

## UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

L. A. Lima, V. M. R. Menezes, M. G. F. Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 -  
Bodocongó, CEP 58.109-970, Campina Grande- Brasil

Email: [liliandradelima@yahoo.com.br](mailto:liliandradelima@yahoo.com.br)

### RESUMO

*A Peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresenta arranjo hexagonal unidimensional com diâmetro variando de 2-10 nm, estabilidade térmica, volume de poros alto e elevada área superficial. Na síntese da MCM-41 é utilizado o CTMABr como agente direcionador e o Tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica. Vários trabalhos vêm sendo desenvolvido utilizando o resíduo de bagaço de cana, devido ao alto percentual de sílica na sua composição, tornando uma fonte promissora para síntese de materiais, favorecendo o aproveitamento desse subproduto impactante ao meio. Este trabalho objetiva a síntese e caracterização da MCM-41 com composição molar: 1,0 CTMABr:4,0 SiO<sub>2</sub>:1 Na<sub>2</sub>O:200 H<sub>2</sub>O utilizando resíduos. Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), análise química por espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDX) e Espectroscopia na região do infravermelho (IV). Através do DRX e IV verificou-se a formação da peneira molecular mesoporosa MCM-41, com o EDX observou-se alto teor de sílica no resíduo de bagaço de cana.*

Palavras-chave: MCM-41, peneira molecular, bagaço de cana-de-açúcar

## INTRODUÇÃO

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são conhecidos pela sua peculiar estrutura porosa altamente ordenada com arranjo hexagonal de poros uniforme que lhes confere elevada área superficial específica entre 1000 e 1200 m<sup>2</sup>/g, dimensões adaptadas de canal entre 1,5 e 10 nm<sup>(1)</sup>. Além dessa propriedade, também possuem alta estabilidade térmica e hidrotérmica que torna esses sólidos interessantes para catálise .

O procedimento usual é utilizar um organossilicato simples como fonte de sílica, tais como tetrametilortosilicato (TMOS), ou tetraetilortosilicato (TEOS). No entanto, o processo sofre a desvantagem de fontes de sílica caras e tóxicas <sup>(3)</sup>. É interessante a substituição desta fonte de sílica por fontes menos agressivas ao meio ambiente e de menor custo possível. Neste sentido, a utilização de peneiras moleculares (MCM-41) a partir de outras fontes de sílica se apresenta como uma tecnologia limpa e com grande relevância no que diz respeito às questões econômicas e ambientais. Dentre as várias fontes podemos citar o resíduo do bagaço de cana, o qual apresenta alto percentual de sílica na sua composição, tornando uma fonte promissora para síntese de novos materiais, favorecendo o aproveitamento total desse subproduto impactante ao meio ambiente <sup>(4)</sup>.

As sínteses de peneiras moleculares a partir de fontes de reagentes naturais constituem uma rota economicamente atrativa devido a propriedades promissoras dos produtos obtidos a partir deles <sup>(2)</sup>.

Estudos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil, mostraram resultados na obtenção de peneiras moleculares (MCM-41 e SBA-15). Dentre estes trabalhos destacam-se os desenvolvidos por <sup>(5, 6, 7,8)</sup>, além de outros em andamento.

Portanto, este trabalho faz parte de uma linha de investigação do LABNOV e tem como objetivo sintetizar a peneira molecular MCM-41, utilizando como fonte de sílica as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A matéria prima, bagaço de cana-de-açúcar, utilizada neste trabalho é proveniente da usina Monte Alegre localizada no município de Mamanguape - PB.

#### Ativação térmica do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana foi submetido a um tratamento térmico em mufla a temperatura de 600 °C (patamares de 100 em 100 °C) permanecendo por 4 horas.

#### Ativação ácida

A ativação ácida (lixiviação) foi realizada com ácido clorídrico e as condições de ativação foram: Temperatura de 100 °C, tempo de contato de 2 horas, 1 M concentração do ácido e uma razão mássica de cinza do bagaço de cana/volume da solução 25g/500 mL. Inicialmente, a solução aquosa foi preparada com HCl (1 M), a qual foi adicionada a amostra. O material foi seco por 12 horas a temperatura de 60°C.

Após a lixiviação, o material residual foi lavado com água deionizada, seca a 110 °C por 4 horas e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito anteriormente, o mesmo foi passado em peneira de malha 200 mesh.

Síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando como fonte de sílica cinza de bagaço de cana-de-açúcar

Este método foi baseado na patente de Melo et al., 2010 <sup>(9)</sup>, utilizando como fonte de sílica cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

A síntese da peneira molecular, MCM-41, consistiu das seguintes fases: adicionou-se silicato de sódio à água deionizada a 50°C±5, sob agitação. A mistura resultante foi agitada até a completa homogeneidade, por um período de 2 horas, com o pH = 13. Após este período adicionou-se uma solução

contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), à temperatura ambiente e sob agitação por um período de 1 hora.

A composição molar do gel é: 1,0 CTMABr:4,0 SiO<sub>2</sub>:1 Na<sub>2</sub>O:200 H<sub>2</sub>O. O gel obtido foi introduzido em um frasco de teflon com tampa, e este inserido em uma autoclave de aço inox e aquecido a temperatura de 100 °C em estufa, durante um período de 7 dias, controlando-se o pH do gel a cada 24 horas para 9-10 com ácido acético, até que o mesmo atingisse a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração, lavado com água deionizada e depois foi seco em estufa, o material obtido foi denominado de MCM-41 (CBC).

### Caracterização

#### Difração de Raios X (DRX)

Os dados coletados foram das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 $\theta$  e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 1,5° a 10°.

#### Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A caracterização foi realizada usando um espectrômetro de infravermelho AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P., com comprimento de ondas entre 4000 à 500 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 1 - Composição química da cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Outros (%)
Cinzas de Bagaço de Cana (ativada quimicamente e termicamente)	94,7	4,2	1,1
MCM-41 (CBC)	95,4	4,1	0,5

Baseado nos resultados de análise química (Tabela 1), verificou-se que a porcentagem de sílica nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar é bastante elevada (94,7 %). Deste modo com o elevado teor de sílica nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, é possível utilizar como fonte de sílica na preparação da peneira molecular do tipo MCM-41.

Observa-se que a peneira molecular MCM-41 (CBC) apresenta alto teor de sílica (SiO<sub>2</sub>), visto que em sua estrutura possui apenas sílica.

O resultado de difração de raios X da peneira molecular MCM-41 (CBC) é apresentado na Figura 1.

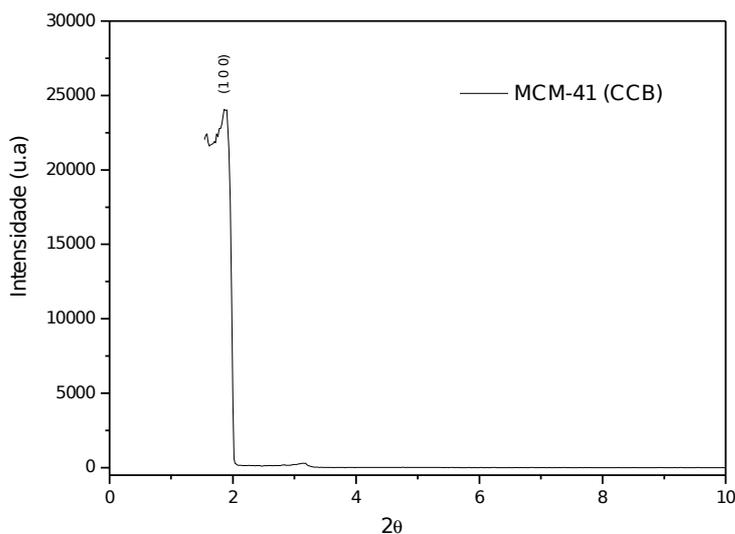


Figura 1: Difratograma da peneira molecular MCM-41 sintetizada com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

A obtenção da peneira molecular mesoporosa, Si-MCM-41, pode ser confirmada pelo difratograma, apresentado na Figura 1. O difratograma mostrou reflexão correspondente ao plano de Miller (1 0 0) <sup>(3, 10)</sup> essa reflexão apresentada é devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado. As reflexões correspondentes aos planos de Miller (h,k,l) (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) não foram observados, pois o pico de maior intensidade (1 0 0) mascarou os demais picos. Uma característica da MCM-41 é a inexistência de picos correspondentes a planos com índices de Miller  $l \neq 0$ , o que indica que não há ordenamento a longa distância na direção do eixo dos canais. Stucky et al. (1997) <sup>(11)</sup> afirmam que o crescimento da fase de um ordenamento hexagonal, além de diminuir a tensão superficial de sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato na última etapa de envelhecimento, gerando um sistema bem organizado e termodinamicamente estável.

O parâmetro do arranjo hexagonal ( $a_0$ ) para as amostras foi calculado pela equação A. Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (1 0 0) que é o pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41, onde o espaço interplanar  $d_{100}$  foi obtido a partir da equação de Bragg (equação B):

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad \text{equação (A)}$$

$$\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta) \quad \text{equação (B)}$$

onde:  $\lambda = 1,5406\text{\AA}$  para a radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

Os valores obtidos do espaço interplanar  $d_{100}$  e o parâmetro de cela unitária  $a_0$  foram:  $d_{100} = 4,5\text{nm}$  e  $a_0 = 5,2\text{nm}$ , estes valores estão em concordância com a literatura <sup>(9, 11)</sup>.

O espectro de absorção no infravermelho da peneira molecular MCM-41 (CBC) não calcinada é apresentada na Figura 2.

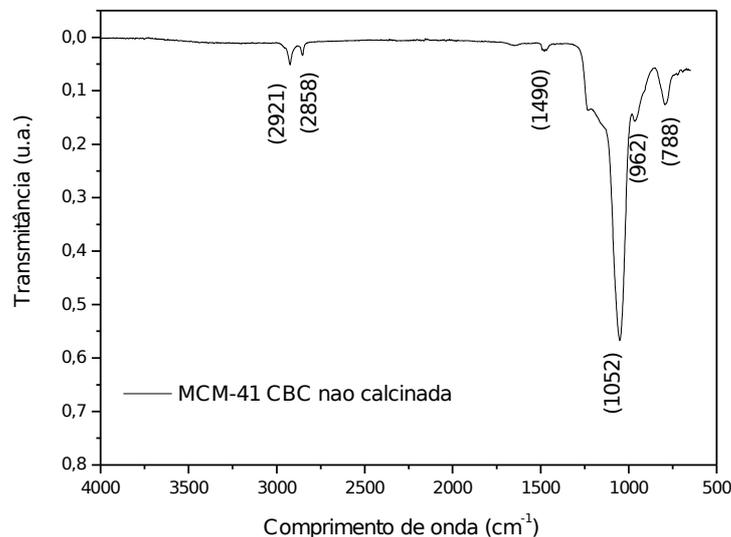


Figura 2: Espectros de absorção no infravermelho da peneira molecular MCM-41 (CBC) não calcinada.

O espectro de absorção no infravermelho da peneira molecular MCM-41 não calcinada, apresenta bandas na região de  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , características das vibrações fundamentais da rede da MCM-41 <sup>(12, 13)</sup>.

Na região de  $1000\text{ a }1250\text{ cm}^{-1}$  há uma banda larga referente ao estiramento assimétrico de Si-O-Si. Esta banda é composta de duas outras bandas, uma principal em  $1052\text{ cm}^{-1}$ , e outra em  $1234\text{ cm}^{-1}$  que fica menos resolvida. A banda em torno de  $788\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. O espectro apresenta ainda uma banda de baixa intensidade a  $962\text{ cm}^{-1}$ , a MCM-41 apresenta esta banda devido ao elevado

número de grupos silanóis em sua estrutura, sendo esta banda mais intensa quando há metais incorporados. De acordo com Clambor e colaboradores<sup>(14)</sup>, esta banda deve ser atribuída ao estiramento da ligação Si-OH.

A presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio, pode ser confirmada pelas bandas na região de 2858-2921 referentes aos estiramentos CH, e vibrações CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> na região de 1490 cm<sup>-1</sup> <sup>(15)</sup>.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, cinza de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada com fonte de sílica para síntese da peneira molecular MCM-41. Os resultados obtidos mostraram que foi possível sintetizar a peneira molecular MCM-41 utilizando as cinzas de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de sílica e que suas características se assemelham a peneira molecular MCM-41 utilizando fontes convencionais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento ANP/PRH-25 e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. *Stud. Surface Sci. Catal.*, v. 117, p. 151-158, 1998.
2. M. K. SELIEM; S. KOMARNENI; R. PARETTE; H. KATSUKI; F.S. CANNON; M.G. SHAHIEN; A.A. KHALIL; I.M. ABD; E.L- GAID. Perchlorate uptake by organosilicas, organo-clay minerals and composites of rice husk with MCM-48. *Appl. Clay Sci.* v. 53, p. 621 – 628, 2011

3. YANG, H., DENG, Y.; DU, C AND JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Appl. Clay Sci.*, v. 47, p. 351–355, 2010.
  
4. TEODORO, N.; BRAGA, R. M.; AQUINO, F. M.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; ARROS, J. M. F.; MELO, M. A. F. Síntese e caracterização de MCM-41 derivado do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar, *Anais do XXIII Congresso Iberoamericano de catalise, Santa Fe – Argentina, 2012.*
  
5. SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a Reação de Fischer-Tropsch. 2009, 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
  
6. RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch, 2011, 126p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
  
7. LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch, 2011, 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
  
8. NOGUEIRA, A. C. Desenvolvimento de catalisadores (Fe/SBA-15) destinados à reação de Fischer-Tropsch 2012, 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande.
  
9. MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P. Síntese de materiais mesoporsos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. Patent PI0901183-8 A2, 2010.

10. LIOU, T-H. A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. *Chemical Engineering Journal*. v.171, p. 1458– 1468, 2011.
11. STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. *Stud. Surf. Sci. and Catal*, v. 105, p. 3 –28, 1997.
12. KOH C. A, NOONEY R, TAHIR S. Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. *Catal Lett*, v. 47: p. 199, 1997.
13. E. M. Flanigen, H. Khatami, and H. A. Szymanski, "Infrared structural studies of zeolite frameworks," *Advances in Chemistry*, v. 101, p. 201–229, 1971.
14. M.A. Cambor; A. Corma; j. Pereg-Parient, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993.
15. MONTES, A.; COSENZA, E.; GIANNETTO, G.; URQUIETA, E.; MELO, R. A. DE; GNEP, N. S. GUISET, M., *Stud. Surf. Sci. Catal*. v. 58, p.117-124, 1998.

## **USE RESIDUE OF SUGARCANE BAGASSE IN SYNTHESIS OF MOLECULAR SIEVE MCM-41**

### **ABSTRACT**

A mesoporous molecular sieve MCM-41 dimensional hexagonal arrangement has a diameter of 2-10 nm, thermal stability, high pore volume and high surface area. In the synthesis of MCM-41 is used as the CTMABr directing agent and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source. Several studies have been developed using the residue of sugarcane bagasse, due to the high percentage of silica in its composition, making it a promising source for materials synthesis, favoring the use of this product impactful to the environment. This paper aims at

the synthesis and characterization of MCM-41 with molar composition: 1.0 CTMABr: 4.0 SiO<sub>2</sub>: 1 Na<sub>2</sub>O: 200 H<sub>2</sub>O using waste. The materials were characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), chemical analysis by X-ray spectrometry, energy dispersive (EDX) spectroscopy and in the infrared (IR). By XRD and IR verified the formation of mesoporous molecular sieve MCM-41, with EDX was observed high silica content in the residue of sugarcane bagasse.

Keywords: MCM-41, molecular sieve, bagasse from sugar cane