

# Extração de Sílica a partir das Cinzas de Resíduo da Cana-de-Açúcar em Diferentes Condições de Extração Alcalina

<sup>a</sup>Fungaro, D.A.; <sup>b</sup>Rovani, S.

<sup>a</sup>dafungaro@gmail.com

<sup>a,b</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

## Resumo

Uma amostra de cinzas geradas durante a queima de resíduos de cana-de-açúcar foi triturada com NaOH sólido variando-se a relação cinzas: NaOH (m/m). As misturas foram submetidas ao processo de fusão a 450 oC por 1 h. Após o resfriamento, a sílica da massa fundida foi lixiviada para a fase líquida na forma de silicato de sódio. Seguindo a separação do sólido e do líquido, partículas de sílica foram precipitadas pela adição de ácido sulfúrico até pH 7 à solução de silicato de sódio. O rendimento das amostras mostrou-se constante e uma pureza de 89% foi alcançada. As amostras de cinzas e de sílica produzidas foram caracterizadas por difração de raios-X, fluorescência de raios-X e análise elementar.

**Palavras-chave:** Cana-de açúcar; cinzas de biomassa; extração alcalina; sílica.

## Introdução

O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, produzindo cerca de 640 milhões de toneladas por ano (Conab, 2017). A palha e o bagaço são os principais resíduos, os quais são queimados como combustível em caldeiras que geram o vapor d' água utilizado na produção de açúcar e etanol e em processos de cogeração de energia. A queima resulta em cerca de 3-12 milhões de toneladas de cinzas/ano que são dispostas em aterros. A disposição inadequada pode causar problemas ambientais e à saúde humana, especialmente quando a sílica presente nas cinzas estiver na forma cristalina (LeBlond, *et al.*, 2010).

As cinzas dos resíduos de cana-de-açúcar são constituídas principalmente de silício podendo, portanto ser usada como uma fonte renovável para obtenção de sílica por processo de extração alcalina seguida de precipitação ácida (Kalapathy *et al*, 2000; Alves *et al*, 2017; Rovani *et al.*, 2018). O processo de extração e a quantidade da sílica extraída são dependentes de vários fatores. O objetivo deste estudo foi avaliar a influencia da relação cinzas:NaOH usados na extração alcalina no rendimento e na pureza da sílica obtida por precipitação com ácido sulfúrico.

## Material e Métodos

### Materiais

Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada. A amostra de cinzas oriunda da queima dos resíduos da cana de açúcar foi fornecida por Usina localizada na região de Franca. Hidróxido de sódio em micro perolas (> 99 %) e Ácido sulfúrico (95-97 %) da Merck foram usados. Estufa (Fanen Orion modelo 515), mufla (Quimis - modelo Q-318M24) e agitador magnético foram utilizados.

### Síntese da sílica

A amostra de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar (CCA) foi misturada com NaOH sólido na proporção de 1:1,5 e 1: 2 (em massa) até obtenção de mistura homogênea. A mistura foi colocada em mufla à 450 °C por 1 h. Após resfriamento, foi adicionada água na mistura fundida na relação de 8 mL para cada um grama de cinzas e a mistura foi deixada sob refluxo durante 1 h. Após filtração, na solução de silicato de sódio foi adicionado ácido sulfúrico 6 mol L<sup>-1</sup> até o pH 7 para precipitação da sílica. A sílica foi lavada com água e seca à 120 °C por 12 h. O rendimento de extração (R em %) da sílica foi calculado utilizando a seguinte equação (1):

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

### Caracterizações dos materiais

A análise de difração de Raios-X foi realizada com difratômetro Rigaku Multiflex com ânodo de Cu usando radiação Co K $\alpha$  a 40 kV e 20 mA, 2 $\theta$  de 5-80° com um tempo de escaneamento de 0,5° min<sup>-1</sup>. A composição química foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X usando equipamento da Malvern Panalytical, modelo Zetium. A análise elementar foi realizada no equipamento Perkin Elmer-CNH 2400.

## Resultados e Discussão

### Caracterização das cinzas do resíduo da cana-de-açúcar

A composição química da amostra de cinzas do resíduo da cana-de-açúcar (CCA) determinada por fluorescência de raios-X (na forma de óxidos) e pela análise elementar está apresentada na Tabela 1. A sílica foi o elemento principal da amostra (~ 50%), juntamente com

quantidades de ferro, alumínio e titânio entre ~14-4%. Os demais elementos foram considerados impurezas do solo e plantio por apresentarem conteúdo  $\leq 1,5\%$ .

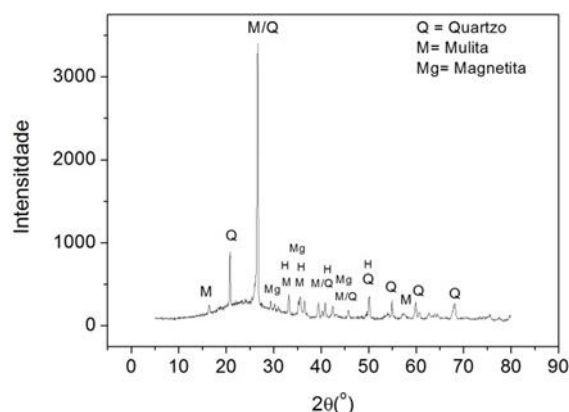
**Tabela 1.** Composição química dos principais elementos presentes nas cinzas de biomassa de cana-de-açúcar

Elementos	% em massa	Elementos	% em massa
SiO <sub>2</sub>	52,1	MgO	0,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0	SO <sub>3</sub>	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,9	Outros	$\leq 0,10$
TiO <sub>2</sub>	4,11	C	14,3
CaO	1,47	N	0,49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,36	H	0,20
K <sub>2</sub> O	1,01		

Em amostras de CCA coletadas em diferentes usinas brasileiras os teores de sílica estavam entre 55-96% (Cordeiro *et al.* 2009a; 2009b; Sales e Lima 2010; Faria *et al.* 2012; Almeida *et al.* 2015). Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CNH) representam principalmente a matéria orgânica da biomassa que reage na combustão produzindo calor. Estes elementos estão presentes na biomassa lignocelulósica na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina (polímero complexo composto de grupos metoxi e fenilpropânicos). O conteúdo de CNH presente nas cinzas está relacionado com a combustão incompleta da biomassa e compostos que não volatilizaram.

No difratograma de raios-X da amostra de CCA (Fig. 1) foi observada a presença das fases cristalinas relacionada ao quartzo, magnetita e mulita, que também foram identificados pela fluorescência de raios-X (Tabela 1). A fase cristalina do quartzo está relacionada com a temperatura de queima do resíduo entre 900–1010 °C (Le Blond, *et al.*, 2010).

**Figura 1.** Difratograma da amostra de CCA

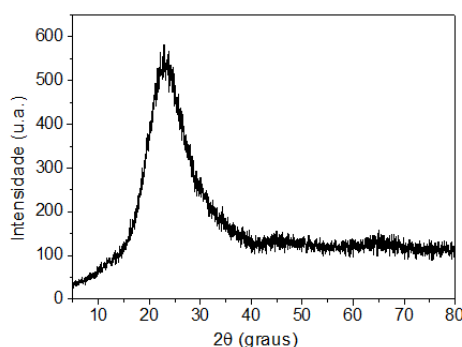


## Caracterização das sílicas sintetizadas

A avaliação do rendimento da extração da sílica a partir da CCA foi realizada com duas proporções de cinzas: NaOH. O rendimento foi de 29% e 26% para a relação de 1:1,5 e 1: 2,0, respectivamente. Após a agitação da mistura fundida em água e, posterior filtração, o resíduo retido no papel de filtro era constituído de material carbonáceo, sílica e sódio que não reagiram e impurezas inertes das cinzas. As massas de resíduos estavam entre 36-40% em relação à quantidade de cinzas adicionadas para os dois ensaios. Considerando a similaridade dos resultados, outras caracterizações foram realizadas para a amostra de sílica sintetizada com a relação 1:1,5 de cinzas: NaOH.

Na Figura 2 é mostrado o difratograma de raios-X, no qual a presença de sílica amorfa é caracterizada pela banda de difração cujo máximo é em torno de  $\theta = 22^\circ$  (Rovani *et al*, 2018). A ausência da fase cristalina no material indica que impurezas, como sal de sulfato, ou sílica cristalina que não reagiu na síntese não estão na amostra em quantidade detectável.

**Figura 2.** Difratograma da sílica sintetizada a partir de CCA na relação 1:1,5 de cinzas: NaOH



A sílica foi o componente predominante no produto final sintetizado pela extração alcalina, com teores muito baixos de outros elementos que estavam presentes nas cinzas de biomassa da cana-de-açúcar em quantidades significativas, tais como,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$   $\text{MgO}$ , etc. (Tabela 3). Cabe destacar no resíduo, o teor de 48% de sódio e 15% de sílica, indicando a dificuldade da extração da sílica devido à presença de elementos nas cinzas que dificultaram a dissolução do quartzo cristalino, como o ferro e o alumínio. As porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio do resíduo corresponderam à 2,005%, 1,155% e 0,015%, respectivamente.

Estudos anteriores mostraram que a sílica precipitada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou menor rendimento, porém maior pureza, quando comparada à sílica obtida com  $\text{HCl}$  nas mesmas condições experimentais (Rovani *et al*, 2019).

**Tabela 2.** Composição química da sílica e do resíduo obtidos no processo de extração alcalina



Óxidos	Sílica (% em massa)	Resíduo (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	89,1	15,2
Na <sub>2</sub> O	2,67	48,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	11,0
SO <sub>3</sub>	0,76	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	4,39
TiO <sub>2</sub>	0,07	2,50
CaO	0,06	0,75
Outros	< 0,01	≤ 0,30

### Considerações Finais

Os resultados indicaram que é possível obter sílica a partir cinzas de resíduo de cana-de-açúcar, por extração alcalina seguida de precipitação com ácido sulfúrico, com pureza > 80 % e sem nenhum tratamento prévio da matéria-prima. O rendimento do produto final foi aproximadamente constante usando razão de 1,1:5 ou 1:2 de cinza:NaOH (em massa) na extração alcalina, o qual foi afetado por elementos presentes na matéria-prima, principalmente ferro e alumínio.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo auxílio financeiro.

### Referências bibliográficas

- ALMEIDA, F.C.R.; SALES, A.; MORETTI, J.P.; MENDES, P.C.D. 2015. Sugarcane bagasse ash sand (SBAS): Brazilian agroindustrial by-product for use in mortar. *Construction and Building Materials*, v. 82, p. 31-38.
- ALVES, R.H.; REIS, T.V.S.; ROVANI, S.; FUNGARO, D.A. 2017. Green Synthesis and Characterization of Biosilica Produced from Sugarcane Waste Ash. *Journal of Chemistry*, vol. 2017, Article ID 6129035, 9 pages, doi:10.1155/2017/6129035.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento/Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-Açúcar, V. 4 - SAFRA 2017/18- N.1 - Primeiro levantamento, abril/2017, ISSN: 2318-7921.
- CORDEIRO, G.C., TOLEDO FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R. 2009a. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Química Nova*, v. 32, p. 82-86,
- CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; TAVARES, L.M.; FAIRBAIRN, E.M.R. 2009b. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 110-115.
- FARIA, K.C.P.; GURGEL, R.F.; HOLANDA, J.N.F. 2012. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, v. 101, p. 7-12.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A., SHULTZ, J. 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 257-262.



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

ROVANI, S.; FUNGARO, D.A; CARVALHO, F.B.; SANTOS, J.J. 2019. A comparative study of methods for the synthesis of silica nanoparticles from sugarcane waste ash. *Spring 2019 ACS National Meeting in Orlando, FL*, March 31 – April 4.

ROVANI, S.; SANTOS, J.J.; CORIO, P.; FUNGARO, D.A. 2018.Highly pure silica nanoparticles with high adsorption capacity obtained from sugarcane waste ash. *ACS Omega*, v. 3, p. 2618-2627.

SALES, A.; LIMA, S.A.; 2010.Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Management*, v. 30, p. 1114-1122.