



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA BIOGÊNICA A
PARTIR DA FOLHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Giovana Maria Alves Pereira

João Pessoa
2023

GIOVANA MARIA ALVES PEREIRA

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO PARA A PRODUÇÃO DE SÍLICA BIOGÊNICA A
PARTIR DA FOLHA DA CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de graduação em Tecnologia em
Produção Sucroalcooleira pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Profa. Dra. Danielle Christine
Almeida Jaguaribe.

João Pessoa

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P436t Pereira, Giovana Maria Alves.

Tratamento termoquímico para a produção de sílica biogênica a partir da folha da cana-de-açúcar / Giovana Maria Alves Pereira. - João Pessoa, 2023.
37 f.

Orientação: Danielle Christine Almeida Jaguaribe.
TCC (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Sílica biogênica amorfa. 2. Folhas de cana de açúcar. 3. Química verde. 4. Ácidos orgânicos. I. Jaguaribe, Danielle Christine Almeida. II. Título.

UFPB/CTDR

CDU 633.61:544.33

TCC aprovado em 07/11/2022 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Danielle Christine Almeida Jaguaribe

PROF^a. Dr^a. DANIELLE CHRISTINE ALMEIDA JAGUARIBE - (UFPB – Orientador)

Joelma Morais Ferreira

PROF^a. Dr^a. JOELMA MORAIS FERREIRA - (UFPB – Membro interno)

Angela Lucinia U. Vasconcelos

PROF^a. Dr^a. ANGELA LUCÍNIA URTIGA VASCONCELOS - (UFPB – Membro interno)

*À minha mãe, pois é minha fonte de
inspiração e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu agradeço a Deus. Por sempre ter me dado forças e determinação para enfrentar todas as adversidades que surgiram ao longo do percurso.

À minha mãe e Martin, por serem meus alicerces nos momentos difíceis e me motivarem a seguir em frente.

Aos meus familiares e amigos, por me incentivarem e compreenderem a minha ausência enquanto eu me dedicava à minha jornada acadêmica.

Aos meus parceiros de bancada, Anderson e Alexandre, por todo auxílio e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira, especialmente minha orientadora Danielle Jaguaribe, por sempre acreditar em mim e me guiar pelos caminhos da ciência.

Muito obrigada.

RESUMO

Os vegetais absorvem o silício presente no solo na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) pelas suas raízes e o depositam em outros órgãos da planta. Formando estruturas chamadas de sílica biogênica. Essa sílica tem sido empregada como agente defloculante, veículo de liberação controlada de biocidas e como fonte de obtenção de silicato de sódio, entre outras aplicações. Sendo o objetivo deste trabalho a utilização das folhas da cana-de-açúcar para a produção de sílica biogênica amorfa usando um método termoquímico que utiliza ácido orgânico. As amostras de biomassa foram lixiviadas com 5%, 7,5% e 10% em peso de ácido cítrico e 5%, 7,5% e 10% em peso de ácido sulfúrico a 100 °C por 2 h antes de serem enxaguadas, secas e carbonizadas utilizando-se uma programação de combustão de quatro etapas variando-se da temperatura ambiente a 873 K em um forno rotatório. A caracterização das amostras de biomassa pré-tratadas foi realizada por meio de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX) e análise superficial (BET). O pré-tratamento com ácido cítrico provou ser uma alternativa atraente aos ácidos minerais, a exemplo do ácido Sulfúrico e Clorídrico, que além de promoverem riscos à saúde, seu descarte pode afetar o meio ambiente. Sílica amorfa biogênica foi produzida a partir de folhas de cana-de-açúcar de boa qualidade com excelentes propriedades texturais, como uma área de superfície de até 176 m² g⁻¹, diâmetro médio dos poros de 20 nm. As amostras pré-tratadas com ácido sulfúrico tiveram sua degradação mais acentuada entre 240 °C e 557 °C, enquanto as amostras pré-tratadas com ácido cítrico sofreram maior degradação entre 450 °C e 700 °C, sendo possível obter uma maior quantidade de sílica com as amostras pré-tratadas com o H_2SO_4 . Muito embora a lixiviação com o ácido sulfúrico tenha implicado em um maior rendimento de sílica, a opção pelo ácido cítrico é mais salutar, e mais viável em termos econômicos. Esse estudo demonstrou que a produção de sílica biogênica a partir da folha da cana de açúcar, resíduo abundante em nosso país, será um diferencial na solução do descarte, queimadas, minimizando problemas os problemas ambientais.

Palavras-Chave: *Sílica biogênica amorfa. Folhas de cana de açúcar. Química verde. Ácidos orgânicos.*

ABSTRACT

Vegetables absorb the silicon present in the soil in the form of monosilicic acid (H_4SiO_4) through their roots and deposit it in other plant organs. Forming structures called biogenic silica. This silica has been used as a deflocculating agent, a controlled release vehicle for biocides and as a source for obtaining sodium silicate, among other applications. The objective of this work is to use sugarcane leaves to produce amorphous biogenic silica using a thermochemical method that uses organic acid. The biomass samples were leached with 5%, 7.5% and 10% w/w by citric acid, and 5%, 7.5% and 10% w/w sulfuric acid at 100 °C for 2 h, before being rinsed, dried and carbonized using a four-step program ranging from room temperature to 873 K in a rotary kiln. The characterization of pretreated biomass samples was carried out using thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) and surface analysis (BET). Pretreatment with citric acid has proven to be an attractive alternative to mineral acids, such as sulfuric and hydrochloric acid, which in addition to posing health risks, their disposal can affect the environment. Good quality biogenic amorphous silica was produced from sugarcane leaves with excellent textural properties, such as a surface area of up to 176 m² g⁻¹ and average pore diameter of 20 nm. Samples pretreated with sulfuric acid had their most pronounced degradation between 240 °C and 557 °C, while samples pretreated with citric acid suffered greater degradation between 450 °C and 700 °C, making it possible to obtain a greater amount of silica with samples pretreated with H_2SO_4 . Although leaching with sulfuric acid resulted in a greater yield of silica, the option for citric acid is healthier and more viable in economic terms. This study demonstrated that the production of biogenic silica from sugar cane leaves, an abundant residue in our country, will be a differentiator in solving disposal and burning, minimizing environmental problems.

Keywords: *Amorphous biogenic silica. Sugar cane leaves. Green chemistry. Organic acids.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Atividade do silício no solo	16
Figura 2 – Concentração da produção de cana-de-açúcar no mundo em kg/ha ..	18
Figura 3 – Processo de produção de açúcar e etanol	19
Figura 4 – TGA modelo Q50 da marca TA Instruments	23
Figura 5 – Microporosímetro ASAP 2020 Micrometrics	24
Figura 6 – Análise termogravimétrica da amostra B	26
Figura 7 – Análise termogravimétrica da amostra AC1	26
Figura 8 – Análise termogravimétrica da amostra AC2	27
Figura 9 – Análise termogravimétrica da amostra AC3	27
Figura 10 – Análise termogravimétrica da amostra AS1	28
Figura 11 – Análise termogravimétrica da amostra AS2	28
Figura 12 – Análise termogravimétrica da amostra AS3	29
Figura 13 – Fases das sílicas biogênicas produzidas a partir do pré-tratamento da folha de cana-de-açúcar	29
Figura 14 – Análise de adsorção e dessorção da amostra B	30
Figura 15 – Análise de adsorção e dessorção da amostra AC1	31
Figura 16 – Análise de adsorção e dessorção da amostra AS1	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de silício em algumas gramíneas	20
Tabela 2 – Valores de área superficial e respectivos diâmetros de partícula das amostras de sílica	32

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais fontes e drenos de ácido silícico do solo	16
Quadro 2 – Alguns tipos de gramíneas e dicotiledôneas	17

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa	12
1.2 Objetivos	13
<i>1.2.1 Objetivo geral</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	<i>13</i>
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Sílica ou opala	14
<i>2.1.1 Classificação das opalas</i>	<i>14</i>
<i>2.1.2 Origem das opalas.....</i>	<i>14</i>
2.2 Sílica biogênica	15
2.3 O silício nas plantas	17
2.4 A cana-de-açúcar	18
2.5 Obtenção de silício a partir de biomassas	19
2.6 Aplicações do silício obtido a partir de biomassas	20
3 METODOLOGIA	22
3.1 Preparação da biomassa	22
3.2 Preparação da sílica biogênica	22
3.3 Determinação termogravimétrica	22
3.4 Determinação da difração de raios-X (DRX)	23
3.5 Determinação de área superficial (BET)	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Análises termogravimétricas 24	25
4.2 Análises de DRX	29
4.3 Análises de adsorção e dessorção	30
5 CONCLUSÕES	33
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1 INTRODUÇÃO

A aplicação industrial do silício é bastante vasta. Sendo empregado como componente em silicones, cerâmica, cimento, vidro e até mesmo em circuitos eletrônicos devido a ser um material semicondutor. É também utilizado na agricultura, proporcionando diversos benefícios aos vegetais como maior tolerância à salinidade, estresse hídrico e controle de pragas (ECYCLE, 2023; FILHO *et al.*, 2019; TERRA, 2023).

O silício (Si) é o segundo elemento químico mais abundante no planeta, atrás apenas do oxigênio, constituindo aproximadamente 27% da massa da crosta terrestre. Embora não seja encontrado de forma isolada na natureza, pode ser obtido e processado a partir de seus compostos: dióxido de silício, também conhecido por sílica, e silicatos. A sílica é um mineral naturalmente presente em rochas, arenitos, areia, granito, argila, entre outros. Os silicatos são formados de silício, oxigênio e metais e está presente nas águas, atmosfera, animais e vegetais (ECYCLE, 2023; FILHO *et al.*, 2019; NOVAIS, 2023; TERRA, 2023).

Os vegetais absorvem o elemento presente no solo na forma de ácido monossilícico (H_4SiO_4) pelas suas raízes e o depositam em outros órgãos da planta. Formando estruturas microscópicas de silício denominadas de fitólitos, também conhecidas por sílica biogênica e opala biogênica (COE *et al.*, 2021; FILHO *et al.*, 2019; MENEGALE, 2015; TERRA, 2023).

As gramíneas, tais como arroz (*Oryza sativa*), aveia (*Avena sativa*), milho (*Zea mays*), cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), entre outras, possuem maior capacidade de absorver e armazenar a sílica, principalmente em suas folhas (AGROINSIGHT, 2020; GALL, 2019; GUEDES, 2007).

A sílica biogênica tem sido empregada como agente defloculante, veículo de liberação controlada de biocidas e como fonte de obtenção de silicato de sódio, o qual por sua vez possui grande aplicação em diversas indústrias (FERREIRA, 2013; MATTOS *et al.*, 2017).

1.1 Justificativa

As plantas podem ser classificadas como acumuladores de sílica ou não acumuladores de sílica. A cana-de-açúcar, o milho e outros tipos de gramíneas são acumuladores de sílica. Além do mais, água, resíduos agrícolas como folhas de milho ou cana-de-açúcar, e fibras de celulose, hemicelulose, lignina, bem como matéria inorgânica que é geralmente referida como cinzas.

Extensa pesquisa tem sido conduzida para extrair sílica biogênica de diferentes resíduos agrícolas como casca de arroz, palha de trigo e restos de cereais, sabugo de milho, resíduos de cana de açúcar. A produção de sílica a partir de biomassa exige um pré-tratamento dessa biomassa por lixiviação prévia, seguida por combustão, sendo essa etapa essencial, pois melhora a pureza das cinzas aumentando o teor de SiO_2 enquanto diminui a participação de todos os outros constituintes inorgânicos (Cl^- , K_2O , P_2O_5 , MgO , etc.).

A lixiviação ácida rompe a matriz de lignina-carboidrato para permitir hidrólise da celulose. Ácidos inorgânicos (por exemplo, ácido sulfúrico e clorídrico) e bases (hidróxido de sódio e hidróxido de amônio) têm sido usados para lixiviação à presente biomassa. No entanto, tais protocolos de lixiviação são ambientalmente danosos, possuindo várias desvantagens, dentre elas, a exigência de muita água para enxaguar a biomassa no processo pós-lixiviação.

Nos últimos anos, algumas pesquisas vêm sendo conduzidas no intuito da utilização de ácidos carboxílicos, pois são de base biológica e econômicas. Estudos prévios estão utilizando o ácido cítrico como agente de lixiviação de biomassa têm sido conduzidos e são baseados em métodos de pré-tratamento que empregam apenas ácidos carboxílicos/orgânicos.

Esse estudo pretende investigar a eficácia do pré-tratamento com ácido cítrico sobre a folha da cana de açúcar, resíduo abundante da Indústria Sucroalcooleira, em termos de pureza e propriedades de texturais. A pesquisa não tem só como intuito a promoção da sustentabilidade, mas também, uma forma de agregar valor a esta indústria.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo a utilização das folhas da cana-de-açúcar para a produção de sílica biogênica amorfa usando um método termoquímico que utiliza ácido orgânico.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudo das aplicações da sílica biogênica;
- Preparar a sílica biogênica utilizando a folha da cana-de-açúcar;
- Estudar a eficiência do pré-tratamento dessa biomassa com ácido cítrico e ácido sulfúrico;
- Realizar a caracterização físico-química da sílica biogênica;
- Comparar alguns resultados com a sílica biogênica produzida a partir da folha do milho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sílica ou opala

O silício (Si) é um nutriente essencial na nutrição de plantas e microrganismos e apresenta funções importantes nos processos geoquímicos do solo (PAULA; SILVA, 2006).

Segundo Pimentel (2007), a sílica, também chamada de opala, é um mineral relativamente frágil, comumente encontrada em ambientes de baixas temperaturas. Sendo também definida como sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), por apresentar teor de água entre 3% e 10%, mas pode atingir até 20% de água em sua formulação. As opalas podem se apresentar de forma amorfa ou cristalizada.

2.1.1 Classificação das opalas

De acordo com Pimentel (2007), as opalas podem ser classificadas de acordo com os seus diferentes estados estruturais:

- Opala-A_G: Opala amorfa (por isso o “A” em seu nome), constituída por um pacote de esferas de sílica amorfa e sílica intersticial, água ou vapor;
- Opala-A_N: É um tipo de vidro formado sob altas temperaturas, formado a partir da precipitação da sílica gel em camadas. Também denominada hialita;
- Opala-CT: É denominada “CT” pois sua estrutura é similar a cristobalita e tridmita. Pode ser chamada de sílica cristalina, pois é composta por pequenos cristais

Alago (2021) define a sílica cristalina como um aglomerado de pequenos cristais com o arranjo entre os átomos de oxigênio e silício estruturalmente organizados. Enquanto o arranjo estrutural da sílica amorfa é desorganizado, conferindo-lhe propriedades toxicológicas distintas.

A sílica livre cristalizada é a principal responsável pela silicose, um tipo de pneumoconiose. Uma doença pulmonar crônica causada pela inalação e acúmulo de poeira e pequenas partículas de sílica cristalina nos pulmões. Devido à sua estrutura, a sílica amorfa é menos nociva à saúde humana (ALAGO, 2021; CHISHOLM, 2005).

2.1.2 Origem das opalas

Ainda de acordo com Pimentel (2007), as opalas podem ser de origem sedimentar, vulcânica ou biogênica.

As opalas de origem sedimentar, como as Opalas-A_G, são formadas pela decomposição termal em baixas temperaturas de silicatos e rochas silicatadas. As opalas-CT são de origem vulcânica, são formadas pela precipitação de soluções supersaturadas de sílica sob altas pressões e temperaturas (MUSEUHE, 2023; PIMENTEL, 2007).

De acordo com Paula e Silva (2006), a sílica biogênica, também conhecida por opala biogênica e fitólitos, são partículas silicosas que se origina do acúmulo intracelular e/ou extracelular de sílica nas plantas.

2.2 Sílica biogênica

A sílica solúvel presente no solo, geralmente na forma de ácido silicoso ou monossilícico (H_4SiO_4), é absorvida pelo sistema radicular das plantas, passando por diversas transformações no interior dos tecidos vegetais até se depositarem, principalmente nas folhas, na forma de opala-A, que nada mais é que um mineral amorfo de silício (PAULA; SILVA, 2006).

De acordo com Marafon e Endres (2011), o silício solúvel disponível no solo para as plantas é originado de processos de intemperismo das rochas que resulta na liberação de minerais primários e, principalmente, secundários como os argilo-silicatos. O ácido silícico está presente na solução do solo na sua forma não-dissociada que é facilmente absorvida pelas plantas. No entanto, a disponibilidade de ácido silícico depende do pH, temperatura, teor de matéria orgânica e concentração de silício no solo (MACHADO, 2022).

Ainda de acordo com Marafon e Endres (2011) as principais fontes e drenos de H_4SiO_4 presentes no solo estão dispostos no Quadro 1:

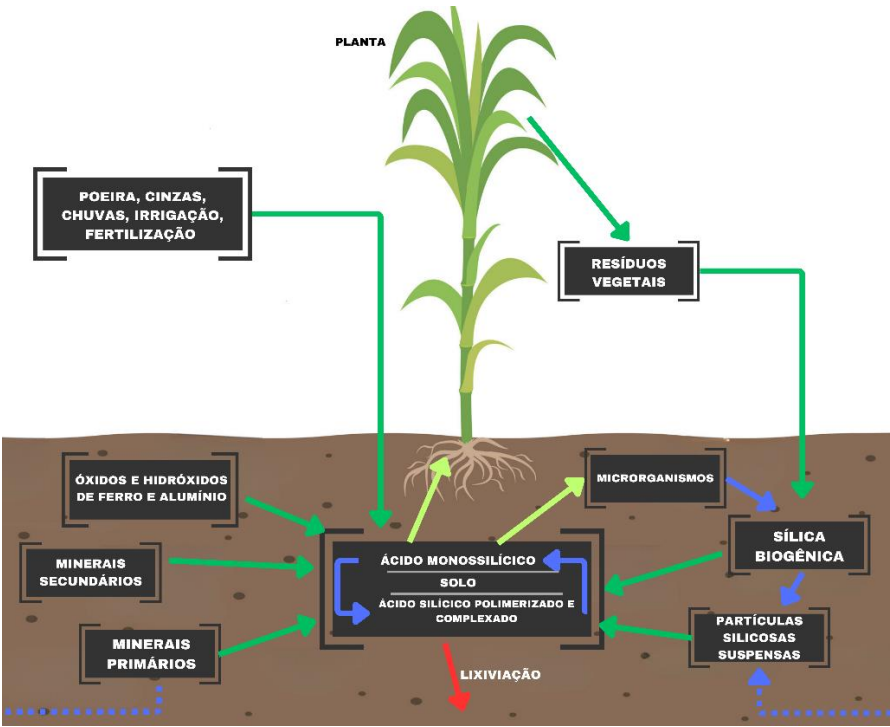
Quadro 1 – Principais fontes e drenos de ácido silícico do solo.

PRINCIPAIS FONTES E DRENOS DE ÁCIDO SILÍCICO DO SOLO	
Fontes	Drenos
Liberação de Si dos óxidos e hidróxidos Fe e Al.	Precipitação do H_4SiO_4 em solução formando minerais.
Dissolução de minerais cristalinos e não cristalinos.	Polimerização do ácido silícico.
Adição de fertilizantes e a água de irrigação.	Lixiviação.
A dissociação do ácido silícico polimérico.	Adsorção em óxidos e hidróxidos de Fe e Al.
A decomposição de resíduos vegetais.	Absorção pelas plantas.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Toda essa atividade do silício no solo pode ser representada visualmente conforme o apresentado na Figura 1. É possível também observar a ocorrência de um ciclo durante a produção da sílica biogênica. Em que as plantas absorvem o silício presente no solo, o transformam em opala-A e quando a planta morre, o silício em forma de sílica biogênica é devolvido ao solo através dos resíduos vegetais.

Figura 1 – Atividade do silício no solo



Fonte: Adaptado de MARAFON; ENDRES, 2011.

2.3 O silício nas plantas

O silício não é considerado um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas. No entanto ele desempenha um importante papel na nutrição dos vegetais como um nutriente benéfico. Elementos benéficos podem compensar ou até mesmo substituir nutrientes essenciais de uma forma menos específica (BUENO, 2023; NUTRI-FATOS, 2023).

As plantas absorvem e armazenam o silício em suas estruturas. Segundo Bueno (2023), a capacidade de acúmulo de silício nos tecidos vegetais depende principalmente da espécie da planta. Que podem ser classificadas como acumuladoras, como por exemplo as gramíneas, apresentando de 10% a 15% de silício, e não acumuladoras como as dicotiledôneas, que apresentam apenas 1% a 3% de silício.

De acordo com Gall (2019) e Souza (2023), podemos citar as seguintes gramíneas e dicotiledôneas entre inúmeros exemplos no Quadro 2.

Quadro 2 – Alguns tipos de gramíneas e dicotiledôneas.

ALGUNS TIPOS DE GRAMÍNEAS E DICOTILEDÔNEAS	
Gramíneas	Dicotiledôneas
Milho (<i>Zea mays</i>)	Pé de ervilha (<i>Pisum sativum</i>)
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	Pé de feijão (<i>Phaseolus vulgaris</i>)
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	Pé de café (<i>Coffea sp.</i>)
Trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	Abacateiro (<i>Persea americana</i>)
Cevada (<i>Hordeum vulgare</i>)	Tomateiro (<i>Solanum lycopersicum</i>)
Sorgo (<i>Sorghum bicolor</i>)	Macieira (<i>Malus domestica</i>)
Alfafa (<i>Medicago sativa</i>)	Laranjeira (<i>Citrus sinensis</i>)

Fonte: Autoria própria, 2023.

Machado (2022) pontua que a ausência de silício nas plantas pode causar alterações no seu ciclo de vida, principalmente das gramíneas. Sendo ele fundamental no fortalecimento dos caules para que estas plantas se mantenham eretas. E se tratando da cana-de-açúcar, a presença desse elemento ainda ajuda a proteger as suas folhas do excesso de luz ultravioleta, evitando o surgimento de sardas.

Bueno (2023) e Machado (2022) ainda mencionam os seguintes benefícios que o silício pode proporcionar aos vegetais:

- Maior resistência a pragas e doenças;

- Maior resistência aos estresses climáticos, como seca e geada;
- Menor transpiração, o que faz com que a demanda de água seja menor;
- Aumento da eficiência fotossintética;
- Aumento do perfilhamento e dos teores de clorofila das folhas.

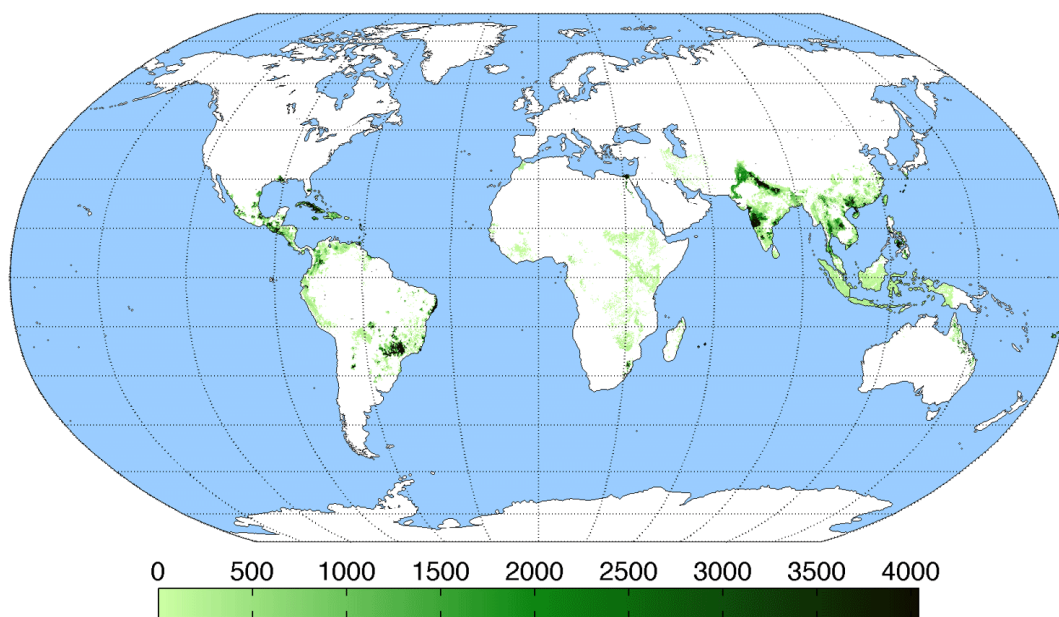
Muito embora os sintomas da deficiência de silício nas plantas possam ser secundários, ainda é possível observar o aumento de danos causados por doenças e pragas bem como estresses abióticos (MACHADO, 2022).

2.4 A cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma planta da família das gramíneas, originária da Oceania. Apresenta formato cilíndrico e folhas longas, podendo chegar até seis metros de altura. Seu caule, mais conhecido por colmo, é rico em sacarose, o que a torna a principal fonte de obtenção do açúcar (RAÍZEN, 2021).

O seu plantio no Brasil foi introduzido pelos portugueses por volta dos anos 1520, durante o processo de colonização devido à alta demanda de açúcar no mercado internacional. Logo, a planta se adaptou nos solos do litoral brasileiro, que oferecia condições favoráveis ao seu cultivo. A concentração da produção de cana-de-açúcar pelo mundo em kg/ha pode ser observada na Figura 2 (NOVACANA, 2023; RAÍZEN, 2021).

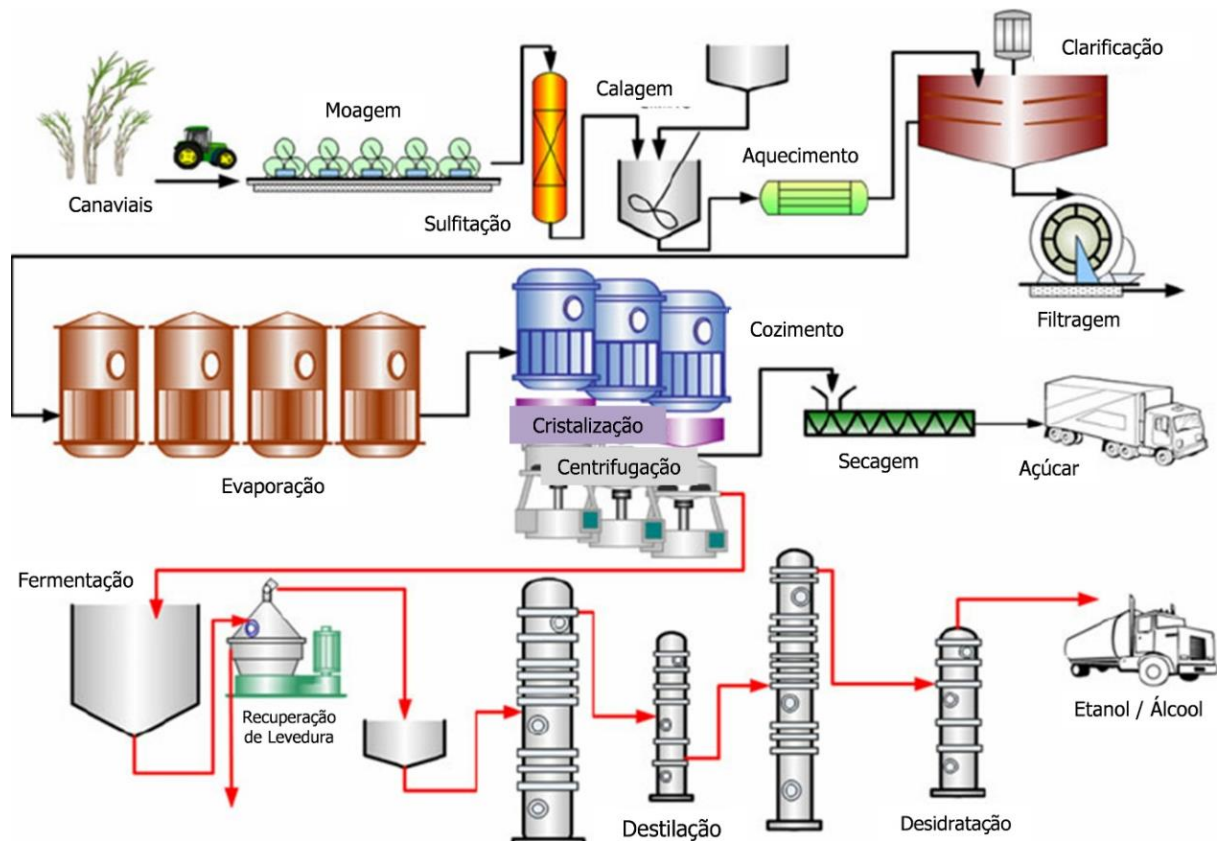
Figura 2 – Concentração da produção de cana-de-açúcar no mundo em kg/ha



Fonte: NOVACANA, 2023.

A partir do processamento da cana-de-açúcar é possível obter vários produtos e subprodutos, que por sua vez possuem diversas aplicações. Na Figura 3, exibida a seguir, é possível observar o processo simplificado de obtenção do açúcar e do etanol. Esse processo industrial tem como principais resíduos o bagaço, que é queimado na caldeira para a geração de vapor e energia, e a vinhaça, que é utilizada como fertilizante nos canaviais (KAWA, 2015).

Figura 3 – Processo de produção de açúcar e etanol



Fonte: CBIE, 2020.

Hoje em dia, o Brasil é considerado o maior produtor de açúcar e o maior exportador de etanol do planeta. Esse crescimento nas exportações de etanol está provavelmente interligado com a necessidade da substituição dos combustíveis fósseis por alternativas de fontes renováveis na busca pelo desenvolvimento mais sustentável (NOVACANA, 2023).

2.5 Obtenção de silício a partir de biomassas

Na busca pela diminuição das emissões de gases poluentes, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), as biomassas surgem como uma alternativa de energia limpa. As formas mais convencionais de transformar as biomassas em energia são através da combustão direta, gaseificação e pirólise. No entanto, estudos mostram que existem alternativas tecnológicas para

o aproveitamento de biomassas como do arroz, milho e cana-de-açúcar (FOLETTTO *et al.*, 2005).

As biomassas de plantas acumuladoras de silício têm sido estudadas como fonte de obtenção desse elemento em suas diversas formas, desde sílica pura na forma SiO_2 e carbetto de silício (SiC), até a sílica biogênica, também representada por bSi (FOLETTTO *et al.*, 2005).

A casca do arroz é uma das biomassas mais utilizadas para essa finalidade, tendo em vista que a planta apresenta considerável concentração de silício em comparação com outras gramíneas. Machado (2022) apresenta os seguintes valores, dispostos no Quadro 3, de concentração de silício em algumas culturas:

Tabela 1 – Teor de silício em algumas gramíneas.

TEOR DE SILÍCIO EM ALGUMAS GRAMÍNEAS	
Cultura	Teor de silício (%) em peso seco
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	4,2
Trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	2,5
Cevada (<i>Hordeum vulgare</i>)	1,8
Cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>)	1,5
Soja (<i>Glycine max</i>)	1,4
Milho (<i>Zea mays</i>)	0,8

Fonte: MACHADO, 2022.

De acordo com Novacana (2017), a obtenção de sílica a partir das cinzas do bagaço de cana que já vêm sendo estudada possuem, no mínimo, 60% de sílica. Sendo um resíduo que pode ser transformado em material com grande valor agregado (NOVACANA, 2017).

2.6 Aplicações do silício obtido a partir de biomassas

O carbetto de silício (SiC), é um material semicondutor com alta durabilidade e resistência à fusão. Pode ser utilizado como reforços na produção de cerâmicas e componentes de origem metálica. Pesquisas mostram que eletrônicos e sensores à base de SiC podem operar em ambientes hostis à temperatura de 600 °C (FOLETTTO *et al.*, 2005).

Foletto *et al.* (2005) ainda destaca que silicatos solúveis produzidos a partir da sílica pura (SiO_2) são amplamente empregados em vidros, cerâmicas, cimento, produtos farmacêuticos e cosméticos.

A Novacana (2017) menciona a versatilidade da sílica gel e a nanosílica de alta pureza, que possuem diversas aplicações na indústria. Podendo ser empregadas na fabricação de tintas, pneus, revestimentos, filtros de água, agentes desumidificantes e desidratantes, entre muitos outros.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação da biomassa

Após a coleta, as folhas de cana-de-açúcar foram secas em estufa a 110 °C durante 24 horas para reduzir o teor de umidade. Em seguida, as folhas secas foram moídas em moinho de facas.

3.2 Preparação da sílica biogênica

Foram pesadas sete amostras de 21g da folha de cana-de-açúcar, previamente moída, em balança analítica.

As amostras AC1, AC2 e AC3 foram postas sob agitação em 500 mL de solução de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) nas concentrações de 5%, 7,5% e 10%, respectivamente, por aproximadamente 2 horas e temperatura de 100 °C.

Enquanto as amostras AS1, AS2 e AS3 foram postas sob agitação em 500 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas concentrações de 5%, 7,5% e 10%, respectivamente, por aproximadamente 2 horas e temperatura de 100 °C.

A amostra B passou aproximadamente 2 horas sob agitação em 500 mL de água destilada a uma temperatura de 100 °C.

Após a lixiviação, as amostras passaram novamente por uma secagem à temperatura de 110 °C por 24 horas em estufa.

A biomassa lixiviada e seca foi submetida à combustão sequencial a uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ em um forno rotatório. O programa de incineração foi: 30 min a 583 K, 60 min a 723 K, 210 min a 783 K e, finalmente, 30 min a 873 K.

Após o resfriamento das cinzas, as amostras resultantes foram mantidas à temperatura ambiente para caracterização.

3.3 Determinação termogravimétrica

As análises termogravimétricas consistem no estudo da variação de massa de uma amostra em decorrência de uma transformação física ou química em função do tempo e da temperatura (POLICOM, 2023).

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado – LCA, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em um equipamento modelo Q50 da marca TA Instruments (FIGURA 4).

Foram pesados 0,0100 g de cada uma das amostras e, logo em seguida, foram submetidas a uma rampa de aquecimento, com temperatura inicial de 20 °C e final de 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se o gás nitrogênio (N₂) com fluxo de 50,0 mL/min.

Figura 4 – TGA modelo Q50 da marca TA Instruments



Fonte: Autoria própria, 2023.

3.4 Determinação da difração de raios X (DRX)

A difração de raios X tem como princípio a interferência construtiva entre os raios X e uma amostra cristalina, gerando um padrão de difração que é mais comumente interpretado pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), usada na medição dos cristais e suas fases. Sendo o comprimento de onda dos raios X da mesma distância e magnitude entre os átomos de uma estrutura cristalina (MALVERN, 2023).

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

3.5 Determinação de área superficial (BET)

O ensaio de área superficial, também chamado de BET em homenagem aos pesquisadores Brunauer, Emmett e Teller é utilizado na mensuração da área específica de amostras. Sendo este um parâmetro muito importante na avaliação de materiais adsorventes, pois as características de superfície são altamente relevantes para esta classe de materiais (AFINKO, 2021).

Esta técnica consiste na adsorção de gases para medir a área superficial da amostra. A adsorção é baseada na atração física entre as moléculas dos gases e os átomos que compõem a amostra. Sendo possível determinar a área superficial de uma amostra através da quantidade de gás adsorvida (AFINKO, 2021).

As análises de adsorção foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado – LCA, no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em um microporosímetro modelo ASAP 2020 da marca Micrometrics (FIGURA 5).

Figura 5 – Microporosímetro ASAP 2020 Micrometrics



Fonte: LCA, 2023.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises termogravimétricas

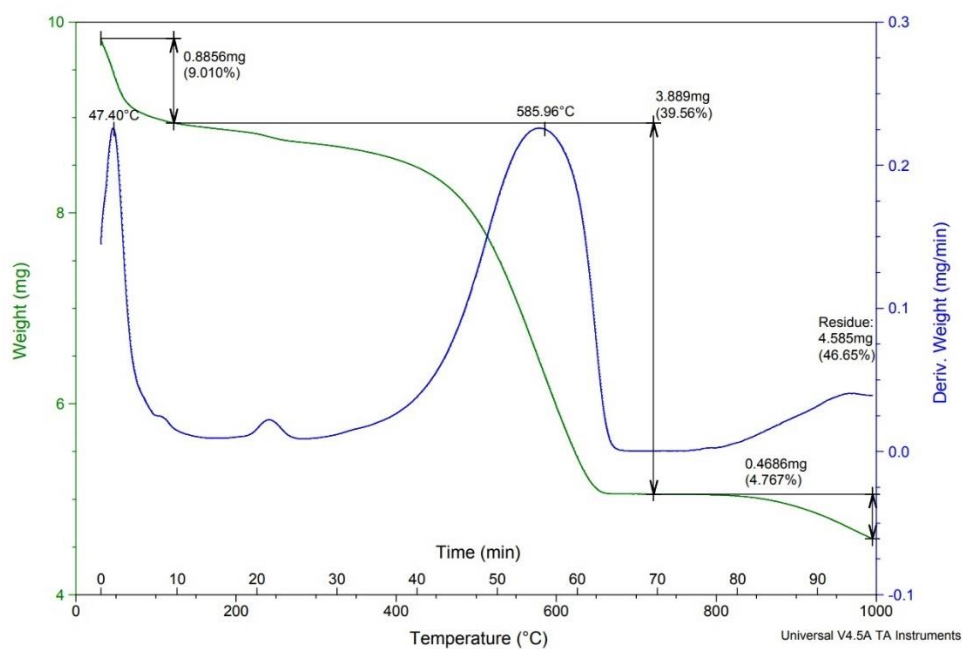
As amostras lixiviadas com ácido cítrico, após a perda da umidade, apresentam uma grande degradação entre as temperaturas 450 °C a 700 °C, atingindo a estabilidade após os 750 °C, sendo a degradação dessas amostras entre 57 e 65%. Sendo possível obter de 23% a 30% de sílica.

A partir da análise dos gráficos dos ensaios termogravimétricos da sílica lixiviada com ácido sulfúrico, observou-se que a umidade presente, representada pela curva que se forma até os 100 ± 5 °C, condiz com o ponto de ebulição da água. Observa-se também que a degradação dessas biomassas começa a ocorrer de maneira mais acentuada a partir dos 240 °C até aproximadamente os 557 °C e com aproximadamente 827 °C estabilizou sua massa, sendo 76% de degradação. Ao observar os dados dos resíduos, vê-se que é possível obter de 7% a 75% de sílica a depender da concentração da solução de H_2SO_4 utilizada.

Ou seja, as amostras pré-tratadas com ácido sulfúrico demonstram uma maior resistência à degradação térmica, atingindo sua total degradação a partir dos 900 °C. Também foi possível obter uma maior quantidade de sílica com as amostras pré-tratadas com o H_2SO_4 .

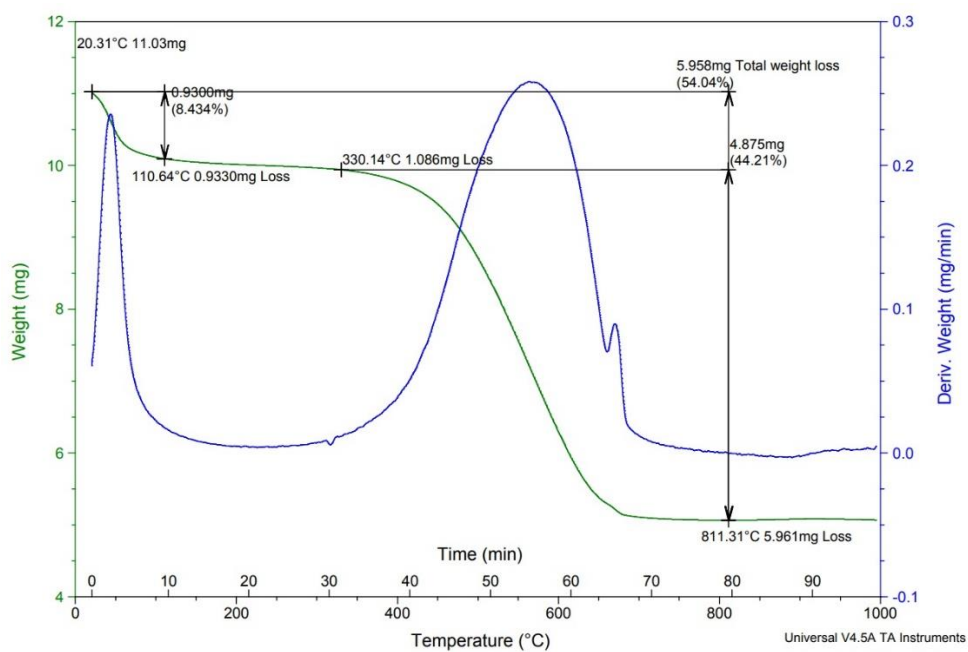
As figuras de 6 a 11 apresentam os gráficos gerados nas análises termogravimétricas das amostras B, AC1, AC2, AC3, AS1, AS2 e AS3, respectivamente:

Figura 6 – Análise termogravimétrica da amostra B



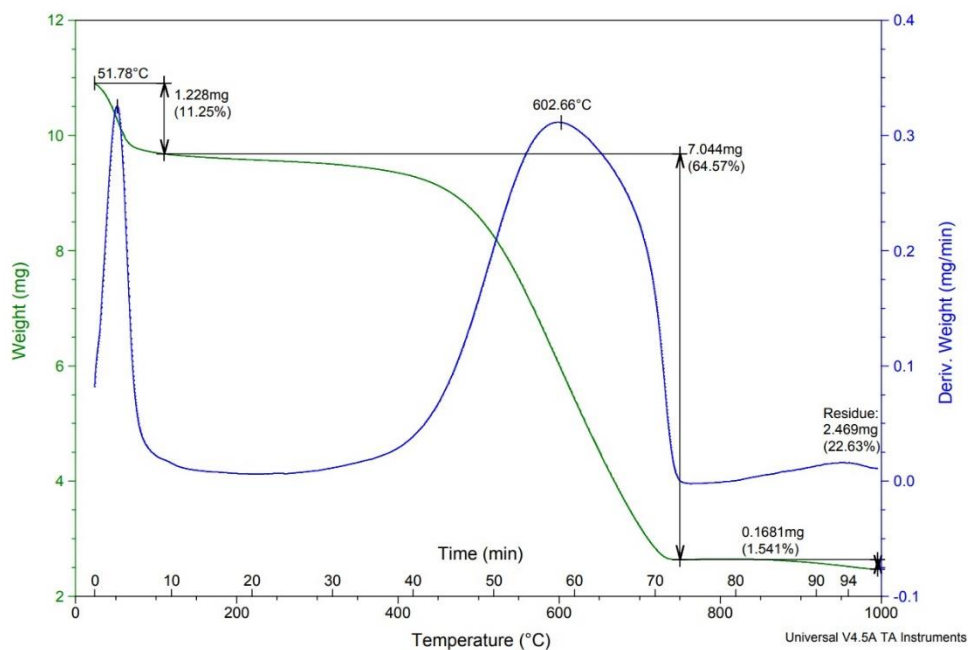
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 7 – Análise termogravimétrica da amostra AC1



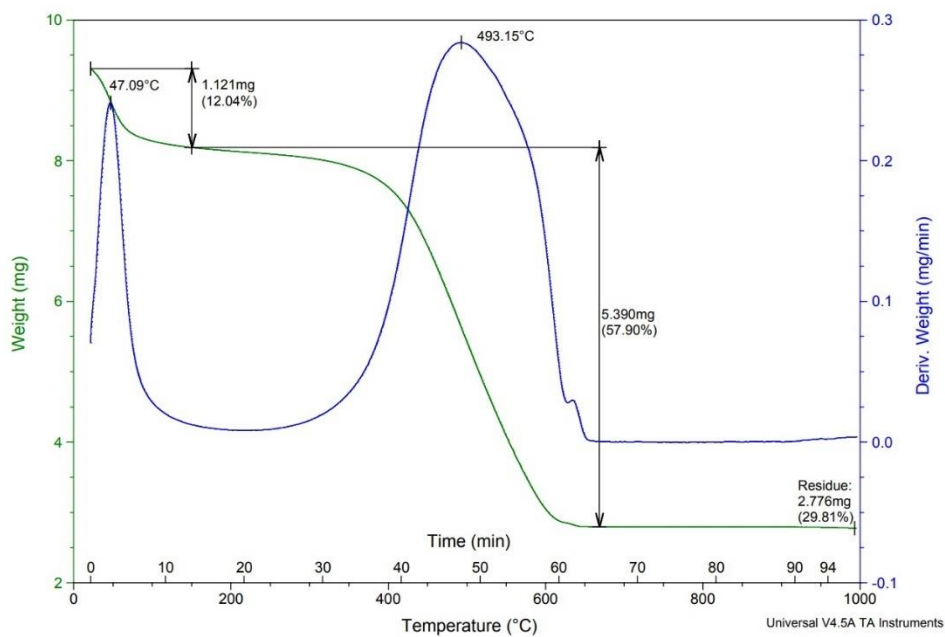
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 8 – Análise termogravimétrica da amostra AC2



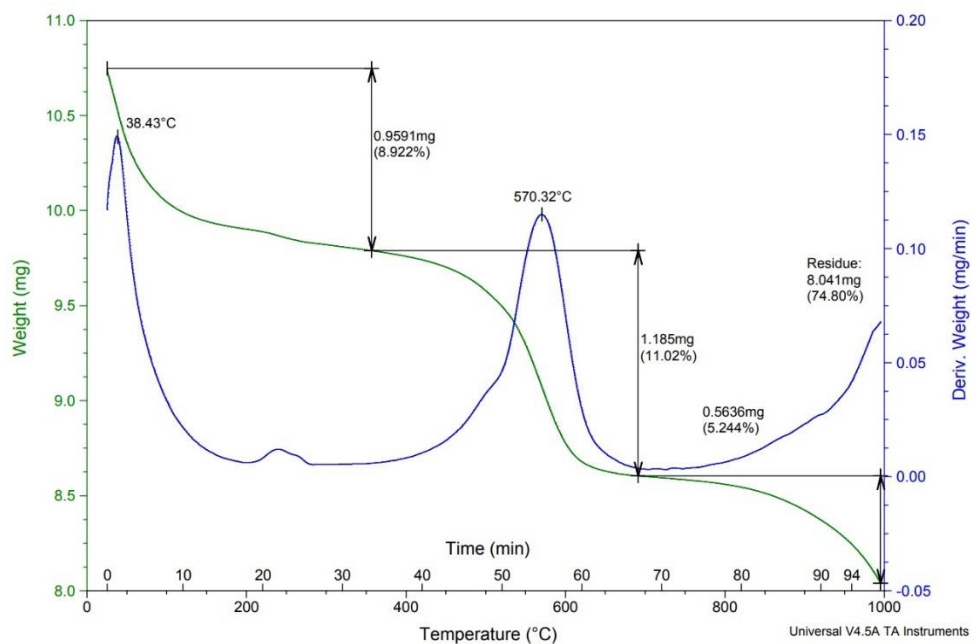
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 9 – Análise termogravimétrica da amostra AC3



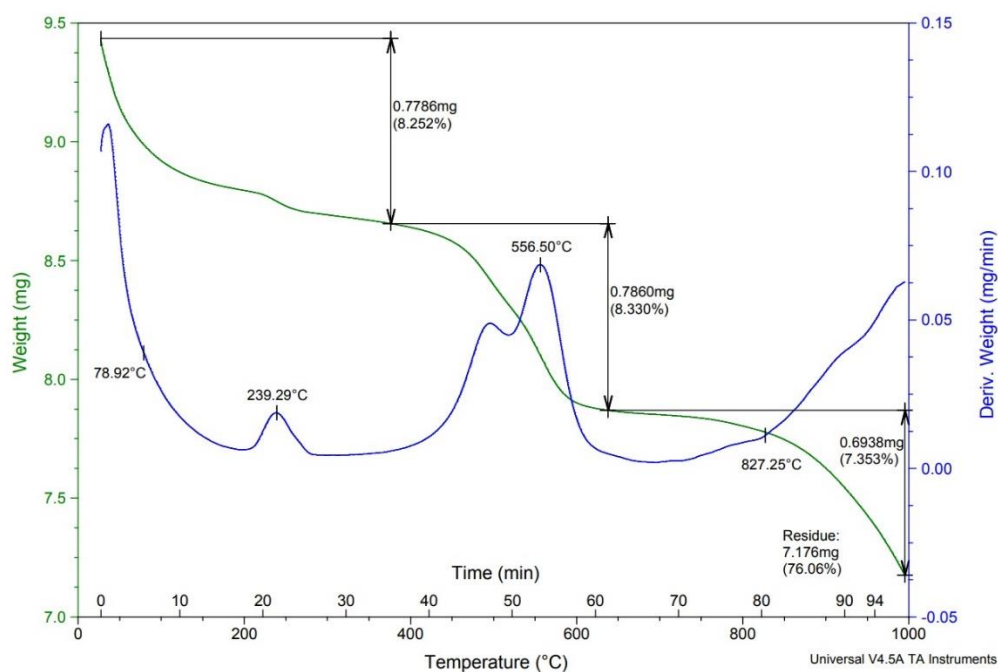
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 10 – Análise termogravimétrica da amostra AS1



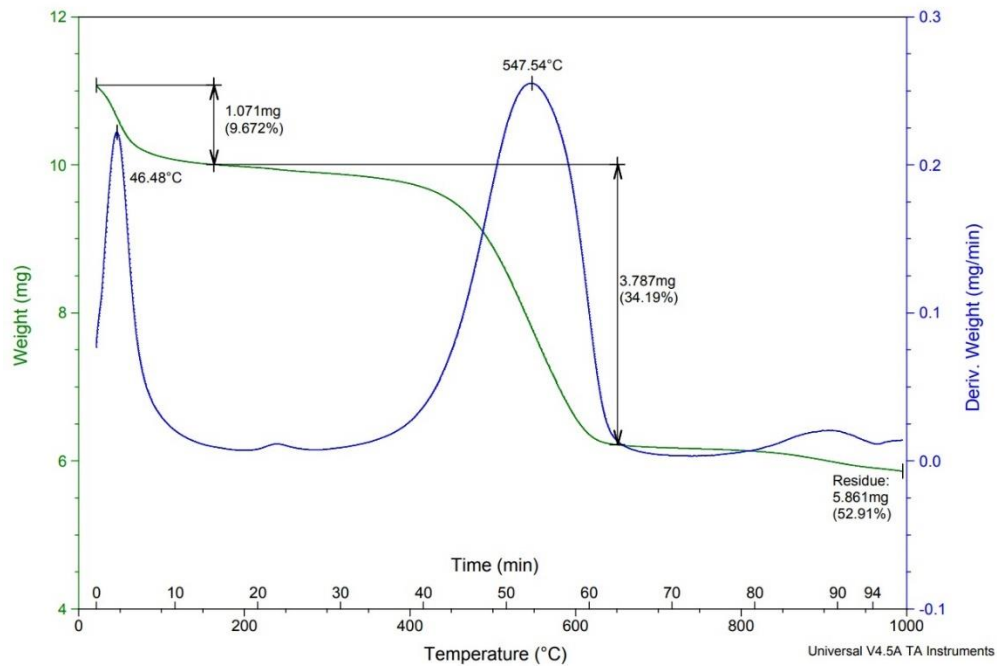
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 11 – Análise termogravimétrica da amostra AS2



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 12 – Análise termogravimétrica da amostra AS3

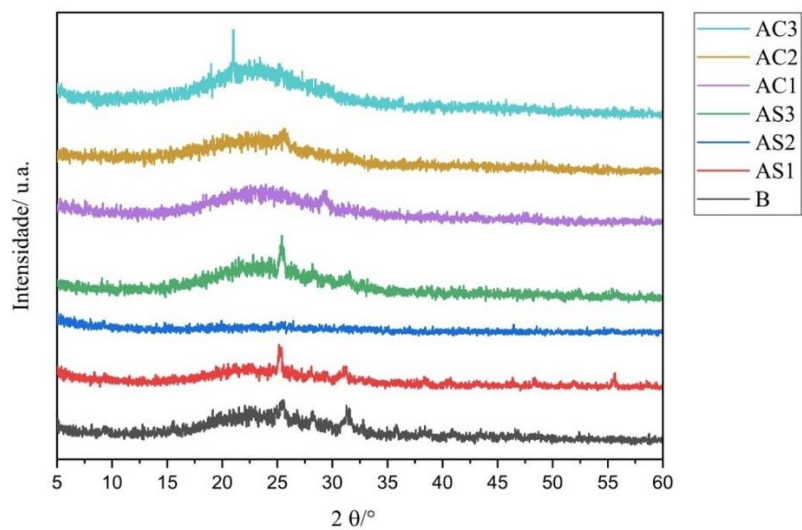


Fonte: Autoria própria, 2023.

4.2 Análises de DRX

A análise de DRX foi realizada para identificar as diferentes fases das sílicas biogênicas produzidas a partir do pré-tratamento da biomassa folha de cana-de-açúcar, conforme exibido na Figura 13. Os pré-tratamentos distintos, não implicaram em uma diferença significativa entre os difratogramas.

Figura 13 – Fases das sílicas biogênicas produzidas a partir do pré-tratamento da folha de cana-de-açúcar



Fonte: Autoria própria, 2023.

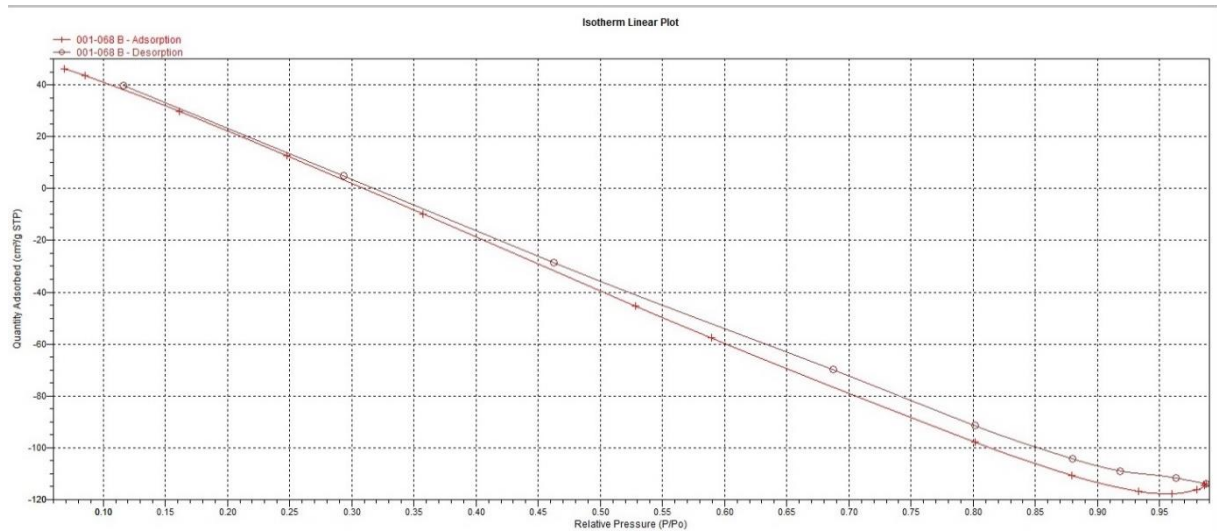
A julgar pelo pico amplo com um Bragg equivalente a ângulo de 2θ a $21,8^\circ$ dessas amostras, pode-se deduzir que as sílicas formadas são amorfas e quase sem vestígios de fases cristalinas. Esta constatação indica que o protocolo de combustão é realmente adequado para a produção de sílica amorfa a partir da folha da cana-de-açúcar.

Estudos anteriores demonstram, que por exemplo, contrariamente a isto, a presença de picos adicionais do ângulo de Bragg de $2\theta = 21,8^\circ$, para a sílica biogênica produzida a partir das folhas de milho, indicam que a sílica não é totalmente amorfa, correspondendo a uma parte cristalina, que como já foi discutido, é uma desvantagem em relação à sílica amorfa.

4.3 Análises de adsorção e dessorção

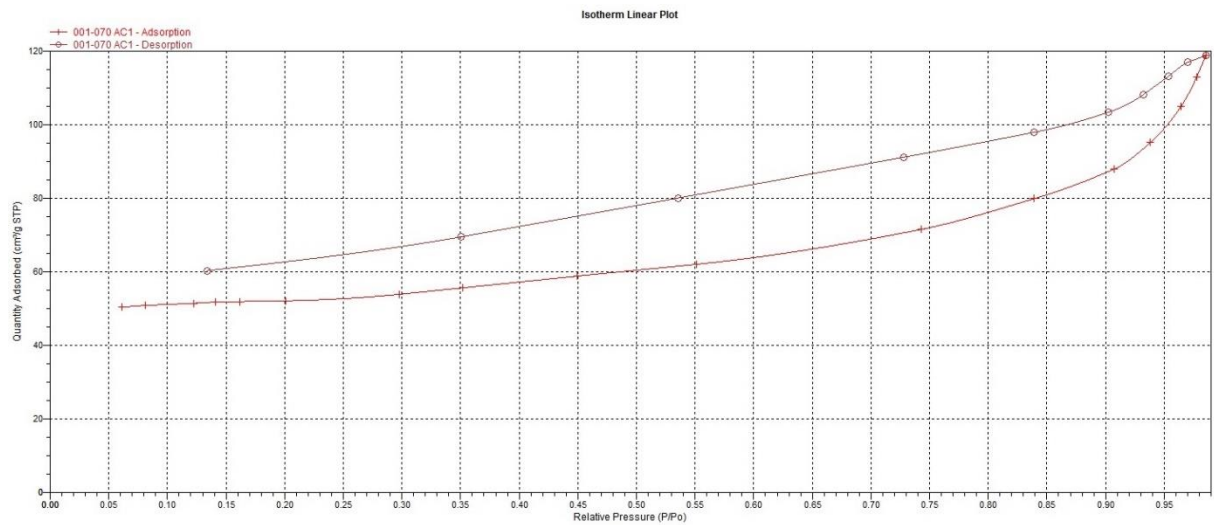
As figuras 14, 15 e 16 apresentam os gráficos obtidos a partir das análises de adsorção e dessorção das amostras B, AC1 e AS1, respectivamente:

Figura 14 – Análise de adsorção e dessorção da amostra B



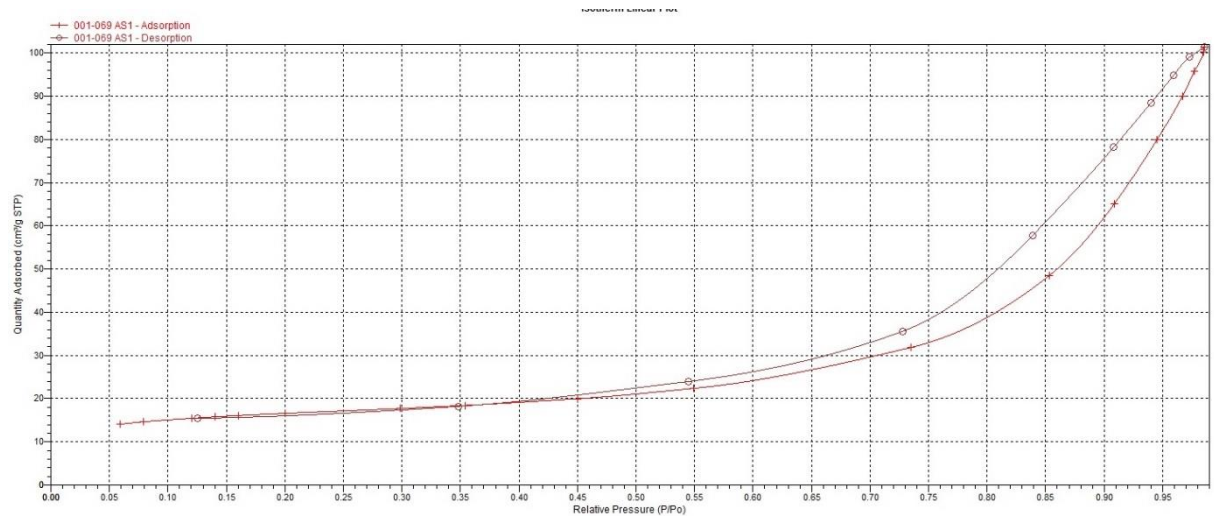
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 15 – Análise de adsorção e dessorção da amostra AC1



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 16 – Análise de adsorção e dessorção da amostra AS1



Fonte: Autoria própria, 2023.

De acordo com o Quadro 4, pode-se constatar que temos materiais mesoporosos, também comprovado pelos tamanhos dos poros. De acordo com a nova classificação de isotermas de adsorção/dessorção (Gibbs), as obtidas as referem-se a curvas de adsorção do tipo IV, típicas de meso/microporos adsorvidos. Fato comprovado pelo diâmetro dos poros, acima dos 20 nm (THOMMES *et al.*, 2015). Pode-se verificar também que a sílica tratada com o ácido cítrico, apresentou uma maior área de BET, cerca de 70%, ou seja, uma maior área adsortiva. O Quadro 4 apresenta as áreas superficiais das sílicas determinadas a partir das isotermas de adsorção do nitrogênio:

Tabela 2 – Valores de área superficial e respectivos diâmetros de partícula das amostras de sílica

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g)			TAMANHO DO PORO (nm)
	BET	Langmuir	t-plot	
B	35,01	43,77	464,32	22,03
AC1	175,05	230,46	144,02	22,27
AS1	58,04	78,06	22,99	21,95

Fonte: Autoria própria, 2023.

Esta é uma área de superfície específica bastante competitiva quando comparada com a de outros resíduos agrícolas da literatura: cinza de casca de arroz e restos de cereais, folhas de milho, que após pré-tratamento com ácido cítrico, apresentou áreas superficiais específicas de BET entre 136 e 182 m²·g⁻¹ (ALYOSEF *et al*, 2013).

5 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a obtenção de sílica biogênica a partir da folha de cana-de-açúcar com alta pureza e propriedades texturais excepcionais, a partir de um pré-tratamento termoquímico que empregava lixiviação com ácido cítrico, e ácido sulfúrico e subsequente combustão.

Em termos de área superficial, a sílica biogênica da folha da cana-de-açúcar apresentou resultados bastante semelhantes aos obtidos a partir folha de milho e casca de arroz.

O pré-tratamento das folhas de cana-de-açúcar com ambos os ácidos cítrico resultou em sílica totalmente amorfa de excelente qualidade.

Apesar do pré-tratamento com ácido sulfúrico resultar em um maior rendimento de sílica biogênica, o pré-tratamento com ácido cítrico demonstrou um aumento na área de superfície desse material produzido. Além disso, deve-se levar em conta, que o cítrico é um ácido orgânico e de base biológica, o que afeta tanto os custos do tratamento do efluente e material de construção, quando comparado a ácidos minerais fortes, como ácido sulfúrico ou clorídrico. Sendo mais adequado a utilização da sílica biogênica preparada com ácido cítrico, visando a proteção ambiental e da saúde, além de ser mais viável economicamente.

Assim, a produção de sílica biogênica a partir da folha-da-cana de açúcar será um diferencial na solução do descarte, minimizando problemas ambientais e, assim, contribuindo para a mitigação das alterações climáticas e de outros impactos que poderiam resultar da queima desse resíduo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito desses produtos em termos do potencial de geração de energia durante a combustão e produção de sílica biogênica.
- Avaliar a eficiência da sílica biogênica na remoção de metais pesados, como por exemplo o cromo, muito utilizado no processo de curtimento do couro.
- Estudar a cinética química de adsorção com a sílica biogênica obtida a partir da folha da cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFINKO. O que é o Ensaio de Área Superficial (BET)?. **Afinko**, 2021. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-o-ensaio-de-area-superficial-bet/>. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

AGROINSIGHT. O uso de silicatos na Agricultura. **Agroinsight**, 2020. Disponível em: <https://agroinsight.com.br/o-uso-de-silicatos-na-agricultura/#:~:text=Os%20silicatos%20s%C3%A3o%20capazes%20de,sendo%20superado%20apenas%20pelo%20oxig%C3%AAnio>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

ALAGO, Iride. O que é sílica e quais os riscos de exposição dos colaboradores?. **Chemical Risk**, 2021. Disponível em: <https://www.chemicalrisk.com.br/o-que-e-a-silica/>. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

ALYOSEF, H.A.; Eilert, A.; Welscher, J.; Ibrahim, S.S.; Denecke, R.; Schwieger, W.; Enke, D. **Characterization of Biogenic Silica Generated by Thermo Chemical Treatment of Rice Husk**. Part. Sci. Technol. 2013, 31, 524–532. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257966673_Characterization_of_Biogenic_Silica_Generated_by_Thermo_Chemical_Treatment_of_Rice_Husk. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

BUENO, Deyvid. O poderoso silício: como age e quais seus benefícios. **Agrotecnico**, 2023. Disponível em: <https://www.agrotecnico.com.br/o-poder-do-silicio/>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

CBIE, Como ocorre a produção industrial de álcool/etanol?. **CBIE**, 2020. Disponível em: <https://cbie.com.br/como-ocorre-a-producao-industrial-de-alcool-etanol/>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

CHISHOLM, J. **Comparison of Quartz Standards for X-ray Diffraction Analysis: HSE A9950 (Sikron F600) and NIST SRM 1878**. Ann. Occup. Hyg. 2005, 49, 351–358. Disponível em: <https://academic.oup.com/annweh/article/49/4/351/171077>. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

COE, Heloisa Helena Gomes *et al.* **Fitólitos de sedimentos e plantas – métodos de extração e suas aplicações**. Atena: 2021. Cap. 11, p. 134. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/catalogo/post/fitolitos-de-sedimentos-e-plantas-metodos-de-extracao-e-suas-aplicacoes>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

ECYCLE. O que é silício?. **eCycle**, 2023. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/silicio/>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

FERREIRA, Michel Jean. **Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinza da casca de arroz) para uso como defloculante**. Florianópolis: 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/107112/320481.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

FILHO, Oscar Fontão de Lima *et al.* **Determinação de silício em tecido vegetal com abertura das amostras em digestor com aquecimento por micro-ondas**. Embrapa, Dourados: 2019. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1121589/1/CT482019.pdf>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

FOLETTTO, Edson Luiz *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, 2005. Vol. 28, No. 6, 1055-1060. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600021>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

GALL, Joana. Gramíneas servem para o consumo de humanos e animais. **Agro2.0**, 2019. Disponível em: <https://agro20.com.br/gramineas/#exemplos-gramineas>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

GUEDES, Ítalo M. R. Silício em plantas I. **ScienceBlogs**, 2007. Disponível em: <https://www.blogs.unicamp.br/geofagos/2007/05/17/silicio-em-plantas-i/>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

KAWA, Luciane. Resíduos da produção de açúcar. **Notícias Agrícolas**, 2015. Disponível em: <https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/156845-residuos-da-producao-de-cana-de-acucar.html>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

LCA. Equipamento. **Laboratório de Carvão Ativado**, 2023. Disponível em: <https://lcalaboratorio.wixsite.com/ufpb/sub-equipamentos>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

MACHADO, Anderson Wolf. Silício nas plantas – tudo o que você precisa saber. **Agrolink**, 2022. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/silicio-nas-plantas---tudo-o-que-voce-precisa-saber_468906.html. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

MALVERN, Panalytical. Difração de raios X (XRD): Uma técnica não destrutiva destinada a estudar todos os tipos de materiais. **Panalytical Malvern**, 2023. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction#:~:text=A%20difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20raios%20X,%C3%A1tomos%20em%20uma%20estrutura%20cristalina>. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

MARAFON, A. C.; ENDRES, L. **Adução silicatada em cana-de-açúcar**. Aracajú, 2011. Disponível em: http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_165.pdf. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

MATTOS, Bruno D. *et al.* **Silica biogênica como veículo na liberação controlada de biocidas**. São Carlos: 2017. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/169191/1/2017-AAC-Washington-WNAA-Silica-1.pdf>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

MENEGALE, Marcella Leite de Campos *et al.* **Silício: interação com o sistema solo-planta**. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v.4, n. especial, p.435-454, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/130412/1/CPAF-AP-2015-Silicio-interacao-com-o-sistema-solo-planta.pdf>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

MUSEUHE, Opala (Opal). **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**, 2023. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/opala-opal/>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

NOVACANA. Cinza da cana-de-açúcar é transformada em sílica para indústrias. **Novacana**, 2017. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/cinza-cana-de-acucar-silica-industrias-110917>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

NOVACANA. Cana-de-Açúcar — Tudo sobre esta versátil planta. **Novacana**, 2023. Disponível em: <https://www.novacana.com/noticias/cana-de-acucar>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

NOVAIS, Stéfano Araújo. Silício (Si). **Brasil Escola**, 2023. Disponível em: <https://brasilestela.uol.com.br/quimica/silicio.htm>. Acesso em 16 de maio de 2023.

NUTRI-FATOS. Silício. **International Plant Nutrition Institute**, 2023. Disponível em: [https://www.npct.com.br/publication/nutrifacts-brasil.nsf/book/NUTRIFACTS-BRASIL-14/\\$FILE/NutriFacts-BRASIL-14.pdf](https://www.npct.com.br/publication/nutrifacts-brasil.nsf/book/NUTRIFACTS-BRASIL-14/$FILE/NutriFacts-BRASIL-14.pdf). Acesso em: 03 de nov. de 2023.

PAULA, L.M.A.; SILVA, P.C. **A formação do mineral opala biogênica nos solos dos cerradões de Uberlândia**. Uberlândia, 2006. Disponível em: <http://lsie.unb.br/ugb/sinageo/6/1/002.pdf>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

PIMENTEL, Priscilla de Carvalho. **Caracterização de opalas-CT coloridas de qualidade gema**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/4252/1/PIMENTEL%2C%20P.C.pdf>. Acesso em: 04 de nov. de 2023.

POLICOM. Análises térmicas – TGA, DTA e DSC. **Policom**, 2023. Disponível em: <https://policom.ufsc.br/analises-termicas/>. Acesso em: 05 de nov. de 2023.

RAÍZEN. Cana-de-açúcar: tudo sobre sua importância e versatilidade. **Raízen**, 2021. Disponível em: <https://www.raizen.com.br/blog/cana-de-acucar>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

SOUZA, Elaine Barbosa de. Dicotiledôneas. **Toda Biologia**, 2023. Disponível em: <https://www.todabiologia.com/botanica/dicotiledoneas.htm>. Acesso em: 03 de nov. de 2023.

TERRA. Silício: origem, aplicações e suas propriedades. **Terra Magna**, 2023. Disponível em: <https://terramagna.com.br/blog/silicio/>. Acesso em: 16 de maio de 2023.

THOMMES, Matthias *et al.* **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. IUPAC Pure and Applied Chemistry 87 (9-10), 1051-1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. Disponível em: https://www.posmat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/120/2017/11/IUPAC_Recommendations_gas_sorption_2015.pdf. Acesso em: 05 de nov. de 2023.