹), para a amostra BSM11STA.

Figura 4.14. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min⁻¹) para a amostra BSE11STA.

A curva DTG da amostra BSM11STA evidencia a ocorrência de três eventos distintos para a decomposição térmica da matéria orgânica (Figura 4.13). Enquanto que para amostra BSE11STA, esses eventos ocorrem de forma sobreposta (Figura 4.14).

Empregando-se uma abordagem idêntica à utilizada para o estudo termoanalítico da casca de arroz, isolou-se um intermediário de decomposição térmica da amostra BSM11STA após aquecimento isotérmico a 315°C. Os espectros no infravermelho da amostra, do intermediário e do produto isolado a 700°C estão ilustrados na Figura 4.15. Não foi possível a obtenção de um segundo intermediário de decomposição porque o segundo e o terceiro evento de decomposição térmica da matéria orgânica [$T_{\text{pico DTG}} = 420,5^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{pico DTG}} = 448,8^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.12)] ocorrem em temperaturas muito próximas. A Tabela 4.3 lista as principais bandas observadas e suas respectivas atribuições.

Assim como verificado para a casca de arroz, o intermediário de decomposição térmica isolado após o fim do primeiro evento de degradação de matéria orgânica apresenta maior quantidade de grupos carbonílicos do que o material de partida. Tal interpretação foi feita com base na intensidade relativa das bandas referentes ao estiramento dos grupos C=O e Si-O (maior variação na transmitância da última banda).

Figura 4.15. Espectros FT-IR da amostra BSM11STA, do intermediário após isoterma em 315°C e do resíduo a 700°C.

Tabela 4.3. Principais bandas de absorção observadas nos espectros FT-IR da amostra BSM11STA e de seus intermediários de decomposição térmica

Número de onda /cm ⁻¹	Grupo funcional	Tipo de vibração
3415	O-H	Estiramento
2917	C-H	Estiramento
1605; 1632	C=O	Estiramento
1037	Si-O	Estiramento

O bagaço de cana-de-açúcar é uma biomassa cuja matéria orgânica consiste basicamente de celulose, hemiceluloses e lignina, assim como a casca de arroz, portanto, propõe-se um mecanismo análogo. Mothé e Miranda (2009) e Santos et. al (2011) propuseram mecanismos concordantes.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da análise elementar de C, H e N, assim como os teores de material inorgânicos calculados a partir das curvas TG, considerando-se a massa seca de amostra (descontando-se o teor de H₂O). As curvas TG foram obtidas em triplicata e foi verificado o mesmo teor de inorgânicos para ambas as amostras em todos os ensaios realizados.

Tabela 4.4. Resultados da análise elementar e teor de inorgânicos (na base seca) obtido por termogravimetria

Amostra	C / %	H / %	N%	Teor de inorgânicos / %
BSM11STA	42,4	6,4	< L.D.*	2,6
BSE11STA	44,0	5,9	< L.D.*	2,7

*L.D. = Limite de detecção, estimado em 0,3%.

Embora o teor de inorgânicos observado seja apenas entre 2,6 e 2,7%, vale lembrar que anualmente, no Brasil são geradas cerca de 156 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. Considerando-se que 2,5% dessa quantia correspondem às cinzas, é possível estimar uma geração de aproximadamente 4 milhões de toneladas de cinzas por ano, um material que é descartado, muitas vezes de maneira inapropriada.

Quando comparado à casca de arroz, o bagaço de cana é uma fonte de sílica menos rentável. Em contrapartida, o maior teor de material orgânico aumenta o seu potencial como fonte energética. As curvas DSC ilustradas nas Figuras 4.16 e 4.17

indicaram um ΔH de decomposição térmica entre $-1,25$ e $1,00 \text{ kJ.g}^{-1}$, isto é, praticamente o dobro dos valores observados para as amostras de casca de arroz.

Figura 4.16. Sobreposição das curvas DSC e TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra BSM11STA.

Figura 4.17. Sobreposição das curvas DSC e TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , para a amostra BSE11STA.

4.3. Cinética de decomposição térmica

A fração decomposta (α)^I durante o ensaio de termogravimetria pode ser definida de acordo com a Equação 4.1:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\alpha}{m_0 - m_F} \quad (4.1),$$

onde m_0 é a massa inicial, m_α é a massa restante a uma dada fração decomposta α e m_F a massa final (resíduo). A taxa de decomposição térmica $(d\alpha/dt)$ ^{II} pode ser descrita de acordo com a Equação 4.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (4.2),$$

sendo $k(T)$ a constante de velocidade da reação responsável pela variação de massa [depende da temperatura (T)] e $f(\alpha)$ uma função relacionada ao mecanismo de reação.

Trata-se de uma aproximação, pois na maioria dos casos, as reações envolvendo substâncias no estado sólido são complexas e em multi-etapas, o que a rigor impede que a taxa de decomposição térmica seja expressa como um produto de duas funções independentes uma em relação à outra (Simon, 2007).

A razão de aquecimento (β) é dada por uma variação da temperatura em relação ao tempo (t), como apresentado na Equação 4.3.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.3).$$

^I A ICTAC (Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria), em seu último relatório sobre nomenclatura em análise térmica, publicado em agosto de 2006, recomenda o uso do símbolo α para indicar "*fraction reacted*" ou "*conversion*". Entretanto, em português o símbolo é empregado usualmente como "fração decomposta". Uma denominação mais correta para o símbolo poderia ser "fração convertida", já que também é utilizado para descrever outros eventos além de decomposições térmicas.

^{II} A denominação aceita em inglês é "*conversion rate*".

4.3.1. Métodos Arrhenianos dinâmicos

Os métodos Arrhenianos são aqueles que utilizam a equação de Arrhenius (Equação 4.4) para descrever a cinética de decomposição térmica:

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.4),$$

onde A é um fator pré-exponencial característico do processo (geralmente expresso em min^{-1}), E_a a energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R a constante dos gases ($8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Esta equação foi originalmente proposta para descrever sistemas homogêneos, porém quando aplicada em sistemas heterogêneos, há a necessidade do controle de alguns parâmetros experimentais variáveis nestes sistemas, tais como tamanho de partícula e massa de amostra. Apesar dos parâmetros de Arrhenius A e E_a serem expressos como independentes da temperatura, devido à complexidade dos processos em sistemas heterogêneos, dificilmente podem ser considerados constantes (Simon, 2005). Contudo, por motivos históricos, os métodos Arrhenianos são os mais extensivamente empregados.

Os métodos dinâmicos são aqueles que utilizam diferentes razões de aquecimento. Em relação aos métodos isotérmicos, que utilizam curvas obtidas em condições isotérmicas, em temperaturas próximas ao início do evento térmico, os métodos dinâmicos são mais rápidos na obtenção dos dados. Também, os métodos isotérmicos apresentam limitações experimentais, por exemplo, quando se utilizam temperaturas de isoterma relativamente altas em longos períodos é possível que a temperatura varie durante o ensaio, comprometendo as medidas de tempo. Outra

fonte de erros comum é que nem sempre é possível o aquecimento até a temperatura de isoterma sem que o mesmo provoque o início do evento.

4.3.1.1. Método de Kissinger

O método proposto por Kissinger (1957) considera que na maioria das reações do tipo sólido $\rightarrow$ gás + sólido, a função $f(\alpha)$ pode ser descrita pela Equação 4.5:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.5),$$

onde n é a ordem da reação.

Combinando-se as Equações 4.2 e 4.4, obtém-se a Equação 4.6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.6)$$

Das Equações 4.5 e 4.6, obtém-se a Equação 4.7:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n \cdot A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.7)$$

A Figura 4.18 ilustra o comportamento típico das curvas $d\alpha/dt \times t$ e $d^2\alpha/dt^2 \times t$, para um evento hipotético que envolve uma única perda de massa. No instante t_m em que $d\alpha/dt$ assume seu valor máximo (cujas temperatura é denominada T_{pico}), $d^2\alpha/dt^2$ é nula.

Figura 4.18. Comportamento típico das curvas $\frac{d\alpha}{dt} \times t$ e $\frac{d^2\alpha}{dt^2} \times t$ para um evento com perda de massa em etapa única.

De acordo com a Equação 4.3, $T_{\text{pico DTG}} - T_0 = T_m = \beta t_m$ (para $t_0 = 0$). Derivando-se a Equação 4.7 em relação ao tempo e igualando-se o resultado a zero, obtém-se a expressão:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \left[\frac{E_a}{R\beta t_m^2} - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E_a}{R\beta t_m}} \right] = 0$$

$$\frac{E_a\beta}{RT_m^2} = An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT_m}} \quad (4.8).$$

Tomando-se o logaritmo natural dos dois lados da Equação 4.5.8 é possível reescrevê-la na forma:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left[An(1-\alpha)^n - \frac{E_a}{R} \right] - \frac{E_a}{RT_m} \quad (4.9).$$

Portanto, o gráfico $\ln(\beta/T_m^2) \times 1/T_m$ deve ser linear e a inclinação da reta que melhor representa os dados experimentais fornece o valor de $-E_a/R$.

4.3.1.2. Método de Ozawa

O método integral proposto por Ozawa (1970) é atualmente o mais utilizado, devido à popularização dos *softwares* comercializados pelas empresas fabricantes de analisadores térmicos.

A partir da combinação das Equações 4.3 e 4.6, obtém-se a Equação 4.10:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4.10).$$

Reescrevendo a Equação 4.10 e realizando a integração, obtém-se a Equação 4.11:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4.11).$$

A integral da Equação 4.11 não apresenta solução analítica e é resolvida por métodos numéricos de aproximação. A solução sugerida por Doyle (1965) para integral em relação à temperatura, fazendo uma mudança nos limites de integração para 0 e T, introduz a função $p(E_a/RT)$ (Equação 4.13), válida somente para $(E_a/RT) < 20$.

$$\int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{RT} \cdot p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.12).$$

$$\log[p(\alpha)] \approx -2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.13).$$

A partir da combinação das Equações 4.11, 4.12 e 4.13, e assumindo-se $g(\alpha)$ constante para uma dada T_α (em que ocorre a decomposição térmica de uma fração α), obtém-se a Equação 4.14, na qual o método é baseado:

$$\log \beta = -2,315 + \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4.14).$$

O gráfico $\log \beta \times 1/T$ deve ser linear e a inclinação da reta que melhor representa os dados experimentais é igual a $-0,4567 (E_a/R)$. Como os valores de energia de ativação apresentam desvios devido às aproximações, uma revisão do método propõe uma correção, cujos fatores estão tabelados na norma ASTM-E-698-05.

A estimativa do tempo necessário para a decomposição térmica requer o conhecimento de outros parâmetros cinéticos: a ordem da reação e o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius. Assumindo que a função $f(\alpha)$ assume a expressão descrita na Equação 4.5, é possível obter uma estimativa de $g(\alpha)$ para $n \neq 1$, como segue:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\alpha_i} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \frac{[(1-\alpha)^{1-n}-1]}{(n-1)} \quad (4.15).$$

No caso $n = 1$, obtém-se a Equação 4.16:

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (4.16).$$

O tempo reduzido (Θ), em uma dada temperatura T_α (onde $T_\alpha = \beta t_\alpha$), é definido de acordo com a Equação 4.17 (Ozawa, 1976):

$$\theta = \int_0^{t_\alpha} e^{-\frac{E_a}{RT_\alpha}} dt = \frac{E_a}{\beta R} p \left(\frac{E_a}{RT_\alpha} \right) \quad (4.17).$$

Reescrevendo a Equação 4.7 e realizando a integração, obtém-se a Equação 4.18:

$$g(\alpha) = A \theta \quad (4.18).$$

A estimativa de n é realizada iterativamente, testando a correlação entre Θ e $g(\alpha)$, de acordo com n , em uma β determinada.

Por exemplo, para uma reação de ordem zero tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \quad (4.19),$$

$$\int_0^{\alpha_i} d\alpha = k(T) \int_0^{t_i} dt \rightarrow \alpha = k(T)t \quad (4.20).$$

A partir da equação de Arrhenius (Equação 4.4), obtém-se a seguinte relação:

$k(T) = 3 \cdot 10^6 e^{\frac{-8,2 \cdot 10^3}{T}}$. Portanto é possível obter os valores de tempo necessários para a desidratação de uma fração α , em uma temperatura definida T .

4.3.2. Métodos não-Arrhenianos

No século XIX foram propostas outras funções para expressar a dependência da temperatura com a constante de velocidade $k(T)$ (Laidler, 1984). Dentre elas, as mais adequadas ao tratamento dos dados experimentais foram as Equações 4.21 e 4.22 (Simon, 2005):

$$k(T) = A_k T^m \quad (4.21),$$

$$k(T) = A_k e^{DT} \quad (4.22),$$

onde A_k , m e D são parâmetros ajustáveis.

Da mesma forma que para os métodos Arrhenianos, o valor de $f(\alpha)$ é considerado constante em cada α e $k(T)$ é função apenas da temperatura. Reescrevendo a Equação 4.2 e realizando-se a separação de variáveis, obtém-se:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k(T) dt \quad (4.23).$$

Define-se o parâmetro A de acordo com a Equação 4.24:

$$A = \frac{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}}{A_k} = \frac{g(\alpha)}{A_k} \quad (4.24).$$

Combinando-se as Equações 4.3, 4.21, 4.23 e 4.24:

$$A_I \beta = \int_0^T T^m dT, \\ T = [A_I \beta (m + 1)]^{\frac{1}{(m+1)}} \text{ (Método I)} \quad (4.25).$$

A mesma manipulação pode ser realizada levando-se em conta desta vez as equações 4.3, 4.22, 4.23 e 4.24:

$$A_{II} \beta = \int_0^T e^{DT} dT, \\ e^{DT} = A_{II} \beta D - 1 \text{ (Método II)} \quad (4.26).$$

Recomenda-se a obtenção dos parâmetros ajustáveis a partir de ajustes não-lineares, pois as operações matemáticas aplicadas para a linearização acabam por deformar os dados experimentais, ocasionando erros (Simon, 2005)^{III}.

A estimativa do tempo é realizada supondo-se condições isotérmicas.

^{III} Os parâmetros A_I e A_{II} obtidos pelos métodos não-Arrhenianos são tipicamente diferentes, pois são dependentes dos parâmetros m e D , respectivamente. Dessa forma, não devem ser comparados diretamente.

Integrando-se a Equação 4.23 para o caso $k(T) = A_k T^m$, sendo T uma constante, obtém-se a seguinte expressão:

$$t = A_I \cdot T^{-m} \quad (4.27).$$

Para o caso $k(T) = A_k e^{DT}$, com T constante, a relação entre tempo e temperatura é descrita pela equação:

$$t = A_{II} \cdot e^{-DT} \quad (4.28).$$

Dentre os benefícios de se empregar os métodos não-Arrhenianos pode-se destacar o tratamento de dados simplificado, que não exige premissas a respeito do mecanismo da reação. Embora existam imprecisões nos resultados, intrínsecas à aproximação de que as reações no estado sólido ocorrem em uma única etapa, os valores obtidos a partir destes métodos apresentam em geral maior concordância com o comportamento verificado empiricamente (Simon, 2008).

4.3.3. Obtenção dos parâmetros cinéticos

As Figuras 4.19 e 4.20 ilustram as curvas TG obtidas em diferentes razões de aquecimento para as amostras CF09STA e BSM11STA. As Tabelas 4.5 e 4.6 resumizam os parâmetros cinéticos calculados por meio dos diferentes métodos.

Figura 4.19. Curvas TG da amostra CF09STA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

O estudo cinético da segunda etapa de decomposição térmica da matéria orgânica para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar não foi possível devido à complexidade da reação, uma vez que foram observadas alterações no perfil de decomposição térmica à medida que a razão de aquecimento foi aumentada.

Figura 4.20. Curvas TG da amostra BSM11STA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica da amostra CF09STA

Método	α	Parâmetros cinéticos		
Kissinger	0,15 - 0,45	$E_a = 183 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
	0,55 - 0,85	$E_a = 231 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
Ozawa	0,15 - 0,45	$E_a = (147 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$	$A = 4,2 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$	$n = 2$
	0,55 - 0,85	$E_a = (136 \pm 3) \text{ kJ.mol}^{-1}$	$A = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$	$n = 2$
	0,90 - 0,95	$E_a = (152 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}$	$A = 7,9 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$	$n = 0$
Não-Arrheniano I	0,15 - 0,45	$m = 15,4 \pm 0,3$	$A_I = (3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{43} \text{ min}$	
	0,55 - 0,85	$m = 15,29 \pm 0,03$	$A_I = (9,8 \pm 4,0) \cdot 10^{43} \text{ min}$	
	0,90 - 0,95	$m = 15,07 \pm 0,02$	$A_I = (1,05 \pm 0,56) \cdot 10^{44} \text{ min}$	
Não-Arrheniano II	0,15 - 0,45	$D = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$	$A_{II} = (7,6 \pm 11) \cdot 10^7 \text{ min}$	
	0,55 - 0,85	$D = (2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$	$A_{II} = (3,9 \pm 6,5) \cdot 10^7 \text{ min}$	
	0,90 - 0,95	$D = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$	$A_{II} = (5,1 \pm 6,2) \cdot 10^7 \text{ min}$	

A estimativa do tempo necessário para a decomposição térmica a partir dos diferentes métodos (Ozawa e métodos não-Arrhenianos) forneceu valores tempo subestimados, para ambas as amostras.

Os parâmetros cinéticos obtidos em microescala (alguns miligramas de amostra) não puderam ser relacionados para a atribuição de tempo necessário para a calcinação em macroescala (alguns gramas de amostra). Este fato indica que o aumento da massa amostral altera a forma com que a reação prossegue tornando-a diferente daquela prevista por termogravimetria e impossibilitando assim a predição dos tempos de degradação por estes métodos. Dessa forma, a dinâmica do processo é governada não somente pela cinética da reação, mas também pelas condições em que ocorre: facilidade/dificuldade de transferência de calor e interação com atmosfera. Dada à complexidade, esse caso merece ser mais bem estudado e no momento extrapola o objetivo deste trabalho. Desse modo, as condições de calcinação foram determinadas empiricamente, com os teores de C, H e N

inspecionados após a calcinação para verificar a degradação completa da matéria orgânica.

Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica da amostra BSM11STA

Método	α	Parâmetros cinéticos		
Kissinger	0,4 - 0,6	$E_a = 266 \text{ kJ.mol}^{-1}$		
Ozawa	0,4 - 0,6	$E_a = (206 \pm 6) \text{ kJ.mol}^{-1}$	$A = 6,4 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$	$n = 1$
Não-Arrheniano I	0,4 - 0,6	$m = 27,13 \pm 0,01$	$A_I = (1,2 \pm 1,0) \cdot 10^{68} \text{ min}$	
Não-Arrheniano II	0,4 - 0,6	$D = (9,5 \pm 2,7) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$	$A_{II} = (7,3 \pm 6,0) \cdot 10^{12} \text{ min}$	

Teng et al. (1997) obtiveram para a casca de arroz valores de energia de ativação de 154 kJ.mol^{-1} e 200 kJ.mol^{-1} , a partir do método de Kissinger, para o primeiro e segundo evento de decomposição térmica, respectivamente. Os valores obtidos por este método que foram de 183 e 231 kJ.mol^{-1} , respectivamente. A diferença observada pode estar relacionada a variações nas composições das amostras de origens distintas e ao preparo de amostra. Teng et al. (1997) utilizaram pedaços de casca de 1 a 2 mg, enquanto que neste trabalho utilizou-se amostras moídas com tamanho de partícula menor que $250 \mu\text{m}$, totalizando uma massa de 30 mg de amostra.

Para o bagaço de cana-de-açúcar, Miranda (2009) obteve uma energia de ativação de 204 kJ.mol^{-1} para $\alpha = 0,6$, pelo método de Ozawa, um valor muito próximo do obtido que foi de $206 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Devido às diferenças intrínsecas às considerações feitas em cada método não se deve comparar os parâmetros cinéticos obtidos por métodos diferentes. Por serem métodos ainda muito recentes, não foram encontradas na literatura

referências que indiquem parâmetros cinéticos não-Arrhenianos para este tipo de amostra.

4.4. Tratamentos em meio ácido

4.4.1. Cascas de arroz

A Figura 4.21 apresenta as curvas TG/DTG para a amostras CF10CTA, submetida ao tratamento em meio H_2SO_4 na concentração de 1 mol/L^{-1} por 48 horas nas temperaturas de 100, 120 e 140°C . É possível verificar que à medida que se aumenta a temperatura do tratamento hidrotérmico, a perda de massa relativa à primeira etapa de degradação térmica da matéria orgânica diminui. Em compensação, a perda de massa associada às etapas seguintes aumenta. Isto ocorre porque o material carbonáceo formado durante a degradação em meio ácido decompõe-se a temperaturas mais elevadas, sobrepondo-se aos eventos subsequentes verificados nas amostras STA.

Em todos os casos testados, as cinzas de casca de arroz apresentaram um teor de C, H e N abaixo do limite de detecção por análise elementar. Assim, o tratamento realizado em condições mais brandas (100°C) já é suficiente para que se obtenha um material livre de material orgânico e com baixo teor de impurezas como será verificado no item 4.7 por EDS. Portanto, seguindo os princípios da química verde, pode se optar por um tratamento com menor custo energético a uma temperatura de 100°C .

Alternativamente, poderia se reduzir o tempo de tratamento hidrotérmico que é de 48 horas para 24 horas, aumentando-se a concentração de H_2SO_4 para 2 mol.L^{-1} . Com um tratamento a 140°C , obteve-se um material com um perfil muito

semelhante ao observado para a amostra que recebeu um tratamento hidrotérmico ácido por 48 h numa concentração de 1 mol.L^{-1} nesta mesma temperatura.

Figura 4.21. Curvas TG/DTG das amostras CF10STA e CF10CTA obtidas a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min^{-1}). Os tratamentos em meio ácido foram realizados nas temperaturas de 100, 120 e 140°C , por 24 h empregando-se uma solução 2 mol.L^{-1} de H_2SO_4 .

Também foi testado o uso de HCl 2 mol.L^{-1} (em termos de H^+ é equivalente a 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4) na temperatura de 140°C por 48 horas. (Figura 4.22). Verifica-se um perfil muito semelhante ao verificado experimentalmente para o H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , fixando-se as demais condições empregadas.

Figura 4.22. Curvas TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min^{-1}), para a amostra CF10CTA. O tratamento em meio ácido foi realizado a 140°C , por 48 h empregando-se uma solução de HCl 2 mol.L^{-1} .

Em escala laboratorial optou-se por prosseguir com o tratamento a 100°C por 48 horas com uma solução H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , uma vez que as cinzas foram obtidas isentas de material orgânico residual. Para a aplicação deste método em larga escala seria necessário estudar mais profundamente os parâmetros envolvidos (tempo, temperatura e composição da mistura) levando-se em conta os aspectos econômicos, de segurança e ambientais.

4.4.2.. Bagaço de cana-de-açúcar

Para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar verificou-se que o limite máximo de temperatura para se realizar o tratamento foi de 120°C. Acima desta temperatura, a pressão no reator utilizado foi muito alta, levando à liberação de vapor.

Os tratamentos empregando-se apenas H_2SO_4 ou HCl conduziram a formação de cinzas com coloração levemente amarelada, que na presença de SCN^- em meio ácido, evidenciaram a formação de um complexo vermelho, indicativo da presença de Fe^{3+} .

Com objetivo de remover o ferro presente no bagaço de cana-de-açúcar, optou-se por um tratamento ácido empregando-se H_3PO_4 , visto que o PO_4^{3-} forma um complexo estável e incolor com os íons Fe^{3+} [$\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$]. Contudo, utilizando-se apenas H_3PO_4 na concentração de 2 mol.L⁻¹, as cinzas apresentaram coloração acinzentada, indicando a presença de material carbonáceo. Para superar este inconveniente, preparou-se uma mistura de H_3PO_4 2 mol.L⁻¹ e H_2SO_4 2 mol.L⁻¹, na proporção de 1:1 em volume. As cinzas obtidas apresentaram coloração branca, sugerindo a lixivia do ferro pela ação do H_3PO_4 combinada à decomposição térmica da matéria orgânica, facilitada pela ação do H_2SO_4 . As cinzas da amostra BSM11CTA foram testadas para a presença de C, H e N por análise elementar indicando um teor de C abaixo do limite de detecção.

A Figura 4.23 apresenta as curvas TG/DTG obtidas para amostra BSM11STA e BSM11CTA. A primeira etapa de decomposição térmica da matéria orgânica, verificada na curva DTG da amostra STA por um pico assimétrico formado por eventos sobrepostos, foi desdobrada em dois picos ainda parcialmente sobrepostos

na curva DTG da amostra CTA, degradada pela ação do ácido. Já os dois eventos finais da amostra STA apresentaram-se sobrepostos na amostra CTA devido à superposição com o pico de decomposição térmica do material degradado durante o tratamento, com consequente aumento na perda de massa para esta etapa.

Figura 4.23. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), para as amostras BSM11STA e BSM11CTA. O tratamento em meio ácido foi realizado a 120°C , por 48 h empregando-se uma solução de H_2SO_4 $2\text{ mol}.\text{L}^{-1}$: H_3PO_4 $2\text{ mol}.\text{L}^{-1}$ na proporção 1:1 em volume.

4.5. Obtenção das cinzas

Com base nos resultados do estudo termoanalítico (temperaturas verificadas por análise térmica) e em resultados de análise elementar de CHN foram definidas as condições para obtenção das cinzas listadas nas Tabelas 4.7 a 4.10. As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam as fotos amostras STA (sem tratamento ácido), CTA (com tratamento ácido) e suas respectivas cinzas. Para as amostras de casca de arroz, verificou-se que as cinzas obtidas a partir da amostra que passou pelo tratamento ácido são brancas, enquanto que as cinzas da amostra calcinada diretamente são acinzentadas, devido à presença de material carbonáceo, conforme verificado pela análise elementar (%C = 2,6%). No caso do bagaço de cana-de-açúcar, a diferença entre as cinzas da amostra sem e com tratamento é ainda mais evidente, pois a amostra não tratada conduziu à formação de uma cinza de cor alaranjada, devido à presença de óxido de ferro, como será verificado posteriormente no item 4.7. Também para essa amostra de cinza o teor de carbono foi em relação às cinzas obtidas da casca de arroz.

Tabela 4.7. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de casca de arroz STA e teor de carbono nas cinzas

Temperatura / °C	Tempo / h
300	1
400	0,5
500	0,5
620	≈24
% C CF09STA	2,6%
% C CA09STA	2,4%

Tabela 4.8. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de casca de arroz CTA e teor de carbono nas cinzas

Temperatura / °C	Tempo / h
300	1
400	0,5
500	0,5
620	1
% C*	< L.D.**

*Ambas as amostras CF09CTA e CA09CTA

**Limite de detecção de 0,3%

Figura 4.24. Amostras de casca de arroz e suas respectivas cinzas. À esquerda sem tratamento ácido e à direita com tratamento ácido.

Tabela 4.9. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar STA e teor de carbono nas cinzas

Temperatura / °C	Tempo / h
300	1
400	0,5
500	0,5
550	8
% C BSM11STA	0,40%
% C BSE11STA	0,45%

Tabela 4.10. Programação de temperatura empregada para obtenção de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar CTA e teor de carbono nas cinzas

Temperatura / °C	Tempo / h
300	1
400	0,5
500	0,5
550	0,3
% C*	< L.D.**

*Ambas as amostras BSM11CTA e BSE11CTA

**Limite de detecção de 0,3%

Figura 4.25. Amostras de bagaço de cana-de-açúcar e suas respectivas cinzas. À esquerda sem tratamento ácido e à direita com tratamento ácido.

Embora o tempo de calcinação tenha sido muito superior para as amostras STA, ainda foi verificada a presença de matéria orgânica, principalmente para as amostras de casca de arroz.

O tratamento ácido, além de contribuir para reduzir o teor de carbono a níveis inferiores ao limite de detecção por análise elementar, permitiu que o tempo de calcinação fosse diminuído.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da Figura 4.26 ilustram as estruturas típicas observadas na casca de arroz: (a) epiderme externa e (b) epiderme interna (Park et al., 2003).

Figura 4.26. Micrografias da amostra CF09: (a) epiderme externa em aumento de 200 x; (b) epiderme externa em aumento de 500 x.

Nas imagens das cinzas da amostra CF09STA (Figura 4.27) é possível verificar, para um aumento de 4500x, a presença de estruturas cristalinas, o que será corroborado a seguir no item 4.8 por difratometria de raios X. A presença de tais estruturas é indesejável, pois contribui para a diminuição da área superficial e, conseqüentemente, da reatividade da sílica a ser obtida.

Figura 4.27. Micrografias das cinzas da amostra CF09STA: (a) aumento de 250 x; (b) aumento de 5500 x.

A visualização das imagens das cinzas das amostras CF09CTA e CA09CTA (Figura 4.28) em aumentos de 30.000x revelou a presença de estruturas esféricas com diâmetro entre 100 e 130 nm, isto é, no limite de diâmetro para que sejam consideradas nanopartículas. Essas estruturas nanométricas podem contribuir para que o material possua alta área superficial, e consequentemente, alta reatividade. O estudo das propriedades texturais e de superfície desses materiais, por meio de medidas de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 será descrito a seguir no item 4.9.

Figura 4.28. Micrografias das cinzas das amostras (a) CF09CTA e (b) CA09CTA, ambas com aumento de 30.000 x.

A Figura 4.29 ilustra as micrografias obtidas para a amostra BSM11. Verifica-se uma estrutura fibrosa, típica de espécies monocotiledôneas. Não foram identificadas por microscopia estruturas cristalinas para as cinzas das amostras de bagaço de cana-de-açúcar STA (Figura 4.30), tampouco de estruturas nanométricas para as cinzas das amostras CTA.

Figura 4.29. Micrografias da amostra BSM11STA: (a) aumento de 300 x; (b) aumento de 2500 x.

Figura 4.30. Micrografia da amostra BSM11STA com aumento de 1500 x.

4.7. Microanálise por energia dispersiva (EDS)

As Figuras 4.31 a 4.38 ilustram os espectros EDS obtidos para as cinzas das amostras STA e CTA de ambas as cinzas.

Figura 4.31. Espectro EDS para as cinzas da amostra CF09STA.

Figura 4.32. Espectro EDS para as cinzas da amostra CF09CTA.

Figura 4.33. Espectro EDS para as cinzas da amostra CA09STA.

Figura 4.34. Espectro EDS para as cinzas da amostra CA09CTA.

Figura 4.35. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSM011STA.

Figura 4.36. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSM011CTA.

Figura 4.37. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSE011STA.

Figura 4.38. Espectro EDS para as cinzas da amostra BSE011CTA.

Os espectros EDS indicaram a presença de outros óxidos metálicos além de SiO_2 para as cinzas que não receberam o tratamento ácido (STA), especialmente no caso das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

A presença de potássio foi verificada em todas as cinzas STA testadas. Este elemento pode estar relacionado à utilização de fertilizantes. Sua presença durante o processo de calcinação pode conduzir à formação de sílica cristalina na forma de cristobalita (Real et al., 1996). Já as cinzas CTA (com tratamento ácido) não apresentaram este elemento em quantidades apreciáveis, indicando a lixivia pelo

tratamento ácido realizado, contribuindo assim para evitar a cristalização da sílica isolada.

Além de K e Mg, também verificado nas cinzas de casca de arroz STA, as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar revelaram a presença de Al, Fe e Ca. A maior complexidade composicional das cinzas justifica a necessidade de se empregar um tratamento ácido mais agressivo contendo H_3PO_4 , além de H_2SO_4 em uma concentração de 2 mol.L^{-1} para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar.

A presença de carbono pode não estar relacionada somente à presença de material carbonáceo nas cinzas STA, mas também à utilização de uma fita de carbono para suporte da amostra, para obtenção das micrografias.

As amostras CTA indicaram apenas a presença de Si e O, sugerindo que o tratamento ácido empregado tanto para as amostras de casca de arroz, como para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, foi eficiente na remoção de impurezas metálicas.

Contudo, a microanálise por EDS apresenta algumas limitações experimentais, dentre elas a necessidade de ser utilizada em superfícies regulares e o caráter pontual da análise. Essas dificuldades experimentais impedem uma análise quantitativa e não favorecem a identificação de elementos em concentração mássica inferior a 1%.

4.8. Difratometria de raios X (DRX)

As Figuras 4.39 a 4.42 apresentam os difratogramas obtidos para as amostras e suas respectivas cinzas.

As amostras de casca de arroz apresentaram-se amorfas. As cinzas das amostras CTA mantiveram a estrutura amorfa original. Para as cinzas da amostra CA09STA isto também ocorreu. Já para as cinzas da amostra CF09STA foi verificada a presença de uma estrutura cristalina compatível com cristobalita. Tal fato, já era esperado levando-se em conta o longo período de calcinação ao qual a amostra foi submetida. A presença de estruturas cristalinas nesta amostra também foi observada por MEV (Figura 4.27).

Figura 4.39. Difrátogramas de raios X obtidos para a amostra CF09 e cinzas.

Como verificado pela análise por EDS, as cinzas da amostra CA09STA apresentam um pico referente a potássio de menor intensidade comparado ao da amostra CF09STA. Este fato poderia explicar a ocorrência da cristalização apenas

para a amostra com maior teor desta impureza, uma vez que a formação de cristobalita é favorecida na presença de potássio (Real et al., 1996).

Figura 4.40. Difrátogramas de raios X obtidos para a amostra CA09 e cinzas.

Para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar foi possível verificar um pico em $26,7^\circ$ da posição 2θ , compatível com o quartzo. A origem desta estrutura é oriunda de provável contaminação da amostra com solo. Nas cinzas, quando a maior parte da matéria orgânica foi degradada, o teor de quartzo foi maior, sendo possível verificar outros picos atribuídos ao quartzo, além do mais intenso em $26,7^\circ(2\theta)$. Além disso, para as cinzas da amostra BSE11STA foi possível verificar a presença de outros picos atribuídos a goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ e feldspato alcalino

(KAlSi_3O_8), ambos presentes no solo. Estas impurezas não foram verificadas nas cinzas da amostra BSM11CTA, possivelmente devido à lixívia ácida. No entanto, nestas cinzas verificou-se a presença de alumina (Al_2O_3), mesmo material do cadinho em que se realizou a calcinação. Por este motivo a presença de alumina é possivelmente causada por contaminação devida à raspagem do cadinho, uma vez que esta estrutura não foi observada nas cinzas da amostra STA.

Figura 4.41. Difratogramas de raios X obtidos para amostra BSM11 e cinzas.

Figura 4.42. Difratomogramas de raios X obtidos para amostra BSE11 e cinzas.

4.9. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção das cinzas amostras CF09CTA e CA09CTA são apresentadas nas Figuras 4.43 e 4.44.

Figura 4.43. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as cinzas da amostra CF09CTA.

Figura 4.44. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as cinzas da amostra CA09CTA.

Essas isotermas obtidas podem ser classificadas como do tipo H4, característica de materiais com poros estreitos no formato de fenda (Horikawa e Nicholson, 2001). Também, pode indicar a presença de microporos (poros com diâmetros menores que 2 nm). Como não há uma adsorção limitante em altas pressões relativas, pode-se considerar que as estruturas mesoporosas não são bem definidas.

As Figuras 4.45 e 4.46 ilustram os gráficos de distribuições do tamanho de poros das cinzas das amostras CF09CTA e CA09CTA. Observa-se uma maior distribuição de diâmetros de poro em torno de 4 e 5 nm para ambas as amostras. Os diâmetros médios calculados pelo método BJH estão listados na Tabela 4.11. O tamanho de poro médio permite classificar as cinzas de casca de arroz como mesoporosas.

Figura 4.45. Distribuição do diâmetro de poros das cinzas da amostra CF09CTA.

Figura 4.46. Distribuição do diâmetro de poros das cinzas da amostra CA09CTA.

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar não apresentaram isoterma característica de materiais porosos. As áreas superficiais BET (Tabela 4.11) foram inferiores às verificadas para as cinzas de casca de arroz por este motivo.

Tabela 4.11. Resultados de adsorção/dessorção de N₂ obtidos para as cinzas de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar

Amostra	Tamanho de poro médio / nm	Área superficial / m ² .g ⁻¹
CF09CTA	5,8	221
CA09CTA	4,9	300
BSM11CTA	—	49
BSE11CTA	—	18

4.10. Considerações sobre as fontes de sílica

Comparando-se as duas matérias-primas em estudo – cascas de arroz e bagaço de cana-de-açúcar – como fontes de sílica, diante dos resultados obtidos pelas diversas técnicas de caracterização, foi possível verificar que as cascas de arroz foram as mais viáveis para obtenção de SMAOs.

Por termogravimetria, observou-se que as amostras de cascas de arroz apresentaram um teor de cinzas superior, resultando num maior rendimento de sílica. Apesar de requerem uma temperatura de calcinação mais elevada (620°C contra 550°C para o bagaço), o tratamento ácido nas cascas foi mais brando, empregando-se menor temperatura (100°C) e concentração ácida mais baixa (H₂SO₄ 1 mol.L⁻¹).

O material isolado a partir da casca de arroz apresentou alta área superficial BET e, de acordo com os resultados de DRX, é amorfo, o que garante maior reatividade para conversão da sílica em silicato, tendo em vista a síntese de uma sílica altamente ordenada.

4.11. Sínteses de SMAOs

4.11.1. Síntese 1 – Baseada no procedimento descrito por Martin et al. (2002).

A Figura 4.48 apresenta a micrografia do material obtido. Não foi possível verificar a estruturação. Martin et al. (2002) obtiveram MCM-41 a partir de uma amostra de sílica gel comercial, de acordo com um protocolo de síntese muito parecido com o realizado. Porém, no método publicado algumas informações relevantes para a reprodutibilidade do mesmo não foram explicitadas, dentre elas o tipo de agitação e o tempo de mistura dos reagentes. Estas condições poderiam ser mais bem estudadas a partir de um planejamento experimental adequado para que o efeito destes parâmetros na síntese seja verificado, partindo-se a princípio da mesma fonte de sílica que a dos autores, isto é, sílica gel. Uma vez desvendado em detalhes o procedimento para a síntese, a fonte de sílica poderia ser então substituída pelos materiais isolados. Como este processo poderia demandar um tempo maior que o previsto, optou-se por buscar na literatura outros protocolos de síntese que poderiam ser adaptados para a síntese a partir das amostras de cinzas de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 4.47. Micrografia do produto obtido a partir da Síntese 1.

4.11.2. Síntese 2 – Baseada no procedimento descrito por Matos et al. (2001b).

A proporção molar entre sílica e *template* sugerida originalmente foi mantida. A proporção molar entre SiO_2 e NaOH foi estabelecida em 1:3 para garantir a solubilização de sílica. Para compensar a alcalinidade do meio devida ao NaOH empregou-se uma maior concentração ácida que a original (2 mol.L^{-1}). A síntese resultou em partículas de morfologia esférica com superfície rugosa (Figura 4.48). As irregularidades nas paredes das partículas sugerem uma estruturação desigual, possivelmente ocasionada pela precipitação imediata do silicato no meio fortemente ácido em que se encontrava dissolvido o *template*. Com base nesta inferência, buscou-se um procedimento que se utilizasse de um meio mais fracamente basificado para dissolução da sílica e menos acidificado para dissolução do surfatante.

Figura 4.48. Micrografia do produto obtido a partir da Síntese 2.

4.11.3. Sínteses 3 e 4 – Baseadas no procedimento descrito por Bhagiyalakshmi et. al (2010)

A Figura 4.49 apresenta a micrografia do material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA. Observa-se a presença de estruturas esféricas regulares com diâmetros entre 4 e 9 μm .

De acordo com as condições de síntese empregadas, esperava-se, para numa síntese convencional, a formação de estruturas em formato de bastão. Tal alteração morfológica pode ter sido ocasionada pela modificação das condições do meio reacional durante a síntese: substituição do tetraetil ortosilicato (TEOS) por silicato de sódio. Este fato sugere que a síntese deve ocorrer via mecanismo *Templating* Cooperativo, em que a morfologia do material sintetizado depende não somente do arranjo micelar do surfatante, mas também das interações entre a fonte de sílica e os agregados do *template*. Em outras palavras, a formação de estruturas esféricas ao invés de tubulares é uma evidência de que a alteração da força iônica do meio reacional provoca modificações na forma com que a mistura interage

eletrostaticamente, alterando a estrutura do arranjo micelar e resultando numa morfologia diferente da prevista.

Figura 4.49. Micrografias obtidas para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA (a) 500 x; (b) 2000 x; (c) 3000 x.

Uma amostra da sílica precipitada após a mistura dos reagentes foi retirada antes do tratamento hidrotérmico e analisada por MEV (Figura 4.50). A estrutura esférica já havia sido formada.

Figura 4.50. Micrografia obtida para o material sintetizado antes do tratamento hidrotérmico.

A Figura 4.51 apresenta as curvas TG/DTG da amostra de sílica sintetizada após calcinação. São observadas duas perdas de massa. A primeira, com pico da DTG a 70°C, é devida a perda de água de umidade e/ou fisiossorvida. A segunda etapa é lenta gradual, sendo atribuída a perda de água fisiossorvida e da transformação dos grupos silanóis em grupos siloxanos (Figura 4.52). Como não houve perda de massa relacionada à presença de *template*, é possível concluir que as condições de calcinação foram adequadas para sua total remoção.

Figura 4.51. Curvas TG/DTG para obtidas a 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min⁻¹), para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.

Figura 4.52. Representação da superfície do material representando os grupos silanol e siloxano.

A Figura 4.53 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas para o material. A histerese pode ser classificada como do tipo H2 típica de poros em formato de tinteiro, ou seja, abertura estreita e cavidade larga. A área BET foi estimada em $497 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A distribuição do tamanho de poros está ilustrada na Figura 4.54. O volume de poro calculado foi de $0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e o diâmetro de poro médio foi de 4 nm .

Figura 4.53. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.

Figura 4.54. Distribuição do tamanho de poros para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.

Na Figura 4.55 está ilustrado o difratograma de raios X obtido por espalhamento a baixo ângulo (SAXS). São verificados três picos indexados como 100, 110 e 200, típicos de materiais com ordenamento hexagonal. A Tabela 4.12 lista os parâmetros calculados, representados na Figura 4.56, que ilustra um ordenamento hexagonal. A espessura da parede (t) foi calculada em 6,9 nm nos três picos, indicando que o material está regularmente estruturado em um arranjo hexagonal. Considerou-se $D = 4$ nm (estimado a partir das isotermas de adsorção de N_2), onde q é o vetor de espalhamento fornecido pela Equação 4.29:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.29).$$

Relacionando-se a Equação 4.29 com a lei de Bragg, obtém-se d :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (4.30).$$

O valor de a é calculado para cada um dos picos de acordo com as equações 4.31 a 4.33:

$$a_{100} = \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad (4.31),$$

$$a_{110} = 2d \quad (4.32),$$

$$a_{200} = \frac{4d}{\sqrt{3}} \quad (4.33).$$

Figura 4.55. Difratograma de raio X obtido por SAXS para o material sintetizado a partir das cinzas da amostra CF09CTA.

Tabela 4.12. Parâmetros obtidos por SAXS e espessura da parede dos poros calculada

hkl	$q / \text{\AA}$	d / nm	a / nm	t / nm
100	0,067	9,40	10,9	6,9
110	0,115	5,45	10,9	6,9
200	0,134	4,70	10,9	6,9

Figura 4.56. Representação dos poros em um ordenamento hexagonal.

A Figura 4.57 ilustra as micrografias obtidas para as sínteses empregando as cinzas de casca de arroz e um silicato de sódio comercial como fonte de sílica. A obtenção de estruturas esféricas foi reproduzida, indicando que a formação de uma estrutura esférica não está relacionada à presença de nanopartículas esféricas nas cinzas de casca de arroz CTA (Item 4.6 – Figura 4.29). Um mecanismo de nucleação não poderia ter ocorrido, uma vez que as cinzas são solubilizadas e as estruturas destruídas.

Figura 4.57. Micrografias dos produtos das sínteses 3 e 4: (a) Material obtido a partir das cinzas da amostra BSM11CTA; (b) Material obtido a partir do silicato de sódio comercial.

Após o aquecimento sob refluxo das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em solução de NaOH verificou-se a presença de partículas que não foram solubilizadas e, por isso, não foram transferidas à solução com o *template*. Estas partículas podem ser constituídas de quartzo, verificado por DRX. A estimativa da densidade dos materiais (Tabela 4.13) indica que as estruturas obtidas a partir das diferentes fontes de sílica são similares.

Tabela 4.13. Densidades dos materiais mesoporosos esféricos sintetizados

Fonte de sílica	Densidade / g.mL ⁻¹
CF09CTA	0,21
BSM11CTA	0,18
Silicato	0,23

Embora fosse esperada a formação de estruturas tubulares do tipo SBA-15, a obtenção de estruturas esféricas semelhantes às obtidas também são estudadas pelo nosso grupo, pois demonstraram potencial para o uso como adsorventes e meio para encapsulação de fármacos (Magalhães, 2011). Outros grupos sugeriram a aplicação para empacotamento de colunas HPLC a partir da funcionalização do material (Ma et al. 2003); meio para estruturação de esferas de grafite (*nanocasting*) aplicáveis em catálise, eletrodos e armazenamento de gases (Xia et al., 2004); liberação controlada de fármacos pouco solúveis (Zhang et al., 2010); amino-funcionalização para encapsulação de fármacos (Manzano et al., 2008).

Para a obtenção de estruturas esféricas a partir de TEOS, geralmente, é necessária a adição de outros agentes direcionadores de estrutura como o brometo de cetil(trimetil)amônio e/ou sais como KCl (aumentam a força iônica do meio) ou ainda a mistura de copolímeros tribloco como *template*. Dessa forma, a síntese proposta pode ser uma alternativa mais simples, economicamente viável e sustentável para a complexa obtenção de sílicas mesoporosas esféricas.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por TG/DTG e DSC associados aos de análise elementar possibilitaram a caracterização das amostras de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar com base em diferenças na composição de matéria orgânica. Os espectros no infravermelho apresentaram-se compatíveis aos possíveis intermediários de decomposição térmica.

O processo de obtenção de cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar a partir de um tratamento ácido seguido de calcinação, além de ser mais rápido que a calcinação direta, produziu um material com reduzido teor de metais, e para as cinzas de casca de arroz, amorfo, mesoporoso e com alta área superficial.

A obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas esféricas foi possível a partir das cinzas de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se um processo mais simples do que o usualmente empregado e é um indicativo de que este estudo deve ser continuado, visando o aprimoramento desta síntese e a obtenção de outros tipos de estruturas, como por exemplo, a sílica mesoporosa do tipo FDU-1 com estrutura cúbica.

Este projeto pode contribuir para substituir o tetra(etil)ortossilicato como fonte de sílica. Particularmente para o nosso grupo de pesquisa, que realiza diversos estudos relacionados à aplicabilidade de SMAOs, os materiais obtidos a partir das biomassas podem ser empregados para diminuir o custo das sínteses e estimular o aproveitamento destes resíduos, já que o grupo desenvolve materiais de grande interesse na área de nanotecnologia.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor elucidar a estrutura das sínteses mesoporosas esféricas pode-se obter imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A síntese realizada pode ser mais bem estudada para otimização dos parâmetros. As condições do tratamento hidrotérmico, por exemplo, podem ser variadas. A adição de outros agentes direcionadores de estrutura como o CTABr pode ser testada, visando obter materiais com diâmetros de poro superiores ao obtido.

Outros *templates* podem ser investigados para obter SMAOs com outras morfologias.

Ao invés de isolar a sílica das matérias-primas a partir de um pré-tratamento poderia ser testada a purificação de cinzas obtidas pela queima industrial destas matérias-primas, o que certamente dificultaria mais a metodologia de isolamento, mas, ao mesmo tempo, realizaria aproveitamento do resíduo tal qual rejeitado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-KHALAF, M.N.; YOUSIFT, H.A. Use of rice husk ash in concrete. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.6, n.4, p.241-248, 1984.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E698-05**: Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method. Barr Harbor Drive: ASTM, 2005. 8p.
- ARAKAKI, L.N.H.; AIROLD, C.O relevante papel do agente sililante na modificação da superfície de polímeros. **Química Nova**, v.22, n.2, p.246-253, 1999.
- BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHIMMITT, K.D.; CHU, C.T.-W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCECULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p.10834-10843, 1992.
- BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; KENNEDY, G.J.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; SCHRAMM, S.E. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**, v.6, n.10, p.186-1821, 1994.
- BHAGIYALAKSHMI, M.; YUN, L.J.; ANURADHA, R.; JANG, H.T. Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption. **Journal of Porous Materials**, v.17, n.4, p.475-484, 2010.
- BURKETT, S.L.; DAVIS, M.E. Mechanisms of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5. **Chemistry of Materials**, v.7, n.5, p.920-928, 1995.
- CHANG, C.D.; BELL, A.T. Studies on the mechanism of ZSM-5 formation. **Catalysis Letters**, v.8, n.5/6, p.305-316, 1991.
- CHEN, C.Y.; BURKETT, S.L.; LI, H.X.; DAVIS, M.E. Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**, v.2, n.1, p.27-34, 1993.
- CHUMEE, J.; GRIDANURAK, N.; NERAMITTAGAPONG, A.; WITTAYAKUN, J. Characterization of platinum-iron catalysts supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.10, art.015006, p.1-6, 2009.
- CONAB - COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**. v.2 – Safra 2014/15, n.1 – Primeiro Levantamento, out. 2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/>

arquivos/14_10_09_08_47_20_boletim_graos_outubro_2014.pdf. Acesso em: 09 out. 2014.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira:** cana de açúcar: safra 2013/2014 – Quarto levantamento, abril/2014. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_10_09_00_57_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_13.pdf. Acesso em: 10 out. 2014.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO. **Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil:** situação observada em novembro de 2007, abril/2008. Brasília: Conab, 2008. 75p. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/perfil.pdf>. Acesso em: 10 out. 2014.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v.32, n.1, p.82-86, 2009.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M.; FAIRBAIRN, E.M.R.; HEMPEL, S. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement & Concrete Composites**, v.33, n.5, p.529-534, 2011.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of x-ray diffraction**. 3.ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664p.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v.103, n.3, p.663-701, 2003.

DELLA, V.P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v.24, n.6, p.778-782, 2001.

DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da casca de arroz. **Química Nova**, v.29, n.6, p.1175-1179, 2006.

DOYLE, C.D. Series approximations to the equation of thermogravimetric data. **Nature**, v.207, n.4994, p.290-291, 1965.

EMBLEM, H.G. Ethyl-silicate-bonded refractories. **Materials Chemistry and Physics**, v.8, n.3, p.265-277, 1983.

FAO Rice Market Monitor, v.17, n.1, p.1-37, 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/019/i3735e/i3735e.pdf>. Acesso em: 09 out. 2014.

FARIA, K.C.P.; GURGEL, R.F.; HOLANDA, J.N.F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. **Journal of Environmental Management**, v.101, p.7-12, 2012.

- FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. Caracterização físico-química dos catalisadores. In: _____. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. cap.4, p.77-128.
- FOLLETO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, v.28, n.9, p.1055-1060, 2005.
- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – Parte II. **Cerâmica**, v.34, n.225, p.163-164, 1988.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3.ed. New York: Kluwer Academic, 2003. 690p.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.100, n.1/3, p.12-19, 2007.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie, International Edition**, v.45, n.20, p.3216-3251, 2006.
- HORIKAWA, T.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.169, n.1, p.40-58, 2011.
- ISHAK, Z.A.M.; BAKAR, A.A. An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR). **European Polymer Journal**, v.31, n.3, p.259-269, 1995.
- JAMES, J.; RAO, M.S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochimica Acta**, v.97, p.329-336, 1986.
- JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSE, I. Origin of the pozzolanic effect of rice husks. **Construction and Building Materials**, v.14, n.8, p.419-423, 2000.
- KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v.29, n.11, p.1702-1706, 1957.
- KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous silica sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v.359, n.6397, p.710-712, 1992.
- KRISHNARAO, R.V.; MAHAJAN, Y.R.; KUMAR, T.J. Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere. **Journal of the European Ceramic Society**, v.18, n.2, p.147-152, 1998.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; KO, C.H. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using

- nitrogen adsorption, transmission electron microscopy and x-ray diffraction. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.2, p.292-301, 2000.
- LAILER, J.L. The development of the Arrhenius equation. **Journal of Chemical Education**, v.61, n.6, p.494-498, 1984.
- LIU, T.; CHANG, F.; LO, J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, n.3, p.568-573, 1997.
- LIU, J. High resolution scanning electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z.L., eds. **Handbook of microscopy for nanotechnology**. Boston: Kluwer Academic, 2005. cap.11, p.325-359.
- MA, X.; ZHOU, B.; GAO, W.; QU, Y.; WANG, L.; WANG, Z.; ZHU, Y. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v.217, p.497-501, 2012.
- MA, Y.; QI, L.; MA, J.; WU, Y.; LIU, O.; CHENG, H. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.229, n.1/3, p.1-8, 2003.
- MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de silica mesoporosa esférica como adsorvente**. São Paulo, 2011. 104p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- MANZANO, M.; AINA, V.; AREÁN, C.O.; BALAS, F.; CAUDA, V.; COLILLA, M.; DELGADO, M.R.; VALLET-REGÍ, M. Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: effect of particle morphology and amine functionalization. **Chemical Engineering Journal**, v.137, n.1, p.30-37, 2008.
- MARKOVSKA, I.G.; LYUBCHEV, L.A. A study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.89, n.3, p.809-814, 2007.
- MARTIN, T.; GALARNEAU, A.; DI RENZO, F.; FAJULA, F.; PLEE, D. Morphological control of MCM-41 by pseudomorphic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v.41, n.14, p.2590-2592, 2002.
- MARTIRENA HERNANDEZ, J.F.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v.28, n.11, p.1525-1536, 1998.
- MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Toward the synthesis of extra-large-pore MCM-41 analogues. **Chemistry of Materials**, v.13, n.5, p.1726-1731, 2001a.
- MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Synthesis of large-pore silica cage-like structure using sodium silicate and triblock copolymer template. **Journal of the American Chemical Society**, v.118, n.3, p.884-890, 2001b.

- MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; KRUK, M.; JARONIEC, M. Synthesis of large porous silica with cage-like structure using sodium silicate and triblock copolymer template. **Langmuir**, v.18, n.3, p.884-890, 2002.
- MATOS, J.R.; KRUK, M.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M.; ZHAO, L.; KAMIYAMA, T.; TERASAKI, O.; PINNAVAIA, T.J.; LIU, Y. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n.3, p.821-829, 2003.
- MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, S.; GONÇALVES, J.E.; CHIAM, C.; GAI, M.N. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. cap.4, p.32-65. (Ciências farmacêuticas).
- McCUSKER, L.B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v.73, n.2, p.381-394, 2001.
- MIRANDA M. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro, 2009. 199p. Dissertação de Mestrado – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MOHAMED, M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.272, n.1, p.28-34, 2004.
- MORAES, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v.29, n.3, p.461-470, 2005.
- MOTHÉ, S.G.; MIRANDA, I.C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FT-IR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.97, n.2, p.661-665, 2009.
- MYIANO, M.H.; NARIMATSU, L.E.S.; WANDERMUREN, M.N.; MATOS, J.R. Resultados de análise elementar associados à termogravimetria. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v.45, n.4, p.185-190, 1996.
- NAYAK, J.P.; KUMAR, S.; BERA, J. Sol-gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, n.28/30, p.1447-1451, 2010.
- OLIVEIRA, V.V. **Novos derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**. João Pessoa, 2008. 90p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-graduação em Química - Centro de Ciências Exatas e da Terra - Universidade Federal da Paraíba.
- OZAWA, T. Kinetic analysis of derivatives curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.2, n.3, p.301-324, 1970.

- OZAWA, T. A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.9, n.3, p.369-373, 1976.
- PARK, B.-D.; WI, S.G.; LEE, K.H.; SINGH, A.P.; YOON, T.-H.; KIM, Y.S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. **Biomass and Bioenergy**, v.25, n.3, p.319-327, 2003.
- PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. Effect of thermal and chemical treatment on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v.22, n.7, 2457-2464, 1987.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. Infrared spectroscopy. In: _____. **Introduction to spectroscopy**. 4.ed. Belmont: Brooks/Cole Cengage Learning, 2009. cap.2, p.15-104.
- PERKIN ELMER. **Award-winning results 2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis**: organic elemental analysis. Waltham: Perkin Elmer, 2011. Disponível em: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74386BRO_2400_SeriesII_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf. Acesso em: 09 out. 2014.
- RAHMAN, I.A.; ISMAIL, J.; OSMAN, H. Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, n.8, p.1505-1509, 1997.
- RAO, M.S.; BAJPAL, P.K.; GOKHALE, K.V.G.K. Synthesis of modernite type zeolite from rice husk ash. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v.20, n.4, p.721-726, 1981.
- RAWTANI, A.V.; RAO, M.S.; GOKHALE, K.V.G.K. Synthesis of ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.28, n.9, p.1411-1414, 1989.
- REAL, C.; ALCALA, M.D.; CRIADO, J.M. Preparation of silica from the rice husk. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n.8, p.2012-2016, 1996.
- RIVEROS, H.; GARZA, Z. Rice husks as source of high purity silica. **Journal of Crystal Growth**, v.75, n.1, p.126-131, 1986.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**: principles, methodology and applications. San Diego: Academic Press, 1999. 465p.
- SANTOS, M.L.; LIMA, O.J.; NASSAR, E.J.; CIUFFI, K.J. CALEFI, P.S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v.34, n.3, p.507-511, 2011.
- SELVAM, P.; BHATIA, S.K.; SONWANE, G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, n.15, p.3237-3261, 2001.

- SEO, E.S.M.; ANDREOLI, M.; CHIBA, R. Silicon tetrachloride production by chlorination method using rice husk as raw material. **Journal of Materials Processing Technology**, v.141, n.3, p.351-356, 2003.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Infrared spectrometry. In: _____. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7.ed. Hoboken: John Wiley, 2005. cap.2, p.72-108.
- SIMON, P. Single step approximation employing non-Arrhenius temperature functions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, n.3, p.703-708, 2005.
- SIMON, P. The single step approximation: attributes, strong and weak sides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, n.3, p.709-715, 2007.
- SIMON, P.; HYNEK, D.; MALÍKOVÁ, M.; CIBULKOVÁ, Z. Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-Arrhenius temperature functions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.93, n.3, p.817-821, 2008.
- SMART, L.E.; MOORE, E.A. Physical methods for characterizing solids. In: _____. **Solid state chemistry: an introduction**. 3.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. cap.2. p.91-146.
- SMITH, D.J. High resolution transmission electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z.L., eds. **Handbook of microscopy for nanotechnology**. Boston: Kluwer Academic, 2005. cap.14, p.427-453.
- SOUZA, A.E.; TEIXEIRA, S.R.; SANTOS, G.T.A.; COSTA, F.B.; LONGO, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.10, p.2774-2780, 2011.
- SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.40, n.25, p.5861-5877, 2001.
- SVERGUN, D.I.; FEIGIN, L.A., eds. **Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering**. Nova York: Plenum Press, 1987. 335p.
- TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. **Chemistry of Materials**, v.8, n.8, p.2068-2079, 1996.
- TENG, H.; LIN, H.; HO, J. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.36, n.9, p.3974-3977, 1997.
- THOMMES, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. **Chemie Ingenieur Technik**, v.82, n.7, p.1059-1073, 2010.

- UMEDA, J.; KONDOH, K. High-purity amorphous silica originated in rice husks via carboxylic acid leaching process. **Journal of Materials Science**, v.43, n.22, p.7084-7090, 2008.
- VARTULI, J.C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; McCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chemistry of Materials**, v.6, n.12, p.2317-2326, 1994a.
- VARTULI, J.C.; KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; CHU, A.S.; McCULLEN, S.B.; JOHNSON, I.D.; SHEPPARD, E.W. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.6, n.11, p.2070-2077, 1994b.
- VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; BECK, J.S.; McCULLEN, S.B.; KRESGE, C.T. The synthesis and properties of M41S and related mesoporous materials. **Molecular Sieves**, v.1, p.97-119, 1998.
- VEIGA FILHO, A.A.; RAMOS, P. Proálcool e evidências de concentração na produção e processamento de cana de açúcar. **Informações Econômicas**, v.36, n.7, p.48-61, 2006.
- WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: Willey, 1986. 814p. (Chemical analysis, v.19).
- WU, X.C. Studies on the hydrothermal conditions of the extraction of high-purity silica from rice husks. **Guisuanyan Tongbao**, v.15, n.4, p.36-38, 1996.
- XIA, Y.; YANG, Z.; MAKAYA, R. Mesosstructures hollow spheres of graphitic N-doped carbon nanocast from spherical mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.50, p.19293-19298, 2004.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D.H.; LIANG, D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v.20, n.1, p.388-393, 2006.
- YU, Q.; SAWAYAMA, K.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; ISOJIMA, Y. The reaction between rice husk ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v.29, n.1, p.37-43, 1999.
- YU, C.; YU, Y.; MIAO, L.; ZHAO, D. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.44/45, p.65-72, 2001.
- ZAKY, R.R.; HEISSIEN, M.M.; EL-MIDANY, A.A.; KHEDR, M.H.; ABDEL-AAL, E.A.; EL-BARAWAY, K.A. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. **Powder Technology**, v.185, n.1, p.31-35, 2008.

- ZHANG, Y.; ZHI, Z.; JIANG, T.; ZHANG, J.; WANG, Z.; WANG, S. Spherical mesoporous silica nanoparticles for loading and release of the poorly-water-soluble drug telmisartan. **Journal of Controlled Release**, v.145, n.3, p.257-263, 2010.
- ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic triblok and star diblok copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v.120, n.24, p.6024-6036, 1998.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Juliana Ferreira de Oliveira.

Local e data de nascimento: São Bernardo do Campo, 26 de setembro de 1990.

2. EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 2011.
Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Cultural Norte Americano (CNA), São Bernardo do Campo, 2013.
Master in English.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica, Pró-Reitoria de Pesquisa da USP, 2009-2011.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos.
Projeto: Estudo termoanalítico da decomposição térmica da casca de arroz e utilização do resíduo da calcinação para a síntese de sílica mesoporosa ordenada.

Bolsista de Mestrado, FAPESP, 2012-2013.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos.
Projeto: Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.
Centro de Química e Manufaturados - Laboratório de Referências Metrológicas.
Função: Pesquisador Assistente Trainee
Período: Mar.2013 a Out.2014
Função: Pesquisador I
Período: Nov.2014 a data atual

4. PUBLICAÇÕES

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

OLIVEIRA, J. F.; MATOS, J. R. Estudo cinético da decomposição térmica da celulose presente na casca de arroz por termogravimetria. Apresentação na forma de pôster durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – São Pedro – SP, 2010.

MAGALHÃES, D.; PESSOTO, C. C.; OLIVEIRA, J. F.; SEHNEM, J. A.; MATOS, J. R. Caracterização da ambuflina utilizando técnicas termoanalíticas. Apresentação na forma de pôster durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – São Pedro – SP, 2010.

OLIVEIRA J. F.; MATOS, J. R. Estudo termoanalítico da casca de arroz (*Oryza Sativa*). Apresentação na forma de pôster durante o XVIII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – São Paulo – SP, 2010.

OLIVEIRA J. F.; MATOS, J. R. Obtenção de materiais nanoestruturados a partir da sílica isolada da casca de arroz. Apresentação na forma de pôster durante o XIX Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – São Carlos – SP, 2011.

OLIVEIRA, J. F.; MATOS, J. R. Estudo cinético da decomposição térmica da casca de arroz a partir de métodos não-Arrhenianos. Apresentação na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – Campos do Jordão – São Paulo – SP, 2012.

OLIVEIRA, J. F.; MATOS, J. R. Estudo cinético da desidratação do padrão de EDTA dissódico dihidratado. Apresentação na forma de pôster durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – Campos do Jordão – São Paulo – SP, 2012.

OLIVEIRA, J. F.; MAGALHÃES, D.; OLIVEIRA, N. A.; MATOS, J. R. O efeito da massa amostral na cinética de decomposição térmica: o caso do padrão de oxalato de cálcio monohidratado. Apresentação oral durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – Campos do Jordão – São Paulo – SP, 2012.

FLORES, R. L. R.; OLIVEIRA, J. F.; CARVALHO, F. M. S.; FERRAZ, H. G.; MATOS, J. R. Estudo termoanalítico e difratométrico do mebendazol. Apresentação oral durante o VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – Campos do Jordão – São Paulo – SP, 2012.

ARTIGO

MENEZES, P. P.; SERAFINI, M. R.; QUINTANS-JÚNIOR, L. J.; SILVA, G. F.; OLIVEIRA, J. F.; CARVALHO, F. M. S.; SOUZA, J. C. C.; MATOS, J. R.; ALVES, P. B.; HADARUGA, D. I.; ARAÚJO, A. A. S. Inclusion complex of (2)-linalool and β -cyclodextrin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 2429-2437, 2014.

PATENTE

ARAÚJO, A.A.S.; NASCIMENTO, S.S.; MATOS, J.R.; SANTANA, J.M.; SERAFINI, M.R.; MENEZES, P.P.; OLIVEIRA, J.F.; BONJARDIM, L.R.; JÚNIOR, R.L.C.A.; CAMARGO, E.A.; CARVALHO, F.M.S. Método de obtenção de complexos de inclusão de linalol, complexos de inclusão obtidos e seu uso no tratamento de dor.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130300268. Data de depósito: 22/11/2013. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

CURSO MINISTRADO

Métodos Cinéticos em Análise Térmica. Duração: 14hs. Locais: Clínica Dermoestética (Aracajú) e Universidade Federal do Sergipe (São Cristóvão) – SE, 2013.