

Academicth

INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

Síntese de Sílica Gel obtida a partir das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar por diferentes processos

HELENO, R. A.^a, REIS T. V. S.^a, FUNGARO D. A.^{a*}

a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000

*dfungaro@ipen.br

Resumo

Cinzas do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar (CCA) foi usada na síntese de sílica xerogel (SG) por três diferentes rotas. SG foi produzida usando extração alcalina seguida por precipitação ácida. O processo de síntese foi otimizado pela aplicação de uma grande variedade de condições experimentais. SG não foi obtida usando tratamento alcalino clássico para a extração de sílica. SG foi sintetizada com sucesso via fusão com NaOH seguida de reação hidrotérmica usada para preparar solução de silicato de sódio. A melhor condição para a produção de sílica gel foi alcançada com a formação do gel realizada à 80 °C. Nosso resultado experimental sugere que CCA pode ser convertida em um produto de valor agregado, minimizando o impacto ambiental causado por problemas de disposição.

Palavras-chave: Sílica Xerogel; Cinzas de biomassa; Cana-de-açúcar.

1. Introdução

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis (Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 2008).

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração dos setores industrial e de serviços, pelos quais é possível obter energia térmica e elétrica.

Uma tonelada de cana-de-açúcar gera cerca de 320 kg de bagaço, do quais 90% são usados na produção de energia. A importância da cogeração de energia utilizando o bagaço reside no fato de que ela coincide com o período de seca dos reservatórios das usinas hidrelétricas e, dessa forma, possui importante caráter complementar. As cinzas geradas são consideradas como subproduto tornando-se passivos ambientais. Estima-se que foram geradas 13,71 milhões de toneladas de cinzas de bagaço no Brasil em 2011 (UNICA, 2011).

“CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION”

São Paulo – Brazil – May 20th to 22nd - 2015

As cinzas provenientes da queima dos resíduos de biomassa da cana-de-açúcar apresentam a sílica como principal composto químico. Essa característica pode possibilitar o emprego desse resíduo como fonte de silício de baixo custo.

O objetivo do estudo foi avaliar três processos de obtenção de sílica xerogel a partir das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar. O efeito de diferentes parâmetros da síntese foi investigado. A sílica xerogel é considerada um produto de valor agregado por apresentar inúmeras aplicações em diversos ramos de atividade.

2. Métodos

Todos os reagentes usados foram de grau analítico (hidróxido de sódio e ácido acético). A amostra de cinzas oriunda da queima dos resíduos da cana de açúcar foi fornecida pela empresa COSAN S.A. Estufa (Fanen Orion modelo 515), mufla (Quimis - modelo Q-318M24) e agitador mecânico (Ética modelo 430) foram utilizados.

2.1. Síntese de sílica gel por Processo de Duas Etapas

2.1.1. 1^a. Etapa - Processo de fusão

Misturou-se 1 g cinzas com 1,3 g NaOH em cápsula e triturou-se até obter-se uma mistura homogênea. Esta foi aquecida em mufla a 550 °C por 1 h em cadinho de porcelana. Esfriou-se a mistura fundida resultante à temperatura ambiente. Triturou-se a mistura em cápsula de porcelana e o sólido resultante foi colocado em béquer de teflon, adicionou-se 100 mL de água destilada a este posteriormente. Agitou-se a suspensão no agitador mecânico por 24 h.

2.1.2. 2^a. Etapa - Tratamento hidrotérmico

A suspensão foi colocada em estufa em certa temperatura, por tempo variável, com vidro de relógio sobre o béquer. Esta foi filtrada com papel de filtro quantitativo. Guardou-se o líquido da filtração para preparação de sílica gel (solução de silicato de sódio). O sólido foi seco em estufa a 80 °C. Este então foi triturado em cápsula de porcelana e pesado. Mediu-se o volume da solução de silicato de sódio

Os seguintes parâmetros da síntese foram variados na segunda etapa do processo: tempo (1 - 24 h) e temperatura (95 - 100 °C) na estufa. Os produtos foram denominados SG1 a SG14.

2.1.3. Obtenção da sílica gel

À solução de silicato de sódio foi adicionado um volume ácido acético 3,0 mol L⁻¹ até pH 7. A sílica formada foi deixada por pelo menos 20 h num frasco fechado à temperatura ambiente para a formação de gel ter início ou continuar. Decorrido esse tempo, a mistura de sílica gel e acetato de sódio foi lavada com água destilada e filtrada em papel de filtro quantitativo. O filtrado foi descartado, enquanto a sílica retida no filtro foi levada a estufa por 24 h à 80°C. Triturou-se o gel seco, pesando-o e guardando-o em sequência (Kamath e Proctor, 1998; Kalapathy et al. 2000a , 2000b, 2002).

2.2. Síntese de sílica gel por processo em uma Etapa

2.2.1. Obtenção da solução de silicato de sódio

Em béquer de teflon, misturou-se 1g de cinzas com 10 mL de NaOH 3mol.L⁻¹. A suspensão resultante foi levada para estufa, com vidro de relógio, a temperatura de 100 °C por 3h. Depois, filtrou-se a suspensão, secou-se e pesou-se o sólido retido e pesou-se e mediu-se volume do filtrado.

2.2.2. Obtenção da sílica gel

O mesmo procedimento descrito no item 2.1.3 foi empregado. A amostra foi denominada SG15.

2.3. Síntese de sílica gel com etapa de gelificação à 80 °C

2.3.1. Obtenção da solução de silicato de sódio

Na obtenção da solução de silicato de sódio usou-se o processo de duas etapas descrito no item 2.2.1. As condições usadas na segunda etapa foram 90 °C na estufa por 20 h.

2.3.2. Obtenção da sílica gel

Adicionou-se ácido Acético 3mol.L⁻¹ até pH = 7,00. Colocou-se o béquer em estufa a 80 °C por 1 hora, com vidro de relógio (Etapa de gelificação). Lavou-se o gel duas vezes com 100 mL de água destilada e filtrou-se posteriormente. Reservou-se o líquido (solução de acetato de sódio) separado do gel. Submeteu-se o gel a 135 °C em estufa por 24 horas. Evaporou-se a solução de acetato de sódio em estufa a 100 °C a fim de obter o sal proveniente da secagem. Pesou-se a solução de acetato de sódio, guardando-a posteriormente (Ferret, 2013). O produto foi denominado SG16.

2.4. Caracterização dos materiais

2.4.1. Fluorescência de Raios-X

Os teores de óxidos foram determinados por análise semiquantitativa sem padrões com análises de elementos químicos de Flúor a Urânio em Espectrofotômetro de Fluorescência de RX Axios Advanced, marca PANalytical da Phillips. A perda ao fogo foi realizada em mufla a 1050 °C por 1 h.

2.4.2. Difração de Raios-X

A composição mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X no equipamento Rigaku, modelo Multiflex, gerada a 40 kV e 20 mA usando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A velocidade angular foi de 10/min e o intervalo de varredura foi de $2\theta = 50$ a 800. Os valores de distância interplanar (d) das amostras foram comparados com padrões disponíveis no sistema International Centre for Diffraction Data / Joint Committee on Power Diffraction Standards (ICDD/JCPDS).

2.4.3. Análise Granulométrica a LASER

A análise granulométrica a laser foi realizada por analisador de partículas Malvern MSS Mastersizer 2000 Ver. 5.54 (0,02-2000 μm) em meio dispersante de álcool isopropílico e velocidade da bomba de 2500 rpm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das cinzas de biomassa

3.1.1. Composição Química

A composição química da amostra de cinzas de biomassa calcinada à 1050 °C, onde não sobrou nenhum resíduo, ou seja, a combustão foi completa, foi obtida por FR-X (Tabela 1). A sílica foi o composto predominante da cinza com ~ 82 % da massa da amostra. Encontraram-se os compostos de alumínio, ferro, potássio e magnésio em quantidades entre 1,3 %. Os outros óxidos são considerados impurezas por apresentarem teores < 1%.

Tabela 1. Composição química dos elementos principais presentes nas das cinzas de biomassa

Óxidos	Teor (% em massa)	Óxidos	Teor (% em massa)
SiO ₂	81,6	SO ₃	0,52
Al ₂ O ₃	7,94	Cl	0,36
Fe ₂ O ₃	2,31	Na ₂ O	0,26
K ₂ O	2,10	MnO	0,06
MgO	1,26	Ta ₂ O ₅	0,04
P ₂ O ₅	1,07	NiO	0,03
CaO	0,98	As ₂ O ₃	0,03
TiO ₂	0,67	PF	0,79

PF= Perda ao fogo à 1050 °C por 1h

A cana-de-açúcar absorve mais silício que qualquer outra planta cultivada (Matinchenkov e Calvert, 2002). A entrada desse elemento se dá na forma de ácido monossilício (H₄SiO₄ ou Si(OH)₄), que é retirado da solução do solo pelas raízes da planta e, em seguida, a sílica se precipita com a perda de água, durante a transpiração, acumulando-se no tecido vegetal (Sangster et al., 2001; Schaetzel e Anderson, 2005).

O silício nas plantas é representado principalmente pela opala-A, (SiO₂.nH₂O), também conhecida como fitólito (Meunier et al., 2008) e pode apresentar de uma a várias dezenas de micrômetros de diâmetro (Alexandre et al., 1997). De acordo com Anderson (1991), durante o seu desenvolvimento, a cana-de-açúcar consegue retirar entre 500 a 700 Kg Si ha⁻¹ do solo.

Quanto à presença de alumínio nas cinzas, estima-se que 70% das áreas cultivadas com cana-de-açúcar no Brasil encontram-se em solos ácidos. As características desses solos são baixa disponibilidade de bases trocáveis e elevados teores de alumínio trocável disponível para absorção pela planta (Koffler et al, 1986).

3.1.2. Caracterização Mineralógica

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da amostra das cinzas de biomassa. Verificou-se apenas a fase cristalina referente ao quartzo (SiO_2 - ICDD 01-085-0794). O quartzo (mais abundante na natureza), a trimidita e cristobalita são exemplos de forma cristalina da sílica, enquanto a chamada sílica gel apresenta estrutura amorfa (Foletto et al. 2005).

A presença de apenas fase cristalina da sílica nas cinzas está relacionada com a temperatura e o tempo de queima da cana-de-açúcar. Geralmente, quando a temperatura de queima é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida nas cinzas é predominantemente amorfa. Em temperaturas de queima suficientemente altas ($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ - $1010\text{ }^\circ\text{C}$), a sílica amorfa presente na cana é convertida em cristobalita (Le Blond et al, 2010).

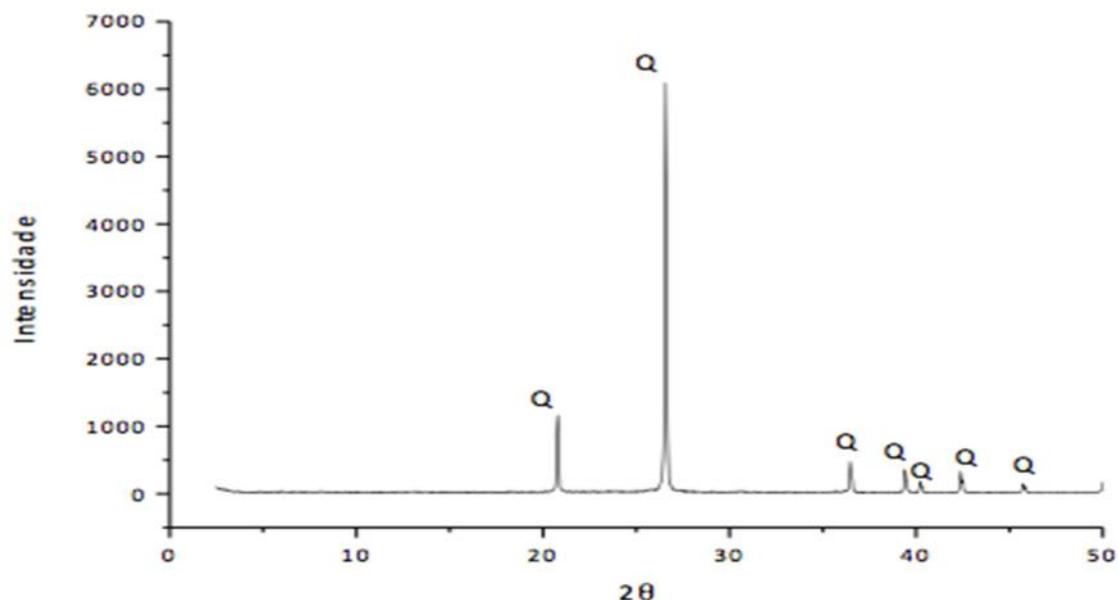


Figura 1. Difratograma de raios X das cinzas de biomassa: Q= quartzo

3.2. Análise dos produtos obtidos na lixiviação alcalina das cinzas de biomassa

Na lixiviação alcalina de um material, o tipo e a quantidade dos produtos sintetizados dependem de diversas condições experimentais, tais como: a matéria prima; o tipo e a concentração do agente de ativação; a pressão; a temperatura; o tempo de reação; a relação volume de solução alcalina/massa de matéria prima, o uso de promotores (sementes, direcionadores), etapa de fusão antes do tratamento hidrotérmico, etc. Assim sendo, testes foram realizados usando-se diferentes condições experimentais visando determinar as ótimas condições de síntese para obtenção da sílica gel. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de Raios-X, pois a sílica gel apresenta um difratograma típico de material amorfo. O rendimento da síntese foi estimado a partir da massa de sílica gel obtida.

3.2.1. Síntese de sílica gel por Processo de Duas Etapas

A Tabela 2 mostra os parâmetros utilizados na segunda etapa da síntese de sílica gel e os resultados obtidos. A Sílica gel é essencialmente não cristalina (amorfa) apresentando no difratograma uma banda cujo máximo é em torno de $\theta = 22^\circ$. A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X da amostra SG10 como exemplo de resultado de amostra amorfa obtida.

Tabela 2. Parâmetros da segunda etapa da síntese de sílica gel por processo de duas etapas

Amostra	2ª ETAPA		m _{SG} (g)
	Tempo na estufa (h)	Temperatura (°C)	
SG1	1	100	n.f
SG2	2	100	0,232
SG3	3	100	0,248
SG4	6	100	0,366
SG5	20	100	0,431
SG6	24	100	n.f
SG7	2	90	0,388
SG8	3	90	0,402
SG9	6	90	0,53
SG10	20	90	0,689
SG11	2	95	n.f
SG12	3	95	n.f
SG13	6	95	n.f
SG14	20	95	n.f

(*) m_{SG}= massa de sílica gel; n.f= não formou sílica gel pura

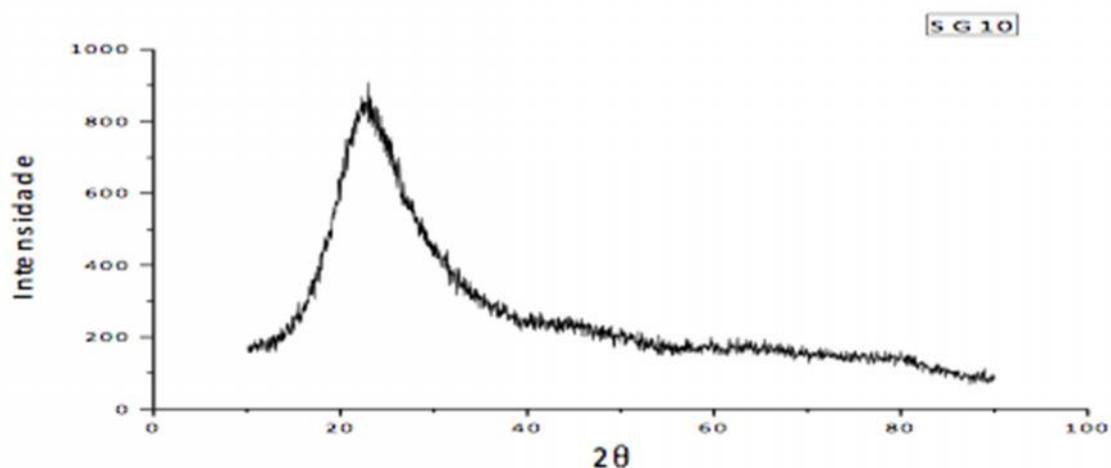


Figura 2. Difratograma de raios X da SG10.

Observou-se que na temperatura de 90 °C formou-se apenas sílica gel com rendimento diretamente proporcional ao tempo na estufa. Na temperatura de 95 °C, o difratograma mostra a presença de sílica gel juntamente com picos que indicaram a formação do caráter cristalino da sílica, o qual aumentou com o aumento do tempo de estufa.

Na temperatura de 100 °C e com tempo de estufa de 1 h, não houve a formação de gel após o tempo de repouso. Nos tempos de 2 a 20 h houve a formação sílica gel. Após 24 h de estufa foi obtido apenas material cristalino provavelmente cristobalita (Le Blond et al, 2010). A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X da amostra SG6, exemplo de resultado de tal estrutura.

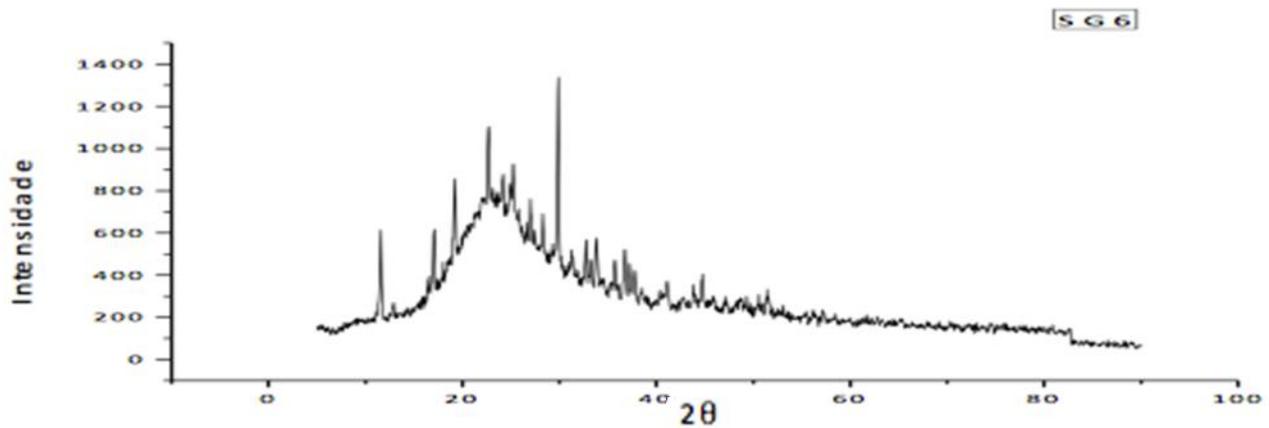


Figura 3. Difratoograma de raios X da SG6.

Testes com as condições das amostras SG10 e SG14 foram realizados em duplicata e os resultados mostraram-se reproduzíveis. A síntese usada na obtenção da amostra SG10 apresentou o maior rendimento de sílica gel.

3.2.2. Síntese de sílica gel por Processo de uma Etapa

Observou-se que após a adição de ácido acético na solução aquosa obtida no tratamento hidrotérmico não houve a formação de gel durante o tempo de repouso (amostra SG15). Este fato indica que o processo de uma etapa não é eficiente para transformar a fase cristalina presente nas cinzas (quartzo) em silicato de sódio solúvel em quantidade suficiente para a formação de sílica gel.

3.2.3. Síntese de sílica gel com etapa de gelificação à 80 °C

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios X da amostra de cinzas tratada pelo processo de duas fases, onde na etapa de formação de sílica gel foi aplicada temperatura de 80 °C. Obteve-se sílica gel na quantidade de 0,742 g e 1,663 g de acetato de sódio. Esse método apresentou um rendimento da síntese 7% maior do que aquele onde a etapa de formação de sílica gel é obtida em temperatura ambiente (amostra SG10). Na parte operacional há um grande ganho de tempo, já que essa etapa passou de no mínimo 20 h para 1 h de duração.

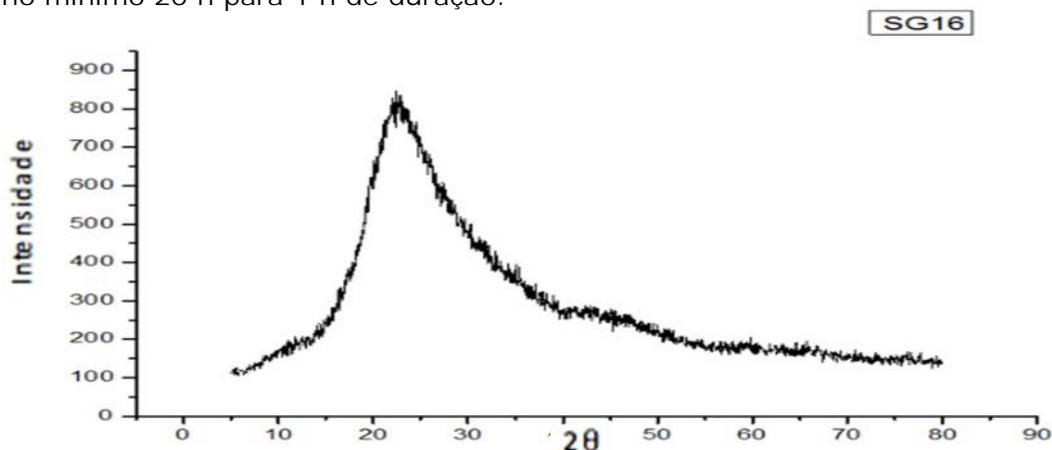


Figura 4. Difratoograma de raios X da SG16.

4. Conclusão

O processo de duas etapas, embora seja um método longo, houveram resultados significativos quanto à obtenção de sílica xerogel amorfa. O ensaio da amostra SG10 foi o que apresentou o melhor resultado e, portanto, foi o selecionado como parâmetro de comparação para os outros métodos analisados.

O uso do Processo de uma Etapa não resultou em formação significativa de sílica gel e foi, portanto, considerado inadequado para tal fim.

Por fim, o processo onde a etapa de gelificação foi realizada à 80 °C, o ensaio da Amostra SG16 apresentou o maior rendimento de sílica gel em comparação ao ensaio da amostra SG10 do método de duas etapas. As seguintes vantagens foram observadas em comparação ao processo de duas etapas: o procedimento é mais rápido; não há repouso à temperatura ambiente, reduzindo-se assim as chances de possíveis contaminações da sílica gel formada. Por isso, esse método foi selecionado para ser usado na síntese da sílica gel em maior escala e posterior caracterizações e aplicações.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa COSAN S.A. pelo fornecimento das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar, a qual foi a matéria prima utilizada durante a realização da pesquisa.

6. Referências

Alexandre, A., Meunier, J.D., Colin, F., Koud, J.M., Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 677-682, 1997.

Anderson, D.L. Soil and leaf nutrient interactions following application of calcium silicate slag to sugarcane. *Fertilizer Research*, v.30, p. 9-18, 1991.

Atlas de Energia Elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília : Aneel, 2008. <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf> Acesso em 04/02/2015

Ferret, L. S., Obtenção de zeólitas e sílica de cinzas de carvão, V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 22 a 24 de agosto de 2013, Gramado, RS

Folleto, E. L., Hoffman, R., Hoffman, R. S., Portugal Jr., V. L., Jahn, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova*, v.28, p.1055-1060, 2005. *Química Nova*, v.28, p.1055-1060, 2005.

Kamath, S.R., Proctor, A., Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. *Cereal Chemistry*, v.75, p.484-487, 1998.

Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.75, p.464-468, 2000a.

Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. A Simple method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, v.73, p.257-262, 2000b.

Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, v.85, p.285-289, 2002.

Koffler, N. F., Lima, J.F.W.F., Lacerda, M.F., Santana, J.F., Silva, M.A. Caracterização edafo-climática das regiões canavieiras do Brasil. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA) – Planalsucar, 1986. 78p.

Le Blond, 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.

Matichenkov, V.V., Calvert, D.V. Silicon as a beneficial element for sugarcane. *JOURNAL American Society of Sugar Cane Technologists*, v. 22, p. 21-30, 2002.

Meunier, J.D., Guntzer, F., Kirman, S., Keller, C. Terrestrial plant-Si and environmental changes. *Mineralogical Magazine*, v. 72, p. 263-267, 2008.

Sangster, A.G., Hodson, M.J., Tubb, H.J. Silicon deposition in higher plants. In: Datnoff, G.H.; Snyder, G.H.; Korndorfer, G.H. (Editors). *Silicon in Agriculture*. Elsevier Science B.V, 2001.

Schaetzl, R.J., Anderson, S. *Soils: Genesis and Geomorphology*. New York: Cambridge University Press, 2005.

UNICA - União da Indústria de Cana-De-Açúcar <http://www.unica.com.br/> Acesso em 10 de Janeiro de 2015