

OBTENÇÃO DE SÍLICA BIOGÊNICA (SiO₂) A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR POR DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

OBTAINING BIOGENIC SILICA (SiO₂) FROM SUGARCANE BAGASSE THROUGH DIFFERENT EXTRACTION METHOD

Rodrigo da Silva Clemente¹
Natan Mateus Falcão Ferreira²
Orivaldo da Silva Lacerda Junior³
Dayane Izabelita Santos Lacerda⁴
Querem Hapuque Felix Rebelo⁵

RESUMO: A pesquisa realizada no Instituto de Ciência, Tecnologia e Educação do Ceará (IFCE) campus Aracati teve como objetivo a obtenção de sílica biogênica (SiO₂) a partir do bagaço da cana de açúcar, obtido em Beberibe. Para isso, foram empregados métodos de lixiviação em meio ácido, utilizando ácido clorídrico (HCl), e em meio básico, utilizando hidróxido de sódio (NaOH), com calcinação a duas temperaturas diferentes, 400°C e 600°C. O material obtido foi destinado à produção de catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41. Os resultados demonstraram um rendimento considerável de sílica biogênica, sendo que o método básico obteve um rendimento acima de 90%. Além disso, através da análise por EDX, verificou-se um teor de sílica biogênica acima de 50%, indicando a viabilidade do processo. Ademais, nos difratogramas de Raios-x extraídos através de ácido, foram confirmadas formações de fases cristalinas na sílica, no entanto, na extração por meio Básico obteve-se presença de estruturas amorfas com pequenos picos cristalinos. Já nos processos de infravermelho, todos os resultados obtiveram características de sílica. Essa sílica biogênica mostrou-se essencial para a produção dos catalisadores MCM-41, utilizados na purificação de água de efluentes. Assim, a pesquisa evidencia a eficácia do uso do bagaço de cana de açúcar como fonte de sílica biogênica e sua aplicabilidade na produção de materiais catalíticos para o tratamento de águas residuais, contribuindo para práticas mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis.

Palavras-chave: Sílica biogênica. Cana-de-açúcar. Catalisadores. Purificação. Sustentáveis.

¹Graduando em licenciatura em Química IFCE campi Aracati.

²Graduando em licenciatura em química IFCE CAMPI ARACATI.

³Doutor em química IFCE Aracati.

⁴Doutorado em Química Ufam.

⁵Doutorado em Física Ufam.

ABSTRACT: The research conducted at the Institute of Science, Technology, and Education of Ceará (IFCE) campus Aracati aimed to obtain biogenic silica (SiO_2) from sugarcane bagasse, obtained in Beberibe. For this purpose, leaching methods were employed in acidic medium, using hydrochloric acid (HCl), and in basic medium, using sodium hydroxide (NaOH), with calcination at two different temperatures, 400°C and 600°C . The obtained material was destined for the production of mesoporous catalysts of the MCM-41 type. The results demonstrated a considerable yield of biogenic silica, with the basic method achieving a yield above 90%. Additionally, through EDX analysis, a biogenic silica content above 50% was verified, indicating the viability of the process. Furthermore, in the X-ray diffractograms extracted through acid, formations of crystalline phases in silica were confirmed, however, in the Basic extraction, the presence of amorphous structures with small crystalline peaks was obtained. In the infrared processes, all results showed silica characteristics. This biogenic silica proved to be essential for the production of MCM-41 catalysts used in effluent water purification. Thus, the research highlights the efficacy of using sugarcane bagasse as a source of biogenic silica and its applicability in the production of catalytic materials for wastewater treatment, contributing to more sustainable and environmentally friendly practices.

Keywords: Biogenic silica. Sugarcane. Catalysts. Purification. Sustainable.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), seguido pela Índia e China (CONAB, 2017). Para a safra brasileira atual (2020/21), estima-se que serão produzidas 665.105 mil toneladas de cana-de-açúcar. As regiões responsáveis pelas maiores produções estão localizadas no centro-sul, responsáveis por aproximadamente 92% da safra, seguida da região norte e nordeste, as quais juntas contribuem com 8% da safra nacional (CONAB, 2017). Dos seus subprodutos, o bagaço é um dos menos atrativos e, para cada tonelada de cana processada para produção de açúcar e etanol, estima-se a geração de aproximadamente 250 a 300 kg de bagaço (Carvalho de Matos et al., 2021), que poderia ser aproveitado como biomassa no processo de queima para o aquecimento de caldeiras, geração de energia elétrica e vapor (Carvalho de Matos et al., 2021).

A alta geração de resíduos (Koul et al., 2022), seu descarte inadequado (Kaab et al., 2019) e a baixa taxa de transformação em produtos de valor agregado são aspectos que precisam ser abordados na perspectiva da economia circular (Morales-Paredes et al., 2023). Nesse sentido, estudos afirmam que cada tonelada de cana-de-açúcar gera aproximadamente 6 kg de cinzas (Carvalho de Matos et al., 2021). Com base na produção anual (safra 2019/20) de 642.717,8 mil toneladas de cana produzida (CONAB,

2021), estima-se que foram geradas aproximadamente 4 mil toneladas de cinzas no país. Tradicionalmente, uma parte das cinzas é devolvida ao solo de plantio da cana na forma de fertilizante e outra parte descartada em aterros, não tendo outra finalidade na cadeia produtiva (Carvalho de Matos et al., 2021).

Pesquisas procuram utilizar resíduos industriais em processos produtivos convencionais, principalmente, de painéis de fibra (Belini et al, 2012). Verifica-se, no caso específico do bagaço de cana-de-açúcar, que empresas têm apresentado projetos para a produção de painéis AFB (Agricultural Fiber Board) integrados às usinas canavieiras para o aproveitamento e agregação de valor ao bagaço excedente em Usinas de Açúcar e Álcool (Ecowood do Brasil, 2009), e que resultados de pesquisas nacionais e internacionais indicam a viabilidade de utilização do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes matrizes poliméricas para a confecção de compósitos (Belini et al, 2012).

Vários pesquisadores vêm desenvolvendo técnicas de extração de sílica (SiO_2) desse resíduo em diferentes aplicações. De Paula et al. (2019) realizou o potencial do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland, Filho et al. (2021) realizou a extração alcalina do bagaço de cana-de-açúcar para aplicação em síntese de zeólita do tipo NaA, Heleno et al. (2015) realizou uma pesquisa na síntese de sílica gel obtida a partir das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar (BC) por diferentes processos de extração, utilizando extração alcalina e ácida, Lima et al. (2023) realizou a extração da sílica biogênica de resíduo da cana-de-açúcar para produção de SBA-15, um catalisador mesoporoso para aplicação na incorporação de vacinas orais (Scaramuzzi, 2009).

Devido às amplas aplicações ambientais da biossílica, têm sido realizados estudos focados na síntese ecológica de materiais siliciosos; entretanto, nenhum estudo compara as características da sílica biogênica extraída de ácido e bases. Além disso, a maioria dos estudos concentra-se na extração de sílica de casca de arroz como fonte de sílica biogênica (Morales-Paredes et al., 2023).

O objetivo deste trabalho é a extração da sílica biogênica (SiO_2) utilizando bagaço de cana-de-açúcar com a lixiviação ácida e básica, utilizando ácido clorídrico (HCl) para extração ácida e hidróxido de sódio (NaOH) para extração básica, em duas temperaturas de calcinação (400°C , 600°C), visando a obtenção da sílica para produção de catalisadores mesoporosos do tipo MCM-41.

METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (ácido clorídrico 37% PA, NaOH P.A.). O material vegetal, o bagaço de cana (BC), foi obtido no Município de Beberibe-Ce, no distrito de Sucatinga. No laboratório do IFCE/Aracati, a amostra foi lavada com água destilada e submetida à secagem em estufa a 80°C por 48 horas. Em seguida, o bagaço foi submetido a moagem em liquidificador industrial para fragmentar suas partículas.

Para a extração ácida, foi adotada a metodologia preconizada por Morales-Paredes et al., (2023), com algumas modificações. Inicialmente o bagaço foi pesado, 100g para cada amostra e adicionado a cada uma delas, separadamente, 500 mL de solução de HCl 1M a 80 °C por 2 h, para obter SiO₂ de maior pureza. O sólido lixiviado foi lavado com água ultrapura até pH 7 do efluente. O pH foi determinado com um medidor de pH. Após a lavagem, os resíduos foram secos a 105 °C por 12h em estufa. Os resíduos secos foram calcinados em mufla para obtenção do material silicioso; a primeira amostra foi calcinada a 400 °C por 4h a uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, e a 600 °C por 4h a uma taxa de 5 °C min⁻¹. Para a amostra que foi calcinada a 400° C foi denominada MCAEA₁, e para a amostra que foi calcinada a 600° C foi denominada MCAEA₂.

Para a extração básica com NaOH, foi usada como base a metodologia de Rovani et al., (2019), também com algumas modificações. A Extração de silicato de sódio de resíduos de cana-de-açúcar foi realizada derretendo uma mistura de sódio hidróxido por 1h, variando na melhor proporção estudada por Rovani et al (2019), 1 para 1,5 peso/peso em condições de temperatura de calcinação de 400 e 600° C em mufla. Após a mistura esfriar até temperatura ambiente, água destilada foi adicionada à mistura e refluxado (em ponto de ebulição) por 4h, solubilizando todo o silicato de sódio em meio aquoso. Para a amostra obtida em calcinação de 400° C foi denominada de MCAEB₁ e para calcinada a 600 °C foi denominada MCAEB₂.

O rendimento de sílica para cada um dos resíduos processados foi determinado de acordo com a seguinte equação 1 (Rovani et al, 2019).

$$\text{Equação 1 } \%R = 100 \times \frac{\text{massa de sílica produzida}}{(\text{massa de cinzas utilizada}) \times (\text{quantidade de Si presente nas cinzas!})}$$

Tabela 01. Planejamento experimental da extração de sílica (SiO₂) de bagaço de cana (BC).

Amostras	massa	Temperatura de calcinação	Reagente de extração	Massa de sílica obtida
MCAEA ₁	100 g	400 °C	HCl	4,85g
MCAEA ₂	100 g	600 °C	HCl	4,25g
MCAEB ₁	100 g	400 °C	NaOH	91,6 g
MCAEB ₂	100 g	600 °C	NaOH	93,4 g

Caracterização da biossílica obtida com diferentes métodos:

As biossílicas obtidas foram caracterizadas por FTIR. Os dados foram adquiridos usando um espectrômetro FTIR Agilent, modelo Cary 630 equipado com um ATR. O instrumento foi configurado para realizar um total de 8 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa entre 4.000 a 650 cm⁻¹, conforme descrito. A análise do teor de óxidos presente nas amostras foi realizada por fluorescência de raios-x (FRX). As análises foram realizadas em espectrômetro de Fluorescência de Raio-X (FRX) por energia dispersiva, PANalytical, modelo EPSILON 3 XL, com tensão máxima 50 kV e corrente máxima 3 mA. CuK α ($\lambda = 60$). Já as análises de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas no equipamento modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60). Os experimentos foram realizados empregando 40 kV e 40 mA de tensão, aplicando a radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) usando uma taxa de varredura de 0,02° min⁻¹ para um intervalo de 5 a 90°/2 θ

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento de sílica é um parâmetro que permite analisar a eficiência do tratamento termoquímico utilizado na síntese de materiais siliciosos, bem como a capacidade do resíduo (Morales-Paredes et al., 2023). Para a extração de biossílica a partir do bagaço-de-cana, apesar da maior quantidade de SiO₂ obtida na extração ácida pela análise de FRX, os rendimentos obtidos na extração ácidas são bem inferiores que as extrações básicas. Com rendimentos de 4,85% e 4,25 % para MCAEA₁ e MCAE₂ respectivamente. E rendimentos de 91,6 % e 93,4 % para MCAEB₁ e MCAEB₂

respectivamente. Os resultados obtidos da extração básica estão de acordo com os de Rovani et al., (2019).

A Tabela 2 apresenta a composição química (principais óxidos) das cinzas obtidas da bio-sílica na extração ácida e básica em diferentes temperaturas de calcinação.

As composições de óxidos da cinza do bagaço proveniente de XRF são mostradas na Tabela 2. As principais composições de óxidos da cinza de bagaço recebida foram SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, K₂O, NaO e CaO. O maior percentual de sílica foi observado com a extração ácida (MCAEA₂), no entanto com baixo rendimento de extração. As extrações com bases (MCAEB₁e MCAEB₂) apresentaram teor de sílica acima de 50 % de SiO₂. As quantidades de Al₂O₃, CaO, MgO e K₂O foram significativamente reduzidas devido à reação com o ácido (Chindaprasirt e Rattanasak, 2020). As concentrações de Si relatadas no presente estudo são comparáveis ao relato de Ravani et al., (2019); Morales-Paredes et al., (2023) e Chindaprasirt e Rattanasak, (2020).

AMOSTRA	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	NaO %
S							
MCAEA ₁	23,03	1,270	1,152	12,81	1,741	11,16	2,871
MCAEA ₂	62,47	1,877	1,159	13,11	1,774	1,062	0,000
MCAEB ₁	54,16	32,66	2,008	1,361	0,460	0,753	6,422
MCAEB ₂	52,43	34,20	2,041	1,221	0,513	0,611	7,212

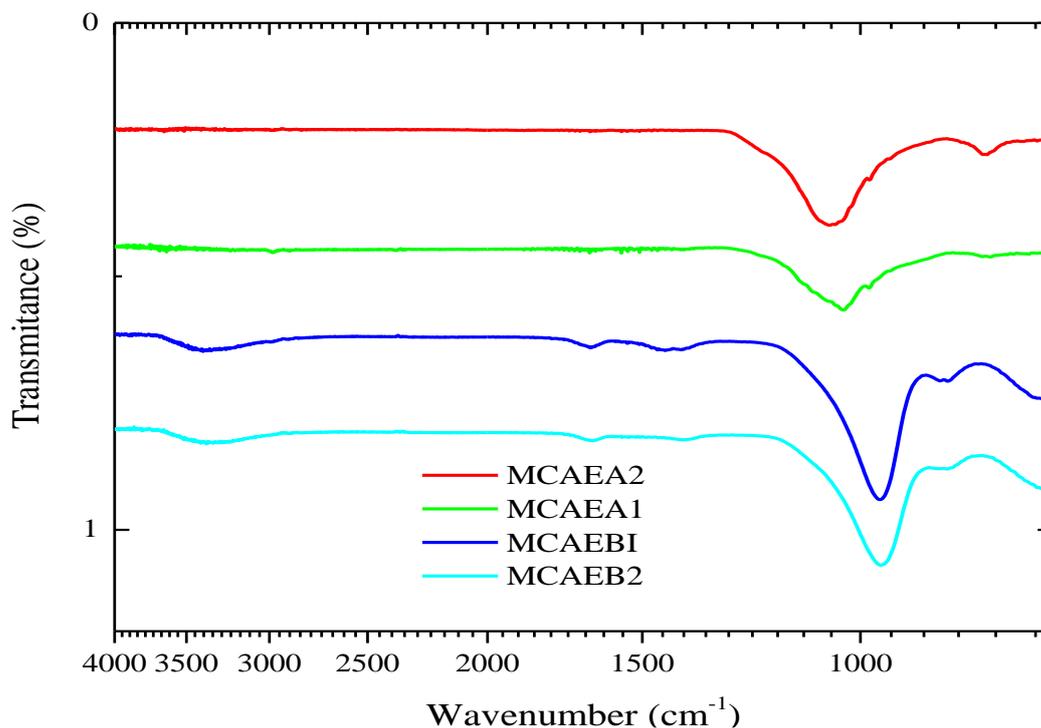


Figura 01. Espectro de FTIR das amostras de biossílicas obtidas do bagaço da cana de açúcar.

A análise FTIR das biossílica obtida (figura 1), corroborado que grupos funcionais derivados do silício estão presentes em todas as amostras avaliadas. Os padrões detectados na faixa de frequência entre 1050 e 1100 cm^{-1} demonstram a presença de alongamento assimétrico de Si - O - Si (Morales-Paredes et al., 2023). Para as extrações básicas, são encontrados os picos detectados em 800 cm^{-1} correspondem à flexão assimétrica do silanol (Si-OH), como resultado da adsorção de água na superfície da sílica. Embora em 800 cm^{-1} vibrações de grupos siloxano (Si-O-Si) também possam ser encontradas (Morales-Paredes et al., 2023). em 3421 cm^{-1} foi associada ao grupo Si-OH (Lacerda et al, 2013). De acordo com Chindaprasirt e Rattanasak, (2020). Os grupos silanol são geralmente encontrados na superfície e na estrutura das partículas de sílica. Os grupos OH da superfície do silanol são os principais centros de absorção das moléculas de água. A molécula de água pode estar associada por ligações de hidrogênio a silanóis superficiais e, às vezes, a grupos silanóis internos.

Difratogramas de raios X de biossílica são mostrados na figura 02. As formações de fases cristalinas foram confirmadas na biossílica MCAEA1 e MCAEA2

extraídas com ácido, com maior intensidade na MCAEA₁, enquanto a biossílica MCAEB₁ e MCAEB₂ apresentaram estrutura amorfas extraídas com bases.

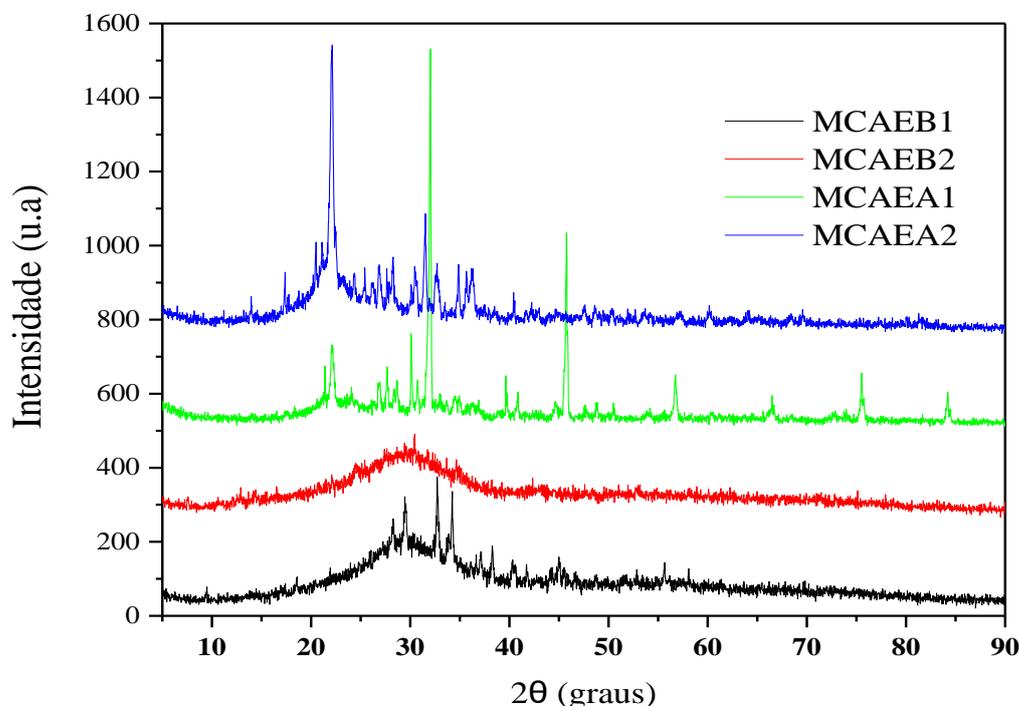


Figura 01. Espectro de raios -X das amostras de biossílicas obtidas do bagaço da cana de açúcar.

Para as amostra extraídas com ácido (MCAEA₁ e MCAEA₂). Os picos mostram a presença de fases cristalinas da biossílica nas formas de: quartzo (Q) ($2\theta = 21^\circ$, $2\theta = 27^\circ$ e $2\theta = 39^\circ$) maior intensidade para MCAEA₂, maior temperatura de extração ácida, cristobalita (C) ($2\theta = 36,5^\circ$) maior intensidade para MCAEA₁ menor temperatura de extração ácida; além desses, foram detectados picos relacionados à estrutura da muscovita (M) ($2\theta = 24,5^\circ$) o que se deve, provavelmente, à contaminação do bagaço por partículas do solo, assim como o quartzo. ($2\theta = 36,5^\circ$) e quartzo (Q) ($2\theta = 21^\circ$, $2\theta = 27^\circ$ e $2\theta = 39^\circ$) (Paula et al, 2009).

Os difratogramas de nanopartículas de sílica para as amostras extraídas com bases (MCAEB₁ e MCAEB₂) indicam a presença apenas de sílica amorfa que é caracterizada pela presença de um único pico largo, atingindo seu máximo em $2\theta = 22^\circ$, corroborando com exemplos na literatura (Rovani et al 2019; Liou e yang, 2011; Music et al, 2011). De acordo com Athinarayanan et al, (2015), o autor considera a baixa toxicidade, elavada solubilidade e estabilidade térmica da sílica amorfa, sílicas

biogênicas que apresentam características amorfas são ideais para aplicação na área médica, biomédica e principalmente no tratamento de água.

CONCLUSÃO

Para os processos de extração de sílica biogênica pelo método ácido e pelo método básico, os melhores resultados foram obtidos pelo método básico com rendimentos acima de 90 % com teor de sílica (SiO₂) acima de 50% pelo EDX, apresentando características de difratogramas de raios-x com características amorfos, sem toxicidades, o que torna esse material essencial para produção de catalisadores do tipo MCM-41 para purificação de água e efluentes.

REFERÊNCIAS

ACOMPANHAMENTO da safra brasileira de cana-de-açúcar: Safra 2020/21 N.3 - Terceiro levantamento 13 DEZEMBRO 2020. CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília, v.7, 2021.

ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V.S.; ALHAZMI, M.; ALATIAH, K.A.; ALSHATWI, A.A BELINI, U. L.; FILHO, M. T.; MENDES, L. M.; LEITE, M. K. DE LIMA, P. R. Teor de Sílica em Compósitos Confeccionados com Bagaço de Cana-de-açúcar e Eucalipto. *Floresta e Ambiente*. 19(2) : 250-255p. 2012.

CARVALHO DE MATOS, W. E.; SILVA, H. J. B.; DA PAZ, G. M.; DOS SANTOS, V. B. Utilização de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como material de preenchimento estrutural ou pozolânico para a produção de argamassas cimentícias: uma revisão. *Revista Matéria*, v.26, n.4, 2021.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento/Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-Açúcar, V. 4 - SAFRA 2017/18- N.1 - Primeiro levantamento, junho/2023.

DE PAULA, M. O.; TINOCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.13, n.3, p.353-357, 2009.

ECOWOOD do Brasil. Produção de Painel Industrial AFB (Agricultural Fiber Board) com bagaço de cana [online]. Available from:

FILHO, G. F.F.A.; ARAUJO, A. B. F.S.; SILVA, L. R. B.; BARROS, T. R. B. Valorization of solid waste (sugarcane bagasse ash) with applications in synthesis of zeolite NaA. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.7, n.6, p. 58748-58763, 2021.

FONSECA, J. J. S. Metodologia da pesquisa científica. Fortaleza: UEC, 2002. Apostila.

FUNGARO, D.A.; BROVANI, S. Extração de Sílica a partir das Cinzas de Resíduo da Cana-de-Açúcar em Diferentes Condições de Extração Alcalina. Universidade Federal do ABC – UFABC. Santo André - SP . Anais . ISBN: 978-65-5040-024-8 p. 239. 2019.

HELENO, R. A., REIS T. V. S., FUNGARO D. A. Síntese de Sílica Gel obtida a partir das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar por diferentes processos. “CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION” São Paulo – Brazil – May 20th to 22nd . 2015. http://www.nucleoestudo.ufla.br/necana/pdfs/aproveitamento_de_bagaco.pdf.

KAAB, A.; SHARIFI, M.; MOBLI, H.; NABAVI-PELESARAEI, A.; CHAU, K. W. Avaliação combinada do ciclo de vida e inteligência artificial para previsão da energia de saída e impactos ambientais da produção de cana-de-açúcar. Ciência. Meio Ambiente. V664, 2019.

KOUL, B.; YAKOUB, M. SHAH, M.P. Estratégias de gestão de resíduos agrícolas para a sustentabilidade ambiental. Meio Ambiente. Res. , 206. 2022.

LEBLOND, J.S.; HORWELL, C.J.; WILLIAMSON, B.J.; OPPENHEIMER, C. Generation of crystalline silica from sugarcane burning, Journal of Environmental Monitoring, v. 12, p. 1459-70. 2010.

LIMA, V. M. E.; BARROS, L.C.; DE MELO NETO, A.A. Characterization of sugarcane bagasse ash (SBA) and its evaluation for use in alkali-activated slag mixtures. Cerâmica. 67, 123-130, 2021.

MARCOS O. DE PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.13, n.3, p.353-357, 2009.

MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVANIC, L.; Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. Braz. J. Chem. Eng. 2011, 28, 89.

RAFIEE, E.; SHAHEBRAHIMI, S.; FEYZI, M.; SHATERZADEH, M.; Otimização da síntese e caracterização de nanosílica produzida a partir de casca de arroz (um resíduo comum). Int. Nano Lett. 2012, 2, 29.

ROVANI, S.; SANTOS, J. J.; CORIOB, P.; FUNGAROA, D. An Alternative and Simple Method for the Preparation of Bare Silica Nanoparticles Using Sugarcane Waste Ash, an Abundant and Despised Residue in the Brazilian Industry. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 30, No. 7, 1524-1533, 2019.

SCARAMUZZI, A. Efeito Adjuvante da Sílica Mesoporosa nanoestruturada SBA-15 na imunização pela via oral. Dissertação de Mestrado. Universidade de São paulo-

USP. São paulo, 2009.

SÍNTESE de nanopartículas de sílica biogênica a partir de casca de arroz para aplicações biomédicas. *Ceram. Internacional*, 41 (1) (2015), pág .281.