UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS E CATÁLISE

Marco Antonio de Souza

ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FORNO RESISTIVO E DE VITRIFICAÇÃO POR COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL ASSISTIDO POR TOCHA DE PLASMA TIPO ARCO DESLIZANTE

Marco Antonio de Souza

ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FORNO RESISTIVO E DE VITRIFICAÇÃO POR COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL ASSISTIDO POR TOCHA DE PLASMA TIPO ARCO DESLIZANTE

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa Co-orientadora: Profa. Dra. Lúcia Vieira

São José dos Campos 2014





TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

de Souza, Marco Antonio Estudo do processo de sinterização de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar por forno resistivo e de vitrificação por combustão de gás natural assistido por tocha de plasma tipo arco deslizante / Marco Antonio de Souza; orientador, Rodrigo Sávio Pessoa; co-orientador Lúcia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2014. 1 CD-ROM, 55 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 3. Sinterização. 4. Vitrificação. 5. Tocha de plasma. I. Pessoa, Rodrigo Sávio, orient. II. Vieira, Lúcia, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. IV. Título.

Eu, Marco Antonio de Souza, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 26 de Junho de 2015.

de Jenga Marso antas

Autor(a) da Obra

Data da defesa: 18 112 12014

MARCO ANTONIO DE SOUZA

"ESTUDOS DOS PROCESSOS DE SINTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR POR FORNO RESISTIVO E DE VITRIFICAÇÃO POR COMBUSTÃO DE GN ASSISTIDO POR TOCHA DE PLASMA."

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Processamento de Materiais e Catálise, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

MOG

Prof. Dr. HOMERO SANTIAGO MACIEL (UNIVAP) Prof^a. Dra. LUCIA VIEIRA SANTOS (UNIVAP) Prof. Dr. RODRIGO SÁVIO PESSOA (UNIVAP) Prof. Dr. GILBERTO PETRACONI FILHO (ITA)

Prof^a. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa Diretor do IP&D – UniVap São José dos Campos, 18 de dezembro de 2014. DEDICATÓRIA

À minha família

Aos meus familiares, por todo apoio, dedicação, carinho e confiança, ao quais serei eternamente grato.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus por me dar forças em momentos de dificuldades.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo Sávio Pessoa, pelos ensinamentos, compressão, apoio e imensa sabedoria demonstrada, não apenas contribuições acadêmicas, mas também pela oferta de muita confiança.

A Professora Dra. Lúcia Vieira, sendo co-orientadora, por sempre estar disposta a ajudar, colaborando muito para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Homero Santiago Maciel pelos conselhos e por sempre confiar no meu potencial.

Aos Engenheiros Felipe Miranda, Roberson José da Silva, Tarcisio Antonio, Carlos Felipe Junior e Fernanda Lucas pelo incentivo, amizade e por estarem sempre dispostos a tirar dúvidas e ajudar muito em meu trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Caserta da Usina Rio Pardo pela preciosa colaboração.

A Professora Dra Ivone Regina de Oliveira e Dr. Edson D'Bosco – INPE pelo incentivo, amizade e colaboração nas diversas fases do trabalho.

A Nierlly pela preciosa colaboração e pelo apoio.

A todos os professores do programa de mestrado profissional em processamento de materiais e catálise.

Aos meus colegas de laboratório do grupo NanoTecPlasma, por sempre ter me ajudado em meu trabalho, pela atenção e paciência.

Aos meus colegas de turma do curso de mestrado.

A todos os funcionários da Universidade do Vale do Paraíba, em especial aos funcionários do IP&D.

A Priscila Leite pelos ensaios de MEV.

Finalmente a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

"Não pergunte o que seu País pode fazer por você. Pergunte o que você pode fazer por seu país."

(John F. Kennedy)

ESTUDO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR FORNO RESISTIVO E DE VITRIFICAÇÃO POR COMBUSTÃO DE GÁS NATURAL ASSISTIDO POR TOCHA DE PLASMA TIPO ARCO DESLIZANTE

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos relativos à caracterização da cinza proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar visando a sua aplicação no processo de sinterização em forno resistivo ou por combustão de gás natural assistido por tocha de plasma. Nesse contexto, três frentes de estudo foram realizadas: 1) O estudo químico e físico da cinza do bagaço-de-cana advinda da Usina Rio Pardo/SP de modo a obter informações da composição química da matéria prima, da caracterização mineralógica e de sua microestrutura; 2) Estudo do processo de vitrificação de cinzas em forno tipo resistivo em uma temperatura de 1000°C; 3) Estudo do processo de vitrificação de cinzas por combustão de gás natural assistido por tocha de plasma tipo arco deslizante. Para a caracterização dos insumos tratados foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Difratometria de raios-x (XRD), Espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostram que a cinza do bagaço de cana-de-açúcar tem como principais constituintes o carbono e a sílica, no entanto, após o processo de sinterização, todo material carbonoso presente é removido e apresenta uma grande quantidade de dióxido de silício (SiO₂), normalmente acima de 60% (em massa). No entanto, o material ainda possui uma característica cristalina. Por outro lado, quando esta é tratada por combustão de gás natural assistido por tocha de plasma a temperaturas da ordem de 1500-1700°C, a conversão da cinza de bagaço de cana-de-açúcar para material vítreo e amorfo foi realizada com sucesso. Isto foi comprovado pelos resultados de difração de raios-x que indicaram uma amorfização do material que compõe a cinza e que, segundo resultados de EDS, é em sua maioria composto por SiO₂.

Palavras-chave: Cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Sinterização. Vitrificação. Tocha de plasma. MEV. DRX. EDS.

STUDY OF THE SINTERING PROCESS OF ASH OF SUGAR CANE BAGASSE BY RESISTIVE OVEN AND VITRIFICATION BY NATURAL GAS COMBUSTION ASSISTED IN GLIDING ARC PLASMA TORCH

ABSTRACT

In this work were carried out studies on the characterization of the ash from the burning of sugar cane bagasse with a view to its application in the sintering process in resistive furnace or natural gas combustion assisted by plasma torch. In this context, three fronts were performed: 1) The chemical and physical study of ash of sugar cane bagasse from Rio Pardo/SP plant in order to obtain some information such as chemical composition of the raw material, the mineralogical characterization and microstructure; 2) Study of the ash sintered in resistive furnace at 1000°C; 3) Study of ash vitrification process by natural gas combustion assisted by gliding arc plasma torch. Here, the techniques of characterization of materials were used: X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Scanning electron microscopy (SEM). The results showed that basically the ash of surga cane bagasse has as main constituent carbon and silica, however, after the process of sintering the carbonaceous material is removed and constituents as SiO₂ and MnO₄ became more predominant in the chemical composition of the obtained material. However, the material still has a crystalline character. On the other hand, when it is treated by natural gas combustion assisted by plasma torch at temperatures around 1500-1700°C, the conversion of ash to glassy material was successfully performed. This was confirmed by x-ray diffraction analysis which indicated an amorphization of the material that forms the ash, and that, according to the EDX results, is mostly composed of SiO₂.

Keywords: Ash of sugar cane bagasse. Sintering. Vitrification. Plasma torch. SEM. XRD. EDX.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Constituintes da cana-de-açúcar18
Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção de cinzas do bagaço de cana-de-
acúcar
Figura 3 - Esquema básico do processo de sinterização 23
Figura 4 - Ilustração da vitrificação de materiais
Figura 5 Diference entre material congelade e vitrificade (ambec em baixa
rigula 5 - Dileteriça entre material congelado e vitinicado (ambos em baixa
Einperatura)
Figura 6 - Linnas de fluxo no sistema de vortice reverso
Figura 7 - Arco deslizante sobre eletrodo com formato espiral devido ao fluxo em
vórtice reverso
Figura 8 - Diagrama esquemático de preparação e tratamento das amostras de cinza
de bagaço de cana-de-açúcar32
Figura 9 - (a) Prensa hidráulica – Marconi com capacidade de compactação de até
30 ton. (b) Forno tubular – Edgcon (aquecimento de temp. ambiente até 1200°C)34
Figura 10 - Amostras compactadas e sinterizadas com diferentes valores de
compactação. Conforme pode-se observar a compactação de 15 ton permitiu uma
perda de massa menor anós o processo de sinterização (1000°C)
Figure 11 Diagrama ocquemático de sistema de vitrificação de sinzas
Figura 11 - Diagrama esquematico do sistema de vitilidação de cilizas
Figura 12 - Foto ilustrando a tocha de plasma tipo gliding arc em funcionamento. 37
Figura 13 - Sistema de injeção de gases: (1) Compressor de ar, (2) valvula
Reguladora de vazao de ar comprimido, (3) medidor de vazao massica termal para
medir a vazão do ar comprimido, (4) Cilindros de gás natural, (5) Válvula reguladora
de vazão gás natural, (6) Medidor de vazão tipo Vortex para Gás Natural e (7) Tocha
de plasma
Figura 14 - Perfil de distribuição de temperatura ao longo da barreira térmica
produzida pelo refratário e isolante40
Figura 15 - (a) Projeto do reator ilustrando os diferentes estágios de dissipação
térmica. (b) Foto do reator montado na carcaca metálica. (c) Reator carregado com
cinza de cana-de-acúcar. (d) Tocha de plasma acoplada ao reator e outros aparatos
do sistema de vitrificação
Figura 16 - Tela do sistema de aquisição de dados e controle do reator de
vitrificação de cinzos
Villilledydd de cilizas
Figura 17 - Foto do interior do diriatometro Shimadzu com amostra posicionada44
Figura 18 - Foto do microscopio eletronico de varredura e sistema EDS45
Figura 19 - Imagem de MEV e espectro EDS da cinza de cana-de-açucar após
secagem em 110°C47
Figura 20 - Micrografias do pó de cinza de cana-de-açúcar com dimensão \leq 38 µm.
Figura 21 - Micrografias das amostras de cinza de cana-de-açúcar compactadas em
5. 10 e 15 ton (de cima para baixo, respectivamente) após a sinterização em
temperatura de 1000°C.
Figura 22 - Análise da amostra compactada em 5 ton e sinterizada em 1000° 52
Figura 23 - Difratograma de raios-x das amostras: (a) nó de cinza de cana-de-
acuear: (b) nó compactado om 5 ton o sintarizado: (a) nó compactado om 10 ton o
açucal, (b) po compactado em 5 ton e sinterizado, (c) po compactado em 10 ton e
sintenzado, (u) po compaciado em 15 ion e sintenzado

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar19
Tabela 2 - Composição média de diversas cinza de bagaço de cana-açúcar colhidas
nos fornos de caldeiras22
Tabela 3 - Condições de prensagem das amostras preparadas para sinterização e
análises física e química
Tabela 4 - Composição química da cinza de cana-de-açúcar após secagem em
110°C48
Tabela 5 - Composição química da cinza de cana-de-açucar compactadas em 5, 10
e 15 ton após a sinterização50
Tabela 6 - Composição química da cinza de cana-de-açúcar após vitrificação59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- EDS = Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
- XRD = X-ray diffraction
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- IP&D = Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
- UNIVAP = Universidade do Vale do Paraíba
- INPE= Instituto Nacional de Pesquisa Espacial
- SiO₂ = dióxido de silício
- $AI_2O_3 =$ óxido de alumínio
- $Fe_2O_3 =$ óxido de ferro
- CaO = óxido de cálcio
- MgO = óxido de magnésio
- $TiO_2 = dióxido de titânio$
- K₂O = óxido de potássio
- Na₂O = óxido de sódio
- CLP = controlador lógico programável
- $MnO_4 = permanganato$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	.14
1.1 Objetivo	.15
1.2 Estrutura da dissertação	.16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.17
2.1 Cultura da cana-de-açúcar	.17
2.2 Características da cana-de-açúcar	.17
2.3 Cinza do bagaço de cana-de-açúcar	.19
2.3.1 Processo de obtenção	.19
2.3.2 Características das cinzas	.20
2.3.3 Combustão assistida	.22
2.4 Os processos de sinterização e vitrificação de materiais	.23
2.4.1 Sinterização	.23
2.4.2 Vitrificação	.24
2.4.3 Métodos de aquecimento de materiais	.27
2.5 Plasma	.27
2.6 Plasma de arco deslizante (gliding arc)	.28
2.6.1 Descargas de arco deslizante com fluxo em vórtice	.29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	.32
3.1 Preparação da cinza na forma de matéria-prima	.33
3.2 Compactação dos corpos de prova	.33
3.3 Sinterização dos corpos de prova	.34
3.4 Sistema de vitrificação de cinzas	.35
3.4.1 Tocha de plasma	.36
3.4.2 Fonte de potência elétrica	.37
3.4.3 Sistema de injeção de gases	.38
3.4.4 O reator de processos (Forno)	.39
3.4.5 Sistema de aquisição de dados	.43
3.5 Técnicas de caracterização da cinza e do material sinterizado/vitrificado.	.43
3.5.1 Caracterização mineralógica	.44
3.5.2 Análise microestrutural e química	.45
4 RESULTADOS E DISCUSSAO	.47
4.1 Análise microestrutural e química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar	.47
4.2 Efeito da pressão de compactação e da sinterização da cinza	em
temperatura de 1000ºC	.49
4.3 Caracterização mineralógica do material sinterizado	.52
4.4 Análise microestrutural e química do material vitrificado	.54
4.5 Caracterização mineralógica do material vitrificado	.59
5 CONCLUSAO	.61
6 TRABALHOS FUTUROS	.62
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	.63

1 INTRODUÇÃO

No início do século XX, com a certeza da escassez do petróleo, o aumento dos preços, o impacto ambiental que combustíveis derivados dele causam ao meio ambiente, a busca por novas fontes de energia atraiu novos investimentos em todo o mundo. Destacaram-se no Brasil os incentivos para a expansão de novas áreas de cultivo da cana-de-açúcar. Isso começou mais ativamente quando, em 1975, o governo do país criou o programa Proálcool e assumiu o desafio de produzir um combustível alternativo ao petróleo.

Hoje, após mais de trinta anos da implantação do programa Proálcool, o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com mais de seis milhões de hectares plantados [1]. O plantio da cana inicialmente era feito nos estados de Pernambuco, Bahia e São Paulo, em terras muito férteis [2], atualmente, a expansão se dá na região da zona da mata no nordeste brasileiro, distribuída nos estados da Paraíba, Pernambuco e de Alagoas, e das regiões de Piracicaba e de Ribeirão Preto no estado de São Paulo [3].

Após o processamento da cana para extração do caldo, através de várias etapas de moagem, é produzido um resíduo que é o bagaço. Para cada tonelada de cana é gerado cerca de 0,32 tonelada de bagaço. Estima-se que, a cada ano, sobrem de 5 a 13 milhões de toneladas deste material, que corresponde a aproximadamente 2% da cana moída. As próprias usinas utilizam em torno de 90% desse material para a co-geração de energia elétrica, em substituição à lenha [4,5]. A geração de eletricidade com a queima do bagaço e da palha poderá superar a capacidade da maior hidrelétrica do Brasil, a Usina de Itaipu [6]. Mas mesmo assim muito do bagaço excedente não é utilizado, e acaba gerando problemas ambientais e de estocagem. Para cada tonelada de bagaço queimado, são gerados 25 kg de cinza. Somente na última safra, a produção de cinza passou de 10.000 toneladas por dia no Brasil [7].

O bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma grande quantidade de dióxido de silício (SiO₂), normalmente acima de 60% (em massa). A areia proveniente da lavoura é uma das fontes da sílica encontrada na cinza. Esta areia permanece no bagaço e pode ser observada nas operações de limpeza dos salões das caldeiras, onde ocorre a combustão [8]. As cinzas do bagaço também são utilizadas nas

usinas como fertilizante nas lavouras de cana, mesmo não tendo propriedades que justifiquem o seu uso [5].

Como ainda não se aplicam técnicas de reciclagem para a cinza produzida na co-geração de energia, esta grande quantidade de resíduo acaba sendo despejada em aterros sanitários, onde seu despejo, além de ocupar grandes territórios, feito de maneira incorreta pode causar impactos ambientais, podendo trazer danos a natureza e a população local.

Uma solução que foi proposta e estudada neste trabalho é o tratamento desse material em um ambiente com elevado grau de aquecimento. O resultado pretendido é a inertização do material através de sua vitrificação, uma vez que, conforme salientado anteriormente, as cinzas de cana-de-açúcar apresentam alta quantidade de SiO₂ proveniente do solo onde a cana foi extraída. Para isso três frentes de estudo foram realizadas: 1) O estudo químico e físico da cinza do bagaço-de-cana advinda da Usina Rio Pardo/SP de modo a obter informações como composição química da matéria prima, a caracterização mineralógica e microestrutura; 2) Estudo da cinza sinterizada em forno tipo resistivo em uma temperatura de 1000°C; 3) Desenvolvimento do processo de vitrificação de materiais por forno resistivo e com combustão de gás natural assistido por tocha de plasma tipo "gliding arc" e sua aplicação na vitrificação da cinza de cana-de-açúcar estudada.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo principal investigar as propriedades químicas e físicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar antes e após seu processo de aquecimento em ambiente de elevada temperatura. Para isso será utilizado o processo de aquecimento térmico por forno resistivo e um processo de aquecimento em forno resistivo com combustão de gás natural assistido por tocha de plasma tipo arco deslizante. O intuito é investigar o processo de vitrificação das cinzas em temperaturas da ordem de 1500°C e a partir das propriedades do material resultante propor uma aplicação para o mesmo.

Nesse escopo foram delineados os seguintes objetivos secundários:

1) Estudar as propriedades físico-químicas da cinza do bagaço-de-cana;

- Desenvolver uma metodologia para compactação das cinzas e posterior tratamento das mesmas em ambiente de elevada temperatura;
- 3) Analisar as cinzas após o processo de combustão de gás natural;
- Desenvolver um reator de processo de vitrificação de cinzas via combustão de gás natural assistida por plasma tipo arco deslizante.

1.2 Estrutura da dissertação

Este trabalho está dividido em capítulos cujos conteúdos estão descritos a seguir.

O Capítulo 1, "Introdução", apresenta a motivação, os objetivos e organização deste trabalho.

No Capítulo 2, "Revisão Bibliográfica", apresenta as principais características da cana-de-açúcar, como composição química e característica estrutural. Além disso, apresenta uma revisão do processo de obtenção da cinza e suas principais características, uma breve descrição dos processos de sinterização e vitrificação de materiais e também do plasma elétrico relativo a aspectos de geração e de suas características quando operado no regime de arco deslizante.

No Capítulo 3, "Materiais e métodos", é apresentada a descrição detalhada dos aparatos experimentais utilizados para aquecimento da cinza, os procedimentos experimentais utilizados, bem como as técnicas de caracterização dos materiais.

No Capítulo 4, "Resultados e discussão", são apresentados os resultados obtidos após os procedimentos experimentais.

No Capítulo 5, "Conclusão", encontra-se a conclusão do trabalho e no capítulo 6, "Trabalhos futuros", sugestões de aprimoramentos da metodologia e do sistema de plasma para trabalhos futuros.

Por fim, no Capítulo 7, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cultura da cana-de-açúcar

A cultura de cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil no início de século XVI e esta se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. Atualmente, o Brasil não é apenas o maior produtor de cana-de-açúcar, é também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol e conquista, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética.

A cultura da cana-de-açúcar representa uma das principais atividades agrícolas e ocupa uma área plantada com aproximadamente 8,8 milhões de hectares, com uma produção em torno de 652 milhões de toneladas, o que corresponde a um aumento de 10,7% em comparação com as 588,92 milhões de toneladas do ciclo anterior, segundo levantamento da safra de 2013 [9].

O país domina o ciclo completo da produção de etanol, desde a lavoura de alta produtividade até a instalação dos equipamentos para as destilarias que estão gerando esse biocombustível a partir da fermentação do caldo extraído da cana-deaçúcar.

Os principais subprodutos da indústria sucroalcooleira são: levedura, melaço ou bagacilho, a torta de filtro e a vinhaça. O bagaço gerado durante a moagem da cana-de-açúcar para extração do caldo, normalmente é queimado como combustível em caldeiras na própria usina e convertido para cogeração de energia. Durante a queima do bagaço da cana-de-açúcar são geradas as cinzas residuais e estas são depositadas no solo [10].

2.2 Características da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (Saccharum officinarum) é uma gramínea originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial, sendo hoje muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais do país. As gramíneas constituem uma grande família de plantas da classe das monocotiledôneas, de folhas envolventes e caule em geral oco. Desde a sua origem até os dias atuais ela vem passando por modificações, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido de planta original com outras espécies da mesma família [11,12]. Como a maior parte das plantas, a cana-de-açúcar apresenta um eixo principal, denominado talo, de onde emergem as raízes, as folhas e as inflorescências (Figura 1). Dos constituintes da cana-de-açúcar, apenas o talo vem apresentando valor econômico por sua capacidade de acumulação de açúcares e produção de fibras [13].





Fonte: [12], [14].

Estruturalmente, a cana consiste de vários tipos de tecidos, tais como o córtex (ou casca), tecido parenquimatoso e hastes fibrovasculares. O córtex é composto de fibras muito lignificadas, sendo caracterizado pela espessura da parede celular, comprimento e rigidez de suas fibras. Este tecido confere proteção contra os efeitos mecânicos externos, servindo de suporte para a planta. A parte interior do talo é constituída por um tecido parenquimatoso (medula) de caráter não fibroso, o qual possui como principal função o armazenamento do suco adocicado produzido pela planta. Imerso dentro deste tecido encontram-se as hastes fibrovasculares, compostas de fibras curtas e vasos que atuam na sustentação e condução dos alimentos e outros produtos ao longo da planta [13].

De um modo geral, o bagaço consiste de fibras e material não fibroso (medula), nas proporções de aproximadamente 65% e 35%, respectivamente,

conforme apresentado na Tabela 1. As células que constituem as frações de fibra e de medula são bastante diferentes fisicamente [12,14].

Tabela 1 - Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar.				
Fibras	Casca	50%		
	Vasos e vasculares	15%		
Material não fibroso	Medula	30%		
	Epiderme não fibrosa	5%		

Fonte: [12,15].

As fibras possuem uma grande razão comprimento/diâmetro (cerca de 70) e um elevado coeficiente de expansão e contração sob processos de umedecimento e secagem. Isto ocasiona forte integração entre as fibras e contribui para força e coesão necessárias para a produção de papel. As células da medula são de formas e tamanhos irregulares com a razão diâmetro/comprimento por volta de cinco [14].

Assim como outros materiais lignocelulósicos, o bagaço de cana-de-açúcar é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser utilizado na produção de polpas celulósicas, das quais podem ser obtidos diversos produtos como, por exemplo, o etanol [12].

Após a separação da garapa, da qual são produzidos o açúcar e o álcool etílico, o bagaço que sobra é em parte queimado restando como material sólido a cinza que pode ser utilizada para a geração de calor e energia para a própria usina [11,12].

2.3 Cinza do bagaço de cana-de-açúcar

2.3.1 Processo de obtenção

O processo para obtenção das cinzas sucede em oito etapas conforme apresentado no fluxograma da figura 2. A colheita pode ser realizada mecanicamente, sem a queima da cana, através de colhedoras ou manualmente pelos funcionários. Em seguida a cana é transportada para retirada das impurezas provenientes da lavoura [10]. Após a lavagem, a cana é desfibrada e enviada à moeda submetida a uma pressão de aproximadamente 250 kg/cm² para extração do caldo, esse processo é executado cinco vezes, para cada estagio adiciona-se água numa proporção em torno de 30% (embebição), cuja função é embeber o interior das células da cana diluindo o açúcar ali existente e com isso aumentando a eficiência da extração, conseguindo-se assim extrair cerca de 96% do açúcar contido na cana [16]. O bagaço resultante com cerca e 4% de açúcar e umidade média em torno 50% é transportado da moenda para a caldeira ou para o depósito céu aberto onde permanece até ser queimada em caldeira, ou vendido para outras indústrias do setor [10]. Em seguida o bagaço é transportado por meio de uma esteira rolante até a caldeira onde é queimado restando cinzas residuais. A umidade do bagaço que alimenta as caldeiras interfere diretamente no rendimento da combustão e nas características dos gases gerados [17].



Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

Fonte: [10,18].

2.3.2 Características das cinzas

Da queima nas caldeiras do bagaço de cana-de-açúcar, para fins de geração de energia nas indústrias sucroalcooleiras, produz-se cinza como material residual. Para cada tonelada de bagaço queimado, são gerados cerca de 25 kg de cinzas

[19]. Este é fonte importante para a confecção de argamassas e concretos devido à alta quantidade de silício (Si) e de óxido de alumínio (Al₂O₃). A cinza que contém dióxido de silício (SiO₂) com estrutura amorfa, dependendo das condições de queima e de sua granulometria, apresentam características químicas e físicas que podem desenvolver atividade pozolânica, ou seja, a fabricação de cimento [17].

Estudos recentes indicam que cinzas de bagaço de cana-de-açúcar com alto teor de sílica reativa (ou seja, com estrutura vítrea), alto grau de pureza (reduzido teor de carbono), maior superfície específica e na forma lamelar, seriam ideais para a produção de concretos duráveis, de forma similar às cinzas volantes e cinzas provenientes da queima da casca de arroz [20, **Erro! Indicador não definido.**].

Estudos mostram que as propriedades físicas e químicas das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar são modificadas de acordo com as condições de queima, variando em cada usina sucroalcooleira [21]. Dentro de uma mesma usina são produzidas cinzas com diferentes propriedades.

As características das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar são distintas das oriundas de outras biomassas de origem vegetal. Tomando como referência os dados da Tabela 2, constata-se que o silício é o elemento mineral dominante na cinza da queima do bagaço de cana-de-açúcar, representando valores superiores a 29%. Os elementos restantes possuem proporções variáveis, mas de um modo geral surge por ordem decrescente o cálcio, ferro, alumínio, magnésio e o potássio como elementos mais importantes.

Com menor representatividade estão também presentes o enxofre, o fósforo e o sódio. Importa referir que a semelhança das quantidades de bagaço geradas por uma unidade de processamento da cana-de-açúcar, vários podem ser os fatores que influenciam as quantidades e características da cinza, entre elas as condições de combustão, a variedade de cana, a nutrição do canavial, as condições climáticas impostas às culturas ou até mesmo a eficiência da operação de moagem [20, 21].

Elementos	Média
Si (%)	33,83
AI (%)	1,78
Ti (%)	0,24
Fe (%)	1,81
Ca (%)	3,43
Mg (%)	1,56
Na (%)	0,12
K (%)	1,49
S (%)	0,70
P (%)	0,47

Tabela 2 - Composição média de diversas cinza de bagaço de cana-açúcar colhidas nos fornos de caldeiras.

Fonte: Adaptado de [20].

2.3.3 Combustão assistida

A história da aplicação de plasma em equilíbrio térmico para controle de combustão começou a mais de 100 anos atrás em motores de combustão interna e sistemas de ignição por faíscas. O mesmo princípio ainda se mostra eficiente para inúmeras aplicações. Recentemente há um grande interesse na utilização do plasma em não equilíbrio principalmente na utilização no controle de combustão. A razão para o aumento do interesse por parte de pesquisadores e indústrias é devido a novas possibilidades que a combustão assistida a plasma pode proporcionar, como por exemplo, uma maior estabilidade da chama gerada ou então uma maior eficiência energética do processo realizado. Durante a última década, um progresso significante foi alcançado no que se diz respeito ao entendimento dos mecanismos de interação da química de plasma, redistribuição de energia em uma descarga de plasma e também em relação à iniciação da combustão em um regime de não equilíbrio [22].

Há vários mecanismos que afetam um gás quando se utiliza uma descarga para iniciar a combustão ou estabilizar uma chama. Existem dois mecanismos térmicos: 1) aquecimento do gás, devido à libertação de energia, o que conduz a um aumento nas taxas de reações químicas; 2) aquecimento do gás não homogêneo gerando perturbações no fluxo causando turbulências, atrapalhando a mistura. Mecanismos não térmicos que incluem, 3) o efeito do vento iônico (transferência de momento do campo elétrico para o gás, devido à interação do campo elétrico/carga); 4) o íon e a flutuação de elétrons em campos elétricos podem levar a fluxos adicionais de radicais ativos; e 5) excitação, dissociação e ionização do gás por impacto de elétrons levando à produção de radicais de não equilíbrio e altera os mecanismos cinéticos de combustão. Estes mecanismos combinados ou separadamente influenciam diretamente no controle de combustão [23].

2.4 Os processos de sinterização e vitrificação de materiais

2.4.1 Sinterização

A sinterização é um processo em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura se transforma em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, se tornar denso (Figura 3).



Figura 3 - Esquema básico do processo de sinterização.

Fonte: Autor.

A sinterização é um processo no qual pós com preparação cristalina ou não, uma vez compactada, recebem tratamento térmico, no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Isto ocorre devido a um ou mais métodos chamados "mecanismos de transporte", onde estes podem ser consecutivos ou concorrentes. Sua finalidade é obter uma peça sólida coerente.[referencia] Durante o processo ocorrem várias reações no estado sólido do elemento que são ativadas termicamente. Algumas podem ocorrer espontaneamente quando a base atinge uma temperatura determinada [24, 25].

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase liquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pelo material, quando a porosidade diminui [26, 27]. Ademais, a diminuição da porosidade é determinada pelo nível da porosidade inicial da amostra "verde" compactada, temperatura de sinterização, pressão e do tempo de processo.

O processo de sinterização pode ser realizado em diferentes atmosferas: ar ambiente, atmosfera inerte (ex.: nitrogênio ou argônio).

2.4.2 Vitrificação

A vitrificação ocorre geralmente em materiais que contem em sua composição pelo menos um elemento que possui uma fase vítrea, como no caso das cinzas provenientes da queima do bagaço de cana de açúcar que possuem em media 33% de silício.

Os materiais que vitrificam são materiais constituídos por duas fases diferentes, que durante o processo uma delas chega ao ponto de fusão pelo aquecimento ou até mesmo por meio da reação entre as fases constituintes do material. A partir da fusão a quantidade dessa fase liquida passa a ser muito importante nas propriedades físicas do material, pois durante o processo de resfriamento ocorre a solidificação de todo o material e como um dos elementos que o constituem possui uma fase vítrea passa a solidificar primeiro, deixando poros que serão preenchidos com o restante da fase liquida presente, preenchimento o qual influencia diretamente nas propriedades do material resultante como, por exemplo, o aumento da sua resistência mecânica. Esse processo de resfriamento e preenchimento dos poros com material fundido é conhecido como processo de vitrificação.

Para uma melhor compreensão, o processo de vitrificação pode ser dividido em duas etapas: 1- <u>Retração linear</u>: ocorre em consequência da redução da porosidade aberta (superficial);

2- <u>Diminuição da porosidade</u>: em função da retração linear devido à diminuição da porosidade fechada (volumétrica), sem que ocorra variação na porosidade aberta [28].

Os materiais amorfos têm geralmente uma temperatura de transição vítrea abaixo da qual o material comporta-se como vidro (Figura 4). Materiais cristalinos são capazes de comportar-se também como vidro sob arrefecimento rápido. Se o processo de arrefecimento é dado em um curto período de tempo, as moléculas não são capazes de formar estruturas cristalinas. Em vez disso, eles permanecem em estruturas desordenadas como em líquidos, formando materiais vítreos [27].

Na escala molecular, tome água como exemplo, quando a água congela, as moléculas de água formam ligações covalentes e ligações de hidrogênio, formando cristais de gelo. No entanto, se foram adicionados aditivos de formação de vidro, estes podem impedir que as moléculas de água de formar estruturas cristalinas ordenadas. À medida que a temperatura diminui, as velocidades de moléculas de água são reduzidos. Quando o movimento das moléculas pára, elas continuam a ser desordenadas, o que é chamado "vidro". A diferença entre o líquido congelado e vitrificado pode ser visualizado na Figura 5. O vidro tem elevada resistência e é quimicamente estável. A resistência do produto vitrificado pode ser de 5 a 10 vezes do que do concreto sem reforço em ambas tensão e compressão. Do ponto de vista estequiométrico, os produtos vitrificados podem absorver na sua estrutura várias concentrações de uma ampla variedade de diferentes elementos estranhos. Essas vantagens fazem vitrificação de materiais eficaz no tratamento de resíduos.





Fonte: [28].

Figura 5 - Diferença entre material congelado e vitrificado (ambos em baixa temperatura).



Fonte: [29].

2.4.3 Métodos de aquecimento de materiais

Os fornos de sinterização podem ser a gás ou elétricos, por resistência ou indução (fornos a vácuo geralmente). Nos fornos as resistências, os elementos de aquecimento, em fios, ou barras, são de Ni-Cr para temperatura até 1150°C, de carboneto de silício até da temperatura da ordem de 1400°C, de molibdênio ou tungstênio, até temperatura da ordem de 1490°C (neste caso, exigindo a atmosfera protetora redutora de hidrogênio).

Os fornos de sinterização trabalham normalmente com atmosfera protetora com objetivo de evitar a oxidação das peças e reduzir os eventuais óxidos contidos nos pós e que poderiam prejudicar o grau de sinterização.

Uma técnica alternativa de aquecimento de materiais é por combustão assistida por plasma elétrico que é capaz de gerar temperaturas variando entre 1500-2000°C, temperatura a qual é suficiente para fundir todo material.

2.5 Plasma

Plasma é um gás parcialmente ionizado. O termo "ionizado" significa que pelo menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula, convertendo-os em íons carregados positivamente. Conforme a temperatura do ambiente aumenta, os átomos/moléculas começam a se tornar mais energéticos proporcionando a transformação da matéria na seguinte sequência: sólido, líquido, gás e finalmente plasma.

As cargas elétricas livres – elétrons e íons – fazem o plasma eletricamente condutivo (algumas vezes até mais que ouro e cobre), internamente interativo, e fortemente influenciável por campos eletromagnéticos.

O estado de plasma pode ocorrer naturalmente, mas também pode ser gerado em laboratórios e indústrias, os quais podem ser utilizados em inúmeras aplicações, incluindo síntese de materiais, geração de energia (termonuclear controlada), lasers, lâmpadas fluorescentes, dentre outras [30, 31].

O plasma é obtido quando há energia suficiente, maior que a energia de ionização, onde se adiciona átomos ao gás, causando ionização e produção de íons

e elétrons. Paralelamente e simultaneamente a ionização ocorre o processo inverso, que é o processo de recombinação gerando perda de cargas.

Embora o plasma seja comumente produzido por descargas elétricas em gases, ele também pode ser obtido a partir de sólidos e líquidos. Em sólidos e líquidos pode-se obter plasma através de altas concentrações de energias por meio de laser. No caso de plasma em meio gasoso ele pode ser gerado e sustentado por energia eletromagnética que pode ser obtida por diversas fontes, como: corrente contínua, corrente alternada, radiofrequência e micro-ondas.

Conforme o grau de ionização, o plasma pode ser classificado em quente ou frio. É definido plasma quente quando o gás é quase totalmente ionizado como no sol (adquirindo temperaturas acima de 10⁷ K) ou em reatores tokamak de fusão nucelar (temperaturas maiores que 10⁸ K).

Já os plasmas frios, com menor grau de ionização e temperaturas mais baixas, se dividem em dois subtipos, plasma térmico e não térmico, diferenciando-se quanto ao equilíbrio térmico das espécies do gás [31].

2.6 Plasma de arco deslizante (gliding arc)

Dentre as fontes de plasmas de regime transiente em pressão atmosférica, uma das mais atraentes e promissoras é a chamada descarga de arco deslizante (ou de arco caminhante), cujo estudo e aplicação se desenvolveram fortemente a partir dos anos 1990. As condições para a geração de uma descarga de arco deslizante são: (i) uma fonte de potência com capacidade de fornecer uma tensão maior do que a tensão de ruptura; (ii) um agente causador do movimento do arco (usualmente um fluxo de gás ou um campo magnético); e (iii) uma geometria de eletrodos divergentes, ou seja, a distância entre os eletrodos aumenta no sentido do movimento do arco. Ou seja, em primeira aproximação, a descarga de arco deslizante pode ser considerada simplesmente como um arco deslizando sobre a superfície dos eletrodos [32].

Inicialmente concebidas em uma geometria planar, novas geometrias foram desenvolvidas, em especial, as que utilizam o conceito de vórtice reverso (ou tornado) usado em processos de combustão e em plasmas de radiofrequência (RF) a pressão atmosférica. À medida que o arco é empurrado, pode ocorrer o aumento

do diâmetro ou comprimento, o que influencia na tensão da descarga que aumenta até atingir novamente a tensão de ruptura, ocasionando então a extinção da descarga e o reinício do ciclo de menor distância entre os eletrodos. Apesar de a maioria dos sistemas operarem desta forma, mudanças na geometria do sistema podem, em determinadas condições, permitirem a estabilização do arco, mantendoo em regime contínuo, sem o ciclo de extinção e ignição.

Embora possa operar tanto em regime térmico quanto no regime não-térmico, este tipo de descarga tem chamado especial atenção devido ao seu regime "transitório", no qual o arco, inicialmente térmico, sofre uma transição para o regime não-térmico durante seu alongamento. Neste regime é possível reunir dois importantes efeitos para tratamento de gases e materiais em pressão atmosférica: uma alta densidade eletrônica, da ordem de 10¹² elétrons/cm³ (devido ao estágio inicial térmico) e a seletividade química proveniente do regime não térmico [33, 31].

2.6.1 Descargas de arco deslizante com fluxo em vórtice

Na descarga de arco deslizante o resfriamento da descarga pela intensa convecção é compensado pelo aumento do campo elétrico, permitindo a manutenção da descarga devido à ionização por impacto eletrônico. Portanto, o resfriamento do arco é fundamental para se atingir um razoável grau de não-equilíbrio que permita estimular reações químicas e, consequentemente, fornecer calor para o material por exemplo em um ambiente fechado. Apesar do sistema convencional de descarga de arco deslizante (planar) permitir isso, esta estrutura da descarga faz com que o volume efetivo de gás que passa pela descarga seja muito baixo. Tendo isto em mente, sistemas com fluxo em vórtice foram montados de modo a obter um bom resfriamento do plasma e um maior volume efetivo de gás sujeito à descarga [33].

Entre as diferentes montagens desta classe de reatores de descarga deslizante, destacam-se aqueles que operam com fluxo em vórtice reverso. Nestes sistemas o gás é inserido em uma câmara de vórtice na parte frontal do reator e o fluxo de gás espirala pelo reator até o fundo do mesmo, retornando pelo centro como um tornado, saindo assim pelo mesmo lado da injeção. As linhas de fluxo resultantes podem ser vistas na Figura 6.



Figura 6 - Linhas de fluxo no sistema de vórtice reverso.

Fonte: [34].

Este tipo de fluxo é usualmente usado em processos de combustão e também em sistemas de plasmas térmicos, principalmente por propiciar um intenso resfriamento do ambiente, especialmente das paredes do reator. Mesmo com temperaturas da ordem de 2200°C no interior da descarga, as paredes do reator se mantêm próximas à temperatura ambiente [33]. Este resfriamento não apenas permite a construção do reator sem necessidade de materiais para alta temperatura, como garante as condições para que a descarga passe pela transição para o regime não-térmico. A trajetória do fluxo de gás, neste sistema, aumenta a probabilidade do choque entre as partículas do gás e os elétrons e/ou radicais formados na descarga, aumentando assim a eficiência do processo.

Para a geração da descarga de arco deslizante é necessário que o arco deslize sobre a superfície dos eletrodos, portanto a montagem dos eletrodos podem ser divergentes, ou seja, a distância entre os eletrodos deve aumentar no mesmo sentido do fluxo de gás para que o arco possa ser esticado. A configuração mais conhecida se baseia na própria forma das linhas de fluxo. Nesta montagem um dos eletrodos é um disco localizado na saída do gás e o outro possui o formato de espiral, construído com um ângulo o mais próximo possível das linhas de fluxo, de

forma a pouco perturbar o trajeto do gás. Desta forma o arco se inicia na menor distância entre os eletrodos e é esticado pelo fluxo do vórtice, deslizando sobre a superfície da espiral (Figura 7).



Figura 7 - Arco deslizante sobre eletrodo com formato espiral devido ao fluxo em vórtice reverso.



3 MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 8 apresenta, esquematicamente, as etapas experimentais executadas nesse trabalho. É importante salientar que a etapa de sinterização pode ser substituída pela vitrificação quando o processo por forno resistivo com combustão assistida a plasma tipo "gliding arc" é utilizado.



Figura 8 - Diagrama esquemático de preparação e tratamento das amostras de cinza de bagaço

Fonte: Autor.

3.1 Preparação da cinza na forma de matéria-prima

A cinza do bagaço de cana-de-açúcar utilizada neste trabalho foi cedida pela Usina Rio Pardo S/A, localizada na região de Avaré no estado de São Paulo. A usina utiliza o bagaço como combustível em processos de cogeração de energia de onde se obtém a cinza residual. Segundo dados da companhia a temperatura de queima varia conforme o teor de umidade do bagaço, cerca de 500 a 700°C para 50% de umidade.

Após a coleta da matéria-prima, a mesma foi colocada em estufa para remover o excesso de umidade a uma temperatura de 110°C por um período de 24h. Em seguida, foi moída em moinho de bolas e peneirada até passar em uma malha de 400 mesh (38 μm).

3.2 Compactação dos corpos de prova

Para a conformação dos corpos de prova, foi utilizada uma matriz uniaxial cilíndrica de dimensão de 15 mm confeccionada em aço inox. Para a compactação, foi utilizada 5 g de pó de cinza. Em seguida, foi levada a uma prensa hidráulica da Marconi com capacidade de operação máxima de 30 toneladas (Figura 9a). Foram confeccionados corpos de prova circulares de diâmetro de 20 mm segundo as condições da tabela 1 que, e em seguida, foram colocados em uma estufa a 110°C por 24 h, visando à remoção da umidade e melhoramento de sua resistência a verde, sendo também mantidos na estufa até atingir a temperatura ambiente. Realizou-se então a pesagem em uma balança de precisão de marca Quimis, com resolução de 0,001 g.

Amostra	Massa (toneladas)	Massa da amostra após secagem (g)
1	5	4, 985 g
2	10	4, 980 g
3	15	4, 971 g

Tabela 3 - Condições de prensagem das amostras preparadas para sinterização e análises física e química.

Fonte: Autor.



Figura 9 - (a) Prensa hidráulica – Marconi com capacidade de compactação de até 30 ton. (b) Forno tubular – Edgcon (aquecimento de temp. ambiente até 1200°C).

Fonte: Autor.

O objetivo desta etapa é consolidar as partículas em um formato predeterminado, através da aplicação de uma carga tal que haja resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo. Esse material compactado é chamado de corpo a verde e sua resistência mecânica é originada pelo amarramento mecânico entre as irregularidades das superfícies das partículas. Na compactação do pó a distribuição de tamanho das partículas é importante, pois se espera que um pó que possua uma larga distribuição de tamanho de partículas tenha uma diversificação maior que outro que possua uma faixa mais estreita de distribuição.

Um processo normalmente utilizado na conformação do corpo de prova é a prensagem. A prensagem uniaxial é a técnica mais comum e econômica dentre as técnicas de prensagem. Consiste na aplicação de uma carga sobre uma matriz contendo a cinza do bagaço em uma única direção. Essa técnica pode ser executada por matriz com única ação de pistão (somente o pistão superior é que se move), ou por dupla ação dos pistões (os pistões superior e inferior são moveis).

3.3 Sinterização dos corpos de prova

Para a simulação do processo de aquecimento das cinzas em temperaturas elevadas, foi realizada inicialmente a sinterização dos corpos de prova em um forno tubular de quartzo (marca Edgcon, Figura 9b) com temperatura controlada em até

1200°C. Neste trabalho inicial foram feitas avaliações para temperatura de 1000 °C. As amostras compactadas foram colocadas no forno e submetidas ao processo de sinterização durante o período de 1 h. A rampa de aquecimento do forno permite uma taxa de aquecimento de 50°C/min. O gás utilizando durante o processo foi argônio tipo industrial (pureza de 99,9%). O resultado final pode ser observado na figura 10.



Figura 10 - Amostras compactadas e sinterizadas com diferentes valores de compactação. Conforme pode-se observar a compactação de 15 ton permitiu uma perda de massa menor após o processo de sinterização (1000°C).

Fonte: Autor.

3.4 Sistema de vitrificação de cinzas

O sistema utilizado para o procedimento experimental é constituído por uma tocha de plasma tipo "gliding arc" – descarga de arco deslizante [33] –, fontes de potência elétrica, sistema de refrigeração, sistema de injeção e fornecimento de gases e reator (forno), conforme ilustrado na figura 11.



Figura 11 - Diagrama esquemático do sistema de vitrificação de cinzas.

Fonte: Autor.

3.4.1 Tocha de plasma

A tocha de plasma é o componente mais ativo do sistema utilizado, trata-se de um dispositivo que transforma energia elétrica em calor transportado por um gás. O funcionamento da tocha ocorre em pressão atmosférica a qual gera um plasma tipo "gliding arc" (figura 12). Esta foi otimizada para gerar um plasma catalítico em estado de não equilíbrio térmico com elevado teor de hidrogênio. O controle e a operacionalização da tocha de plasma são totalmente dependentes dos subsistemas que compõe o sistema global de ensaio, os quais podem modificar totalmente as características do plasma gerado.



Figura 12 - Foto ilustrando a tocha de plasma tipo "gliding arc" em funcionamento.

Fonte: Autor.

3.4.2 Fonte de potência elétrica

O sistema de energia utilizado na operação da tocha de plasma é composto basicamente pelas fontes de tensão, com seus respectivos dispositivos de controle, medição e proteção. A fonte de alimentação elétrica foi específica para uso de tocha de plasma de "gliding arc" de corrente alternada (60 Hz) com potência nominal de 24 kVA, tensão nominal de saída 12.000 V e corrente 1,6 A.

3.4.3 Sistema de injeção de gases

Como ilustra a figura 13, o sistema de injeção de gases é composto por duas linhas independentes de gases, dotadas de suas respectivas válvulas reguladoras de pressão, manômetros e medidores de vazão.

Os gases utilizados para operação da tocha de plasma são ar comprimido e o gás natural. O ar comprimido é obtido por um compressor tipo parafuso com um reservatório de 500 litros, que possui capacidade de vazão de 128.000 L/h, o qual fornece pressão de trabalho de 10 bar. O gás natural é obtido por meio de dois cilindros com capacidade de 10 m³ cada.

Figura 13 - Sistema de Injeção de gases: (1) Compressor de ar, (2) Válvula Reguladora de vazão de ar comprimido, (3) medidor de vazão mássica termal para medir a vazão do ar comprimido, (4) Cilindros de gás natural, (5) Válvula reguladora de vazão gás natural, (6) Medidor de vazão tipo Vortex para Gás Natural e (7) Tocha de plasma.



Fonte: Autor.

Nesse sistema, as fontes de gases estão localizadas externamente ao laboratório em função da segurança no armazenamento dos cilindros de gases e da redução de ruído acústico do compressor de ar.

O gás natural chega ao ponto de distribuição interna do laboratório por linhas metálicas de ¼ polegada de diâmetro, com pressão de linha de 200 bar, que é reduzida por uma válvula redutora de pressão de 200 para 6 bar. O Ar chega até o ponto de distribuição em uma linha de cobre de ½ polegada de diâmetro, no ponto de distribuição de ar, tem ainda um filtro regulador de pressão, para retirar umidade

e impurezas da linha. Os gases seguem por mangueiras de engate rápido do tipo PU de 12 mm até o reator. Todos os pontos de distribuição possuem válvulas esfera para fechamento e abertura dos gases.

3.4.4 O reator de processos (Forno)

Para realizar o processo de vitrificação é necessário que o reator seja constituído de vários estágios de dissipação térmica. Assim, o reator foi concebido a partir de um estudo da condutividade térmica versus temperatura média de cada material do 1º ao 4º estágio do reator. A condutividade térmica consiste na capacidade de um material em conduzir calor, permitindo que se defina o material e quantidade de calor transferida através da superfície, gerando uma diferença de temperatura entre as duas faces. A condutividade térmica representa o gradiente térmico da transmissão de energia sob forma de calor o qual é representado no Sistema Internacional (SI) em watt por metro por kelvin (W/(m.K)). Neste reator, as camadas dos materiais refratário do 1º, 2º, 3º e 4º estágio suporta alta temperatura (1600, 1500, 1400 e 1000 °C, respectivamente). A figura 14 ilustra alguns dos resultados deste estudo utilizando o software Comsol. Com este estudo pode-se determinar as dimensões, geometrias e as propriedades físicas das camadas de materiais refratários e isolantes necessários para operação do forno, tendo em vista que uma alta eficiência energética da vitrificação das cinzas. A simulação foi feita utilizando-se apenas uma superfície para representar o forno completo (cubo). Já foi mostrado que esta simplificação é plausível para se definir as dimensões e materiais básicos do forno.

A transferência de calor obedece à equação: $\emptyset = k \frac{d\Gamma(x)}{dx}$, onde $\emptyset =$ ao fluxo de Calor, k condutividade térmica e T(x) temperatura em função de x.



Figura 14 - Perfil de distribuição de temperatura ao longo da barreira térmica produzida pelo refratário e isolante.

Durante o modelamento realizado neste trabalho obteve-se que as melhores características do refratário do 1º estágio foram para o tijolo retangular modelo Supral S60, espessura: 76mm. Cuja composição química é: refratário aluminoso de composição Al₂O₃ (61%), SiO₂ (36%), Fe₂O₃ (0,9%), CaO (0,2%), MgO (0,4), TiO₂ (0,4%), K₂O (0,4%) e Na₂O (0,2).

Após o modelamento foi estimado que o volume útil do reator seria de 48 litros, volume o qual atenderia os requisitos necessários para o desenvolvimento desse trabalho. A figura 15 ilustra o projeto do reator e algumas fotos do mesmo.





Fonte: Autor.

3.4.5 Sistema de aquisição de dados

Devido à grande quantidade de aparatos acoplados ao reator, se faz necessário à aquisição de dados durante o processo, como por exemplo: corrente, tensão, vazão de gás e etc. O sistema de aquisição de dados é composto por micro-CLP MicroLogix 1400 com dezesseis canais analógicos de entrada e saída, trinta e dois canais digital e seis canais de entrada de termopares. O sistema de controle foi desenvolvido em linguagem ladder utilizado o software "micrologix da rockewell automation". A figura 16 ilustra a tela do sistema de aquisição de dados do reator.



Figura 16 - Tela do sistema de aquisição de dados e controle do reator de vitrificação de cinzas.

3.5Técnicas de caracterização da cinza e do material sinterizado/vitrificado

As análises morfológica e química foram realizas por um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO Ma10 acoplado com EDS da Oxford Instruments Inca Penta FET x3. A análise estrutural foi efetuada em temperatura ambiente usando a radiação CuK_a (1.5418Å) a partir de um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com um ânodo em rotação. Ambos equipamentos estão instalados no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da UniVap.

3.5.1 Caracterização mineralógica

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

As matérias-primas com granulometria abaixo de 400 mesh, secas em estufa por 24 h à temperatura de 110°C, foram caracterizadas por difração de raios-X, executada no laboratório de DRX do departamento de materiais do IP&D/Univap, em um equipamento XRD-6000 Shimadzu (figura 17) com tubo de Cu (λ =1,54056 Å). A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 30 mA, com varredura de 10° a 80° para 20, com velocidade de 4 graus/min e passo de 0,02°. A identificação das fases de cada matéria-prima foi obtida por comparação entre os picos gerados no difratograma com as cartas padrões do software X'Pert HighScore Plus da PANalytical.



Figura 17 - Foto do interior do difratômetro Shimadzu com amostra posicionada.

Fonte: Autor.

3.5.2 Análise microestrutural e química

A superfície dos corpos de prova foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Oxford Instruments, modelo Carl Zeiss EVO MA15 do IP&D/Univap. Foi utilizada uma tensão de aceleração de elétrons da ordem de 20kV. Os mesmos foram colocados em um porta-amostras e aderidos com fita de carbono dupla face. As amostras foram analisadas empregando-se um detector de elétrons retroespalhados, bem como microanálises por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), no intuito de analisar a composição química elementar pontual das amostras.

A figura 18 ilustra todo o sistema que é composto de câmara de vácuo onde fica posicionado o porta amostras, canhão e colimadores de elétrons e o sensor EDS.



Figura 18 - Foto do microscópio eletrônico de varredura e sistema EDS.

Fonte: Autor.

A superfície dos corpos de prova foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO Ma10 acoplado com EDS da Oxford Instruments Inca Penta FET x3. Foi utilizada uma tensão de aceleração de elétrons da ordem de 20kV. Os mesmos foram colocados em um porta amostras e aderidos com fita de carbono dupla face. As amostras foram analisadas empregando-se um detector de elétrons retroespalhados, bem como microanálises por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), no intuito de analisar a composição química elementar pontual das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise microestrutural e química da cinza do bagaço de cana-de-açúcar

As características da cinza do bagaço de cana-de-açúcar são distintas das oriundas de outras biomassas de origem vegetal. Tomando como referência os dados da figura 19 e tabela 4, constata-se que o carbono, o silício e oxigênio são os elementos dominantes na cinza da queima do bagaço, representando valores superiores a 95%. Os elementos restantes possuem proporções variáveis, mas de um modo geral surge por ordem decrescente o potássio, alumínio, ferro, cálcio e magnésio como elementos mais importantes.





Fonte: Autor.

Elemento	% em peso	% atômica		
СК	107,14	55,91		
ОК	77,34	30,30		
Mg K 1,59 0,41				
AI K	3,89	0,90		
Si K	45,14	10,07		
SK	0,35	0,07		
КК	6,18	0,99		
Ca K	3,50	0,55		
Ti K	0,98	0,13		
Mn K	0,33	0,04		
Fe K	4,96	0,56		
Total	252,22			

Tabela 4 - Composição química da cinza de cana-de-açúcar após secagem em 110°C.

Fonte: Autor.

Na figura 20 são apresentadas duas micrografias feitas por MEV da cinza de cana-de-açúcar em diferentes ampliações. Conforme se pode observar, embora saibamos as condições de temperatura para a incineração do bagaço de cana-de-açúcar, ainda é possível verificar a forma estrutural da cana-de-açúcar que tem como característica estruturas colunares.



Figura 20 - Micrografias do pó de cinza de cana-de-açúcar com dimensão \leq 38 μ m.

Fonte: Autor.

4.2 Efeito da pressão de compactação e da sinterização da cinza em temperatura de 1000°C

Visando estabelecer uma metodologia para o processo de vitrificação em reatores a plasma térmico, procuramos realizar alguns testes iniciais quanto a forma

como a cinza será inserida no reator (com ou sem compactação) e quanto ao efeito da temperatura sobre a amostra compactada.

A tabela 5 ilustra os resultados da composição química da cinza de cana-deaçúcar compactadas em 5, 10 e 15 ton após a sinterização. Um resultado a ser destacado é a ausência do elemento carbono, indicando que o processo de sinterização tornou o material composto somente de materiais inorgânicos. Outro ponto a ser salientado é que a carga de compactação pouco influenciou quanto a composição química da cinza sinterizada. O mesmo pode ser verificado quanto a morfologia conforme apresentado nas imagens de MEV (figura 21).

	5 ton			10 ton			15 ton	
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
ОК	82,71	64,52	ОК	69,06	61,08	ОК	81,71	62,24
Mg K	2,64	1,35	Mg K	2,28	1,32	Mg K	2,4	1,2
AI K	7,99	3,7	AI K	7,87	4,13	AI K	8,41	3,8
Si K	45,18	20,07	Si K	46,32	23,34	Si K	52,31	22,7
кк	9,7	3,1	кк	9,76	3,53	кк	10,43	3,25
Ca K	5,29	1,65	Ca K	4,77	1,68	Ca K	4,92	1,5
Ti K	2,4	0,63	Ti K	1,93	0,57	Ti K	2,33	0,59
Mn K	0,43	0,1	Mn K	0,49	0,13	Mn K	0,45	0,1
Fe K	11,69	2,61	Fe K	12,04	3,05	Fe K	12,81	2,79
Rb L	3,02	0,44	Zr L	3,47	0,54	Rb L	3,01	0,43
Zr L	6,54	0,89	Au M	8,75	0,63	Nb L	3,82	0,5
Nb L	4,59	0,62				Pt M	5,89	0,37
Au M	5,16	0,33				Au M	8,51	0,53
Total	187,34		Total	166,75		Total	197,01	

Tabela 5 - Composição química da cinza de cana-de-açucar compactadas em 5, 10 e 15 ton após a sinterização.

Fonte: Autor.

Figura 21 - Micrografias das amostras de cinza de cana-de-açúcar compactadas em 5, 10 e 15 ton (de cima para baixo, respectivamente) após a sinterização em temperatura de 1000°C.



Fonte: Autor.

Ademais, observou-se na figura 21 e também de forma visual que o material sinterizado apresenta porosidade, pois é quebradiço.

4.3 Caracterização mineralógica do material sinterizado

Para a realização da análise mineralógica dos materiais processados neste trabalho foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus da PANalytical que possui os padrões de referência inicial de dados de difração de raios-x por pó, PDF (powder diffraction file). A figura 22 apresenta um exemplo do espectro analisado.



Figura 22 - Análise da amostra compactada em 5 ton e sinterizada em 1000°C.

Fonte: Autor.

A figura 23 apresenta os difratogramas de raios-x das amostras: (a) pó de cinza de cana-de-açucar; (b) pó compactado em 5 ton e sinterizado; (c) pó compactado em 10 ton e sinterizado; (d) pó compactado em 15 ton e sinterizado. De acordo com a figura 23b-d, pode-se observar que a sinterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar na temperatura de 1000°C durante 1 h manteve as fases do SiO₂ cristalino (quartzo) observadas na amostra de cinza (figura 23a). Observa-se uma redução do grau de cristalinidade do material devido a menor intensidade dos picos relativos as posições de difração 20,85° e 26,65° em comparação com a amostra da

figura 23a, demonstrando que o tratamento deste material em temperatura da ordem de 1000°C promove o início de um processo de vitrificação. Adicionalmente, foi observada uma elevada formação da fase cristalina do permanganato (MnO₄). É importante destacar que embora a concentração de manganês seja baixa, a fase cristalina observada não está diretamente ligada com a concentração do material. Outras fases cristalinas também foram detectadas como, por exemplo, do óxido de ferro (Fe₂O₃), porém em baixa quantidade.







4.4 Análise microestrutural e química do material vitrificado

A figura 24 apresenta uma foto do material resultante após o processo de vitrificação por assistência do plasma tipo "gliding arc" na configuração de vortex reverso. É observado que o material mantém uma cor escura e a sua dureza (não quantificada neste trabalho, mas observável qualitativamente) mostra-se bem elevada em comparação com as amostras sinterizadas.



Figura 24 - Foto ilustrando amostras de material após o processo de aquecimento em forno assistido a plasma.

Fonte: Autor.

A temperatura no forno de vitrificação foi monitorada e esta é apresentada na figura 25. O tempo de processo foi de 110 min. e a temperatura de patamar (da ordem de 1500°C) foi atingida somente nos últimos 10 min. do processo. Também foi monitorada a temperatura de exaustão dos gases, diferentemente da temperatura no interior do forno, esta atingiu a temperatura de patamar após 60 min. de processo.

Relativo a análise microestrutural, a figura 26 apresenta micrografias do material resultante. Foram feitas varias imagens do material vitrificado: do lado em que se formou uma casca lisa e bastante densa (figura 26a) e do lado onde a amostra é mais porosa (figura 26b). Uma provável explicação para a porosidade do material é a constante interação do material liquefeito com o fluxo de gás advindo da tocha de plasma. A parte da casca lisa e mais compacta certamente foi gerada durante o processo de resfriamento. Na figura 26c é possível verificar que esta casca é bastante fina e que ela é composta de grãos aprox. circulares (vide figura 26d). Após a casca é possível verificar um material mais poroso e de maior rugosidade. No entanto, comparada com a amostra sinterizada, esta rugosidade é mais baixa.



Figura 25 - Curva de aquecimento do forno por assistência a plasma.

Fonte: Autor.



Figura 26 - Micrografias da amostra de cinza de cana-de-açúcar vitrificada. (a) imagem do lado em que se formou uma casca lisa, lado exposto à atmosfera gasosa; (b) lado onde a amostra é mais porosa; (c) interface entre a casa lisa e o material interior; (d) morfologia da superfície lisa.

Fonte: Autor

A figura 27 e a tabela 6 ilustram os resultados da composição química da cinza de cana-de-açúcar vitrificada aferida pela técnica de EDS. Novamente verificase a ausência do elemento carbono, indicando que o processo de vitrificação tornou o material composto somente de materiais inorgânicos, fato esperado, uma vez que liquefeito certamente o carbono iria volatizar na forma de CO₂. Em comparação com as amostras sinterizadas, nota-se que a concentração de Si e O aumentou na média 4,0% e 7,5%, respectivamente. Com base nestes resultados, podemos afirmar que os outros elementos ou foram reduzidos por volatização no ambiente de temperatura de 1500°C ou migraram para as paredes do forno. Sendo necessário fazer analise do material da parede do reator, e também analises de espectrometria de massa para confirmar tais hipóteses.



Figura 27 - Espectro EDS da cinza de cana-de-açucar vitrificada.

Elemento	% em peso	% atômica		
ОК	120,81	70,07		
Mg K	0,83	0,32		
AI K	3,24	1,12		
Si K	78,65	25,98		
КК	2,67	0,63		
Ca K	1,09	0,25		
Ti K	1,34	0,26		
Mn K	0,17	0,03		
Fe K	4,65	0,77		
Zr L	2,13	0,22		
Nb L	3,54	0,35		
Total	219,13			

Tabela 6 - Composição química da cinza de cana-de-açúcar após vitrificação.

Fonte: Autor.

4.5 Caracterização mineralógica do material vitrificado

A figura 28 ilustra o difratograma de raios-x da amostra de material vitrificado após 110 min. de tratamento. De acordo com o difratograma, pode-se observar que a vitrificação da cinza de bagaço de cana-de-açúcar na temperatura de até 1500°C durante este período de tempo reduziu consideravelmente as fases do SiO₂ cristalino (quartzo). Em comparação com os espectros da figura 23, observa-se uma considerável diminuição do grau de cristalinidade do material devido a baixa intensidade dos picos relativos aos ângulos 20,85° e 26,65°, demonstrando que o tratamento em forno assistido por tocha de plasma promove o processo de vitrificação do material. Adicionalmente, foi observado que a fase cristalina do permanganato (MnPO₄) sofreu menor influência do processo. Devido as elevadas temperaturas no interior do forno, não se pode descartar a possibilidade de contaminação do refratário no substrato analisado.



Figura 28 - Difratograma de raios-x do material vitrificado após 110 min. de tratamento.

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

O processo de sinterização foi realizado de modo a confirmar o efeito do tratamento térmico (da ordem de 1000°C) das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar visando sua conversão em material vítreo. Os resultados mostraram que é interessante a compactação das amostras para a realização do tratamento térmico uma vez que a pressão de compactação permite a formação de fases cristalinas como, por exemplo, o MnO₄. Além disso, podemos destacar que a compactação não influenciou na composição química da amostra sinterizada, indicando apenas materiais inorgânicos, como mostrado nas analises de MEV.

Neste trabalho também foi apresentado em detalhes um reator experimental para vitrificação de materiais na forma de cinzas. Para atingir as temperaturas necessárias para o processo de vitrificação dos materiais foi utilizado um reator por combustão de gás natural assistida por uma tocha de plasma do tipo "gliding arc". O processo de vitrificação do material foi realizado em temperaturas da ordem de 1500°C durante o tempo de 110 min. Após isso o material foi refrigerado apenas por exposição à temperatura ambiente. Foi observado que após o processo de vitrificação houve uma redução de 90% do volume total das cinzas, considerando a umidade presente na amostra era de aproximadamente 50% do seu volume inicial. Mesmo com esse alto teor de umidade a conversão da cinza de bagaço de cana-de-açúcar para material vítreo foi realizada. Isso foi comprovado pelos resultados de difração de raios-x que indicaram a amorfização do material que compõe a cinza. Além da caracterização morfológica também foi verificado a composição química do material obtido após a vitrificação utilizando a técnica de EDS.

Maiores estudos são necessários quantificar a influência do material do reator no material vitrificado, bem como a realização de análises mecânicas no material de modo a se confirmar a viabilidade de aplicação do mesmo nas áreas de engenharia civil e de materiais.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Avaliar a tecnologia de tocha de plasma tipo "gliding arc" como uma solução inovadora para processo de vitrificação de outros tipos de materiais, como por exemplo, resíduos municipais.
- Realizar um estudo de viabilidade do uso dessa tecnologia.
- Aperfeiçoar o processo de vitrificação e adaptação do sistema para receber novos materiais para serem vitrificados.
- Utilizar plasma tipo "gliding arc" para limpeza de gases e outras aplicações.
- Realizar análises de espectrometria de massas do gás de exaustão do forno.
- Realizar análise de espectroscopia ótica do jato de plasma gerado na tocha de modo a inferir parâmetros como temperatura de elétrons e densidade de espécies radicais, bem como estudar a química do plasma gerado a partir de ar comprimido e gás natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. 2013. Disponível em: http://www.unica.com.br. Acesso em: 17 jun. 2013.

[2]ENCICLOPÉDIA BARSA. São Paulo: Britânica do Brasil, v. 2, p. 153-154, 1994.

[3]PRÓALCOOL. Programa Brasileiro de Álcool. 2013. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm. Acesso em: 10 nov. 2013.

[4]GOBBI, A. **Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como adição para concreto: investigação sobre a atividade pozolânica**. 2010. 59 f. Trabalho de Graduação (Conclusão de curso) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

[5]GOBBI, A.; GROENWOLD, J. A.; MEDEIROS, M. H. F. Cinza de bagaço de canade-açúcar: Contribuição para a sustentabilidade dos materiais de reparo. In: CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE PATOLOGIA E REABILITAÇÃO DE ESTRUTURAS, 6, 2010, Córdoba, Argentina. **Anais eletrônicos**. Córdoba, 2010. Disponível em:

http://www.edutecne.utn.edu.ar/cinpar_2010/Topico%203/CINPAR%20126.pdf. Acesso em: 17 jun. 2013.

[6]LIMA, S. A. et al. Análise de argamassas confeccionadas com a cinza do bagaço da cana-de-açúcar em substituição ao agregado miúdo. **Revista Tecnológica, Edição Especial Enteca**, p. 87-97, 2009.

[7]SALES, A. et al. Considerações ambientais e proposta de aproveitamento da cinza do bagaço da cana-de-açúcar para uso na infraestrutura urbana. In: CONGRESSO LUSO-BRASILEIRO- PLURIS, 4, 2010. Universidade do Algarve Faro, Portugal, 2010. Disponível em:

http://pluris2010.civil.uminho.pt/Actas/PDF/Paper274.pdf Acesso em: 18 jun. 2013.

[8] AMARAL, M. C. Avalição da incorporação de resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açucar em tijolo solo-cimento. 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF, Campos dos Goytacazes-RJ, 2014.

[9] COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Perspectivas para a agropecuária:** 2013/2014. 2013. Disponível em: br/>http://www.conab.gov.br/>http://wwww.conab.gov.br/>http://www.conab.gov.br/>http://wwww.conab.gov.b

[10]NUNES, I. H. S. Estudo das Características físicas e químicas da cinza do bagaço de cana-de-açúcar para uso na construção. 2009. 67f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

[11] CÂNDIDA, R. S. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para hidrolise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** 2007. 180f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2007.

[12] MIRANDA, F. S. **Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando plasma em líquidos.** 2013. 90f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento. São José dos Campos, 2013.

[13] MACHADO, G. O. **Preparação e Caracterização de CMC e CMC Graftizada.** 2000. 133f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química. São Carlos, 2000.

[14] NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. 2010. 85f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química. Uberlândia, 2010.

[15] CARASCHI, J. C. Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivação de polpa de bagaço de cana-de-açúcar. 1997. 18 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

[16]PAOLIELLO, J. M. M. Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira. 2006. 200f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Bauru, 2006.

[17] POGGIALI, F. S. J. Desempenho de microconcretos fabricados com cimento portaland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. 2010.
150f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

[18] FREITAS, E. S. Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de campos dos Goytacazes para uso na construção civil. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Rio de Janeiro, 2005.

[19] SOUZA, G. N. et. al. Desenvolvimento de Argamassas com Substituição Parcial do Cimento Portland por Cinzas Residuais do Bagaço de Cana-de-açúcar. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO- IBRACON, 49, 2007. **Anais...** Bento Gonçalves, 2007.

[20] PITA, P. V. V. Valorização agrícola de cinza da co-combustão de bagaço de cana-de-açúcar e biomassa lenhosa. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009..

[21] TURN, S. Q. et. al. Fuel characteristics of processed, high-fiber sugarcane. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 1, p. 35-55, 2003.

[22] CHIRANJEEV, S. K. et. al. Plasma Catalytic Conversion of Methane in Ultra Rich Flame using Transient Gliding Arc Combustion Support. Electronic In: PROCEEDINGS OF 2004 TECHNICAL MEETING, **Proceedings...**, University of Texas at Austin, Texas, 2004.

[23] VERMELTFOORT, B. F. W. **Experimental investigation of plasma assisted combustion using a low-swirl burner.** 2010. 59f. Dissertação (Mestrado) - Eindhoven University of Technology, Eindhoven – Holanda, 2010.

[24] Apostila de Sinterização. 2014. Disponível em: http://aulas.e-agps.info/sinterizacao/SINTERIZACAO.pdf. Acesso em: 01 dez. 2014

[25] MELCHIORS, G. Caracterização de compósito Nb-20% Cu Obtidos por Moagem de Alta Energia e Sinterização por fase liquida. 2011. 39f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências exatas e da terra, Natal, 2011.

[26] SILVA, A. G. P. A sinterização rápida: a sua aplicação analise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998.

[27] BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO,M. J. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos,** v. 23, n. 3. 2007.

[28] PENN STATE UNIVERSITY. **Thermal Transitions: Crystallization, Melting and the Glass Transition**. 2014. Disponível em:

http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/MatSE259/lecture7.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2014.

[29] UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. **The Glass Transition**, 2014. Disponível em: http://psic.ws/macrog/tg.htm. Acesso em: 01 dez. 2014.

[30] FRIDMAN, A. **Plasma Chemestry**. New York. Cambridge University, 2008. 1022.p.

[31] FRIDMAN, A. et al. O Gliding arc gás discharge, progress. **Energy and Combustion Science**, v. 25, p. 211-231, 1999.

[32] SAGÁS, J. C. **Combustão assistida a plasma gerado por descarga de arco deslizante para produção de gases ricos em H₂.** 2013. 168 f. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

[33] SAGÁS, J. C. **Caracterização de descargas de arco deslizante.** 2009. 178f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009. [34] KALRA, C.S. et al. Gliding arc in tornado using a reverse vortex flow. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, p. 1-7, 2005.