



SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE COK-12 UTILIZANDO CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E SUA APLICAÇÃO NA CAPTURA DE CO₂

Evandro A. C. Duarte¹, Everton A. Motta¹, Vitor C. Forneck¹, Ingrid S. Pinto¹, Leonardo M. dos Santos¹, Franciele L. Bernard¹.

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA; Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 90619-900, Brasil.

e-mail: evandro.duarte@acad.pucrs.br.

Palavras-Chave: Biomassa, sílica mesoporosa, adsorção.

Introdução

O reaproveitamento de resíduos agroindustriais ricos em sílica representa uma alternativa promissora na busca de mitigação de rotas energeticamente intensivas e ambientalmente onerosas, para a produção de precursores de sílica, como os convencionais ortossilicato de tetraetila (TEOS) e tetrametilortossilicato (TMSO) (Liu; Kuok, 2018; Seghir *et al.*, 2023). Uma fonte alternativa são as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, oriundas de processos de cogeração, com elevada disponibilidade e teor de sílica significativo. Este é um subproduto, ainda pouco valorizado, tem sido amplamente investigado como aditivo para enriquecimento de cimento (Frías; Villar; Savastano, 2011; Prabhat *et al.*, 2023).

O dióxido de carbono (CO₂) é apontado como um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, com crescimento significativo das emissões desde o início do período industrial. A elevada concentração de CO₂ na atmosfera tem despertado o interesse pela busca de novas técnicas capazes de contribuir para a sua mitigação (IPCC, 2018). O uso de materiais adsorventes de sílica derivados de resíduos agroindustriais, são uma alternativa capaz de gerar valor agregado, com potencial de baixo custo e menos impactante ambientalmente (Morales-Paredes *et al.*, 2023).

Além disso, as sínteses dos materiais mesoporosos convencionais, como SBA-15 e MCM-41, exigem o uso de reagentes químicos mais agressivos com HCl, H₂SO₄ e NaOH, gerando riscos operacionais e maior desgaste dos equipamentos devido à corrosão (Gajardo *et al.*, 2026; Sun *et al.*, 2025). Por outro lado, a sílica mesoporosa COK-12, não requer condições quimicamente agressivas, a síntese é realizada na presença de solução tampão formada por ácido cítrico e citrato trissódico. Esse tipo de adsorvente mesoporoso vem do interesse por materiais oriundos de processos ambientalmente mais favoráveis (Schobing *et al.*, 2021).

Outro ponto crítico no desenvolvimento de sílicas mesoporosas são as técnicas de remoção dos surfactantes, responsável por direcionar a formação das estruturas porosas.



Convencionalmente, a técnica mais utilizada é a calcinação; no entanto, quando conduzida a altas temperaturas por longos períodos, esta etapa pode apresentar desvantagens como a contração estrutural, a redução do teor de grupos silanol e a degradação dos direcionadores estruturais, resultando em emissões adicionais de CO₂ e outros gases nocivos. Por isso, alternativas como oxidação química, extração por solventes, uso de CO₂ supercrítico e tratamentos assistidos por ultrassom ou micro-ondas têm sido investigadas para superar essa limitação (Ghaedi; Zhao, 2022).

Diante desse cenário, este trabalho propõe o aproveitamento da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, como fonte de sílica para a síntese do COK-12. A remoção do surfactante foi realizada por dois métodos: calcinação e extração com metanol assistido por ultrassom. Posteriormente, foram avaliados as propriedades estruturais e o desempenho dos diferentes métodos na captura de CO₂.

Material e Métodos

Utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar, obtido da Lanchonete do Abrigo da Praça XV de Novembro, em Porto Alegre, Rio Grande do Sul; água deionizada; hidróxido de sódio (NaOH; $\geq 98.0\%$, nuclear); ácido cítrico ($\geq 99.0\%$, Merk); citrato trissódico ($\geq 99.0\%$, Merk); Pluroluc (P123; Sigma-Aldrich).

O bagaço de cana-de-açúcar foi lavado com água corrente para remoção de impurezas, açúcares residuais e sólidos solúveis. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100°C durante a noite e posteriormente moído em moinho de facas para redução do tamanho de partícula.

O bagaço seco e moído foi então submetido à calcinação em mufla a 550°C, faixa de temperatura empregada em sistemas industriais de cogeração, que promove como subproduto cinza rica em sílica (Thomas *et al.*, 2021). Para a obtenção da solução de silicato de sódio (Na₂SiO₃), seguiu-se os métodos descritos em (Singh; Boddula; Digambar Jirimali, 2020).

Para a produção do COK-12, seguiu-se o método descrito por (Henning *et al.*, 2019). A remoção do surfactante P123 foi realizada por duas abordagens: (i) calcinação a 550°C por 5 horas, resultando na amostra COK-12 (Calc), e (ii) extração com metanol assistida por ultrassom a 60°C por 10 minutos, gerando a amostra COK-12 (US).

As caracterizações selecionadas para esses materiais foram a espectroscopia no infravermelho (FTIR), com um espectrômetro FTIR PerkinElmer Spectrum Two equipado com um sensor de Reflectância Total Atenuada Universal (UATR). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 - 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 12 varreduras por amostra. A adsorção/dessorção de N₂, foi empregada para determinar a área superficial dos suportes mesoporosos junto ao equipamento Quantachrome NovaWin, empregando-se os métodos BET.



As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e TEM), foram realizadas utilizando o equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE), para a análise de MEV e o equipamento Tecnai G2 T20 FEI operando a 200 kV, para a análise de TEM. E as análises termogravimétrica (TGA), foram realizadas para determinar as temperaturas de degradação dos materiais orgânicos do surfactante remanescente nas amostras, na faixa de temperatura de 25 a 700°C, em atmosfera de nitrogênio, utilizando o equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20.

Os testes de sorção de CO₂ foram realizados em uma célula de equilíbrio sólido-gás, pelo método de decaimento de pressão, a 25°C e pressão de 1 bar no equilíbrio, em um período de 30 minutos, conforme descrito no estudo de (Bernard *et al.*, 2018). Os testes foram realizados em triplicatas.

Resultados e Discussão

As amostras de COK-12 apresentaram diferentes morfologias em função do método de remoção do surfactante dos poros. Nas imagens de MEV (Figura 1a), a amostra COK-12 (Calc) exhibe morfologia típica de esferoides irregulares (Colmenares *et al.*, 2018; Henning *et al.*, 2023). Em contraste, COK-12 (US) (Figura 1b) apresentou uma estrutura mais aberta, constituída por agregados fibrilares interconectados. Essa diferença sugere que a morfologia do COK-12 é sensível às condições de remoção do surfactante, especialmente aos tratamentos térmicos mais intensos. As imagens de TEM (Figura 1c e d), entretanto, demonstraram a preservação dos canais mesoporosos em ambas as amostras.

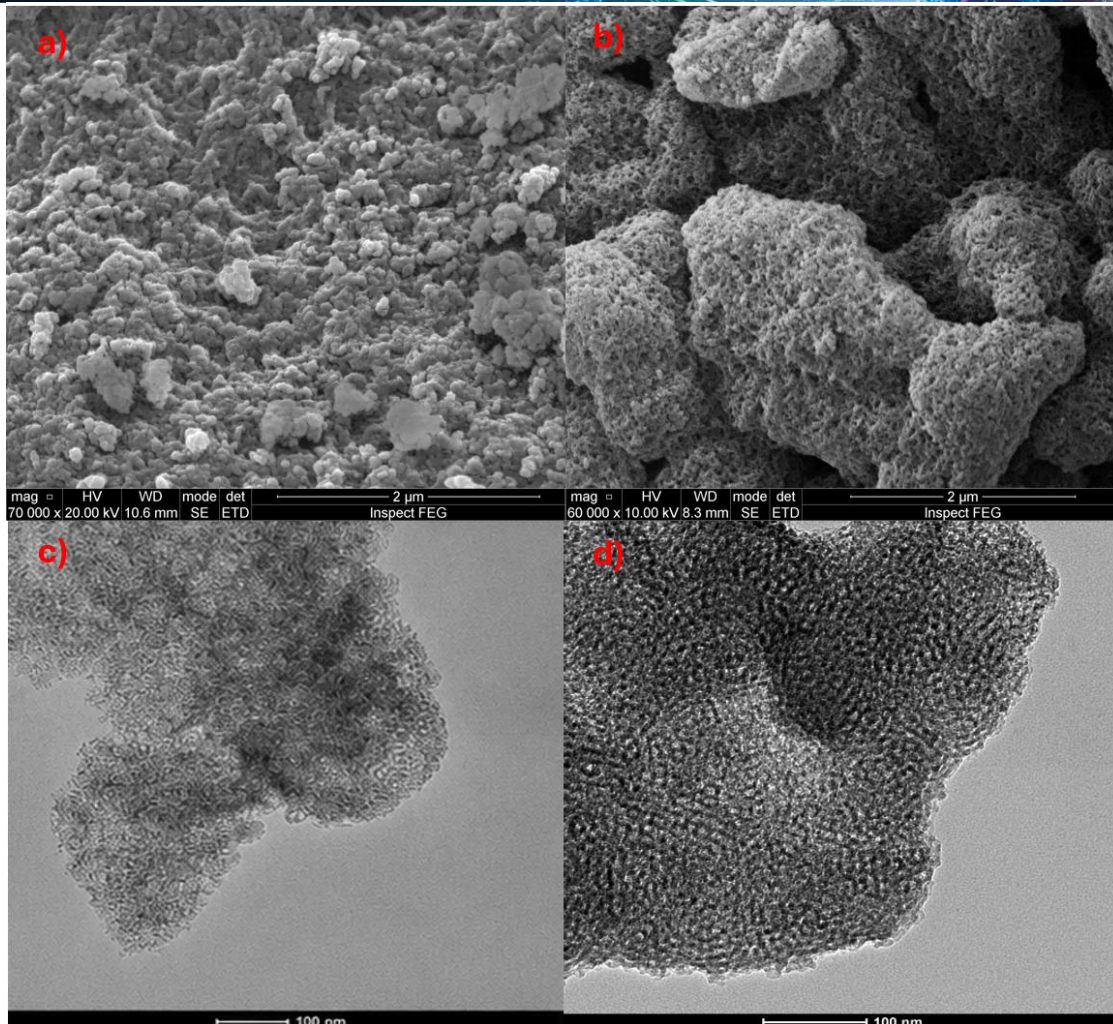


Figura 1. Amostras sintetizadas de COK-12 visualizadas por MEV em a) COK-12 (Calc), b) COK-12 (US) e por TEM em c) COK-12 (Calc), d) COK-12 (US).

As análises de FTIR-UATR (Figura 2), confirmam a presença de estrutura siloxano típica dos materiais mesoporosos de sílica COK-12 (Castruita-de León *et al.*, 2022). Também foi possível verificar, por meio da comparação entre as amostras COK-12 com o surfactante P123 e as amostras após os métodos de remoção por calcinação e extração com metanol assistida por ultrassom, que ambos os métodos foram eficientes, na remoção do surfactante, não sendo observadas bandas residuais C–H (~ 2887 e ~ 1458 cm^{-1}) (Yang *et al.*, 2022).

Além disso, observou-se uma atenuação da banda de Si-OH, em ~ 965 cm^{-1} , na amostra COK-12 (Calc) em comparada à COK-12 (US), comportamento que pode indicar a ocorrência de mecanismos de desidroxilação causado pelo método de calcinação durante a remoção do surfactante (Basso *et al.*, 2020).

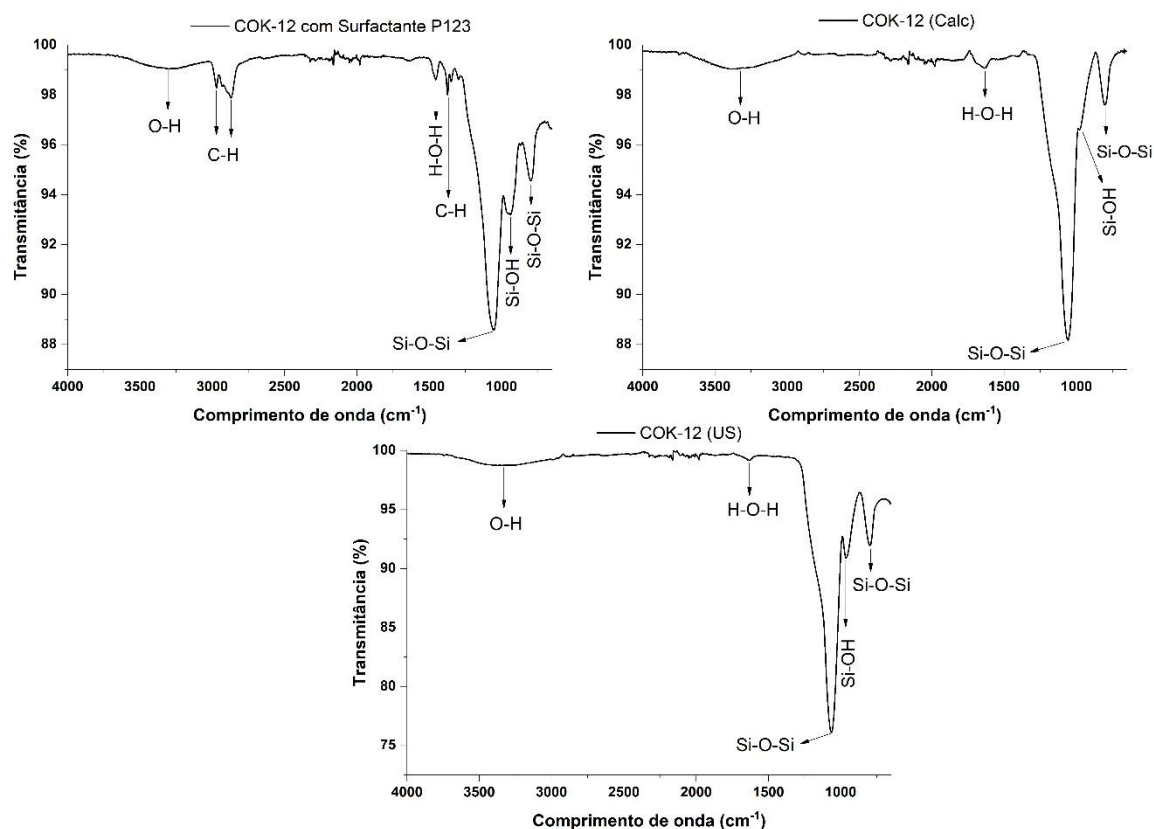


Figura 2. Curvas de FTIR das amostras COK-12 com surfactante P123, COK-12 (Calc) e COK-12 (US).

As curvas de TGA (Figura 3) permitiram avaliar a eficiência dos métodos de remoção dos surfactantes. Os perfis das curvas de TGA apresentaram dois eventos principais: perda de água fisissorvida abaixo de ~150 °C e decomposição de espécies orgânicas entre ~150 e 620 °C (Xiao *et al.*, 2006). A amostra COK-12 contendo surfactante P123 apresentou perda de massa de aproximadamente 56% nessa segunda região, confirmando a elevada quantidade de matéria orgânica presente. Após o tratamento com metanol assistido por ultrassônico, a 60 °C por 10 minutos, a perda foi reduzida para 6,87% em COK-12 (US), indicando remoção significativa, embora não completa, do surfactante. Em contrapartida, a amostra COK-12 (Calc), calcinada a 550 °C por 5 horas, não apresentou perda de massa significativa associada à matéria orgânica, demonstrando a maior eficiência da calcinação para remoção completa do surfactante P123.

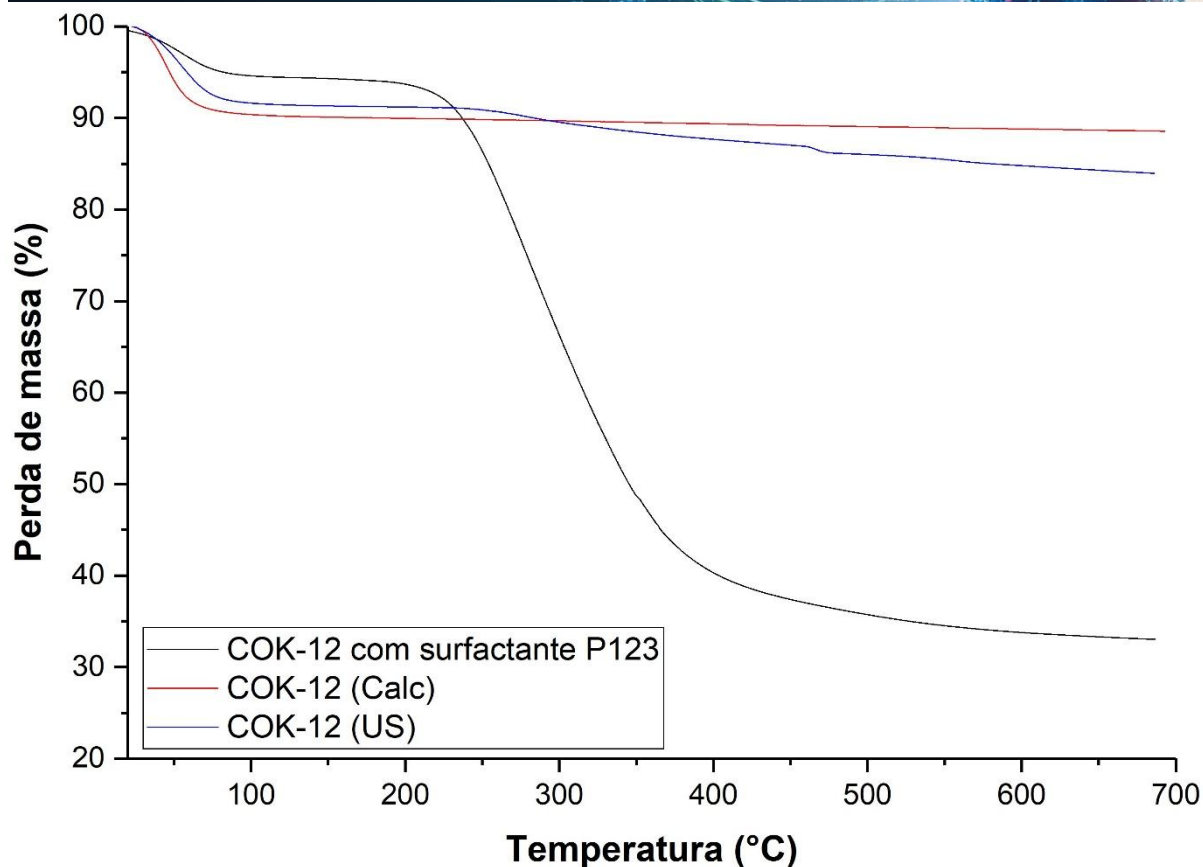


Figura 3. Curvas de TGA das amostras COK-12 com surfactante P123, COK-12 (Calc) e COK-12 (US).

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 4) apresentaram comportamento do tipo IV, com histerese H1, característica de materiais mesoporosos com canais bem definidos e distribuição de poros uniforme (Calzaferri *et al.*, 2023; Henning *et al.*, 2019; Thommes *et al.*, 2015). Esse resultado, em conjunto com as imagens de TEM, confirma a preservação da estrutura mesoporosa após os diferentes tratamentos de remoção do surfactante. A amostra COK-12 (US) apresentou menor área superficial que a amostra COK-12 (Calc), possivelmente devido à remoção incompleta dos surfactantes P123 nos poros, comportamento condizente com a análise anterior de TGA.

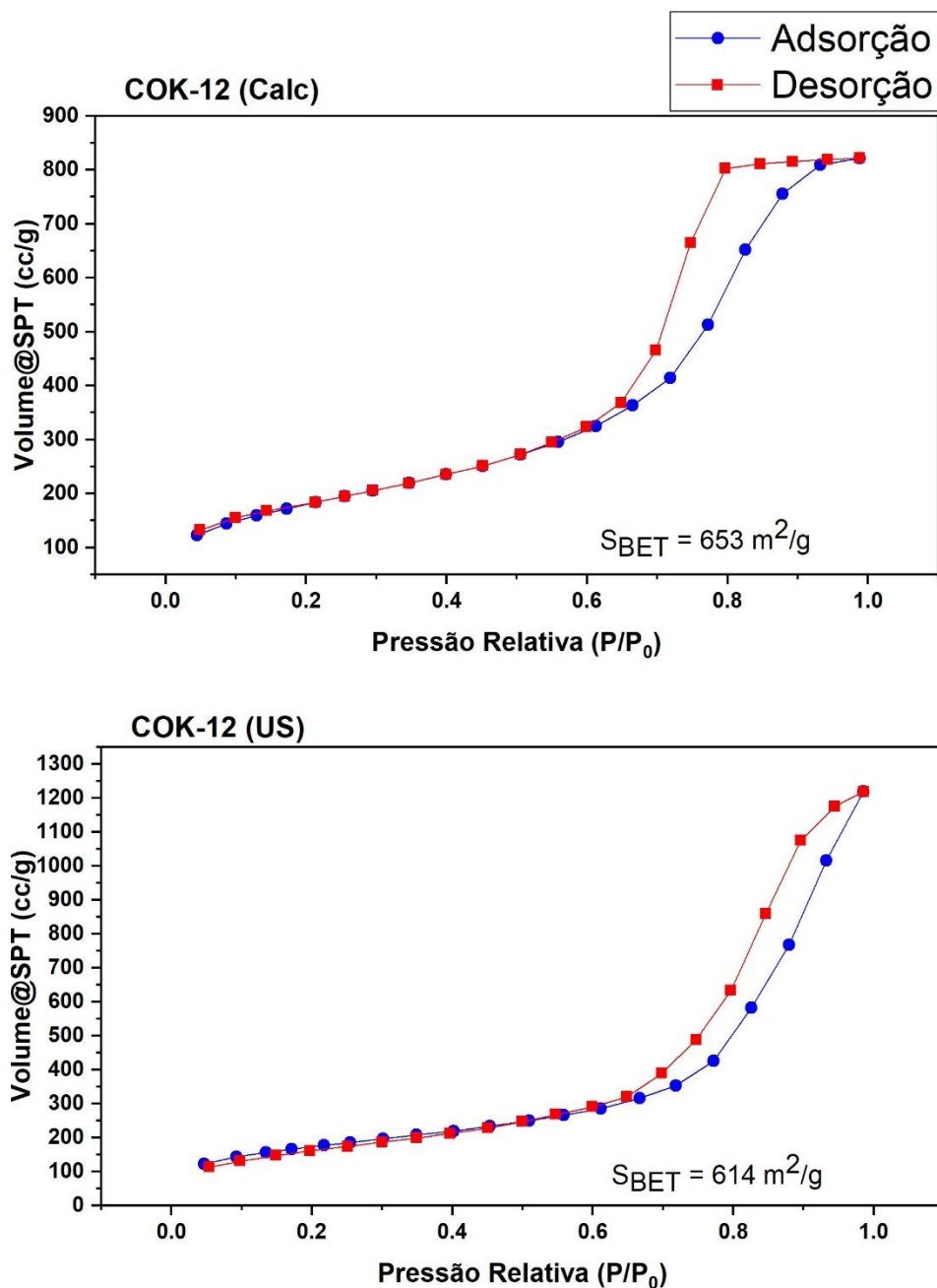


Figura 4. Isotermas de adsorção/desorção de N₂ das amostras COK-12 (Calc) e COK-12 (US).

Após a análise das características estruturais dos adsorventes, foram realizados ensaios de sorção de CO₂ entre 25°C e 45 °C, a 1 bar (Figura 5a). Os resultados mostram redução da capacidade de sorção com o aumento da temperatura de 25°C para 45°C, comportamento característico de processo de adsorção predominantemente físico (Bravo *et al.*, 2021; Chao *et al.*, 2021; Jung *et al.*, 2015). Nesse regime, a capacidade de captura é determinada principalmente pela acessibilidade aos poros. Assim, observou-se que o adsorvente COK-12

(Calc), que possui área superficial um pouco maior e poros um pouco menos obstruídos pela presença de surfactante residual, apresentou capacidade de sorção de CO₂ um pouco superior. No entanto, considerando o método de remoção do surfactante, a calcinação é mais demorada e energeticamente impactante, devido ao uso de temperatura elevada (550°C) durante 5 horas. Nesse contexto, o comportamento de sorção de CO₂ da amostra COK-12 (US), mostrou-se promissor como alternativa ao tratamento convencional por calcinação.

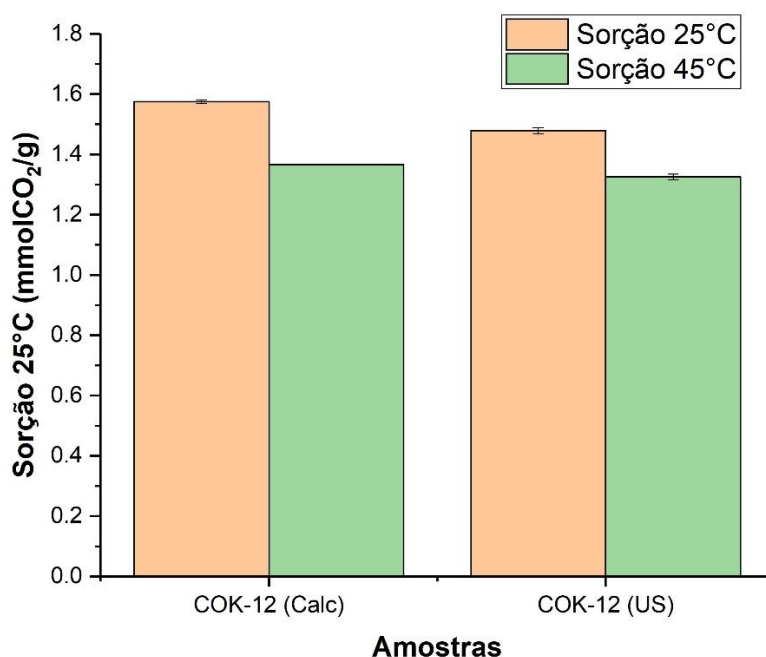


Figura 5. Gráficos de sorção de CO₂ em diferentes temperaturas (25 e 45°C) das amostras COK-12 (Calc) e COK-12 (US).

Conclusões

Os resultados demonstraram a viabilidade da utilização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar como fonte de sílica para a síntese de COK-12, permitindo a obtenção de materiais mesoporosos ordenados. As análises de MEV e TEM evidenciaram alterações morfológicas associadas ao método de remoção do surfactante P123, porém com preservação dos canais mesoporosos e da organização estrutural. A caracterização por FTIR confirmou a formação da rede siloxânica e remoção superficial do surfactante P123 para as amostras COK-12 (Calc) e COK-12 (US). No entanto, as análises de TGA, demonstraram que a extração com metanol assistida por ultrassom não promoveu remoção completa do surfactante P123. Ainda assim, esse método alternativo à calcinação, realizado em condições mais brandas de temperatura e um período mais curto, manteve as características mesoporosas esperadas para o material.



Os comportamentos de sorção indicam que os materiais apresentam interação predominantemente física com o CO₂, de acordo com as análises realizadas de sorção em diferentes temperaturas e a acessibilidade aos poros. O COK-12 (Calc), apresentou capacidade de sorção de CO₂ um pouco superior ao COK-12 (US). No entanto, considerando o maior tempo e consumo energético associados à calcinação, os resultados indicam que o COK-12 (US) apresenta potencial de aplicação na captura de CO₂ como alternativa.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a PUCRS, pelo apoio ao longo desta pesquisa e por fornecer as instalações. Franciele. L. Bernard agradece ao CNPq pela concessão da Bolsa de Produtividade em Pesquisa (PQ).

Referências

- BASSO, Adriano M. *et al.* Tunable Effect of the Calcination of the Silanol Groups of KIT-6 and SBA-15 Mesoporous Materials. **Applied Sciences** **2020**, Vol. **10**, Page **970**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 970, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/3/970/htm>. Acesso em: 6 nov. 2024.
- BERNARD, Franciele L. *et al.* Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption. **Fuel**, [s. l.], v. 211, p. 76–86, 2018.
- BRAVO, Julio *et al.* Optimization of energy requirements for CO₂ post-combustion capture process through advanced thermal integration. **Fuel**, [s. l.], v. 283, p. 118940, 2021.
- CALZAFERRI, Gion *et al.* Multiple equilibria description of type H1 hysteresis in gas sorption isotherms of mesoporous materials. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 296, p. 127121, 2023.
- CASTRUITA-DE LEÓN, Griselda *et al.* Preparation of polybenzimidazole-based mixed matrix membranes containing modified-COK-12 mesoporous silica and evaluation of the mixed-gas separation performance. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 33, p. 1412–1426, 2022.
- CHAO, Cong *et al.* Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 138, p. 110490, 2021.
- COLMENARES, Maria Gracia *et al.* Batch and continuous synthesis upscaling of powder and monolithic ordered mesoporous silica COK-12. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 256, p. 102–110, 2018.
- FRÍAS, Moisés; VILLAR, Ernesto; SAVASTANO, Holmer. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 33, p. 490–496, 2011.
- GAJARDO, Jorge *et al.* Ultrafast Sonochemical Synthesis of SBA-15 Mesoporous Silica at 25 °C. *In:* , 2026. **Anais [...]**. [S. l.]: MDPI AG, 2026. p. 2.
- GHAEDI, Hosein; ZHAO, Ming. Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 2424–2446, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.energyfuels.1c04435>. Acesso em: 17 abr. 2023.
- HENNING, Laura M. *et al.* High specific surface area ordered mesoporous silica COK-12 with tailored pore size. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 280, p. 133–143, 2019.
- HENNING, Laura M. *et al.* Synthesis and properties of COK-12 large-pore mesocellular silica foam. **Nano Select**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 202–212, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/nano.202200223>. Acesso em: 25 out. 2023.
- IPCC. Global Warming of 1.5°C an IPCC special report. [s. l.], 2018. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/05/SR15_Chapter1_High_Res.pdf. Acesso em: 21 jan. 2022.



JUNG, Jaehum *et al.* New configuration of the CO₂ capture process using aqueous monoethanolamine for coal-fired power plants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 15, p. 3865–3878, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie504784p>. Acesso em: 1 abr. 2025.

LIU, Shou Heng; KUOK, Chi Hong. Preparation of stable tetraethylenepentamine-modified ordered mesoporous silica sorbents by recycling natural Equisetum ramosissimum. **Chemosphere**, [s. l.], v. 191, p. 566–572, 2018.

MORALES-PAREDES, Carlos Augusto *et al.* Silica-derived materials from agro-industrial waste biomass: Characterization and comparative studies. **Environmental Research**, [s. l.], v. 231, 2023.

PRABHATH, Nisala *et al.* Investigation of Pozzolanic Properties of Sugarcane Bagasse Ash for Commercial Applications. **ACS omega**, [s. l.], v. 8, p. 12052–12061, 2023.

SCHOBING, Julie *et al.* CuO supported on COK-12 and SBA-15 ordered mesoporous materials for temperature swing SO_x adsorption. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 211, 2021.

SEGHIR, Bachir Ben *et al.* Methods for the Preparation of Silica and Its Nanoparticles from Different Natural Sources. **Biological Trace Element Research** 2023 201:12, [s. l.], v. 201, n. 12, p. 5871–5883, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12011-023-03628-w>. Acesso em: 16 maio 2024.

SINGH, Jyoti; BODDULA, Rajamouli; DIGAMBAR JIRIMALI, Harishchandra. 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 96:1, [s. l.], v. 96, n. 1, p. 15–33, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-020-05353-5>. Acesso em: 9 dez. 2022.

SUN, Zhenjie *et al.* Synthesis of MCM-41 mesoporous molecular sieves from coal gasification fine slag and high-efficiency adsorption performance for methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 13, 2025.

THOMAS, B. S. *et al.* Sugarcane bagasse ash as supplementary cementitious material in concrete – a review. **Materials Today Sustainability**, [s. l.], v. 15, p. 100086, 2021.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em: 11 nov. 2024.

XIAO, Liping *et al.* Removal of organic templates from mesoporous SBA-15 at room temperature using UV/dilute H₂O₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 96, n. 1–3, p. 413–418, 2006.

YANG, Yuxiang *et al.* The synthesis of mesoporous silica film using multi-templates directing and the effects of inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 280, p. 125808, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422001146>. Acesso em: 13 abr. 2026.