



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por
processo sol-gel e aplicação na remoção de corante**

FELIPE BOROSS CARVALHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**
Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

São Paulo
2023

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por processo
sol-gel e aplicação na remoção de corante**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

FELIPE BOROSS CARVALHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

**São Paulo
2023**

Fonte de Financiamento: CNPq - CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CARVALHO, F. B. *Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por processo sol-gel e aplicação na remoção de corante*. 2023. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

<p>Carvalho, Felipe Boross Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por processo sol-gel e aplicação na remoção de corante / Felipe Boross Carvalho; orientadora Denise Alves Fungaro. -- São Paulo, 2023. 80 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.</p> <p>1. Sílica. 2. Azul de metileno. 3. Cristal Violeta. 4. Sol-Gel. I. Fungaro, Denise Alves, orient. II. Título.</p>

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Thais Vitória da Silva Reis por auxiliar na obtenção da amostra de cinzas.

A Profa. Dra. Suzimara Rovani e Prof. Dr. Jonnatan J. Santos pela colaboração na síntese e caracterização das amostras de sílica

Ao Prof. Dr. Danilo Lopes Costa e Silva por realizar análise de infravermelho

À Me. Raquel Reis Alcântara Domingos pelo auxílio com o planejamento fatorial.

A Profa Dra. Juliana de Carvalho Izidoro por participar da Banca e auxiliar na correção do texto.

Ao CNPq pela Bolsa

Aos colegas do grupo de Pesquisa.

E minha orientadora a Profa. Dra. Denise Alves Fungaro, por toda sua ajuda e paciência.

RESUMO

CARVALHO, F. B, **Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por processo sol-gel e aplicação na remoção de corante**. 2023. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Na safra 2021/2022, o país produziu aproximadamente 576 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Durante o processamento da cana milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar são gerados, os quais são então queimados, produzindo cinzas. Neste trabalho foi realizada a síntese de sílica obtida a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar utilizando o método de fusão alcalina seguida de precipitação ácida. Os seguintes parâmetros que afetam a eficiência da síntese foram avaliados: relação de cinzas e NaOH, temperatura e tempo de fusão, tempo de refluxo, ácido usado na precipitação (tipo e concentração) e pH de gelificação. As amostras de sílica foram caracterizadas pela composição mineralógica (difração de raios-X), composição química (EDX), umidade, densidade aparente e pH, entre outras. A partir do planejamento fatorial 2^n foi possível identificar que a relação de cinzas e NaOH foi o fator com maior influência no rendimento da síntese da sílica. O rendimento da sílica foi usado para determinação das condições otimizadas da síntese que foram as seguintes: relação cinzas: NaOH = 1:2 em massa; temperatura de fusão = 300°C; tempo de fusão = 30 min; tempo de refluxo = 1 h e ácido sulfúrico 8 mol L⁻¹ com pH final do gel igual a 8. A sílica preparada nas condições otimizadas foi usada na remoção de azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Tekmin foram utilizados para se estabelecer as isotermas de adsorção, segundo as quais se pode concluir que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para o azul de metileno, sugerindo a formação de multicamadas de material adsorvido e o modelo de Tekmin foi o mais apropriado para o cristal violeta, sugerindo a formação de uma monocamada de material adsorvido. A capacidade máxima de adsorção, segundo modelo de Langmuir, foi de 108,4 mg·g⁻¹ para o azul de metileno e 102,0 mg·g⁻¹ para o cristal violeta.

Palavras-chave: sílica; azul de metileno; cristal violeta; sol-gel

ABSTRACT

CARVALHO, F. B, **Obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar por processo sol-gel e aplicação na remoção de corante.** 2023. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Brazil is the biggest sugarcane producer in the world. In the 2021/2022 harvest, the country produced approximately 576 million tonnes of sugarcane, during the sugarcane processing, millions of tonnes of sugarcane bagasse are generated, which are then burned, producing ash. In this work the synthesis of silica obtained from the sugarcane ash was made, utilizing the alkaline fusion followed by acid precipitation. The following parameters, that affect the efficiency of the synthesis, were evaluated: proportion of ash to NaOH, temperature and time of the fusion, time in reflux, acid used in the precipitation (type and concentration) and pH of gelation. The samples of silica were characterized by mineralogic composition (X-ray diffraction), chemical composition (EDX), humidity, apparent density and pH, among others. From the factorial planing 2ⁿ it was possible to identify the relation between ashes to NaOH as the factor with the most influence on the yield of the silica synthesis. The yield of silica was used for the determination of the optimized conditions of the synthesis, which were as follows: the relationship ash:NaOH = 1:2 for mass; temperature of the fusion = 300 °C; fusion time = 30 min; reflux time = 1 h and sulfuric acid 8 mol L⁻¹ with a final pH of the gel equal to 8. The silica prepared in the optimized conditions was used on the removal of methylene blue and crystal violet from an aqueous solution. The models of Langmuir, Freundlich and Tekmin were utilized to establish the adsorption isotherms, according to which can be concluded that the Freundlich model was the most suitable for the methylene blue, suggesting the formation of multilayers of adsorbed material, and Tekmin model was the most suitable for the crystal violet, suggesting the formation of a monolayer of adsorbed material. The maximum capacity of adsorption, according to the Langmuir model, was 108,4 mg g⁻¹ for methylene blue and 102,0 mg g⁻¹ for the crystal violet.

Keywords: silica; methylene blue; crystal violet; sol-gel

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

°C	Graus Celsius
BaO	Óxido de bário
C ₂ H ₄ O ₂	Ácido acético
CaO	Óxido de cálcio
cm	Centímetros
cm ³	Centímetro cubico
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Espectrometria dispersiva de Raios-X
EDXRF	Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
Er ₂ O ₃	Óxido de érbio (II)
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
g	Gramas
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
H _x Y	Ácido genérico
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de potássio
kg	Quilogramas
kV	Quilovolts
L	Litros
mA	Miliampère
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
MnO	Óxido de manganês
MΩ	Megaohm
Na	Sódio
Na ₂ SiO ₃	Silicato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na _x Y	Sal genérico
nm	Nanômetros
pH	Potencial hidrogeniônico
Sc	Escândio
Si	Silício
SiO ₂	Sílica
SO ₃	Óxido de enxofre
TEOS	Tetraetilortosilicato
Ti	Titânio
TiO ₂	Óxido de titânio
U	Uranio
UNICA	União da indústria de cana-de-açúcar
ZnO	Óxido de zinco
ZrO ₂	Peróxido de zinco
µA	Microampère

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivo geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	12
3.1	Processos de obtenção de sílica	12
3.1.1	O método sol-gel	13
3.2	Resíduos de biomassa da cana-de-açúcar	16
3.3	Objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS)	17
3.4	Remoção de corantes	20
3.4.1	Azul de metileno e Cristal Violeta	21
3.4.2	Toxicidade de corantes	22
3.5	Adsorção	23
3.5.1	Uso de partículas de sílica para adsorção	25
3.6	Isotermas de adsorção	25
3.7	Planejamento Fatorial	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Avaliações de parâmetros que afetam a síntese da sílica	27
4.2	Efeitos das condições da precipitação ácida na síntese da sílica	32
4.3	Caracterizações dos materiais	33
4.4	Ensaio da adsorção dos corantes sobre sílica	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Análise Fatorial	38

5.2	Caracterização das amostras de sílica	42
5.3	Efeitos das condições da precipitação ácida na síntese da sílica	44
5.3.1	Avaliação da efetividade da precipitação	44
5.3.2	Caracterização das amostras de sílica	48
5.3.3	Caracterização complementar da amostra de sílica selecionada	53
5.4	Ensaio da adsorção de corantes sobre sílica	57
5.4.1	Ensaio da adsorção de azul de metileno sobre sílica: estudos preliminares	57
5.4.2	Isotermas de adsorção	61
6	CONCLUSÕES	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
8	APÊNDICES	75
9	ANEXOS	76

1 INTRODUÇÃO

As atividades da agroindústria estão gerando grandes quantidades de resíduos devido aos processos produtivos e alto padrão de consumo da sociedade. A maioria desses resíduos é descartada por queima, despejo ou aterramento causando impactos ambientais e na saúde humana.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Na safra 2021/2022, o país produziu aproximadamente 576 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (UNICA, 2023).

O processamento da cana-de-açúcar para produzir açúcar e etanol gera diversos resíduos agrícolas, sendo que, a palha e o bagaço são considerados os principais entre eles. Cada tonelada de cana-de-açúcar gera entre 250 e 270 kg de bagaço e 200 kg de palhas e pontas (UDOP, 2022). Esses resíduos são queimados como combustível em caldeiras que geram o vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia. A queima destes resíduos gera 1-4% de cinzas.

A destinação das cinzas é o descarte em aterro ou o emprego na adubação do solo. Essas práticas têm causado problemas ligados à saúde pública e impactos ambientais indesejados principalmente associados ao solo e à água. Por isso, a busca por aplicações que possam agregar maior valor a esse resíduo, tornando-o um coproduto, é importante.

As cinzas provenientes da queima dos resíduos da cana-de-açúcar apresentam como principal composto químico a sílica, geralmente em quantidade acima de 60% em massa. Uma forma de extraí-la tem despertado o interesse de pesquisadores em todo o mundo, principalmente se for um processo simples e viável economicamente.

Neste sentido, no presente estudo foi avaliada a obtenção de sílica gel de alta pureza pelo método sol-gel visando a otimização dos parâmetros que afetam a síntese.

Nessa abordagem, a adoção da economia circular na gestão de resíduos contribui significativamente para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especificamente, ODS 12: "Até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso".

Enquanto as aplicações de partículas de sílica podem ser variadas, uma de suas possíveis aplicações no setor ambiental é de grande interesse como agente adsorvente de corantes. Na indústria têxtil durante o processo de tintura, diferentes tipos de corantes que não se aderiram aos tecidos, podem acabar sendo descartados em leitos e rios, muitos desses corantes não são biodegradáveis e podem causar dano aos seres humanos e ao meio ambiente (MOHAMMED et al., 2022).

A remoção desses corantes é feita por diferentes processos, porém o uso de materiais de baixo custo capazes de adsorver os corantes, removendo-os da fase líquida, são de grande interesse para a indústria (RUTZ, 2007). Utilizando as partículas de sílica produzidas com cinzas de cana-de-açúcar como adsorvente também existe a possibilidade da recuperação de parte dos corantes, possibilitando a sua reutilização nos processos produtivos e tornando a etapa de adsorção mais atrativa para empresas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste projeto foi sintetizar sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar e avaliar a aplicação como material adsorvente.

2.2 Objetivos específicos

(1) Sintetizar sílica a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar pelo método sol-gel com diferentes parâmetros de síntese;

(2) Avaliar a influência do tipo e concentração do ácido e pH de gelificação;

(3) Caracterizar os produtos sintetizados;

(4) Avaliar o processo de adsorção dos corantes azul de metileno e cristal violeta sobre as partículas de sílica por modelagens de isoterma de equilíbrio.

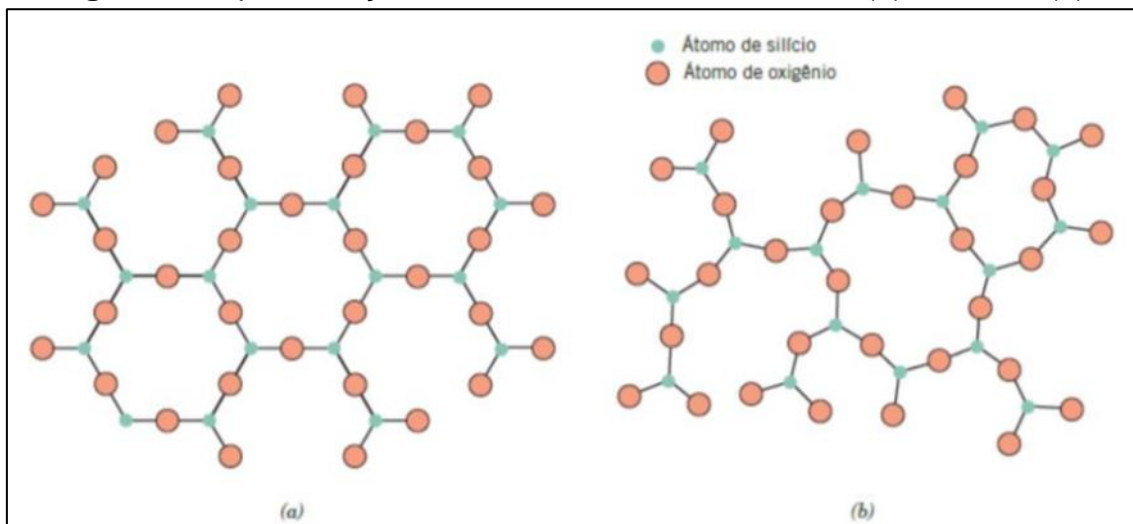
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A obtenção de sílica a partir de cinzas de origem vegetal é algo que tem ganhado atenção, principalmente pelos diversos tipos de processos de síntese, assim como a possibilidade de se adquirir as matérias primas por um baixo custo ou até gratuitamente (SINGH et al., 2020; ROVANI et al., 2023; AZÊVEDO et al., 2021; ROVANI et al., 2020; AZÊVEDO et al., 2020; FUNGARO e REIS, 2014; FUNGARO et al., 2014; FUNGARO et al., 2015).

3.1. Processos de obtenção de sílica

A sílica é uma combinação de silício e oxigênio na forma de SiO_2 , sendo que basicamente, todos os minerais cujo único cátion é o silício, podem ser chamados de sílica (FERREIRA, 2005), a sílica possui diferentes ligações em sua estrutura, tendo moléculas tetraédricas SiO_4 que compartilham átomos de oxigênio com tetraedros adjacentes formando uma rede tridimensional, a qual pode ter um arranjo estrutural cristalino ou amorfo, representados na **Figura 1** (CALLISTER, 2012).

Figura 1. Representação da estrutura da sílica cristalina (a) e amorfa (b)



Fonte: CALLISTER, 2012.

A forma conhecida como α -quartzo é a mais comumente encontrada, pois é constituinte de várias rochas como granito e da areia. Pode ser encontrada na forma monocristalina, policristalina e amorfa (FERREIRA, 2005).

O α -quartzo, a tridita e cristobalita são exemplos de forma cristalina, enquanto a chamada sílica gel apresenta a estrutura amorfa (FOLETTTO et al., 2005). Os materiais a base de sílica (puros, compósitos ou modificados) apresentam uma ampla gama de aplicações comerciais como, por exemplo: adsorventes, peneiras moleculares, suporte para catalisadores, materiais eletrônicos, pozolana no cimento, produção de abrasivos de carbetto de silício, composição de material vitrocerâmico, em tintas, polímeros, revestimentos, pneus de carro, agentes de limpeza, filtros de água, catalisadores, fase estacionária de colunas cromatográficas, desumificantes, indicadores de umidade, produção de superfícies superhidrofóbicas, entre outras (PINEDA, et al., 2012; TEIXEIRA, et al., 2014; WANG, et al., 2016).

Existem vários métodos para produzir sílica, tais como síntese com plasma, deposição química a vapor, sol-gel, microemulsão, síntese por combustão, precipitação com CO_2 , técnicas hidrotérmicas com pressão, entre outras. Industrialmente, a produção da sílica envolve uma etapa de fusão com mistura de areia quartosa e carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou soda caustica (NaOH) em temperaturas entre $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e, subsequente tratamento ácido (SOLTANI, 2015; FUAD et al., 2016; SDIRI et al., 2014).

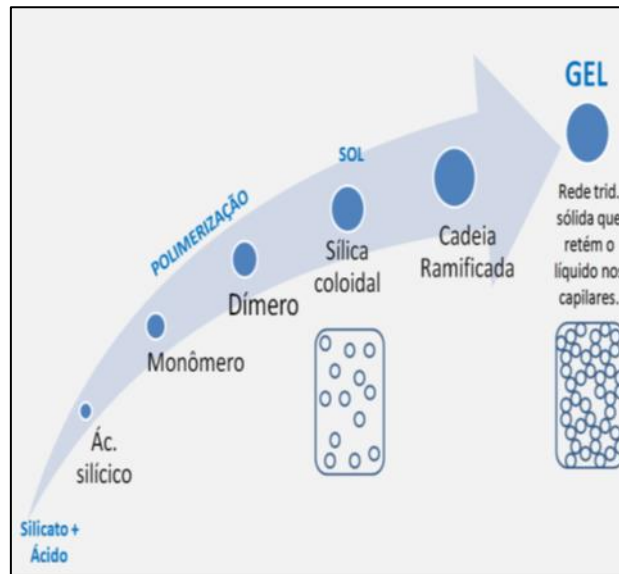
3.1.1. O método sol-gel

O método sol-gel tem seu nome dado pelas duas fases pela qual a solução passa durante o processo. Sols são dispersões coloidais em um líquido, coloides são partículas com diâmetros entre 1-100nm e a fase gel é uma estrutura de múltiplas cadeias poliméricas interconectadas, sólida e porosa, na qual o comprimento médio das cadeias que a formam são superiores a um micrometro (HENCH e WEST, 1990).

O processo sol-gel para a formação da sílica gel se dá então por um processo de polimerização, demonstrado na **Figura 2**. Primeiramente é formada uma solução de ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_2$, com a reação entre o silicato de sódio, Na_2SiO_3 , e a solução ácida utilizada. O ácido silícico aumenta em concentração, são formados monômeros a partir do ácido silícico e, com o aumento de concentração, ocorre a polimerização dos monômeros, formando-

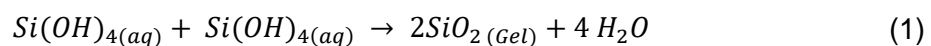
se partículas coloidais de sílica, $\text{Si}(\text{OH})_4$, tornando-se uma solução sol (PINHEIRO,2015; ILER, 1976).

Figura 2. Processo sol-gel da sílica



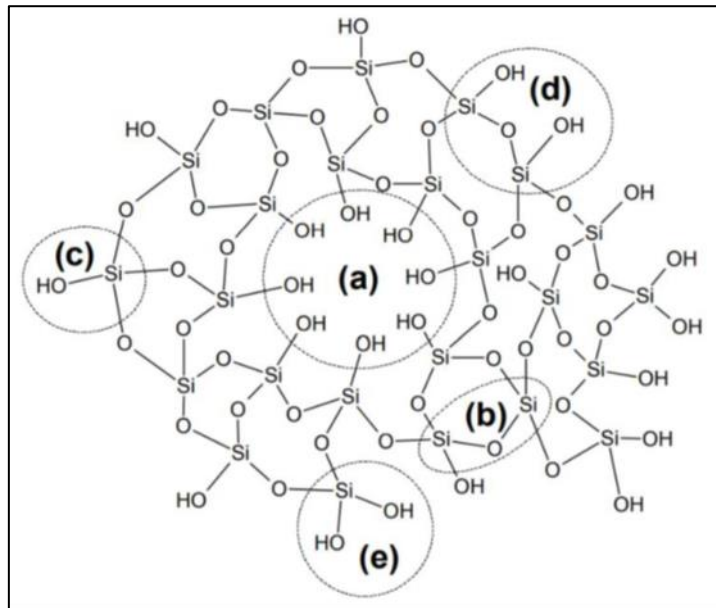
Fonte: PINHEIRO, 2015.

Após, as partículas se unem formando cadeias ramificadas e, por fim, uma rede tridimensional sólida, a qual retém água, aumentando a viscosidade da solução e formando a fase gel, como exemplificado na **Equação 1** (PINHEIRO,2015):



A sílica gel é uma rede de sílica (SiO_2) conectada a grupos SiO_4 , sendo unidos por pontes siloxanos (Si-O-Si) representada como (b) na **Figura 3**, a estrutura também pode conter grupos silanóis, devido a polimerização incompleta, os quais servem como centros para adsorção ao formarem poros, representados em (a) na **Figura 3**. Também podem ser vistos na **Figura 3**, os grupos silanóis formados podem ser silanóis isolados (c), vicinais (d) e/ou geminais (e) (COSTA, 2007).

Figura 3. Representação dos grupos funcionais na rede de sílica.



Fonte: COSTA, 2007.

Na produção de sílica pelo processo sol-gel pode ser utilizado produtos químicos como o tetraetilortosilicato (TEOS) ou materiais com alto teor de SiO_2 . A sílica amorfa contida nos materiais (chamados no processo sol-gel como precursores moleculares) pode ser solubilizada em contato com uma solução de hidróxido de sódio com pH maior que 10. A sílica cristalina pode ser dissolvida por fusão com hidróxido de sódio sólido. A sílica da matéria-prima é obtida na forma de silicato de sódio e com acidificação forma-se sílica gel, na forma monomérica e o sal do anión do ácido usado (KAMATH; PROCTOR, 1998; KALAPATHY et al., 2000a-b e 2002).

O método sol-gel apresenta as vantagens de requerer temperaturas baixas ($25 - 100^\circ\text{C}$) para a extração da sílica em comparação com o método industrial e simplicidade operacional. Além disso, há a possibilidade do uso de resíduos industriais ou agrícolas e a matéria-prima pode ser obtida a partir de fonte renovável evitando a extração de areia do meio ambiente. Em relação à utilização de resíduos agrícolas, o uso das cinzas da casca de arroz como fonte de sílica por processo sol-gel foi pioneiro e tem sido descrito em diversos estudos que podem ser encontrados em artigo de revisão (CHANDRASEKHAR et al., 2003; PRASAD; PANDEY, 2012).

3.2. Resíduos de biomassa da cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Na safra 2021/2022, o país produziu aproximadamente 576 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (UNICA, 2023), sendo o estado de São Paulo o maior produtor do país, possuindo 52% da área produtora de cana-de-açúcar. O processamento da cana-de-açúcar para produzir açúcar e etanol gera diversos resíduos agrícolas, sendo que, a palha e o bagaço são considerados os principais entre eles.

Os resíduos são normalmente queimados como combustível em caldeiras que geram o vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia. A queima dos resíduos gera entre 1 a 4% de cinzas, portanto, são produzidas entre 3 e 12 milhões de toneladas cinzas/ano, os quais tornam-se passivos ambientais e agregam um novo resíduo na cadeia produtiva. As cinzas de resíduo de cana-de-açúcar apresentam como principal composto químico a sílica (SiO_2), normalmente em quantidade entre 40 e 60% em massa (ROVANI et al., 2023)

De acordo com as condições de queima adotadas, a sílica encontra-se em estado amorfo ou cristalino. A sílica amorfa não representa riscos à saúde humana. Porém, quando os resíduos são queimados em temperatura superior a 900-1000 °C, a sílica se torna cristalina, sendo classificada como “cancerígena humana” e podendo causar a doença crônica chamada silicose (LEBLOND et al., 2010).

Nas usinas, a temperatura de combustão dos resíduos geralmente varia entre 850 °C e 920 °C, mas pode alcançar valores acima de 1000 °C. As cinzas de cana-de-açúcar podem conter íons metálicos em concentrações superiores ao limite máximo de solubilidade, conforme o anexo G da normativa NBR 10004/2004, desta forma, sendo classificadas como resíduo não-inerte - classe IIA. Os resíduos com esta classificação podem ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, e não podem ser descartados no ambiente (SALES; LIMA, 2010).

A prática do uso das cinzas como fertilizante misturadas com vinhoto e/ou com a torta de filtro da cana-de açúcar é comum nas plantações do Brasil.

No entanto, essa ação não é totalmente recomendada, pois nos solos desse tipo de plantação há agroquímicos persistentes.

As cinzas, também, são de difícil degradação, tem poucos nutrientes e a sua toxicidade deveria ser determinada antes de seu uso, segundo Resolução CONAMA 313 (CONAMA, 2002; SALES; LIMA, 2010). Sendo assim, os possíveis impactos ambientais negativos causados pelas cinzas de resíduo de cana-de-açúcar vêm causando preocupação devido a sua geração crescente causada pela expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e por energias renováveis.

Frente a tal problemática e sabendo-se que essas cinzas apresentam alto teor de sílica (60-80%) é altamente relevante o seu uso na síntese de nanosílica (BOONMEE e JARUKUMJORN, 2020), um produto de alto valor agregado, pelo método sol-gel. Enquanto existem diversos métodos para a extração de sílica amorfa de cinzas vegetais o processo sol-gel é um processo em que partículas de sílica para uso como material adsorvente podem ser obtidas (HOBOLD et al., 2021). O processo sol-gel também é um processo de baixo custo energético (SINGH et al., 2020).

O rendimento da extração e a pureza da sílica pelo método sol-gel são dependentes de vários fatores, incluindo temperatura e o tempo de fusão, estequiometria de cinzas:NaOH; tipo e a concentração do ácido, etc. (UL-HAQ et al., 2014; ROVANI et al., 2019). A utilização das condições otimizadas na síntese pode garantir uma máxima extração de sílica aumentando a viabilidade econômica.

3.3. Objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS)

Os objetivos de desenvolvimento sustentável ou ODS é um grupo de 17 metas estabelecidas por 193 países com a intenção de se erradicar a pobreza extrema, combater desigualdade e injustiça e conter mudanças climáticas até o ano 2030 (GRUPO DE TRABALHO DA SOCIEDADE CIVIL PARA A AGENDA 2030, 2023).

Estabelecidas em 25 de Setembro de 2015 as metas, demonstradas na **Figura 4**, são:

Objetivo 1. Acabar com a pobreza em todas as suas formas, em todos os lugares.

Objetivo 2. Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável.

Objetivo 3. Assegurar uma vida saudável e promover o bem-estar para todos, em todas as idades.

Objetivo 4. Assegurar a educação inclusiva e equitativa e de qualidade, e promover oportunidades de aprendizagem ao longo da vida para todos.

Objetivo 5. Alcançar à igualdade de gênero e empoderar todas as mulheres e meninas.

Objetivo 6. Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos.

Objetivo 7. Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos.

Objetivo 8. Promover o crescimento econômico sustentado, inclusivo e sustentável, emprego pleno e produtivo e trabalho decente para todos.

Objetivo 9. Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação.

Objetivo 10. Reduzir a desigualdade dentro dos países e entre eles

Objetivo 11. Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis.

Objetivo 12. Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis.

Objetivo 13. Tomar medidas urgentes para combater a mudança do clima e seus impactos.

Objetivo 14. Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável.

Objetivo 15. Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a desertificação, deter e reverter a degradação da terra e deter a perda de biodiversidade.

Objetivo 16. Promover sociedades pacíficas e inclusivas para o desenvolvimento sustentável, proporcionar o acesso à justiça para todos e construir instituições eficazes, responsáveis e inclusivas em todos os níveis.

Objetivo 17. Fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável (GRUPO DE TRABALHO DA SOCIEDADE CIVIL PARA A AGENDA 2030, 2023).

Figura 4. Os objetivos de desenvolvimento Sustentável



FONTE: GRUPO DE TRABALHO DA SOCIEDADE CIVIL PARA A AGENDA 2030, 2023.

O presente estudo contribui para a realização dos objetivos:

Objetivo 3. Assegurar uma vida saudável e promover o bem-estar para todos, em todas as idades.

Objetivo 6. Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos

Objetivo 14. Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável.

Pela remoção de produtos de meios aquáticos os quais podem fazer parte de sistemas de saneamento ou consumo, direta ou indiretamente. O estudo também contribui para os objetivos:

Objetivo 12. Assegurar padrões de produção e de consumo sustentável.

Objetivo 15. Proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, gerir de forma sustentável as florestas, combater a

desertificação, deter e reverter à degradação da terra e deter a perda de biodiversidade.

A reutilização das cinzas como matéria-prima na produção de um material de valor agregado pode reduzir ou eliminar seu descarte, protegendo ecossistemas e promovendo processos de produção mais sustentáveis.

3.4. Remoção de corantes

O uso de corantes, em diversas aplicações, tem como consequência a criação de grandes quantidades de efluentes contendo os corantes não aderidos durante seus respectivos processos na indústria, o descarte incorreto desses efluentes em corpos d'água tem efeitos negativos na vida aquática. Os corantes, quando despejados incorretamente, podem bloquear a luz solar, interferindo na fotossíntese da flora subaquática, alterando o equilíbrio do meio. Certos tipos de corantes podem ainda ter efeitos tóxicos, carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ,2002; ANTUNES et al.,2018).

O tratamento dos efluentes com corantes pode ser feito de diversas maneiras, na indústria métodos de precipitação química com filtração, oxidação ou redução e tratamento eletroquímico são alguns dos processos tradicionalmente usados, porém esses processos também apresentam problemas, como a ineficiência na remoção de vários tipos de corantes e geração de outros poluentes, até altos custos de utilização (HAMMEED,2009; ANTUNES et al.,2018).

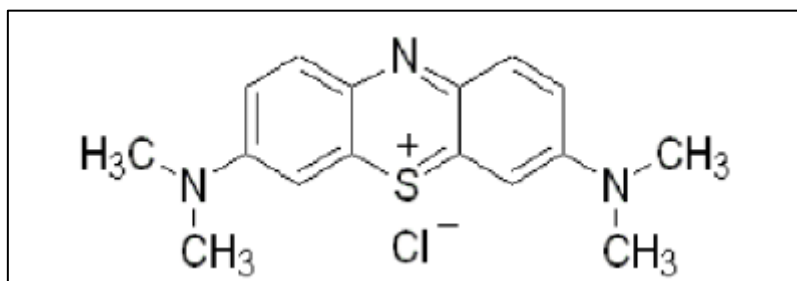
Desse modo o uso da adsorção como o método de remoção de corantes tem sido estudado, como um método simples e de baixo custo com boa eficiência na remoção de corantes (MOHAMMED,2014; ANTUNES et al.,2018; FUNGARO et al., 2019).

3.4.1. Azul de metileno e Cristal Violeta

Os corantes estudados nesse projeto foram o azul de metileno (AM) e cristal violeta (CV), ambos corantes catiônicos (MORI e CASSELLA, 2009; ANTUNES et al., 2018).

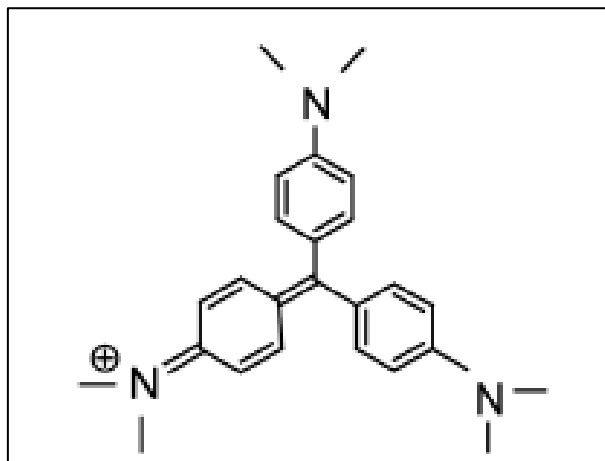
O AM é um corante solúvel em água, orgânico e inodoro, a sua fórmula molecular é $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e sua estrutura está esquematizada na **Figura 5**. O AM foi selecionado por sua acessibilidade, baixo custo e seu uso nas indústrias têxteis e farmacêuticas (ANTUNES et al., 2018; BRUNO, 2008).

Figura 5. Modelo de estrutura molecular do Azul de Metileno



FONTE: BRUNO, 2008.

O CV similarmente ao AM é um corante solúvel em água, orgânico e inodoro, sua forma molecular é $C_{24}H_{28}N_3Cl$ e sua estrutura está esquematizada na **Figura 6**. O CV, como o AM, foi selecionado por sua acessibilidade e relativo baixo custo, assim como seus usos nas indústrias têxteis e médica, por seu como identificador de bactérias e capacidades antissépticas (MORI e CASSELLA, 2009).

Figura 6. Modelo da estrutura molecular do Cristal Violeta

FONTE: MORI e CASSELLA, 2009.

3.4.2. Toxicidade de corantes

O estudo de toxicologia é o estudo dos efeitos adversos de substâncias sobre organismos expostos. A toxicidade de substâncias pode ser determinada por seus efeitos, os quais podem ser classificados em efeitos agudos ou crônicos (DELLAMATRICE, 2005).

O efeito agudo é classificado como um efeito severo e rápido em um organismo ao ser exposto à substância tóxica, geralmente no período de 0 a 96h de exposição. De forma geral, se é utilizado o parâmetro LC₅₀, o qual define a concentração da substância que causa a letalidade ou outros efeitos, em 50% dos organismos expostos. Já o efeito crônico é definido como o resultado do organismo ser exposto repetidamente ou por um longo período de tempo as substâncias tóxicas, geralmente em baixas concentrações. Para efeitos crônicos, se estabelece a maior concentração sem efeitos nocivos no organismo (NOEC), e a concentração mais baixa que causa efeitos nocivos no organismo (LOEC), como parâmetros de toxicidade (DELLAMATRICE, 2005).

Diferentes contaminantes podem ser adicionados, inadvertidamente, em diversos meios, como água, ar e em alimentos, apesar dessas contaminações serem de baixas concentrações, por serem prevalentes em diversos meios e de repetido contato com pessoas e outros organismos, causam efeitos ao longo do tempo, os quais são de difícil detecção. Estima-se que efeitos

ambientais são responsáveis por entre 80 e 90% do câncer humano (BAIRD, 2002).

A toxicidade de corantes tem sido, de forma geral, de efeito crônico, não demonstrando toxicidade aguda na maioria dos estudos, porém corantes catiônicos fazem parte do grupo que pode apresentar efeitos agudos (DELLAMATRICE, 2005; GUARATINI e ZANONI, 2000).

Corantes podem liberar metabólitos carcinogênicos quando possuem base de benzidina e aminas, corantes também podem sofrer oxidação por hidroxidação, formando grupos nitrênio (NH^+), os quais são carcinogênicos ou mutagênicos quando os grupos amino, aquilamino ou acetilamino estão presentes (DELLAMATRICE, 2005; GUARATINI e ZANONI, 2000).

3.5. Adsorção

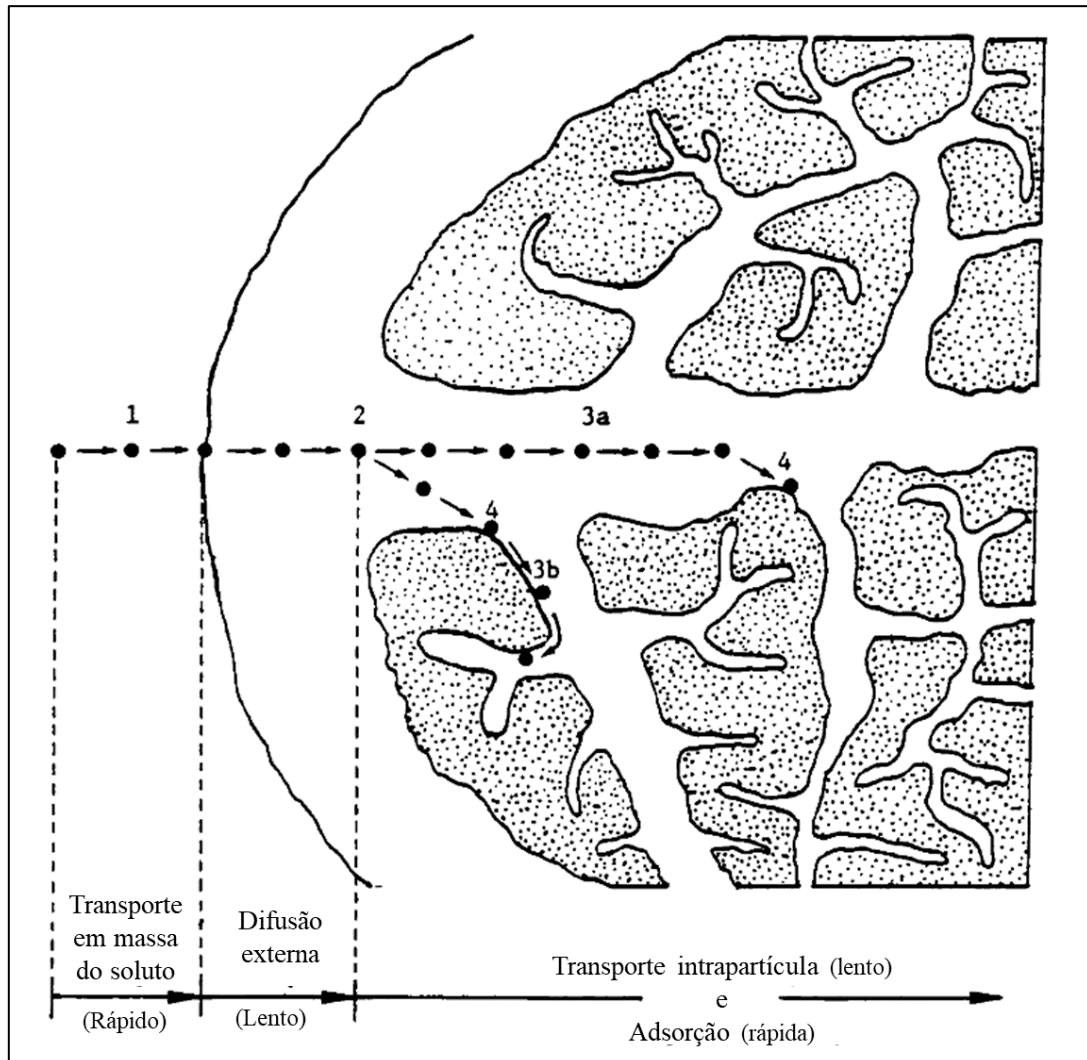
A adsorção pode ser definida como o processo pelo qual uma substância acumula-se entre um material sólido e um fluido (gás ou líquido), denomina-se a substância acumulada de adsorbato e a fase sólida é denominada adsorvente (YAGUB et al., 2014).

A adsorção pode ser dividida ainda entre adsorção química e adsorção física, onde a adsorção química envolve a interação entre íons do adsorvente e adsorbato, geralmente pela troca de elétrons de modo que a maioria das adsorções químicas são irreversíveis, já na adsorção física a interação entre o adsorbato e adsorvente se dá por ligações de Van de Waals, essas ligações mais fracas fazem com que as adsorções físicas sejam, de modo geral, reversíveis (YAGUB et al., 2014).

A adsorção ocorre em um processo de 4 etapas na interface entre a solução onde o adsorbato está presente e o adsorvente. Na primeira etapa, a carga de adsorbato é transportada até um filme de líquido estagnado, presente ao redor do adsorvente (Item 1 na **Figura 7**), na segunda etapa o adsorbato é transportado pelo filme, esse processo pode ser chamado de difusão externa ou de filme (Item 2 na **Figura 7**), na terceira etapa, no processo chamado de difusão intraparticular, o adsorbato é transportado pelos poros internos e/ou pelas paredes dos poros internos (Itens 3a e 3b da **Figura 7**), finalmente na

quarta etapa o adsorbato é fixado em um sítio disponível no adsorvente (Item 4 da **Figura 7**) (WEBER; SMITH, 1986; GOMES,2021)

Figura 7. Etapas do processo de adsorção



Fonte: WEBER; SMITH, 1986 (adaptado por GOMES, 2021).

A adsorção é um processo onde sua eficiência depende de diversos fatores, alguns dos mais importantes são: afinidade entre adsorbato-adsorvente, a área superficial do adsorvente, o tamanho da partícula adsorvente, o pH da solução, a temperatura da solução e o tempo de contato entre o adsorvente e a solução de adsorbato (ALLEN; KOUMANOVA,2005; GOMES,2021).

3.5.1. Uso de partículas de sílica para adsorção

As partículas de sílica possuem diversas características vantajosas para o seu uso como material adsorvente, tais como: possuem baixa toxicidade, são quimicamente inertes, e tem boa biocompatibilidade (SALAMI et al., 2022). Podem ser obtidas a partir de matéria-prima renovável e de baixo custo, sendo uma vantagem em relação ao carvão ativado, o qual é adsorvente mais utilizado nos diversos ramos de atividade (HOBOLD et al., 2021).

3.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente e a concentração do adsorbato que permanece na solução após o sistema atingir o equilíbrio a uma temperatura constante.

Os modelos isotérmicos considerados no presente estudo foram de Langmuir, Freundlich e Temkin (NASCIMENTO et al., 2014).

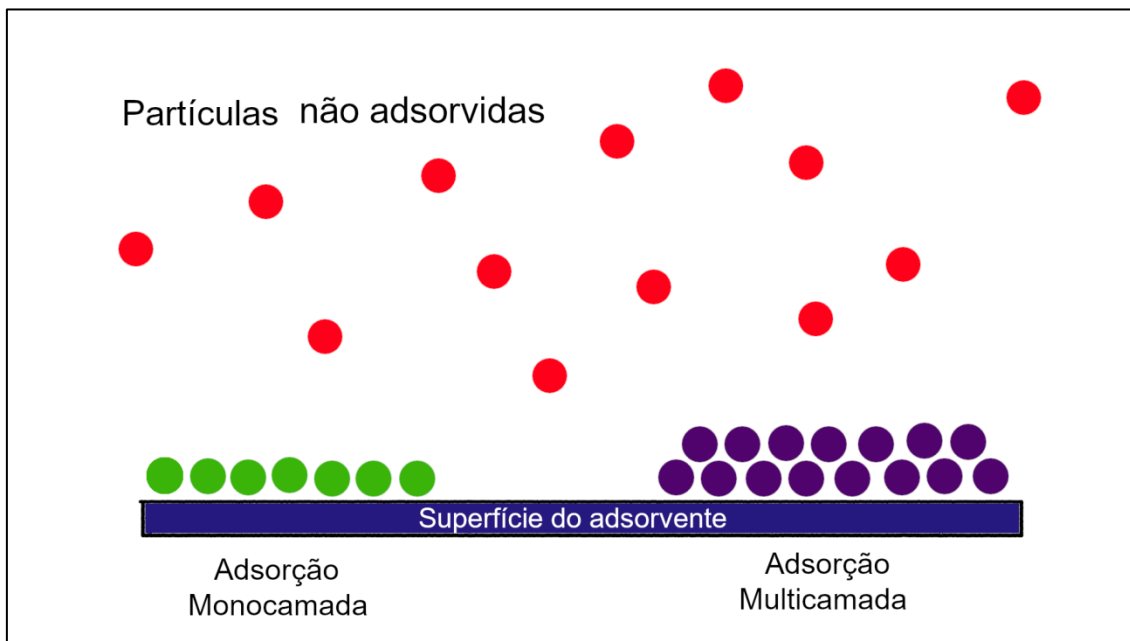
O modelo de Langmuir é um excelente modelo aplicado para processos que envolvem a formação de monocamadas de moléculas na superfície de partículas/filmes em um número finito e definido de locais de adsorção (LANGMUIR, 1918).

O modelo de Freundlich tem uma melhor aplicação para processos não homogêneos, sobre superfícies heterogêneas, e não se limita a monocamadas ou qualquer distribuição uniforme (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Temkin parte de suposições de que os sítios de adsorção devem ser considerados como não uniformes e que haveria uma influência mútua entre as moléculas adsorvidas. Como resultado destas interações, a energia de adsorção das moléculas do adsorbato decresce linearmente à medida que a superfície adsorvida aumenta, e que esta seria uma função da temperatura (TEKMIN e PYZHEV, 1940).

Na **Figura 8**, estão esquematizados os modelos de adsorção em monocamadas (ocorre nos modelos de Langmuir e Temkin) e multicamadas (ocorre nos modelo de Freundlich).

Figura 8. Ilustração do processo de adsorção do tipo multicamada e monocamada.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.7. Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é um método de obtenção de dados usado quando se possuem duas ou mais variáveis que influenciam nos resultados obtidos pelos experimentos. É um método em que todas as combinações de fatores e seus níveis são examinados (BARROS et al., 1996).

O planejamento fatorial é então uma ferramenta usada para maximizar a informação obtida dos experimentos enquanto minimiza a quantidade de experimentos feitos (MARTINS, 2016).

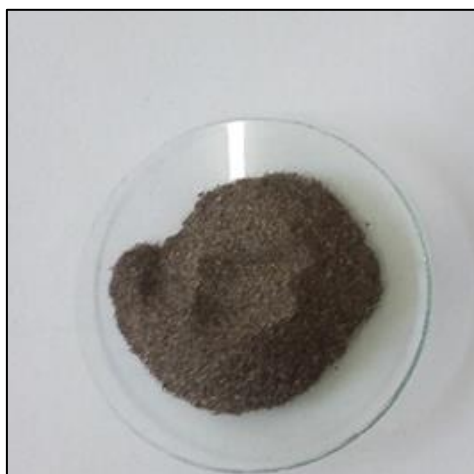
É importante saber identificar a nomenclatura dos elementos presentes no planejamento fatorial: O “Fator” é definido como uma variável sendo estudada, enquanto “Nível” é definido como a condição dos fatores, o valor a ser variado. Podendo ser subdividido em Nível Alto (+) e Nível Baixo (-) (CUNICO et al., 2008)

Pode-se verificar a quantidade de experimentos a serem feitos utilizando-se a representação b^k , onde: “b” representa a quantidade de níveis utilizados, e “k”, a quantidade de fatores (NEVES et al., 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida de um deionizador MilliQ (Elix Millipore, Alemanha). Hidróxido de sódio, ácido acético, ácido sulfúrico e ácido clorídrico da Synth Brasil foram usados. A amostra de cinzas oriunda da queima dos resíduos da cana-de-açúcar foi fornecida pela empresa COSAN S.A (**Figura 9**). Estufa (Fanen Orion modelo 515), mufla (Quimis - modelo Q-318M24) e sistema de refluxo foram utilizados. O corante azul de metileno da marca (Synth) e o corante cristal violeta (Proton-Research) foram utilizados.

Figura 9. Amostra de cinzas do resíduo da cana-de açúcar



Fonte: arquivo do autor.

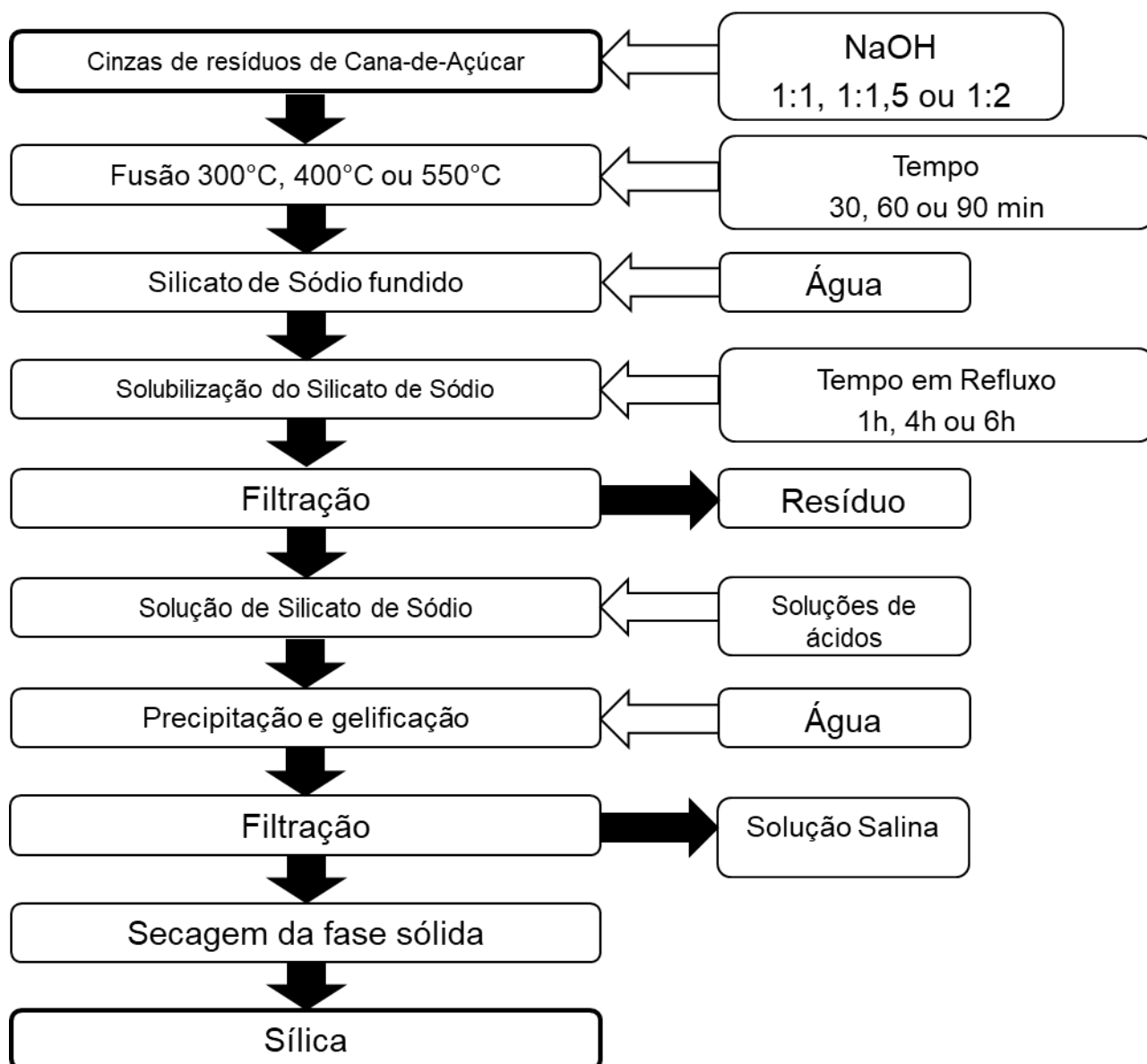
4.1 Avaliações de parâmetros que afetam a síntese da sílica

Inicialmente foi realizado um pré-tratamento da amostra de cinzas, visando-se a remoção de material orgânico restante do processo de queima do bagaço. A amostra de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar foi lavada com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção de 200 g de cinzas para 1 litro de solução. A suspensão foi colocada em agitação por 2 h. Após, foi filtrada e lavada com água deionizada. O sólido foi seco em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Em seguida, as cinzas secas foram peneiradas para obtenção de partículas $\leq 0,60 \text{ mm}$.

O processo de síntese envolve três etapas, como mostradas no fluxograma da **Figura 10**. A primeira etapa consiste no processo de fusão: As cinzas foram misturadas com NaOH sólido e a mistura triturada foi submetida ao processo de fusão em mufla por determinado tempo e temperatura.

A segunda etapa consiste na solubilização do material fundido: Após o resfriamento, foi adicionada água à mistura fundida na relação de 8 mL de água para cada um grama de cinzas e foi realizado o tratamento hidrotérmico alcalino sob refluxo durante determinado tempo. Em seguida, a suspensão foi filtrada para separar o resíduo da solução de silicato de sódio.

A terceira etapa consiste na precipitação ácida da sílica: Na solução de silicato de sódio foi adicionado lentamente HCl 6 mol L⁻¹, de modo que o pH de gelificação decresceu até 2. Em seguida, a suspensão foi filtrada, a amostra de sílica foi lavada para remover o sal formado durante a etapa de precipitação, e seca em estufa a 120 °C por 12 h para obtenção do material na forma de pó.

Figura 10. Fluxograma do processo de síntese de sílica

Fonte: elaborado pelo autor.

Um planejamento fatorial experimental foi realizado para avaliar a influência de parâmetros que afetam a extração do silicato de sódio a partir das cinzas e conseqüentemente, o rendimento das partículas de sílica obtidas.

O planejamento foi do tipo 2^n ($n = 4$) com três repetições no ponto central, perfazendo um total de 19 experimentos. As variáveis estudadas foram: estequiometria (relação cinzas:NaOH em massa); tempo e temperatura de fusão; tempo de refluxo. As condições experimentais estão apresentadas na **Tabela 1** e a matriz de planejamento fatorial experimental na **Tabela 2**.

Tabela 1. Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental para extração do silicato de sódio a partir das cinzas de cana de açúcar

Variável	Nível Inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível Superior (+1)
Estequiometria	1:1	1:1,5	1:2
Temperatura de Fusão	300 °C	400 °C	550 °C
Tempo de fusão	30 min	60 min	90 min
Tempo de refluxo	1 h	4 h	6 h

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2. Matriz de planejamento fatorial experimental

Ensaio	Temperatura fusão	Tempo fusão	Estequiometria	Tempo de refluxo
1	300 °C	30 min	1:1	1 h
2	550 °C	30 min	1:1	1 h
3	300 °C	90 min	1:1	1 h
4	550 °C	90 min	1:1	1 h
5	300 °C	30 min	1:2	1 h
6	550 °C	30 min	1:2	1 h
7	300 °C	90 min	1:2	1 h
8	550 °C	90 min	1:2	1 h
9	300 °C	30 min	1:1	6 h
10	550 °C	30 min	1:1	6 h
11	300 °C	90 min	1:1	6 h
12	550 °C	90 min	1:1	6 h
13	300 °C	30 min	1:2	6 h
14	550 °C	30 min	1:2	6 h
15	300 °C	90 min	1:2	6 h
16	550 °C	90 min	1:2	6 h
17	400 °C	60 min	1:1,5	4 h
18	400 °C	60 min	1:1,5	4 h
19	400 °C	60 min	1:1,5	4 h

Fonte: elaborado pelo autor.

O rendimento de extração de sílica a partir das cinzas foi calculado utilizando a seguinte **Equação 2**:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa de sílica produzida (g)}}{\text{Massa de cinzas utilizada (g)} \times \% \text{ Si nas cinzas}} \times 100 \quad (2)$$

4.2 Efeitos das condições da precipitação ácida na síntese da sílica

A síntese foi realizada com os parâmetros selecionados no item 4.1, os quais são: relação entre cinzas e NaOH em massa, tempo e temperatura de fusão e tempo de refluxo.

Na terceira etapa do processo de síntese que consiste na precipitação ácida da sílica, o tipo, a concentração do ácido e o pH de gelificação (pH final) influencia a eficiência da reação. As seguintes variações foram avaliadas: ácidos clorídrico, sulfúrico e acético; concentrações de 0,5 mol L⁻¹, 4,0 mol L⁻¹ e 8,0 mol L⁻¹; valores de pH final (de gelificação) igual a 2,0, 4,0 e 7,0 para os experimentos com os ácidos clorídrico e sulfúrico e 4,0, 5,0 e 7,0 para os experimentos com o ácido acético, como listados nas **Tabelas 3 e 4**.

Tabela 3. Parâmetros dos ácidos sulfúrico e clorídrico

Ensaio	Conc. Ácido (mol L ⁻¹)	pH Final
1	0,5	2
2	8,0	2
3	0,5	4
4	8,0	4
5	4,0	7
6	4,0	7
7	4,0	7

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4. Parâmetros do ácido acético

Ensaio	Conc. Ácido (mol L ⁻¹)	pH Final
1	0,5	4
2	8,0	4
3	0,5	5
4	8,0	5
5	4,0	7
6	4,0	7
7	4,0	7

Fonte: elaborado pelo autor.

O rendimento da extração da sílica foi avaliado a partir da massa obtida nas sínteses.

4.3 Caracterizações dos materiais

As caracterizações da amostra de cinzas encontram-se relatadas em estudos prévios e as principais estão em Alves et al. (2017) (**ANEXO A**).

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi determinada com um Difratorômetro Multiflex Rigaku automatizado com anodo de Cu usando radiação de Cu-K gerada a 40 kV e 20 mA no intervalo de varredura $2\theta = 5 - 80^\circ$ com um tempo de escaneamento de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

O espectro visível das amostras e a determinação do valor de absorvância no comprimento de onda máximo foram obtidos no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 1E, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm e varredura de 500 a 700 nm.

A análise química semi-quantitativa nas amostras de sílica produzidas com os diferentes tipos de ácido foram realizadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF), do modelo Shimadzu EDX-720, nas seguintes condições: atmosfera: ar; colimador: 3 mm, tensão do tubo de 15 kV (Na a Sc) e 50 kV (Ti a U) com corrente no tubo de 1000 μA e 454 μA , respectivamente, tempo real de integração de 119 s. Nas

amostras com diferentes parâmetros de síntese as condições foram: atmosfera: ar; colimador: 5 mm, tensão do tubo de 40 kV (Na a U) com corrente no tubo de 359 μA e tempo real de integração de 120 s.

A umidade foi determinada pela pesagem de 1 g de amostra de sílica antes e após secagem à 105 °C por 24h em estufa. A densidade aparente foi determinada pela pesagem de 10 g de sílica em volume determinado. O pH do extrato aquoso 5 % foi determinado após o contato de 0,4 g de sílica com 7,6 mL de água deionizada sob agitação por 24 h.

O ponto de carga zero (PCZ) foi estabelecido pela metodologia de batelada, onde foram feitas soluções aquosas de NaNO_3 0,1 mol L^{-1} com diferentes pHs iniciais (2,4,6,8,10 e 12), ajustados adicionando-se HNO_3 0,1 mol L^{-1} e 1 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1} e 4 mol L^{-1} . Foram misturados 0,1 g da sílica sintetizada em cada solução, a mistura foi então agitada por 24 h à 120 rpm e temperatura ambiente.

Ao final da agitação os pHs finais (de gelificação) foram medidos e a diferença entre os pHs iniciais e pHs finais (ΔpH) foram calculados, os resultados foram utilizados na elaboração do gráfico ΔpH vs pH Inicial, onde o ponto de intersecção da curva e do eixo X define o valor do pH_{PCZ} , o ponto de superfície de carga neutra.

A amostra de sílica foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR sigla do inglês) empregando um espectrofotômetro modelo FT-IR Termo Nicolet Nexus 670, matriz de KBr, abertura 100, 64 scans, resolução 8 cm^{-1} , dentro da faixa espectral compreendida entre 500 e 4500 cm^{-1} .

4.4 Ensaios da adsorção dos corantes sobre sílica

Em uma primeira etapa do estudo, uma solução de 20 mg L^{-1} de azul de metileno foi colocada em contato durante 2 h com 0,01 g de cada amostra de sílica obtida nas diferentes condições de precipitação ácida listadas nas **Tabelas 3 e 4**. O experimento foi realizado em duplicata. O espectro na região visível entre 500 a 700 nm da cada amostra foi obtido.

Na segunda parte, as isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,01 g de sílica em 10 mL de soluções do corante com diferentes concentrações (10 a 90 mg/L para o azul de metileno e 5 a 80 mg/L para o cristal violeta). As amostras foram agitadas por 24 h a 25 °C. Após o intervalo de tempo, uma alíquota do sobrenadante foi separado e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectroscopia UV-Visível no comprimento de onda correspondente à absorbância máxima, ($\lambda_{\text{máx}}$), em 664 nm e 590 nm, para azul de metileno e cristal violeta, respectivamente. A determinação das concentrações dos corantes foi realizada a partir de curva de calibração e o resultado foi a média de triplicata.

Os modelos de equilíbrio de adsorção utilizados foram Langmuir (**Eq. 3**); Freundlich (**Eq. 4**) e Temkin (**Eq. 5**):

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q_e = \frac{RT}{B} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Eq. 5})$$

Em todas as equações: q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e é a concentração final da solução de adsorvato (mg L^{-1}).

Para a **Eq. 3**: K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}), Q_{max} é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg g^{-1}).

Para a **Eq. 4**: K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n_F}; 1/n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

Para a **Eq. 5**: R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (K); B é a constante relacionada com calor de adsorção (J mol^{-1}); K_T é a constante de de equilíbrio de Temkin (L mg^{-1}).

Os gráficos das isotermas e os parâmetros dos modelos foram obtidos pelo programa ORIGIN 2018.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Tabela 5** e na **Figura 11** estão apresentados os rendimentos obtidos nas diferentes sínteses de sílica com variações em temperatura e tempo de fusão, tempo de refluxo e estequiometria das amostras. Observou-se que as amostras de 5 a 8 apresentaram o maior rendimento (87-89%) com estequiometria cinza: NaOH (1:2 em massa) e tempo de refluxo de 1 h.

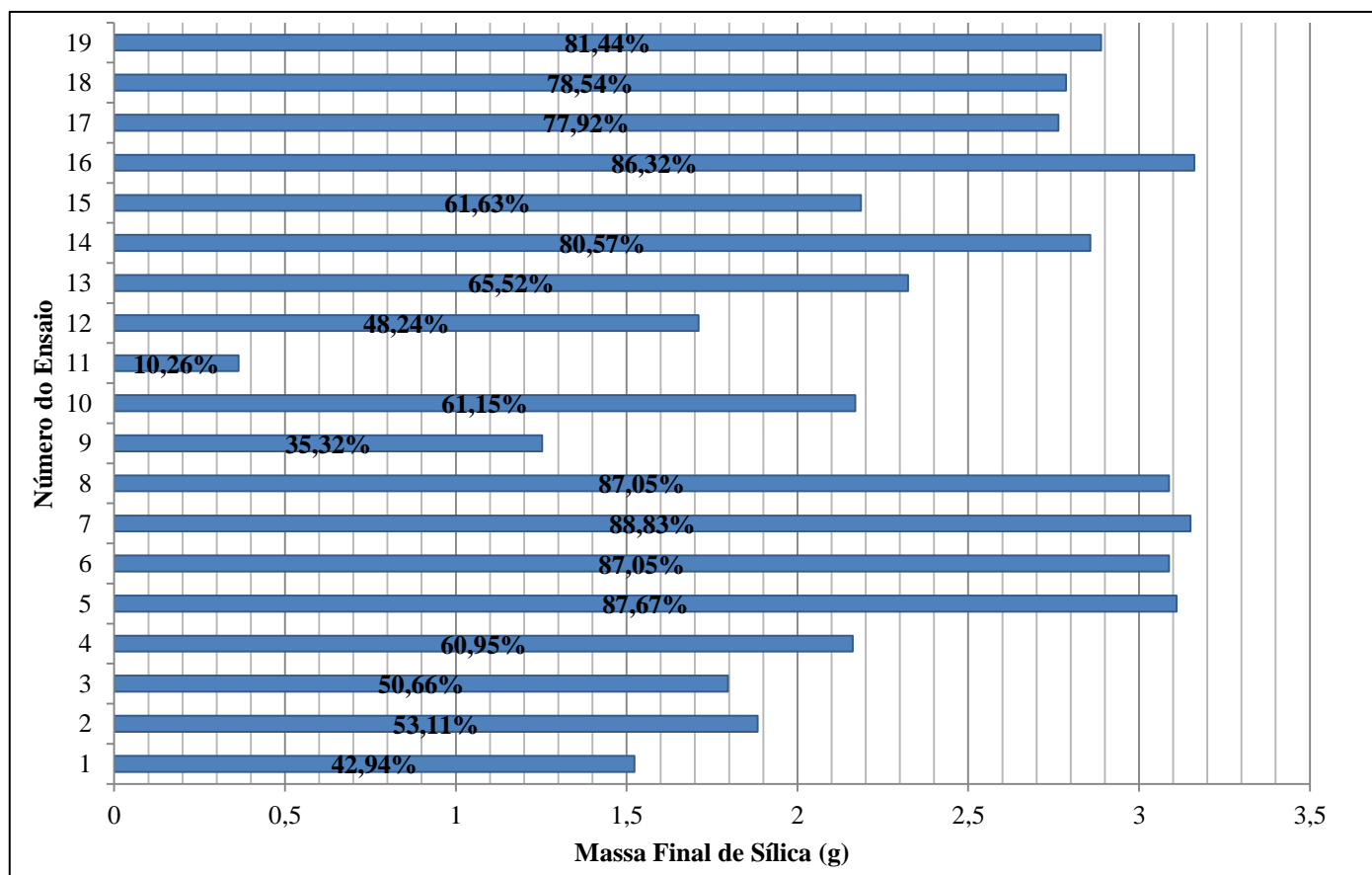
Durante os experimentos foi possível observar que as amostras que permaneceram em refluxo pelo período de 6 h (amostras 9 a 16) apresentaram colorações mais escuras, aspecto viscoso e difícil filtração. O resíduo final também apresentou um aspecto diferente dos demais ensaios, ou seja, não era um pó e sim um material agregado. Além disso, o período total do ensaio foi muito longo. Portanto, a condição com esse parâmetro não é viável para obtenção de sílica.

As condições da amostra 5 foram selecionadas para estudos seguintes devido ao menor consumo energético.

Tabela 5. Rendimento de produção de sílica em percentual e condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial experimental

Ensaio	T fusão (°C)	t fusão (min)	Est.	Tempo refluxo (h)	Rendimento (%)
1	300 °C	30 min	1:1	1 h	43
2	550 °C	30 min	1:1	1 h	53
3	300 °C	90 min	1:1	1 h	51
4	550 °C	90 min	1:1	1 h	61
5	300 °C	30 min	1:2	1 h	88
6	550 °C	30 min	1:2	1 h	87
7	300 °C	90 min	1:2	1 h	89
8	550 °C	90 min	1:2	1 h	87
9	300 °C	30 min	1:1	6 h	35
10	550 °C	30 min	1:1	6 h	61
11	300 °C	90 min	1:1	6 h	10
12	550 °C	90 min	1:1	6 h	48
13	300 °C	30 min	1:2	6 h	66
14	550 °C	30 min	1:2	6 h	81
15	300 °C	90 min	1:2	6 h	62
16	550 °C	90 min	1:2	6 h	86
17	400 °C	60 min	1:1,5	4 h	78
18	400 °C	60 min	1:1,5	4 h	79
19	400 °C	60 min	1:1,5	4 h	81

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11. Rendimentos em porcentagem mássica de sílica extraída

Fonte: elaborado pelo autor.

5.1 Análise Fatorial

Para a análise fatorial as variáveis: Temperatura de Fusão (A), Tempo de Fusão (B), Estequiometria (C) e Tempo de refluxo (D), foram colocadas no programa Minitab 17, gerando-se a **Tabela 6**, uma matriz com as combinações possíveis dos fatores e pontos centrais, onde foram colocados os rendimentos de sílica, em porcentagem.

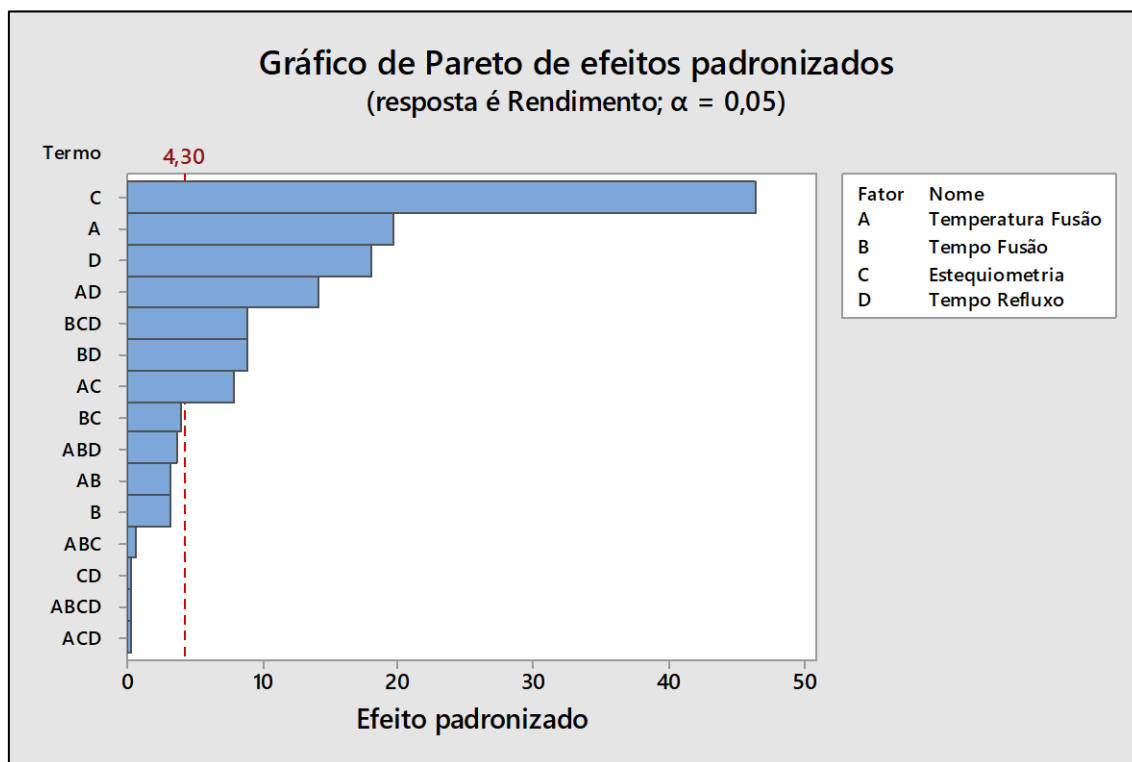
Tabela 6. Resultado da análise fatorial dos parâmetros: Temperatura de Fusão, Tempo de Fusão, Estequiometria e Tempo de refluxo

Temperatura Fusão (°C)	Tempo Fusão (min)	Relação Cinzas:NaOH (m/m)	Tempo Refluxo (h)	Rendimento (%)
550	90	2,0	6	86,3
400	60	1,5	4	78,5
550	30	2,0	6	80,6
550	30	2,0	1	87,1
300	90	2,0	1	88,8
300	90	1,0	1	50,7
550	90	1,0	1	61,0
300	30	2,0	1	87,7
300	30	1,0	1	42,9
550	90	2,0	1	87,1
300	90	2,0	6	61,6
550	30	1,0	1	53,1
400	60	1,5	4	78,5
550	30	1,0	6	61,2
300	30	1,0	6	35,3
300	90	1,0	6	10,3
400	60	1,5	4	81,4
300	30	2,0	6	65,5
550	90	1,0	6	48,2

Fonte: elaborado pelo autor.

Os rendimentos foram então utilizados nos cálculos necessários para a elaboração do gráfico de Pareto da **Figura 12**, pelo programa Minitab 17.

Figura 12. Gráfico de Pareto para os fatores de Temperatura de Fusão, Tempo de Fusão, Estequiometria e Tempo de Refluxo.



Fonte: elaborado pelo autor.

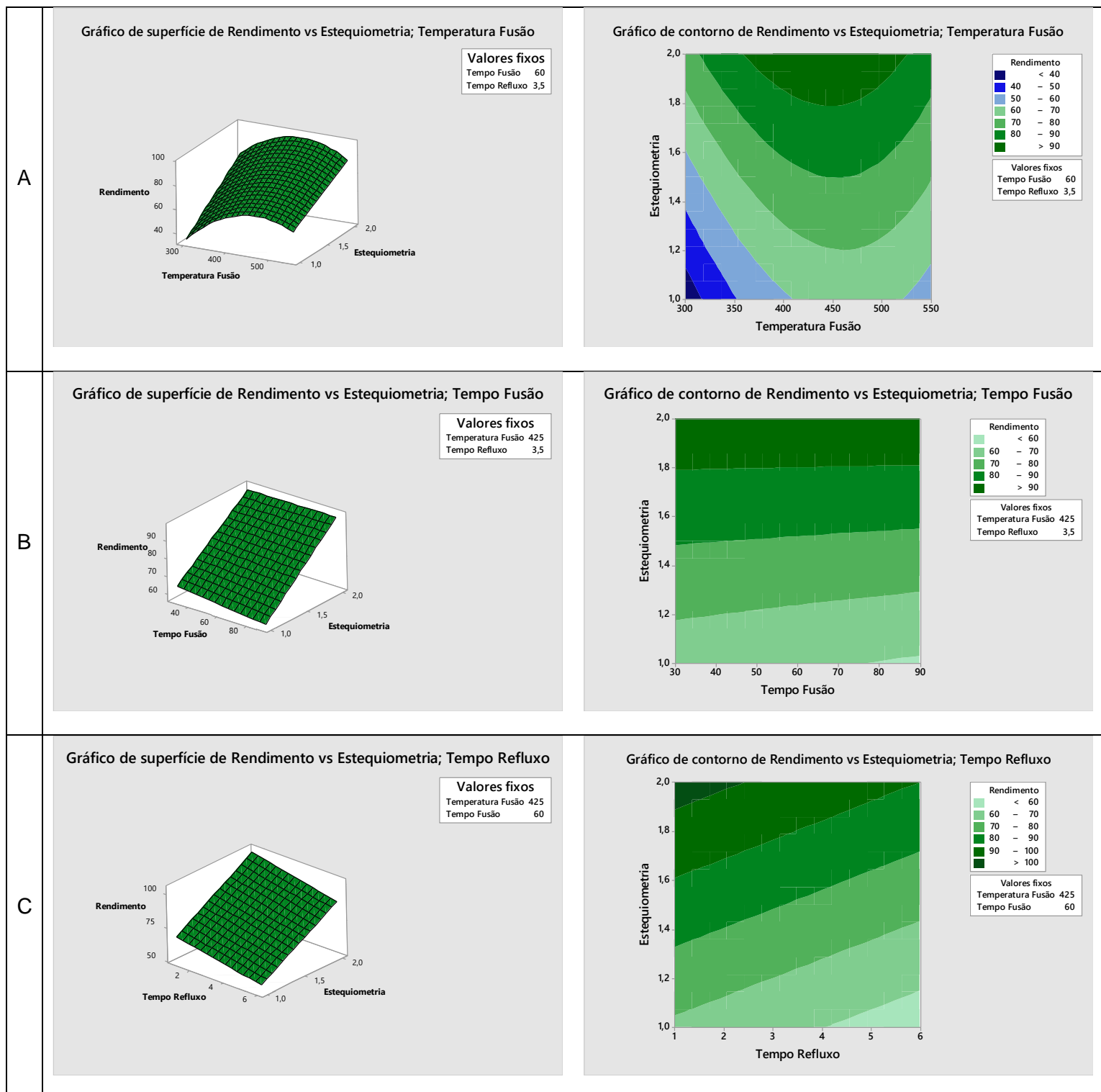
No gráfico da **Figura 12**, pode-se observar a influência dos fatores e suas combinações sendo que os Fatores C, A, e D e as combinações de fatores, AD, BCD, BD, e AC tiveram a maior influência no rendimento de processo. Os demais fatores e combinações de fatores apresentaram efeito abaixo do ponto mínimo (4,30) que é considerado significativo para o processo de síntese.

O fator que mais influenciou o rendimento da síntese da sílica é a estequiometria (relação cinzas:NaOH), pois o quartzo presente na matéria-prima, ou seja, nas cinzas, está na forma totalmente cristalina devido à temperatura da queima dos resíduos da cana-de-açúcar. Sendo assim, a extração da sílica das cinzas para a formação de silicato de sódio depende de uma massa significativa de NaOH, pois a fase cristalina é bastante estável.

Os gráficos de superfície e diagramas de contorno entre os fatores A e C e os rendimentos, assim como os fatores C e D e os rendimentos, estão apresentados na **Figura 13**. Pode-se observar como em estequiometrias

maiores, temperaturas de fusão e tempos de refluxo se tornam fatores menos influentes no alto rendimento do processo.

Figura 13. Gráficos de superfície e diagramas de contorno entre fatores



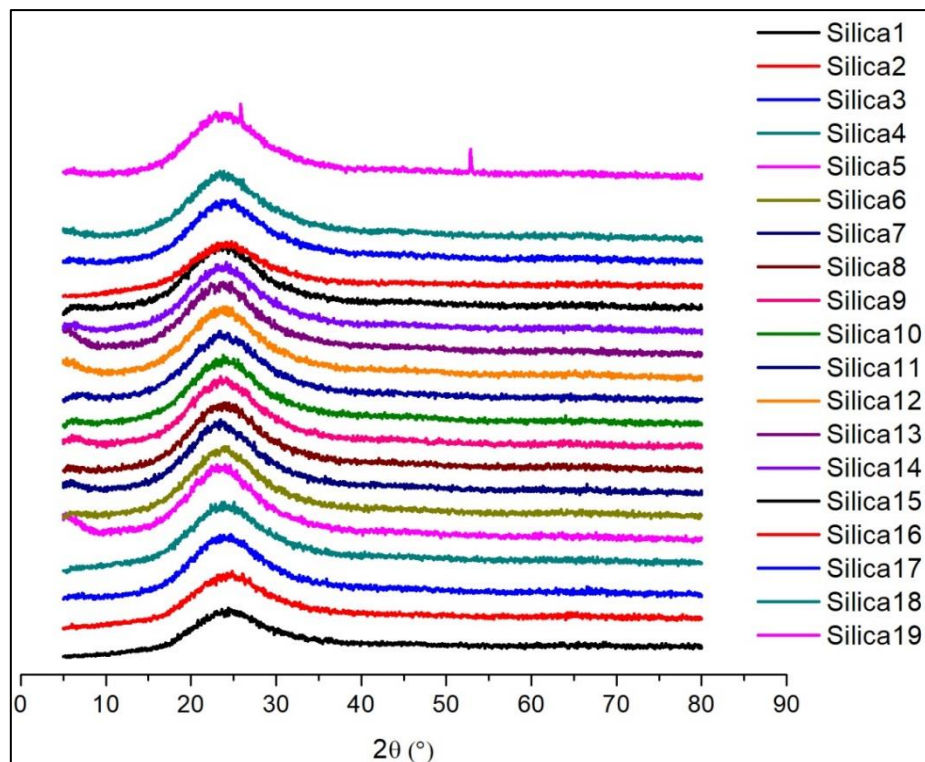
Fonte: elaborado pelo autor.

Esses resultados demonstraram que a estequiometria tem o maior efeito no rendimento do processo com melhores resultados em proporções de 1:2 (cinzas:NaOH). Temperaturas de fusão têm seus valores ideais em temperaturas mais próximas do ponto central, próximas de 400°C e tempos de refluxo mais próximo do ponto inferior do tempo de refluxo, de 1 h. Porém, o tempo de fusão não foi um fator significativo no rendimento do processo, desse modo esse tempo pode ser mantido próximo ao ponto inferior do tempo de fusão, de 30 minutos, sem causar alterações significativas ao processo, enquanto diminui o tempo total da síntese.

5.2. Caracterização das amostras de sílica

A **Figura 14** apresenta os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas nos ensaios listados na **Tabela 6**. Para todas as amostras foi observada uma banda de difração cujo máximo é em torno de $\theta = 22^\circ$, o qual é característica de sílica amorfa (Kaviyarasu, et al., 2016). Os pequenos picos observados apenas na amostra 19 é característica da presença de NaCl como impureza que se formou na precipitação da sílica com HCl.

Figura 14. Difratogramas de raios X das amostras de partículas de sílica, obtidas com diferentes condições de síntese.



Fonte: elaborado pelo autor.

A composição química das amostras de sílica produzidas nos ensaios com maior rendimento, os ensaios 5 a 8 e 17 a 19, estão apresentadas na **Tabela 7**. Em todas as condições foi possível obter sílica de alta pureza (~96 a 97%). Também foi possível observar que alguns metais (Ba, Ca, Cu, K, Zn) aparecem em algumas amostras de sílica e em outras não. Esse fato se deve provavelmente a não heterogeneidade das cinzas de cana-de-açúcar que serviram de matéria-prima em cada amostra.

Tabela 7. Análise semi-quantitativa (EDX) dos óxidos presentes nas amostras de sílica.

Óxidos	% em massa						
	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 17	Ensaio 18	Ensaio 19
SiO₂	96,413	96,567	96,393	95,675	96,215	96,394	95,597
SO₃	1,563	1,519	1,405	1,700	1,763	1,728	1,669
Fe₂O₃	1,535	1,492	1,787	2,003	1,527	1,375	2,076
TiO₂	0,325	0,410	0,322	0,540	0,407	0,360	0,418
BaO	0,075	-	0,079	-	-	-	-
CaO	0,044	-	-	0,060	0,064	0,072	0,181
CuO	0,022	-	-	-	-	-	-
K₂O	-	-	-	-	-	0,052	-
MnO	0,019	0,012	0,013	0,018	0,025	0,020	0,019
ZrO₂	0,004	-	-	0,003	-	-	0,040

Fonte: elaborado pelo autor.

5.3 Efeitos das condições da precipitação ácida na síntese da sílica

A síntese da sílica foi realizada com as seguintes condições selecionadas do ensaio 5 da **Tabela 6**: relação cinzas: NaOH = 1:2 em massa; temperatura de fusão = 300 °C; tempo de fusão = 30 min; tempo de refluxo = 1 h.

5.3.1. Avaliação da efetividade da precipitação

A efetividade do tipo de ácido e suas concentrações na precipitação da sílica foi determinada comparando-se as massas finais produzidas.

Analisando-se as **Tabelas 8 e 9** e os gráficos das **Figuras 15 e 16**, pode-se notar que em termos da produção mássica de sílica o desempenho dos ácidos fortes (ácido clorídrico e ácido sulfúrico) foi bastante próximo. As

massas de sílica obtidas em cada ensaio do mesmo ácido também são próximas, com exceção do ensaio 1 para o HCl. Sendo assim, os melhores resultados podem ser apontados em termos daqueles de menor gasto de volume. O melhor resultado foi alcançado na concentração $8,0 \text{ mol L}^{-1}$ e pH final 7,0 para ambos HCl e o H_2SO_4 em termos de menor gasto de volume.

Na **Tabela 10** e gráfico da **Figura 17** encontram-se os resultados da síntese de sílica com ácido acético. A precipitação da sílica não ocorreu com concentração do ácido $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em qualquer pH final (de gelificação). Em pH 4, também não houve a precipitação da sílica com concentração do ácido $8,0 \text{ mol L}^{-1}$. A precipitação mostrou-se efetiva em quantidades próximas ao HCl e H_2SO_4 apenas nas concentrações mais altas (4 ou 8 mol L^{-1}) em pH final 5 ou 7.

Este comportamento se deve ao ácido acético ser um ácido fraco, ou seja, dissocia parcialmente em água produzindo pequena quantidade de H^+ , o que afeta a polimerização do sol para gel. Desse modo, a formação da sílica só ocorre com as concentrações mais elevadas e com pH final (de gelificação) mais altos.

Tabela 8. Resultados das sínteses de sílica com ácido clorídrico

Ensaio	Conc. Ácido (mol L^{-1})	V. ácido Gasto (mL)	pH Final	Massa de Sílica (g)
1	0,5	185,50	2,0	1,424
2	8,0	12,10	2,0	1,760
3	0,5	177,10	4,0	1,697
4	8,0	11,65	4,0	1,699
5	4,0	22,40	7,0	1,831
6	4,0	22,70	7,0	1,745
7	4,0	22,40	7,0	1,705

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 9. Resultados das sínteses de sílica com ácido sulfúrico

Ensaio	Conc. Ácido (mol.L ¹)	V. ácido (mL) Gasto	pH Final	Massa de Sílica (g)
1	0,5	96,8	2,0	1,511
2	8,0	6,75	2,0	1,525
3	0,5	81,50	4,0	1,569
4	8,0	5,70	4,0	1,681
5	4,0	11,30	7,0	1,627
6	4,0	11,30	7,0	1,586
7	4,0	11,65	7,0	1,689

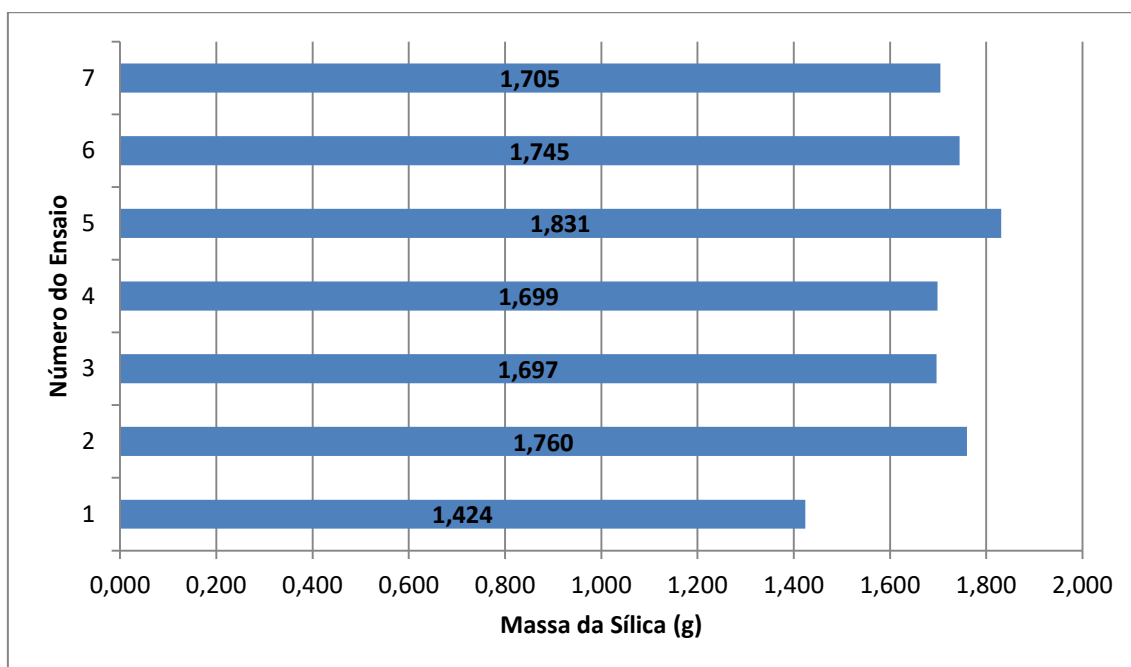
Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 10. Resultados das sínteses de sílica com ácido acético

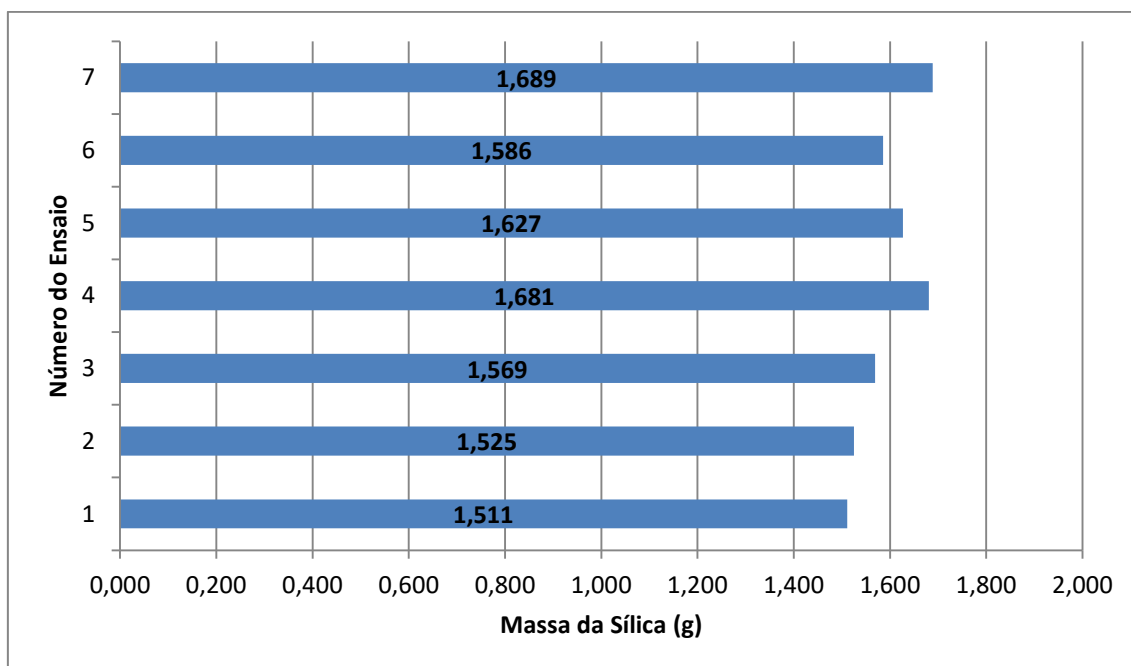
Ensaio	Conc. Ácido (mol.L ¹)	V. ácido (mL) Gasto	pH Final	Massa de Sílica (g)
1	0,5	N.D.	4,0	N.D.
2	8,0	N.D.	4,0	N.D.
3	0,5	N.D.	5,0	N.D.
4	8,0	20,0	5,0	1,686
5	4,0	23,1	7,0	1,823
6	4,0	22,9	7,0	1,855
7	4,0	22,7	7,0	1,813

N.D. = Não determinado.

Fonte: elaborado pelo autor.

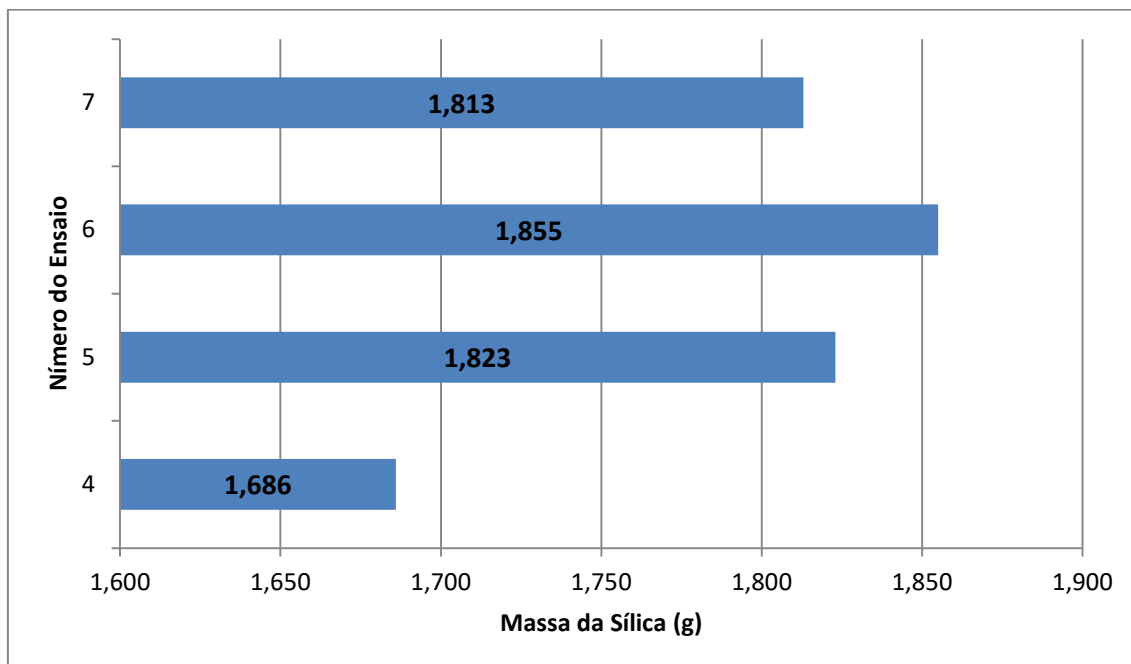
Figura 15. Massas finais de sílica sintetizadas com ácido clorídrico.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 16. Massas finais de sílica sintetizadas com ácido sulfúrico.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17. Massas finais de sílica sintetizadas com ácido acético.



Fonte: elaborado pelo autor.

5.3.2. Caracterização das amostras de sílica

A composição química das amostras de sílica obtidas nas diferentes condições da precipitação ácida está apresentada nas **Tabelas 11, 12 e 13**. Em todas as condições foi possível obter sílica de alta pureza (~94 a 97%) indicando que não houve influencia significativa dos diferentes parâmetros avaliados. Assim como nas análises anteriores foram identificadas pequenas quantidades de diferentes metais nas amostras de sílica devido à não heterogeneidade da matéria-prima.

Tabela 11. Análise semi-quantitativa (EDX) dos óxidos presentes nas amostras de sílica com ácido clorídrico

Óxidos	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
(% em massa)							
SiO₂	95,721	96,513	96,526	96,170	95,717	94,238	95,286
SO₃	2,115	1,514	1,598	1,476	1,733	3,114	1,925
Fe₂O₃	1,564	1,509	1,478	1,417	1,717	1,710	1,861
TiO₂	0,477	0,398	0,398	0,346	0,396	0,386	0,429
BaO	0,122	-	-	0,095	-	0,085	-
CaO	-	0,036	-	0,151	0,266	0,258	0,309
CuO	-	0,020	-	-	-	-	-
MnO	-	0,010	-	0,045	0,049	0,049	0,051
Er₂O₃	-	-	-	0,286	-	-	-
ZnO	-	-	-	0,011	0,009	0,010	0,011
ZrO₂	-	-	-	0,004	-	0,005	-
K₂O	-	-	-	-	0,112	0,145	0,129

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 12. Análise semi-quantitativa (EDX) dos óxidos presentes nas amostras de sílica com ácido sulfúrico

Óxidos	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio	Ensaio
	1	2	3	4	5	6	7
	(% em massa)						
SiO₂	97,238	95,870	96,051	94,395	93,790	95,541	94,582
SO₃	1,371	3,570	1,778	3,500	3,716	2,097	2,843
Fe₂O₃	0,871	0,181	1,747	1,573	1,771	1,726	1,662
TiO₂	0,483	0,358	0,425	0,400	0,416	0,400	0,416
BaO	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	0,086	0,139	0,110	0,161
CuO	0,028	0,018	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	0,037	0,049	0,048	0,050
Er₂O₃	-	-	-	-	-	-	0,276
ZnO	-	-	-	0,008	0,010	0,011	0,010
ZrO₂	0,008	0,003	-	-	-	-	-
K₂O	-	-	-	-	0,110	0,066	-

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 13. Análise semi-quantitativa (EDX) dos óxidos presentes nas amostras de sílica com ácido acético

Óxidos	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7
	(% em massa)			
SiO ₂	95,190	95,433	95,225	95,536
SO ₃	2,413	1,897	2,154	2,366
Fe ₂ O ₃	1,792	1,866	1,773	1,451
TiO ₂	0,386	0,439	0,412	0,380
BaO	0,064	-	0,103	-
CaO	0,099	0,233	0,201	0,102
MnO	0,047	0,052	0,051	0,046
ZnO	0,009	0,012	0,009	0,009
K ₂ O	-	0,068	0,071	0,110

Fonte: elaborado pelo autor.

Na **Tabela 14** encontram-se os resultados da determinação da umidade, densidade aparente e pH do extrato aquoso das amostras de sílica obtidas com as diferentes condições de precipitação ácida. No geral, o valor de umidade esteve entre 1,2 a 5 %, a densidade entre 0,1511 a 0,494 g cm⁻³ e o pH entre 4,6 a 10,7. Pode-se observar que quanto maior é o pH de precipitação, maior é o pH do extrato aquoso da sílica.

Na **Tabela 15** estão às especificações da sílica de alta absorção comercializada pela empresa Copasil. Pode-se observar que a sílica obtida no ensaio 4 com ácido sulfúrico apresenta propriedades comparáveis com àquelas da sílica comercial.

Tabela 14. Valores de umidade, densidade aparente e pH de amostras de sílica.

Ensaio	Ácido	Conc. mol/L	V ácido gasto (mL)	pH final ¹	Umidade (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	pH sílica ²
1	HCl	0,5	185,50	2	3,6	0,3436	4,6
2	HCl	8	12,10	2	5,1	0,1582	5,7
3	HCl	0,5	177,10	4	4,4	0,2815	5,2
4	HCl	8	11,65	4	1,7	0,1645	9,3
5	HCl	4	22,40	7	3,7	0,1511	10,8
6	HCl	4	22,70	7	7,4	0,1557	10,7
7	HCl	4	22,40	7	2,7	0,1807	10,7
1	H ₂ SO ₄	0,5	96,80	2	9,1	0,478	4,6
2	H ₂ SO ₄	8	6,75	2	7,5	0,244	3,4
3	H ₂ SO ₄	0,5	81,50	4	1,2	0,494	5,8
4	H ₂ SO ₄	8	5,70	4	1,5	0,195	7,8
5	H ₂ SO ₄	4	11,30	7	1,4	0,242	9,4
6	H ₂ SO ₄	4	11,30	7	1,6	0,225	9,5
7	H ₂ SO ₄	4	11,65	7	2,5	0,177	9,7
4	C ₂ H ₄ O ₂	8	20,0	5	8,2	0,244	8,0
5	C ₂ H ₄ O ₂	4	23,1	7	2,1	0,215	10,8
6	C ₂ H ₄ O ₂	4	22,9	7	2,2	0,170	10,5
7	C ₂ H ₄ O ₂	4	22,7	7	5,0	0,171	9,9

(*)1 – pH de gelificação; 2- pH do extrato aquoso 5% da sílica

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 15. Propriedades físico-químicas de sílicas comerciais.

Propriedades	Unidade	ABS 300	ABS 300 M	ABS 300 U	Ensaio 4 de H ₂ SO ₄
Absorção DBP	(g/100g)	300 ± 30	300 ± 30	300 ± 30	-
Teor de SiO ₂ (base seca)	(%)	≥ 96,0	≥ 96,0	≥ 96,0	-
Umidade 105 °C	(%)	≤ 7,0	≤ 7,0	≤ 7,0	1,5
pH estrato aquoso (5%)		6,0 – 7,5	6,0 – 7,5	6,0 – 7,5	7,8
Perda ao fogo (1000°C)	(%)	≤ 10,0	≤ 10,0	≤ 10,0	-
Sais solúveis	(%)	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0	-
Densidade aparente	g/L	160 ± 30	120 ± 30	60 ± 20	195
Tamanho de partículas d(50)	µm	20 ± 5	12 ± 3	6 ± 2	-

FONTES: COPASIL, 2016.

Concluindo, a amostra de sílica sintetizada que apresentou propriedades mais próximas daquelas da sílica comercial foi obtida nas seguintes condições: relação cinzas:NaOH = 1:2 em massa; temperatura de fusão = 300 °C; tempo de fusão = 30 min; tempo de refluxo = 1 h e precipitação com H₂SO₄ 8 mol L⁻¹ até pH final 4 (ensaio 4 da **Tabela 14** com ácido sulfúrico **em destaque**). Cabe ressaltar que o ácido sulfúrico é o ácido usado na indústria. Essa amostra de sílica foi selecionada para caracterizações complementares e para a avaliação da remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa.

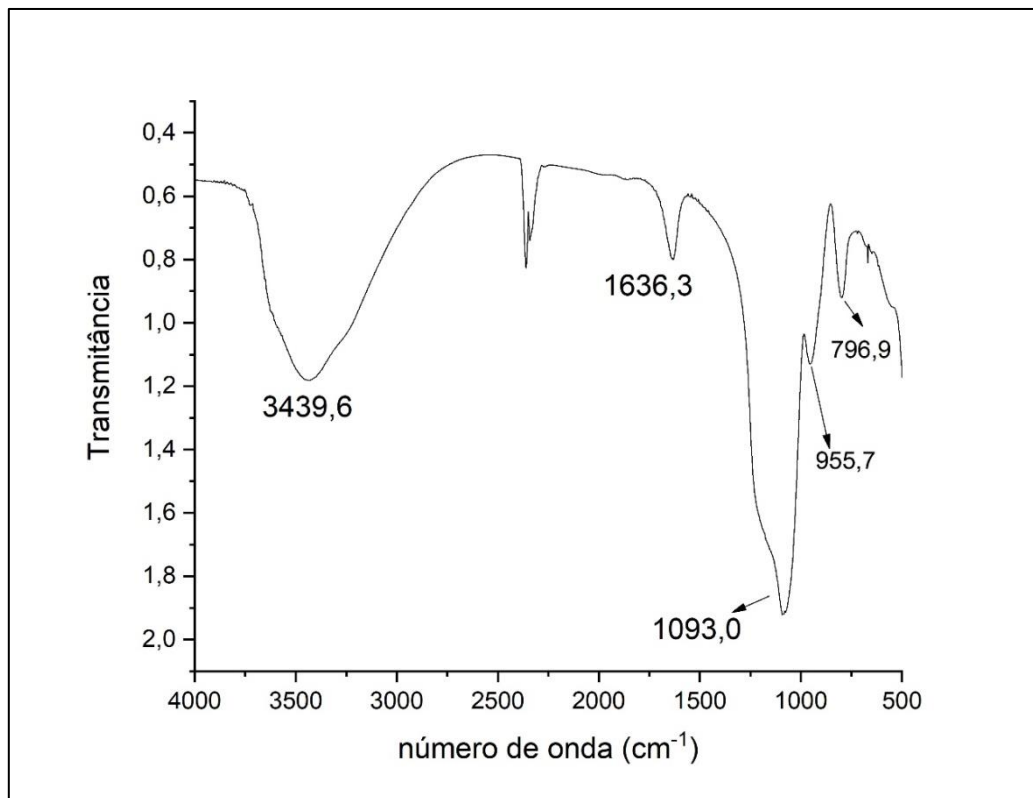
5.3.3. Caracterização complementar da amostra de sílica selecionada

A espectroscopia do infravermelho e o ponto de carga zero foram determinados para a sílica obtida nas seguintes condições: relação cinzas: NaOH = 1:2 em massa; temperatura de fusão = 300 °C; tempo de fusão = 30 min; tempo de refluxo = 1 h e precipitação com H₂SO₄ 8 mol L⁻¹ até pH final (de gelificação) 4.

A espectroscopia do infravermelho fornece informações sobre os modos de vibração que os grupos presentes na amostra apresentam. A partir do

espectro de infravermelho da **Figura 18** foram observadas as bandas em 3439,6; 1636,3; 1093,0; 955,7 e 796,9 cm^{-1} .

Figura 18. Espectro de infravermelho da amostra de sílica.



A banda de maior intensidade em $1093,0 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si. A banda em $955,7 \text{ cm}^{-1}$ é devido à deformação angular dos grupos silanol livres. A banda em $796,9 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento simétrico do grupo Si-O-Si. A banda larga em $3439,6 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a presença de água fracamente ligada à superfície externa da sílica e é atribuída ao estiramento da ligação O-H. A banda em $1636,3 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a deformação angular do grupo O-H da água (MCDONALD, 1958; LAUFER, 1980).

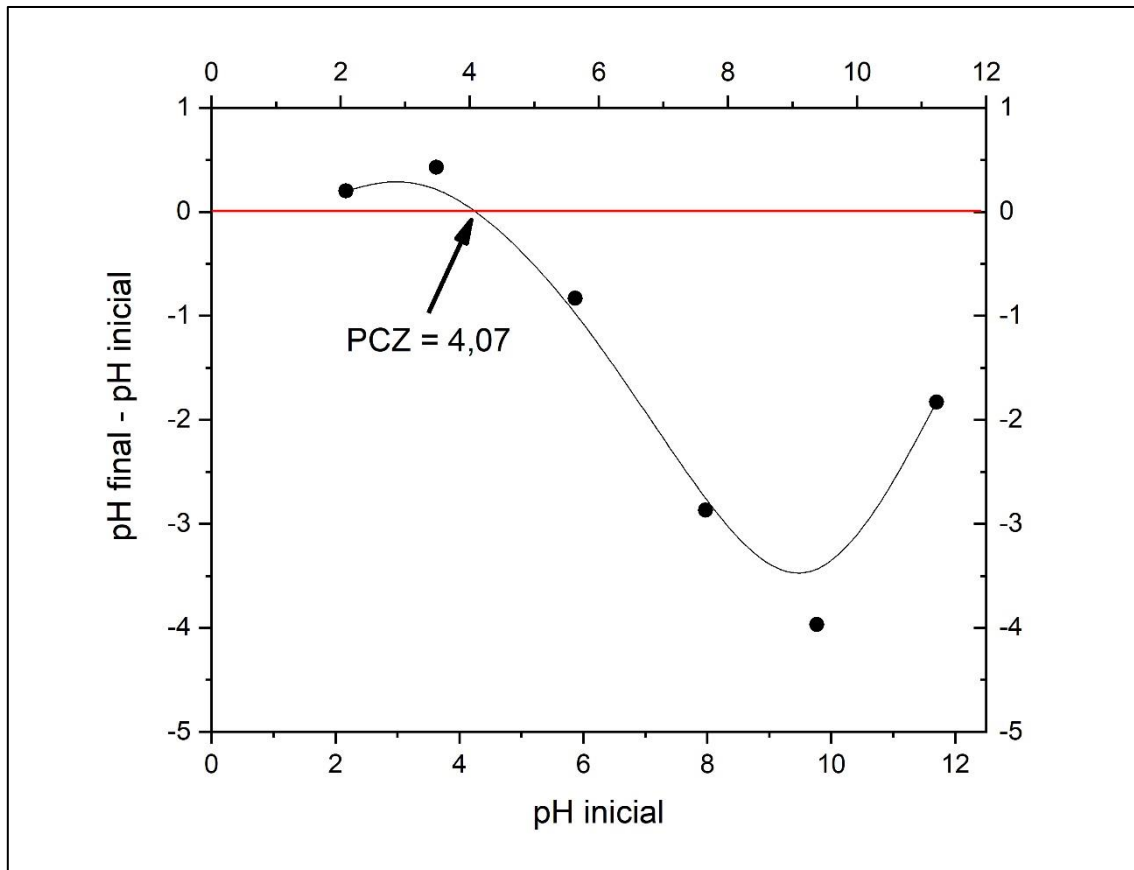
Essas bandas observadas na sílica estão muito próximas daquelas obtidas com a sílica preparada usando o reagente químico tetraetilortosilicato e com amostras de sílica obtidas com cinzas de resíduo da cana-de-açúcar com parâmetros de síntese diferentes daqueles usados no presente estudo

(ROVANI et al., 2018, 2019; PRASAD et al., 2020; BEGANSKIENE et al., 2004).

O pH da carga do ponto zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH requerido para que a carga líquida de um material seja nula. Isso não significa que não haja carga na superfície do material no pH do PCZ, mas há quantidades iguais de ambas cargas negativas e positivas. O seu conhecimento é determinante para a compreensão dos fatores que podem fazer com que uma superfície se torne positiva ou negativamente carregada em função de alterações no pH do meio. Há vários métodos desenvolvidos para determinar o pH_{PCZ} em solos e outros materiais. No presente estudo foi utilizado o método chamado de adição de sal (SPOSITO, 2008).

Na **Figura 19** é apresentada a relação entre os valores do pH inicial das amostras de solução aquosa de sílica e suas respectivas diferenças entre os pHs iniciais e pHs finais (ΔpH). O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) pode ser identificado pela coordenada do ponto de intersecção entre a curva formada entre os resultados experimentais e o eixo X. Pode-se observar que o valor de pH_{PCZ} é igual a 4,07.

Figura 19. Curva de ΔpH versus pH inicial para determinação do valor de pH_{PCZ} da amostra de sílica.



Fonte: elaborado pelo autor.

Outro método de determinação do pH_{PCZ} é chamado de método do potencial zeta. O potencial zeta é um parâmetro eletrocinético determinado indiretamente pela carga superficial de partículas quando suspensas em um meio polar. As partículas carregadas em suspensão se movimentam sob a ação de um campo elétrico. Quando num determinado campo elétrico, as partículas deixam de se mover, o potencial zeta é igual a zero e o pH é chamado de ponto isoelétrico (HUNTER, 1988).

Sabendo-se que em soluções de pH_{PCZ} a superfície da sílica não terá cargas elétricas superficiais, podemos estabelecer que em pHs inferiores ao pH_{PCZ} a sílica terá cargas superficiais positivas, logo atrativas para adsorbatos de cargas negativas, e em pHs superiores ao pH_{PCZ} apresentará cargas superficiais negativas, sendo então atrativo para adsorbatos de cargas positivas (ABDEL-FATTAH et al., 2014).

Xu et al. (2006), determinaram o pH_{PCZ} de um nanocompósito de sílica pelo método do potencial zeta. O potencial zeta esteve nas proximidades de zero quando o pH estava entre 1 a 4, onde as cargas negativas e positivas criadas pelos grupos silanol se tornaram praticamente iguais na superfície das partículas de sílica.

O pH_{PCZ} determinado na amostra de sílica do presente estudo (**Figura 19**) está dentro da faixa de pH do ponto isoeletrônico determinado pelo método do potencial zeta.

No caso de interações atrativas teremos melhores condições de adsorção, aumentando as chances de maiores quantidades de material serem adsorvidos, e em interações não atrativas podemos esperar condições menos ideais para a adsorção do adsorbato proporcionando possíveis menores quantidades de material serem adsorvidos.

5.4. Ensaio da adsorção de corantes sobre sílica

5.4.1 Ensaio da adsorção de azul de metileno sobre sílica: estudos preliminares

Um estudo preliminar sobre a capacidade de adsorção do azul de metileno sobre amostras de sílica obtidas a partir de diferentes condições de precipitação ácida foi realizado. Os valores de absorbância máxima em 665 nm foram determinados. Na **Tabela 16** estão apresentadas as porcentagens de remoção do corante, e os espectros de absorção estão apresentados nas **Figuras 20, 21 e 22** para os ensaios com o ácido clorídrico, sulfúrico e acético, respectivamente. Os ensaios marcados em vermelho resultaram em sílicas que apresentaram a maior eficiência de adsorção do azul de metileno.

Pode-se observar que os ácidos clorídrico e sulfúrico tiveram porcentagens de remoção significativas na maioria dos ensaios, porém o ácido clorídrico apresentou as menores porcentagens de remoção no ensaio 5. No caso do ácido sulfúrico, os valores de remoção mantiveram-se aproximadamente constantes em todos os ensaios e com maior resultados com

remoção completa (100%). A faixa de remoção do azul de metileno com a sílica produzida com ácido acético esteve entre ~81 a 97%.

O tipo de ácido adicionado para o processo de gelificação influi na estrutura e na morfologia dos poros da sílica sintetizada. Os ácidos fortes aceleram a polimerização por condensação de modo que a formação das redes da sílica não é uniforme. Caso contrário, o processo de condensação da polimerização prossegue mais lentamente quando é utilizado um ácido fraco formando poros mais uniformes. Além disso, as sílicas sintetizadas com ácidos fortes apresentam volume total de poros mais alto e tamanho de poro menor do que aquelas preparadas com ácidos fracos, resultando no aumento da área superficial específica (DHANESWARA, 2020; RAHMAN et al., 2018).

Estudos mostraram que a formação de gel com H_2SO_4 tendeu a ser mais rápida do que com HCl (NURYONO e NARSITO, 2005).

Supõe-se que a maior eficiência na remoção do azul de metileno para as sílicas preparadas com ácido sulfúrico esteja relacionada com esses fatos.

Em relação aos diferentes pHs de gelificação usados com um mesmo ácido, um estudo mostrou a influencia na porosidade e no tamanho de partícula da sílica produzida com um ácido na mesma concentração. De tal forma que, quando o pH aumentou, o tamanho das partículas aumentou e, por consequência, a área superficial da sílica diminuiu (LIOU e YANG, 2011).

O pH de gelificação também pode interferir no número dos grupos presentes na superfície da sílica (KALAPATHY et al., 2002).

No presente estudo, não houve uma diferença significativa na eficiência da remoção do azul de metileno com as sílicas preparadas com diferentes pHs de gelificação com o mesmo ácido e mesma concentração.

Tabela 16. Valores de absorvância máxima da solução de azul de metileno após adsorção sobre amostra de sílica.

Ácido	Ensaio	Remoção ^(**) (%)
HCl		
HCl	Ensaio 1	100±0,001%
HCl	Ensaio 2	97,7±0,007%
HCl	Ensaio 3	100±0,001%
HCl	Ensaio 4	97,7±0,004%
HCl	Ensaio 5	75,5±0,024%
HCl	Ensaio 6 ¹	86,5±0,006%
HCl	Ensaio 7 ¹	90,0±0,006%
H ₂ SO ₄		
H ₂ SO ₄	Ensaio 1	99,9±0,001%
H ₂ SO ₄	Ensaio 2	96,8±0,006%
H ₂ SO ₄	Ensaio 3	100±0,001%
H ₂ SO ₄	Ensaio 4	100±0,001%
H ₂ SO ₄	Ensaio 5	99,7±0,002%
H ₂ SO ₄	Ensaio 6	100±0,001%
H ₂ SO ₄	Ensaio 7	100±0,001%
CH ₃ COOH		
CH ₃ COOH	Ensaio 4	96,4±0,003%
CH ₃ COOH	Ensaio 5 ¹	83,8±0,033%
CH ₃ COOH	Ensaio 6	85,4±0,004%
CH ₃ COOH	Ensaio 7	91,2±0,002%

(*) 1- diluição 1:1 ; (**) média de triplicata ± desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20. Espectro de absorção de solução aquosa azul de metileno antes e após adsorção de amostras de sílica precipitadas com HCl.

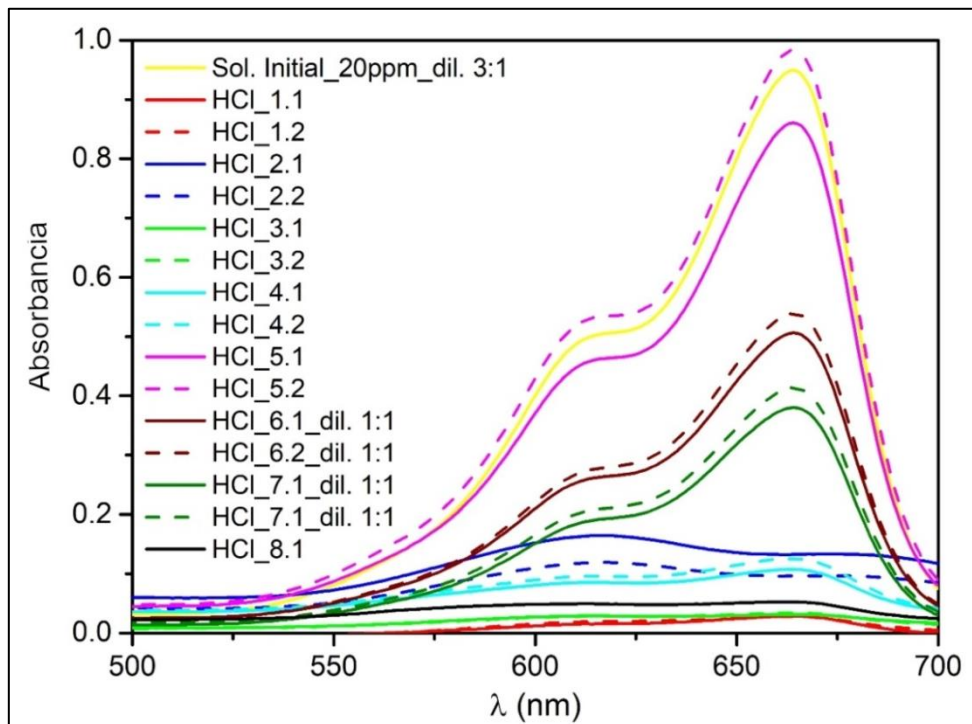


Figura 21. Espectro de absorção de solução aquosa azul de metileno antes e após adsorção de amostras de sílica precipitadas com H₂SO₄.

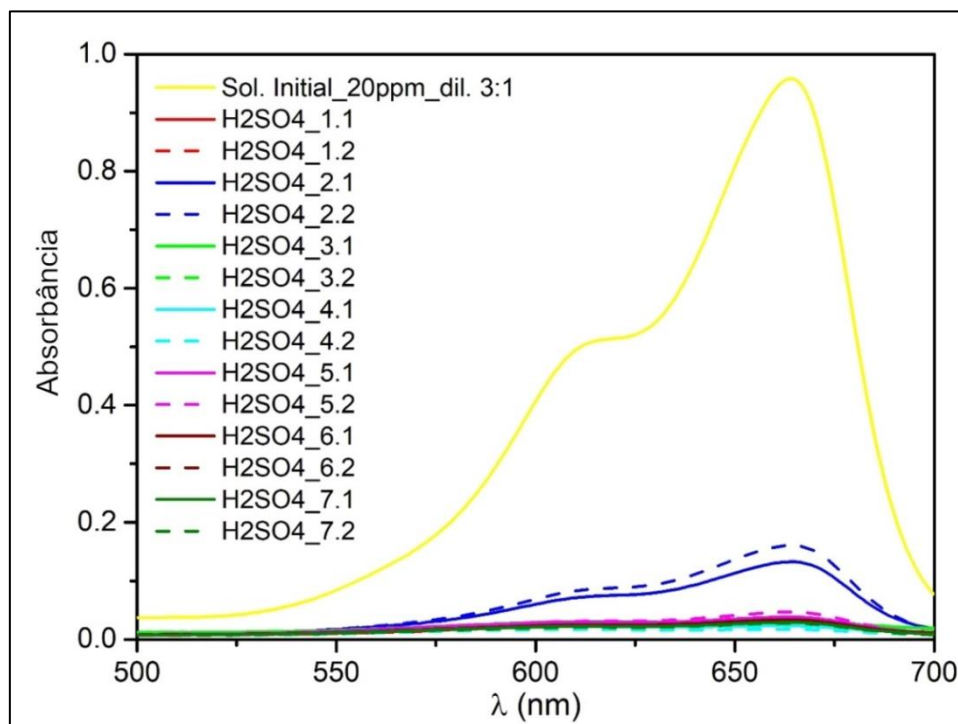
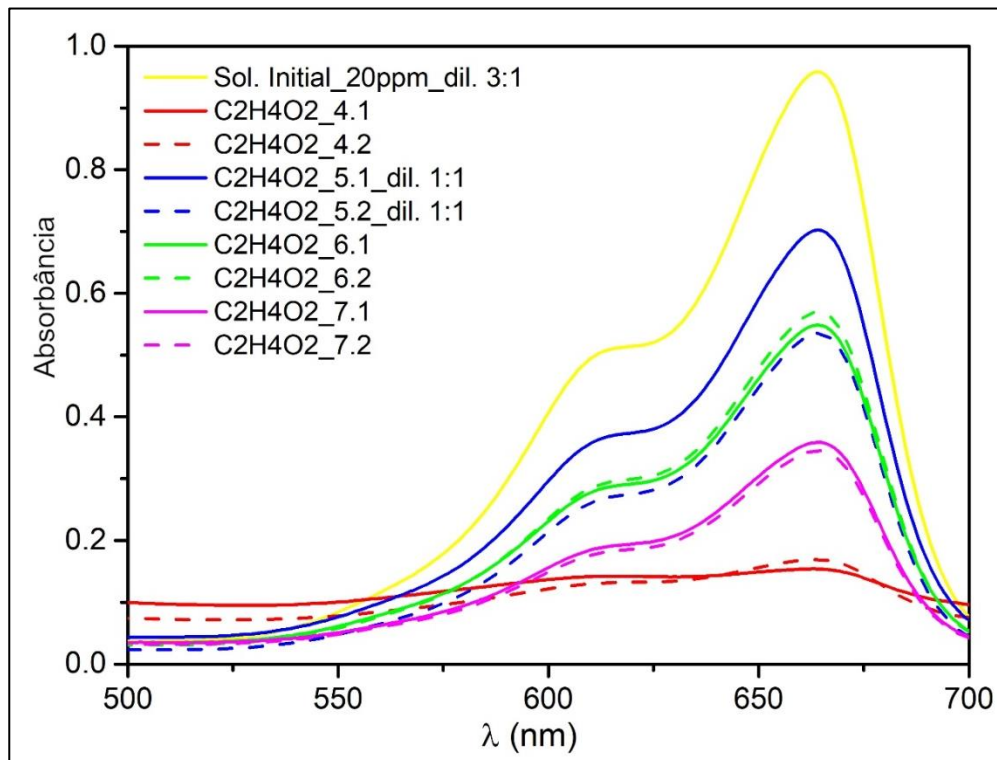


Figura 22. Espectro de absorção de solução aquosa azul de metileno antes e após adsorção de amostras de sílica precipitadas com CH_3COOH .



Fonte: elaborado pelo autor.

5.4.2. Isotermas de adsorção

Nas **Tabelas 17** e **18** estão apresentados os resultados dos ensaios das isotermas de adsorção do azul de metileno e do cristal violeta sobre sílica, respectivamente. Utilizando-se os resultados experimentais e dados teóricos, as representações gráficas referentes aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin estão apresentadas na **Figura 23**. Os parâmetros obtidos nos ajustes das curvas às isotermas estão dispostos na **Tabela 19**.

Tabela 17. Resultados dos testes de adsorção do azul de metileno sobre sílica.

C_o (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	$q_e^{(**)}$ (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
10	0,00449	10,0 ± 0,0413	100,0
30	0,0856	29,9 ± 0,0446	99,7
50	0,137	49,9 ± 0,109	99,7
60	0,266	59,7 ± 0,225	99,6
65	0,346	64,7 ± 0,0176	99,5
70	0,213	69,8 ± 0,0315	99,7
75	0,283	74,7 ± 0,0411	99,6
80	0,569	79,4 ± 0,169	99,3
90	0,783	89,2 ± 0,545	99,1

(*) C_o = concentração inicial; C_e = concentração final; q_e = capacidade de adsorção;

(**) Média ± desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 18. Resultados dos testes de adsorção do cristal violeta sobre sílica.

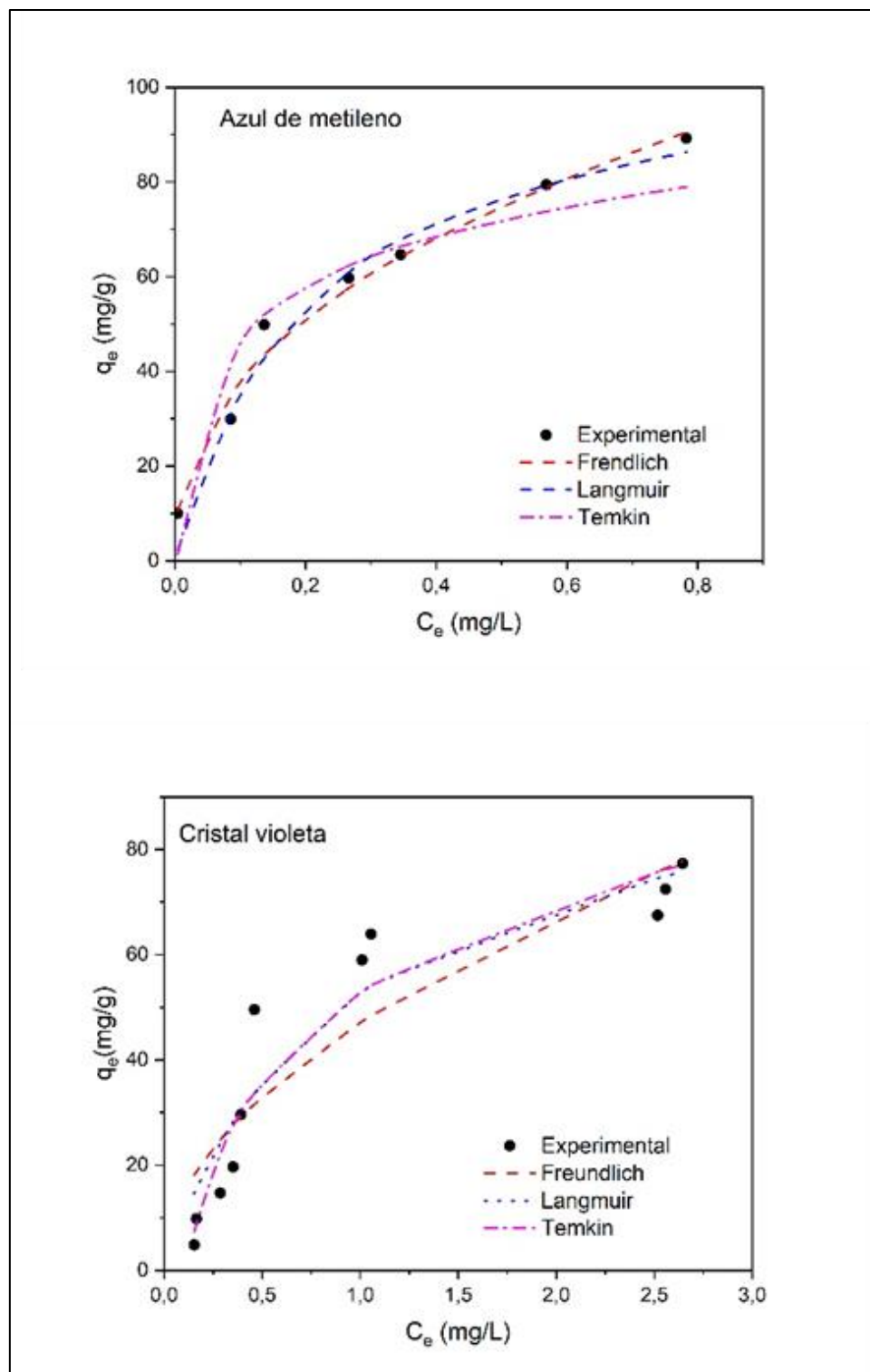
C_o (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	$q_e^{(**)}$ (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
5	0,154	4,85 ± 0,0599	96,9%
10	0,165	9,84 ± 0,0844	98,4%
15	0,287	14,7 ± 0,0655	98,1%
20	0,352	19,6 ± 0,0886	98,2%
30	0,392	29,6 ± 0,0603	98,7%
50	0,462	49,5 ± 0,0849	99,0%
60	1,01	59,0 ± 0,335	98,3%
65	1,06	64,0 ± 0,623	98,4%
70	2,52	67,5 ± 0,877	96,4%
75	2,56	72,4 ± 0,156	96,6%
80	2,65	77,4 ± 0,750	96,7%

(*) C_o = concentração inicial; C_e = concentração final; q_e = capacidade de adsorção;

(**) Média ± desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23. Ajustes dos dados experimentais de adsorção dos corantes nos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (Condições: temperatura 25 °C; dose de adsorvente 1 g L⁻¹ e tempo de contato 24 h).



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 19. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção dos corantes sobre sílica.

LANGMUIR		
	Azul de Metileno	Cristal Violeta
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	108,4	102,0
K_L (L mg ⁻¹)	4,98	1,09
R^2_{ajust}	0,9663	0,8938
FREUNDLICH		
K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n_F}	100,2	47,3
$1/n_F$	0,413	0,512
R^2_{ajust}	0,9790	0,8224
TEMKIN		
RT/B	15,0	24,5
K_T (L mg ⁻¹)	246,9	8,77
R^2_{ajust}	0,8746	0,9153

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados mostrados na **Tabela 19** indicaram que o modelo de Freundlich para o azul de metileno e o modelo de Temkin para o cristal violeta apresentaram os melhores valores dos parâmetros estatísticos de avaliação de ajuste (maior valor de coeficiente de determinação ajustado - R^2_{ajust}). Este fato indica que ocorreu a formação de multicamadas do azul de metileno sobre a sílica e monocamada para o cristal violeta. Comparando-se os valores de R^2_{ajust} podemos observar que os modelos se adequam melhor ao azul de metileno do que ao cristal violeta.

Os mecanismos de adsorção dos corantes sobre a sílica foram sugeridos como sendo interação eletrostática e ponte de hidrogênio. A interação eletrostática entre a molécula catiônica dos corantes com os grupos da superfície silanol (Si-O-), os quais tem carga negativa, foi considerado o mecanismo principal (YUAN et al., 2019).

Nas **Tabelas 20** e **21** é mostrada a comparação dos valores da capacidade máxima de adsorção segundo modelo de Langmuir (Q_{\max}) para o azul de metileno (AM) e o cristal violeta (CV) sobre sílica, respectivamente, obtidos nesse trabalho com resultados de adsorventes a base de sílica, encontrados na literatura. Cabe ressaltar que os valores diferentes encontrados

para as sílicas obtidas a partir dos resíduos da cana-de-açúcar são devido ao uso de diferentes parâmetros de síntese, os quais influenciam as suas propriedades.

Tabela 20. Comparação dos valores de capacidade de adsorção máxima do AM sobre compostos de sílica.

Adsorvente	Q_{max} (mg g⁻¹)	Referência
Sílica gel suportada por dinitro calix[4]areno	212,770	TEMEL et al., 2020
Sílica mesoporosa derivada de cinzas de carvão	323,62	YUAN et al., 2019
Sílica das cinzas da cana	37,34	ROVANI et al., 2019
Hidrogéis híbridos de acrilamida reticulados com nanopartículas de sílica	588,23 e 666,65	RAHMAN et al., 2021
Nanofolhas de sílica derivadas de vermiculita	12,66	ZHAO et al., 2008
Sílicas mesoporosas SBA-3	285,7	ANBIA E HARIRI, 2010
Sílica aerogel preparada de cinzas de bagaço	20,8333	NAZRIATI et al., 2019
Sílica das cinzas da cana	108,4	Este trabalho

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 21. Comparação dos valores de capacidade de adsorção máxima do CV sobre compostos de sílica.

Adsorvente	Q_{max} (mg g⁻¹)	Referência
Sílica amino-funcionalizada	40,0	YANG et al., 2014
Poli β-ciclodextrina suportada por nanosílica	34,5	CHEN et al., 2018
Nanosílica de casca de arroz	42,0	HUNG, 2018
Sílica das cinzas da cana	117,98	FUNGARO et al., 2019
Espuma de sílica mesocelular	6,6	ZHAI, 2020
Sílica xerogel	1,59	BUZATO et al., 2021
Sílica modificada por dodecilsulfato de sódio	25,80	BUZATO et al., 2021
Sílica das cinzas da cana	102,0	Este trabalho

Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível produzir sílica a partir das cinzas do resíduo da cana-de-açúcar utilizando o processo sol-gel. As seguintes conclusões foram observadas:

1. O melhor rendimento da síntese foi alcançado com os seguintes parâmetros: relação cinzas:NaOH = 1:2 em massa; temperatura de fusão = 300°C; tempo de fusão = 30 min; tempo de refluxo = 1 h. A relação entre cinzas e NaOH foi estabelecida como o parâmetro de maior importância.

2. A quantidade de sílica obtida com a precipitação usando ácido clorídrico ou sulfúrico foi similar em todos os pHs de gelificação e concentração inicial.

3. A precipitação usando ácido acético não produziu resultados aceitáveis com todos os parâmetros avaliados, tornando-o menos adequado para a síntese de sílica.

4. Na etapa de precipitação ácida, o uso do H₂SO₄ 8 mol L⁻¹ até pH final (de gelificação) 4 produziu a sílica com propriedades mais próximas à da sílica comercial.

5. As caracterizações comprovaram que as amostras de sílica são amorfas e de alta pureza.

6. O uso da sílica verde sintetizada nesse estudo como material adsorvente foi viável com os corantes azul de metileno e cristal violeta, apresentando alta capacidade de remoção. A capacidade máxima de adsorção, segundo modelo de Langmuir, foi de 108,4 mg·g⁻¹ para o azul de metileno e 102,0 mg·g⁻¹ para o cristal violeta.

O presente estudo pode ser benéfico para o cumprimento de múltiplos objetivos de desenvolvimento sustentáveis. A capacidade da sílica de remover contaminantes do meio aquático poderá assistir com o cumprimento dos objetivos para assegurar uma vida saudável (Objetivo 3), assegurar a disponibilidade de água e saneamento (Objetivo 6), a conservar oceanos e mares (Objetivo 14). A implementação da síntese poderá ajudar a estabelecer padrões de produção sustentáveis (Objetivo 12) e a proteger e recuperar o ecossistema (Objetivo 15).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 2005.

ALVES, R.H.; REIS, T. V. S.; ROVANI, S.; FUNGARO, D. A.; Green Synthesis and Characterization of Biosilica Produced from Sugarcane Waste Ash. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 9, 2017.

ANBIA, M.; HARIRI, S. A.; Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3, **Desalination**, v. 261, n. 1–2, 2010.

ANTUNES, E.C.E.S.; PEREIRA, J.; FERREIRA, R.; MEDEIROS, M.; NETO, E.; Remoção de corante textil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, 2018.

AZÊVEDO, L. C., ROVANI, S., SANTOS, J. J., DIAS, D. B., NASCIMENTO, S. S., OLIVEIRA, F. F., SILVA, L. G. A., FUNGARO, D.A. Study of Renewable Silica Powder Influence in the Preparation of Bioplastics from Corn and Potato Starch. **J Polym Environ** v. 29, p. 707–720, 2021.

AZÊVEDO, L. C., ROVANI, S., SANTOS, J. J., DIAS, D. B., NASCIMENTO, S. S., OLIVEIRA, F. F., SILVA, L. G. A., FUNGARO, D. A. Biodegradable Films Derived from Corn and Potato Starch and Study Effect of Silicate Extracted from Sugarcane Waste Ash. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2 (6), p. 2160-2169, 2020.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de experimentos. 2ed.** Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

BAIRD, C. **Química ambiental.** Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

BEGANSKIENE A; SIRUTKAITIS, V.; KURTINAITIENE, M.; JUSKENAS, R.; KAREIVA, A.; FT-IR, TEM and NMR Investigations of Ströber Silica Nanoparticles **Material Science (Medziagotyra)**, v. 10(4), p. 287-290, 2004.

BOONMEE, A., JARUKUMJORN, K. Preparation and characterization of silica nanoparticles from sugarcane bagasse ash for using as a filler in natural rubber composites. **Polym. Bull.** V.77, p.3457–3472, 2020.

BRUNO, M.; **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**, 2008, Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) Universidade de São Paulo, São Paulo.

BUZATO, G. V.; OLÍVIO, P. H. de P.; SOUZA, A. L. de . Effect of the modification of a silica xerogel by sodium dodecyl sulfate for the adsorption of crystal violet dye in aqueous medium . **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 17, 2021.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**, Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CHANDRASEKHAR, S., SATYANARAYANA, K.G., PRAMADA, P.N., Raghavan, P., GUPTA, T. N.; Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - an overview **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3159-3168, 2003.

CHEN, J., PU, Y., WANG, C., HAN, J., ZHONG, Y.; LIU, K.; Synthesis of a novel nanosilica-supported poly β -cyclodextrin sorbent and its properties for the removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 808-817, 2018.

CONAMA. **Resolução n.º. 303 de 20 de março de 2002**. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, 13 de maio de 2002, Seção 1, p. 68.

COPASIL, **ABS – High Absorption Silica Boletim Técnico**, Jan. 2016.

COSTA, J. R. **Nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas**, 2007, 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N., Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.. **Visão Acadêmica**, [S.l.], v. 9, n. 1, jun. 2008. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/14635/9823>>. Acesso em: 29 maio 2023.

DELLAMATRICE, P. M., **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP**, 2005, Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

DHANESWARA, D.; FATRIANSYAH, D.; SITUMORANG, F. W.; HAQOH, A. N.; Synthesis of Amorphous Silica from Rice Husk Ash: Comparing HCl and CH₃COOH Acidification Methods and Various Alkaline Concentrations, **International Journal of Technology**, v. 11, n. 1, p. 200-208, 2020.

FERREIRA, C.S., **Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Filme Polimérico a partir da Cinza de Casca de Arroz**, 2005, 88 p., Dissertação (Mestrado em Eng^a Química) Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

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.

FREUNDLICH, H. M. F. **Over the Adsorption in Solution. J. Phys. Chem**, 57, 385-471, 1906.

FUAD, A.; MUFTI, N.; DIANTORO, M.; SUBAKTI; KURNIAWATI S.S.; Synthesis and characterization of highly purified nanosilica from pyrophyllite ores. In: AIP Conference, March 11, 2016, Bali, Indonesia **Proceedings**. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/aip/acp/article/1719/1/030020/585295/Synthesis-and-characterization-of-highly-purified>> Acesso em: 27 de julho 2023

FUNGARO, D. A.; REIS, T. V. S. Use of sugarcane straw ash for zeolite synthesis. **Int. J. Energy Environ.**, v. 5, p. 559-566, 2014.

FUNGARO, D. A.; ROVANI, S.; BERTOLINI, T. C. R; FIORI-FILHO, F. Crystal Violet: Production, Applications and Precautions. Victor Duffet (Editor) Chapter 3. **Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ash-Based Adsorbent Materials**, 2019.

FUNGARO, D. A.; REIS, T. V. S.; LOGLI, M. A.; OLIVEIRA, N. A. Synthesis and Characterization of Zeolitic Material Derived from Sugarcane Straw Ash. **Am. J. Environ. Protection**, v. 2, p.16-21, 2014.

FUNGARO, D. A.; REIS, T. V. S.; LOGLI, M. A.; OLIVEIRA, N. A. Advances in Production of Value-Added Products from Sugarcane Straw Ash. In: DANIELS, J. A. (Ed.). **Advances in Environmental Research**. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, v. 42, Chapter 4, 2015.

FUNGARO, D. A.; ROVANI, S.; BERTOLINI, T. C. R; FIORI-FILHO, F. Crystal Violet: Production, Applications and Precautions. Victor Duffet (Editor) Chapter 3. **Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Ash-Based Adsorbent Materials**. 2019

GOMES, A. L. M., **Utilização de adsorventes à base de sílica para remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos**. 2021. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GRUPO DE TRABALHO DA SOCIEDADE CIVIL PARA A AGENDA 2030, **ODS**. Disponível em: < <https://qtagenda2030.org.br/ods/>> Acesso em: 16 Jul. 2023.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 2000.

HAMEED, B.; KRISHNI, R. R.; SATA, S. A; A Novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. **Journal Of hazardous materials**, 162(1), 305 311, 2009.

HENCH, L. L. WEST, J.K.. "The sol-gel process". **Chemical Review**. 90 (1), 33, 1990.

HOBOLD, M. C., MATOS, A. H., AMORIN DA SILVA, K., DUARTE, G. W., A study on the reuse of ash from sugarcane bagasse. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais** | v.56 | n.1 | | p. 41-48, Mar 2021

HUNG, N. V.; TAM, L. H.; KHOA, V. N. D.; NHAN, H. T. C.; Synthesis of nanosilica from rice husk and optimization of the removal of crystal violet dye from aqueous solution. **Vietnam Journal of Science and Technology**, 56 (IA), 189-196, 2018.

HUNTER, J.; **Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications**. Academic Press, UK, p. 187-203, 1988.

ILER, R.K., **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. John Wiley and Sons, 1979.

KALAPATHY U., PROCTOR A., SHULTZ J., An improved method for production of silica from rice hull ash, **Bioresource Technology**, v. 85, n.3, p. 285-289, 2002.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J., A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257-262, 2000a.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J., Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica, **Bioresource Technology**, v. 72, n. 2, p. 99-106, 2000b.

KAMATH S.R., PROCTOR A., Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization, **Cereal Chemistry**, v. 75, n.4, p. 484-487, 1998.

KAVIYARASU, K.; MANIKANDAN, E.; KENNEDY, J.; JAYACHANDRAN, M.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; UMBELINO DE GOMES, U.; MAAZA, M.; Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials, **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8385-8394, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 25(1), 78---82, 2002.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, 40, 1361–1403. (63), 1918.

LAUFER S. Quantitative determination of surface groups in silica: IR-analysis of isolated silanol groups in pyrogenic silica. **Journal of Molecular Structure**, v. 60, p. 409-414, 1980.

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 - 1470, 2010.

LIU T.H.; YANG C.C.; Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering**, v. 176(7), p. 521-529, 2011.

MARTINS, P. F. F.; **Obtenção de sílica de elevada pureza a partir do rejeito de flotação de um minério itabirítico**, 2016, 128p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte.

MCDONALD, R. S. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 1168-1178, 1958.

MOHAMMED, M. A.; SHITU, A.; IBRAHIM, A.; Removal Of methylene blue using low cost adsorbent: a review. **Research Journal Of Chemical Sciences**, 2014.

MORI, M.; CASSELLA R.J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Quím Nova**, 2009.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.; **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ce, p. 1-255, 2014. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>> Acesso em: 28 de Julho de 2023

NAZRIATI; MAKUN, L.; FAJAROH, F.; Removal methylene blue from aqueous solution using silica aerogel prepared from bagasse ash. **IOP Conference Series: Earth and Environmental**, v. 299, 2019.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova**. v.25, n 2, p.327-329, 2002

NURYONO N.; NARSITO N.; Effect of acid concentration on characters of silica gel synthesized from sodium silicate, **Indo. J. Chem.**, v. 5(1), p. 23-30, 2005.

PINEDA, T.; HOTZA, D.; SOARES, C.H.L.; CASAS, A.; RAMIREZ, M.; CORTÉS, V. Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium Oxysporum*, **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 946-954, 2012.

PINHEIRO, S. C., **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**, 2015,

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PRASAD, T.; HALDER, S.; DHAR, S.; Process parameter effects on particle size reduction of sol-gel synthesized silica nanoparticles. **Materials Today**, Proceed 22, p.1669–1675, 2020.

PRASAD, R. e PANDEY, M., Rice Husk Ash as a Renewable Source for the Production of Value Added Silica Gel and its Application: An Overview, **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 1– 25, 2012.

RAHMAN,N.A.; WIDIYASTUTI, W.; SIGIT, D.; AJIZA, M.; SUJANA, W.; The Effect of Various Acids to the Gelation Process to the Silica Gel Characteristic Using Organic Silica. In: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, VOLUME 299, November 4-5, 2017, Malang, East Java, Indonesia. **Proceedings...** Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/299/1/012049> > Acesso em: Out. 2023.

RAHMAN, M.M.; FOISAL, J.A.;IHARA, H.; TAKAFUJI, M.; Efficient removal of methylene blue dye from an aqueous solution using silica nanoparticle crosslinked acrylamide hybrid hydrogels., **New Journal of Chemistry** 45(43),2021 Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/nj/d1nj04383h>>

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

ROVANI S.; SANTOS J.J.; CARVALHO F.B.; RAMOS N.P.; SALDANHA M.; MORANDI M.A.B.; FUNGARO D.A. Physico-Chemical Characterization of Agro-Waste Sugarcane Bagasse Ash from Three Brazilian Sugarcane Mills and Obtaining Biosilica from Ash. **Chem. Sci. Eng. Res.**, v. 5(12), p. 1-7, 2023.

ROVANI, S.; SANTOS, J.J.; CORIO, P.; FUNGARO, D.A.; 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. Brazilian Chem. Society**, v. 30, p. 1524-1533, 2019.

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

ROVANI, S.; SANTOS, J.J.; GUILHEN, S. N.; CORIO, P.; FUNGARO, D. A.; Fast, Efficient and Clean Adsorption of Bisphenol-A Using Renewable Mesoporous Silica Nanoparticles from Sugarcane Waste Ash. **RSC Advances**, 2020.

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

SDIRI, A.; HIGASHI, T.; BOUAZIZ, S.; BENZINA, M.; Synthesis and characterization of silica gel from siliceous sands of southern Tunisia, **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

SINGH, J., BODDULA, R., JIRIMALI, H. D., Utilization of secondary agricultural products for the preparation of value added silica materials and their important applications: a review. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, 2020.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.I.; GONZÁLEZ, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p.899–935, 2015.

SPOSITO G.; **The chemistry of soils, 2nd edn.** Oxford University Press, New York, 2008.

TEIXEIRA, S.R.; MAGALHÃES, R.S.; ARENALES, A.; SOUZA, A.E.; ROMERO, M.; RINCÓN, J.M. Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials, **Journal of Environmental Management**, v. 134, p. 15- 19, 2014.

TEMEL, F.; TURKYILMAZ, M.; KUCUKCONGAR, S.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by silica gel supported calix[4]arene cage: Investigation of adsorption properties, **European Polymer Journal**, v.125, 2020.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Phys. Chim.**, v. 12, p. 327-356, 1940.

UDOP – UNIÃO NACIONAL DA BIOENERGIA, Cana-De-Açúcar - Potencial bioelétrico da cana é subutilizado, 2022, Disponível em: <<https://www.udop.com.br/noticia/2022/10/28/potencial-bioeletrico-da-cana-e-subutilizado.html>> Acesso em: 13/03/2023

UL-HAQ, I.; AKHTAR, K.; MALIK, A.; Effect of Experimental Variables on the Extraction of Silica from the Rice Husk Ash, **Journal of The Chemical Society of Pakistan**, v. 36, p.382–387, 2014.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, **Sobre a Única**, Disponível em: <<https://unica.com.br/sobre-a-unica/#:~:text=Na%20safra%202021%2F2022%2C%20o,para%20a%20rede%20el%C3%A9trica%20nacional>>, Acesso em: 13/03/2023

WANG, Y.; KALININA, A.;SUN, T.; NOWACK, B.; Probabilistic modeling of the flows and environmental risks of nano-silica, **Science of the Total Environment**, v. 545-546, p. 67-76, 2016.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated carbon adsorption: The state of the art**, 1986.

XU, P.; WANG, H.; TONG, R.; DU, Q.; ZHONG, W.; Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization, **Colloid Polym Sci**, v.284, p. 755–762, 2006.

YAGUB, Mustafa T. *et al.* **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science**, 2014.

YANG, H.; ZHOU, D.; CHANG, Z.; ZHANG, L.; Adsorption of crystal violet onto amino silica: optimization, equilibrium, and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment** v. 52, n. 31-33, 2014.

YUAN, N.; CAI, H.; LIU, T.; HUANG, Q.; ZHANG, X.; Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using coal fly ash-derived mesoporous silica material. **Adsorption Science & Technology**. v. 37(3-4) p. 333-348, 2019.

ZHAI Q. Z. Studies of adsorption of crystal violet from aqueous solution by nano mesocellular foam silica: process equilibrium, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. **Water Sci Technol.**; v. 81(10), p. 2092-2108, 2020.

ZHAO, M.; TANG, Z.; LIU, P.; Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite, **Journal of Hazardous Materials**, v.158, n.1, 2008.

APÊNDICES

Azul de metileno depois da adsorção



Cristal violeta antes (esq.) e depois da adsorção (dir.)



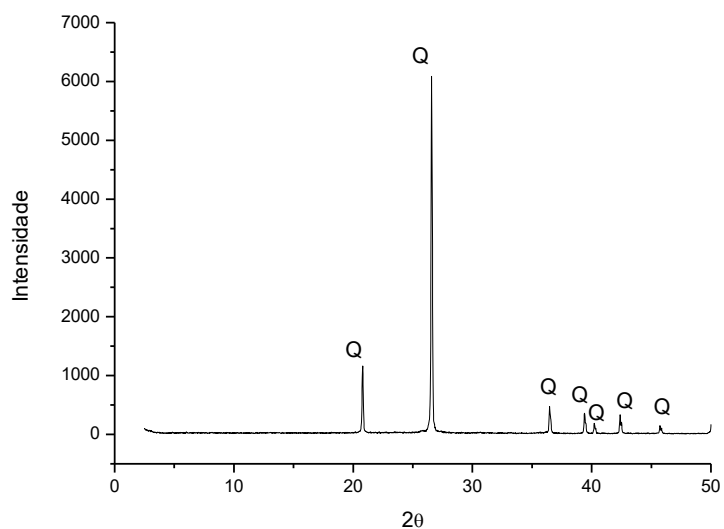
ANEXOS**ANEXO A - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas dos resíduos da cana de açúcar**

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

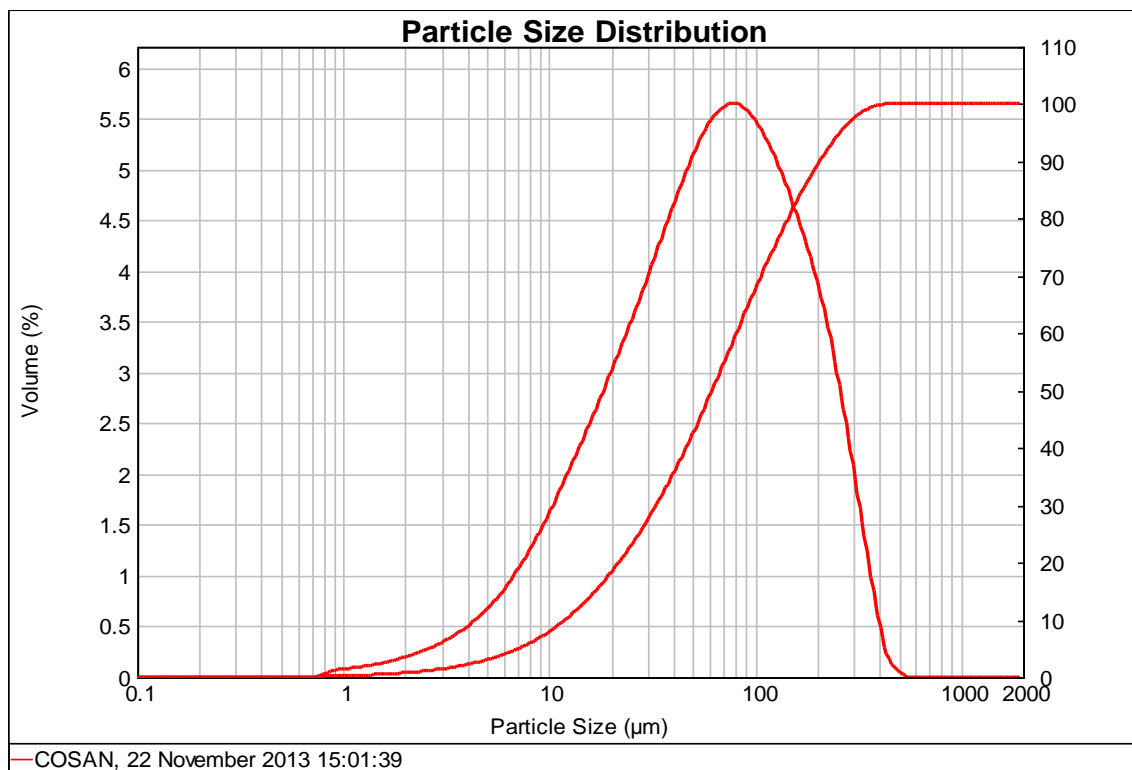
PF= Perda ao fogo à 1050 °C por 1h

Fonte: Alves et al., 2017.

ANEXO B - Difratoograma de raios X das cinzas dos resíduos da cana de açúcar (Q= quartzo)



ANEXO C - Curvas de distribuição granulométrica das cinzas dos resíduos da cana de açúcar



ANEXO D - Distribuição de tamanho de partículas das cinzas de biomassa de cana de açúcar

Diâmetro abaixo do qual encontram-se 10% das partículas (μm)- $d_{0,1}$	12,170
Diâmetro abaixo do qual encontram-se 50% das partículas (μm)- $d_{0,5}$	62,528
Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas (μm) - $d_{0,9}$	208,140

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
