



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA SUL-RIO-GRANDENSE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIAS AMBIENTAIS**



Mirian Dosolina Fusinato

**USO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ PARA EXTRAÇÃO DE SÍLICA PELO
PROCESSO SOL-GEL, ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

PELOTAS

2021

Mirian Dosolina Fusinato

**USO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ PARA EXTRAÇÃO DE SÍLICA PELO
PROCESSO SOL-GEL, ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-grandense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Pedro José Sanches Filho

Coorientador: Paula de Irigon de Irigon

PELOTAS

2021

Ficha Catalográfica

F993u Fusinato, Mirian Dosolina.
 Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica pelo processo sol-gel, assistida por ultrassom / Mirian Dosolina Fusinato. – 2021.
 124 f. : il. color.

 Inclui artigos e relatório técnico.

 Orientador: Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho; Coorientadora: Profa. Dra. Paula Irigon de Irigon

 Dissertação (mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais, Pelotas, 2021.

 1. Casca de arroz - Cinzas. 2. Sílica. 3. Resíduo. 4. Aproveitamento. 5. Sustentabilidade. I. Sanches Filho, Pedro José. II. Irigon, Paula Irigon de. III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense - IFSul. IV. Título.

CDD 670

Catálogo na publicação:
Bibliotecária Rosana Machado Azambuja CRB 10/1576
Biblioteca IFSul - Câmpus Pelotas

Mirian Dosolina Fusinato

**USO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ PARA EXTRAÇÃO DE SÍLICA PELO
PROCESSO SOL-GEL, ASSISTIDA POR ULTRASSOM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-grandense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Dissertação defendida e aprovada em: 17/ 12 /2021.

Banca examinadora:

Orientador Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho

(IFSUL- Campus Pelotas)

Prof. Dra. Camila Ottonelli Calgaro

(IFSUL- Campus Pelotas)

Prof. Dr. Diego Gil de Los Santos

(IFSUL- Campus Pelotas)

Prof. Dra Suelen Almeida

(UFPEL)

Dedico este trabalho à minha querida família

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus e a meu Santo Antônio por ter me dado coragem para chegar até aqui e paciência para entender o que eu não posso mudar.

Agradeço ao IFSUL – Campus Pelotas, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais. Em especial aos professores do curso.

Agradeço, ao curso Técnico em Química (IFSUL/Pelotas), pela estrutura e disponibilidade de equipamentos.

Agradeço, também, à empresa IRGOVEL pela doação das amostras deste estudo, bem como pelo apoio financeiro.

Agradeço ao meu orientador Pedro José Sanches Filho pelos ensinamentos e paciência comigo, para me levar neste caminho árduo do mestrado, e por estar sempre disposto a me escutar e auxiliar, propondo soluções.

Agradeço à minha coorientadora Paula Irigon de Irigon pela atenção e apoio em todo o processo.

Agradeço aos professores da banca examinadora por terem aceitado este árduo trabalho e dedicado seu tempo na análise e avaliação do trabalho.

Agradeço meus colegas do grupo de pesquisa que me auxiliaram na execução das atividades, em especial a Maria Alice.

Agradeço ao meu marido, Rudinei, pela paciência e pelo companheirismo.

Agradeço em especial à minha filha Giulia Fusinato Gomes por ter me incentivado a seguir os meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, em especial, à minha mãe Albina, *in memória*, que sempre me incentivou a seguir os meus sonhos e não desistir no primeiro tropeço.

Muito obrigada, por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse alcançar este objetivo.

RESUMO

A crescente preocupação com o meio ambiente vem mudando o comportamento da indústria e motivando o desenvolvimento de novos produtos a partir de resíduos potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Neste contexto encontra-se a cinza de casca de arroz (CCA), reconhecidamente, um passivo ambiental. Algumas indústrias arroseiras têm utilizado a casca de arroz nas fornalhas como combustível, tendo como resíduo resultante da queima, cinzas escuras, com muito material ainda incombusto, que não tem uma aplicação direta. Considerando que no mínimo 20% da casca de arroz são cinzas e este produto hoje é disposto em aterro, às indústrias se deparam com um custo alto de disposição, além de ser prejudicial ao meio ambiente. Características únicas das cinzas da casca de arroz em comparação com outros resíduos agrícolas, como alto teor de sílica, alta porosidade, pequena densidade e com elevada área superficial, a tornam um material valioso para aplicações industriais. Diante deste contexto, este estudo teve como objetivo desenvolver o processo de extração de sílica sob ultrassom, através do método sol-gel utilizando as cinzas de casca de arroz da combustão em fornalhas (CCAC) e as cinzas de cascas de arroz resultantes do processo de pirólise (CCAP). O presente estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, CCAC e CCAP foram caracterizadas segundo a norma ASTM D1762 (ASTM, 2007), para determinar umidade, teor de voláteis, e cinzas. A estrutura cristalina foi analisada através da Difração de Raios-X (DRX). Na sequência foi realizada a extração da sílica com hidróxido de sódio seguido de precipitação com ácido clorídrico para obter o gel. Após a etapa de envelhecimento, o gel foi lavado e seco para obter a sílica. Na segunda etapa do trabalho foi utilizado o equipamento de ultrassom, avaliando as seguintes variáveis do processo da extração da sílica: razão molar ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$) e tempo de extração, utilizando a metodologia de superfície de resposta com Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) simétrico e de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial 2^2 , com pontos centrais, e a parte axial. As melhores condições foram obtidas com razão molar de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, levando ao rendimento de 66,5%. Foi constatado que o rendimento também depende das características das cinzas utilizadas. As amostras de sílica obtidas nas melhores condições, caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), BET (Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentaram alta área superficial de $465 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mesoporos de 4,69 nm, alta pureza e distribuição granulométrica ultrafina, podendo atingir dimensões de nanopartículas, características em acordo com as sílicas disponíveis comercialmente.

Palavras-chaves: Resíduo; Reaproveitamento; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The growing concern with the environment has been changing the behavior of the industry and motivating the development of new products from potentially toxic residues to the environment. In this context, rice husk ash (CCA) is recognized as an environmental liability. Some rice industries have used rice husks in their furnaces as fuel, and the residue resulting from the burning is dark ash, with a lot of material still unburned, which does not have a direct application. Considering that at least 20% of rice husk is ash and this product is now disposed of in landfills, industries are faced with a high cost of disposal, in addition to being harmful to the environment. Rice husk ash's unique characteristics compared to other agricultural wastes, such as high silica content, high porosity, small density, and high surface area, make it a valuable material for industrial applications. Given this context, this study aimed to develop the process of silica extraction under ultrasound, through the sol-gel method using rice husk ash from combustion in furnaces (CCAC) and rice husk ash resulting from the process of pyrolysis (CCAP). The present study was divided into two stages. In the first step, CCAC and CCAP were characterized according to ASTM D1762 (ASTM, 2007), to determine moisture, volatile content, and ash. The crystal structure was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). Then, the silica was extracted with sodium hydroxide followed by precipitation with hydrochloric acid to obtain the gel. After the aging step, the gel was washed and dried to obtain the silica. In the second stage of the work, the ultrasound equipment was used, evaluating the following variables of the silica extraction process: molar ratio ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Silica}}$) and extraction time, using the response surface methodology with Central Composite Rotational Design (DCCR) symmetrical and of second order, consisting of two parts: the 2^2 factorial, with central points, and the axial part. The best conditions were obtained with a molar ratio of 4.4 and an extraction time of 107 minutes, leading to a yield of 66.5%. It was found that the yield also depends on the characteristics of the ash used. The silica samples obtained under the best conditions, characterized by X-Ray Diffraction (XRD), BET (Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), X-Ray Fluorescence (FRX), and Electron Microscopy of Scanning (SEM) showed a high surface area of $465 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mesopores of 4.69 nm, high purity and ultra-fine granulometric distribution, being able to reach nanoparticles dimensions, characteristics in accordance with commercially available silicas.

Keywords: Resíduo; Reuse; Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Colheita de arroz Safra 2020/2021	13
Figura 2 - Número de publicações contendo as palavras: CCA e sol-gel	16
Figura 3 - Estrutura polimérica da celulose e da hemicelulose	19
Figura 4 - Estrutura polimérica da Lignina.....	20
Figura 5 - Estrutura polimérica dos monômeros da lignina, a) p-hidroxifenil b) Guaiacil e c) Siringil.....	20
Figura 6 - Cinzas de casca de arroz de diferentes sistemas de combustão	24
Figura 7 - Unidade básica, tetraedros de sílica (SiO_4) ⁴⁻	26
Figura 8 - Estrutura molecular da sílica cristalina (a) e da sílica amorfa (b).....	26
Figura 9 - Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos de sílica.....	27
Figura 10 - Esquema da estrutura da sílica gel	30
Figura 11 - Representação esquemática da desidratação de uma superfície de sílica gel	31
Figura 12 - Comportamento de polimerização da sílica	40
Figura 13 - Modelo de crescimento das partículas de sílica.....	40
Figura 14 - Ilustração do Aerogel (a) e Xerogel (b)	41
Figura 15 - Fluxograma de processo de extração industrial de sílica da CCA.....	43
Figura 16 - Crescimento e implosão de micro bolha em líquido irradiado com ultrassom.....	44
Figura 17 - Esquema de equipamentos de ultrassom	45
Figura 18 - Colapso da bolha de cavitação em ou próximo a uma superfície sólida.	46
Figura 19 - Colapso da bolha de cavitação na presença de um pó suspenso	46
Figura 20 - Aplicações industriais de sílica com pureza > 95.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção nacional de arroz - principais estados - Safra 2020/2021	13
Tabela 2 - Características gerais da casca de arroz	18
Tabela 3 - Composição lignocelulósica da casca de arroz.....	19
Tabela 4 - Condições de operação e produtos para diferentes tipos de pirólise	23
Tabela 5 - Caracterização química, física e morfológica das CCA.....	24
Tabela 6 - Propriedades das sílicas amorfas sintéticas	29
Tabela 7 - Métodos de extração da sílica da CA e da CCA	33
Tabela 8 - Propriedades típicas dos aerogéis/xerogéis de sílica.....	41
Tabela 9 - Aplicações da sílica obtidas por CA ou CAA.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET** - Método Brunauer, Emmett e Teller (para análise da superfície específica)
- BJH** - Método Barrett-Joyner-Halenda (para determinação do volume e diâmetro de poros).
- CA** - Casca de Arroz
- CCA** - Cinza de Casca de Arroz
- CCAC₁** - Cinzas de Casca de Arroz de Combustão 1
- CCAC₂** - Cinzas de Casca de Arroz de Combustão 2
- CCAP** - Cinzas de Casca de Arroz de Pirólise
- CONAB** - Companhia Nacional de Abastecimento
- cps** – Contagem por segundo
- DRX** - Difração de Raios-X
- EDX** - Espectrometria dispersiva de Raios-X
- FRX** - Fluorescência de raios-X
- FAO-AMIS** - *Food and Agriculture Organization of the United Nations - Agricultural Market Information System*
- IRGA** - Instituto Rio-grandense do Arroz
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MECA** - Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais
- n**- razão molar
- n_{NaOH}** - Razão Molar do NaOH
- n_{SiO₂}** - Razão Molar da SiO₂
- RHA FB** - Cinza de casca de arroz de combustão em leito fluidizado
- RHA MG** - Cinzas de casca de arroz em combustão de grelha móvel
- RHA S** - cinzas de casca de arroz de combustão em câmara de suspensão
- SCCAC₁** - Sílica das cinzas de Casca de Arroz de Combustão 1
- SCCAC₂** - Sílica das cinzas de Casca de Arroz de Combustão 2
- u.a.** - Unidades arbitrárias
- US** - Ultrassom

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	16
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CASCA DE ARROZ	17
2.2 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE ARROZ	18
2.3 MÉTODOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	20
2.3.1 Combustão	21
2.3.2 Pirólise	22
2.4 CINZAS DA CASCA DE ARROZ	23
2.5 SÍLICA	25
2.5.1 Sílica Cristalina	27
2.5.2 Sílica Amorfa	28
2.6 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE SÍLICA	31
2.6.1 Processo sol-gel	38
2.6.2 Extração da sílica a partir de CCA	42
2.7 USO DE ULTRASSOM	43
2.8 APLICAÇÕES DA SÍLICA	47
3. REFERÊNCIAS	49
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA	55
CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
ÍNDICE DE ANEXOS	62
Anexo I: Artigo 1: Uso de cinzas da casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistida por ultrassom.	63
Anexo II: Normas para submissão da revista: Environmental Science and Pollution Research.	92

Anexo III: Artigo 2: Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica	98
Anexo IV: Artigo 3: Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel	99
Anexo V: Relatório Técnico: Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo	100

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos produtos agrícolas de maior produção e consumo no mundo. No mercado internacional, segundo dados *Food and Agriculture Organization of the United Nations - Agricultural Market Information System (FAO-AMIS)*, a produção mundial de arroz na Safra 2019/2020 foi de 502,94 milhões de toneladas (FAO-AMIS, 2021). No Brasil a produção nacional da safra 2020/2021 foi de 11,754 milhões de toneladas e o Rio Grande do Sul foi responsável por 70,4% da produção nacional, conforme Tabela 1 (CONAB, 2021).

Tabela 1 - Produção nacional de arroz - principais estados - Safra 2020/2021

Arroz	Ano safra 2020/2021 (mil Toneladas)	Porcentagem
Produção Nacional	11.754	100%
Rio Grande do Sul	8.278	70,4%
Santa Catarina	1.255	10,7%
Tocantins	692	5,9%
Mato Grosso	422	3,6%
Paraná	155	1,3%
Total	10.801	91,9%

Fonte: (CONAB, 2021)

A distribuição da produção no estado está demonstrada na Figura 1, Pelotas, faz parte da regional Zona Sul, possuindo algumas das maiores beneficiadoras de arroz do estado (IRGA, 2021a).

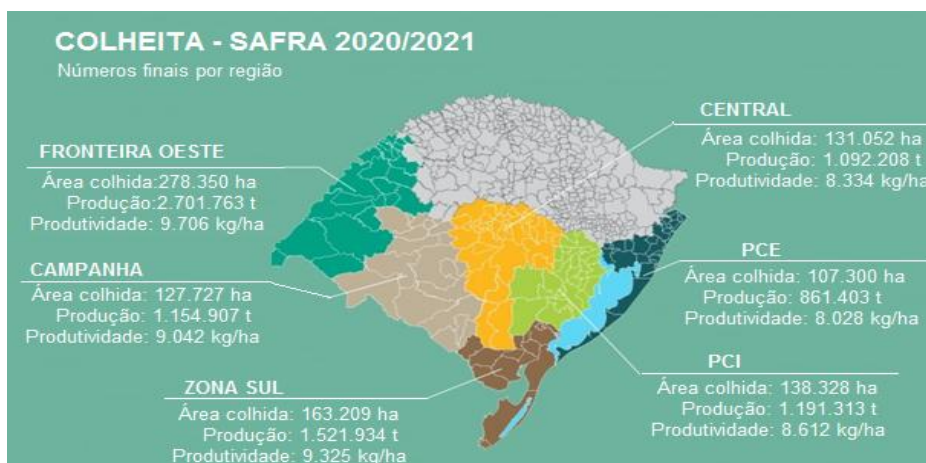


Figura 1 - Colheita de arroz Safra 2020/2021

Fonte: (IRGA, 2021)

Aproximadamente 20% do peso do arroz colhido correspondem à casca. O grande beneficiamento de arroz na zona sul do Rio Grande do Sul transforma esse resíduo do processo em um grande problema ambiental e econômico para as empresas.

Uma alternativa para reduzir os impactos causados pela CA é a utilização desta como combustível para queima nas caldeiras, nos processos de geração de energia. A casca de arroz possui poder calorífico de aproximadamente 16,25 MJ/kg, o que possibilita o seu uso como biomassa em processos termoquímicos (ADAMS et al., 2018; HUANG et al., 2019).

A Pirólise, que também é um processo termoquímico de conversão de biomassa, muito estudada nas últimas décadas, principalmente pela facilidade de armazenamento e transporte do produto líquido, que pode ser utilizado como combustível (DHYANI; BHASKAR, 2019). Os produtos obtidos por pirólise podem ser classificados em voláteis condensáveis, bio-óleo (BO) (BETEMPS et al., 2017; SILVEIRA, 2019), voláteis não condensáveis (gases) e biochar sólido (CCAP/carvão). O biochar (CCAP) é semelhante ao carvão vegetal, consistindo principalmente de carbono, oxigênio e rico em sílica. Pode ser usado como fonte de energia em sistemas de combustão, sendo uma alternativa aos combustíveis sólidos, além de ser um precursor para a obtenção de sílica. O produto gasoso também é combustível, composto basicamente por hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos gasosos com baixo peso molecular. (ADHIKARI; NAM; CHAKRABORTY, 2018). O BO é uma mistura complexa de compostos aromáticos e alifáticos oxigenados que pode ser utilizado para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado (BETEMPS et al., 2017; SILVEIRA, 2019) ou em câmaras de combustão, motores a diesel e turbinas, entre outros (LORA, E.E ; VENTURINI, 2012).

Tanto o produto sólido resultante da Pirólise, como o da combustão em fornalhas são uma cinza heterogênea, escura, e com material ainda incombusto.

As cinzas de casca de arroz de combustão, estão associadas aos efeitos cancerígenos, bioacumulativos e a silicose, podendo resultar em problemas respiratórios, falta de ar, perda de apetite, síndrome de fadiga em humanos e também em animais (MOR et al., 2017; SOLTANI et al., 2015). Além disso, as Indústrias da região pagam para o transporte e disposição deste material em aterros.

A sílica contida na casca do vegetal pode apresentar duas fases: amorfa e cristalina. O teor de sílica amorfa depende da temperatura e das condições de queima, o emprego de temperaturas mais amenas produz sílica amorfa, enquanto temperaturas superiores a 800 °C produz sílica cristalina (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). A sílica amorfa é uma forma alotrópica de silício que não possui orientação cristalográfica (CETEM, 2019), é mais reativa e pode ser extraída com o método sol-gel com maior facilidade.

O sol-gel é um método de extração químico, baseado na capacidade de dissolução e precipitação da sílica (SOLTANI *et al.*, 2015), que tem sido testado com diversos resíduos, com grande sucesso (EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020; IRIGON *et al.*, 2020; MOURHLY *et al.*, 2019). As CCA possuem percentual de sílica em torno de 85% a 97% (FERNANDES *et al.*, 2016; FLORES *et al.*, 2021).

No processo sol-gel, na etapa de extração, efetuada em laboratório, normalmente é utilizado placa aquecedora com agitador magnético para auxiliar na dissolução da sílica pelo hidróxido de sódio. Este estudo propõe a substituição deste equipamento pelo ultrassom, buscando a melhoria da extração em termos de rendimento e de pureza através do fornecimento de energia de ondas de ultrassom, que tem efeito de cavitação.

Muitas investigações científicas foram publicadas, sobre as aplicações das cinzas de casca de arroz, algumas partiram da casca de arroz (ATHINARAYANAN *et al.*, 2015; OVIEDO *et al.*, 2020) e outras direto das cinzas da casca de arroz (FERNANDES, 2020; SCHMITZ, 2019), o assunto ainda está muito em alta conforme pode ser evidenciado pela pesquisa realizada na base de dados do Scopus, que está apresentada na Figura 2.

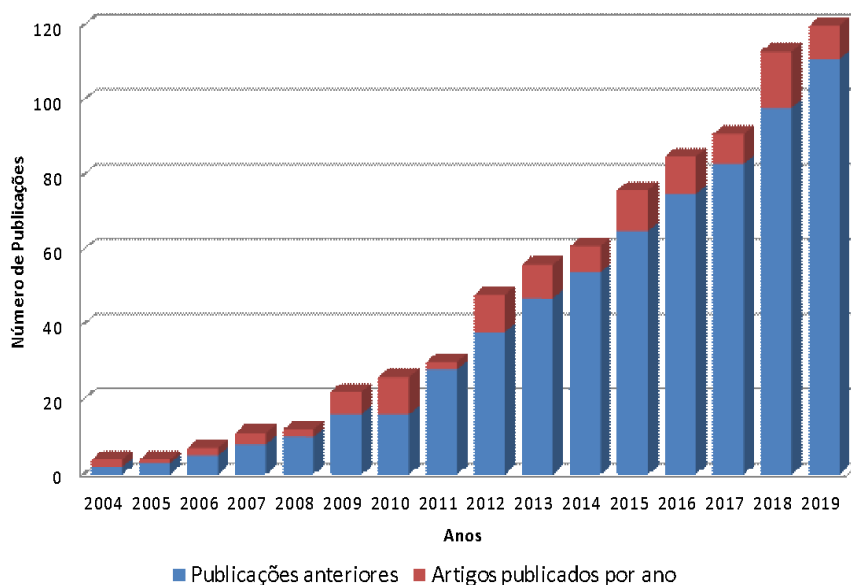


Figura 2 - Número de publicações contendo as palavras: CCA e sol-gel

Fonte: Scopus(outubro 2010)

<https://www.sciencedirect.com/search/advanced?q=rice%20husk%20ash>.

Nesse contexto, o presente trabalho consiste na avaliação do emprego do método sol-gel na extração de sílica a partir de cinzas de casca de arroz, ainda sem aproveitamento adequado, obtidos em condições de queima bastante distintas,: queima por pirólise (CCAP) e queima por combustão na fornalha de caldeira (CCAC). Bem como o aperfeiçoamento da metodologia substituindo o agitador magnético com aquecimento, pelo equipamento de Ultrassom.

1.1. OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia para extração de sílica pelo método sol-gel assistido pelo ultrassom, dos resíduos sólidos termoquímicos (CCAC e CCAP) e assim, reduzir o impacto ambiental destes passivos, obtendo produto com maior valor agregado.

Como objetivos específicos propõem-se:

- a) Caracterizar as Cinza de Casca de Arroz obtida em Combustão (CCAC) e por Pirólise (CCAP). Através das análises de % de umidade, % de voláteis, % das cinzas residuais e o calculo da % do carbono fixo; DRX e FRX;
- b) Extrair a sílica das CCAC e CCAP, a partir do processo sol-gel considerado tradicional;

- c) Desenvolver o modelo experimental estatístico estudando as influências das variáveis razão molar e tempo de extração, no rendimento da sílica obtida pelo processo sol-gel, assistido por ultrassom; Aplicado a CCAC₁.
- d) Extrair a sílica das CCAC₂ e CCAP, a partir do processo sol-gel sob ultrassom, a partir das melhores condições obtidas no modelo experimental estatístico;
- e) Caracterizar a sílica obtida a partir das CCAC e CCAP através das análises de DRX, MEV, EDX e FRX.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CASCA DE ARROZ

O arroz, *oryza sativa*, é a terceira *commodity* agrícola mais produzida no mundo, a China está em primeiro lugar no ranking de produção, seguido pela Índia, uma produção anual de aproximadamente 500 milhões de toneladas, das quais, o Brasil, em 2019, estava na 12^o colocação, responsável por mais de 10 milhões de toneladas e o Rio Grande do Sul é responsável por 70% da produção brasileira (FAO-AMIS, 2021).

A casca de arroz é a parte externa do grão de arroz, que reveste todo o grão e vai se formando ao longo do crescimento deste, é um dos resíduos agroindustriais do processamento de arroz, considerando que 20% do arroz é casca, a geração deste é de aproximadamente 100 milhões de toneladas ano no mundo e no Rio Grande do Sul este valor chega a 1,6 milhões de toneladas ano.

Devido às suas propriedades físico-químicas a CA possui baixa densidade e alto volume, necessita de grandes espaços de armazenamento, e seu transporte é dificultado, também possui alta abrasividade e de difícil biodegradação, demorando anos para ser absorvida no solo. A composição da CA depende de diversas condições tais como: da variedade, da safra, do solo e do clima. Na Tabela 2 encontram-se as características gerais da CA.

Tabela 2 - Características gerais da casca de arroz

Análise Imediata (% peso)	Chen <i>et al.</i> , (2021)	Vieira, (2018)	Fernandes, (2015)
	base seca (b.s)	in natura	(média casca A e B) (b.s)
Umidade	7,73 ± 0,31	8,50	10,13
Material Volátil	64,20 ± 0,28	63,78	35,44
Carbono Fixo	15,50 ± 0,38	14,73	42,75
Cinzas	12,57 ± 0,41	12,99	21,83
Poder Calorífico Superior (MJ/Kg)	15,39 ± 0,16	15,77	13,4

Fonte: Autoria própria

O Poder calorífico confere a CA condição para que esta biomassa possa sofrer processos termoquímicos e uma das suas aplicações mais importantes na atualidade é na geração de energia. Biomassa é o nome dado a todo material orgânico ou à base de carbono biodegradável originário de plantas, animais, materiais derivados de vegetais e microorganismos, sendo uma mistura complexa de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, e materiais inorgânicos. Compreende materiais lignocelulósicos, incluindo resíduos de madeira e agrícolas, e materiais não lignocelulósicos, como resíduos da cadeia de suprimento de alimentos e resíduos sólidos municipais (BALAMAN, 2019; JAWAID, M.; PARIDAH, M. T.; SABA, 2017; KHIARI *et al.*, 2019).

2.2 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE ARROZ

Os principais constituintes da casca de arroz são a celulose, a hemicelulose, a lignina e uma fração inorgânica formada por óxidos. A composição lignocelulósica, parte orgânica da casca de arroz, está demonstrada na Tabela 3. A celulose é o principal componente estrutural das paredes celulares da casca de arroz e é tida como o esqueleto básico da célula vegetal. A celulose é um polímero linear, formado por monômeros de β -glicose, fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, ligadas entre si por ligações covalentes que recebem o nome de ligações glicosídicas (Figura 3). As macromoléculas de celulose estabelecem entre si ligações de hidrogênio, o que formam uma estrutura altamente resistente, de difícil degradação e insolúvel em água.

Tabela 3 - Composição lignocelulósica da casca de arroz

Análise Lignocelulósica (% peso, b.s)	Télléz <i>et al.</i> (2021)	Huang (2018)
Hemicelulose	22,8	23,57 ± 3,86
Celulose	35,7	32,91 ± 2,88
Lignina	28,1	26,21 ± 8,50
Outros	13,4	N.A

b.s = base seca; N.A= não analisado. **Fonte:** Autoria própria.

A hemicelulose (Figura 3), que é também constituinte das paredes celulares, apresenta estrutura amorfa, com moléculas distribuídas de forma aleatória. Sua composição é de um grande número de diferentes unidades de açúcar, pentoses e hexoses, com uma estrutura de cadeia ramificada e um menor grau de polimerização (DONATE, 2014).

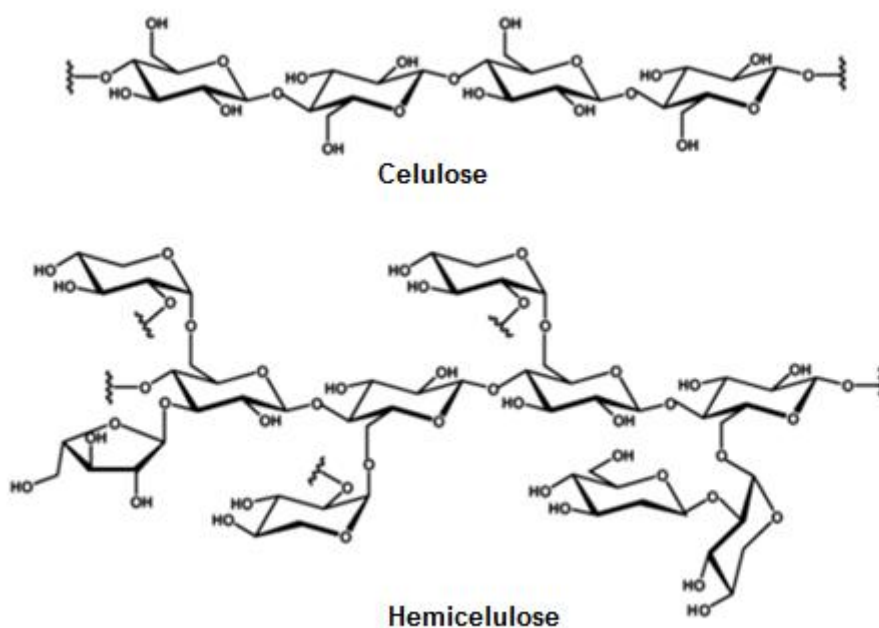


Figura 3 - Estrutura polimérica da celulose e da hemicelulose
Fonte: (DONATE, 2014, p. 105)

A lignina é um polímero rígido, amorfo, hidrofóbico e estável a alguns reagentes químicos (DHYANI; BHASKAR, 2019). É um polímero tridimensional altamente ramificado, formado por unidades de fenilpropano, que são conectados entre si através de ligações éter alqui-arílico (Figura 4). Os monômeros podem ser separados em três unidades de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil com base no número de grupos metoxil demonstrados na Figura 5 (DHYANI & BHASKAR, 2019).

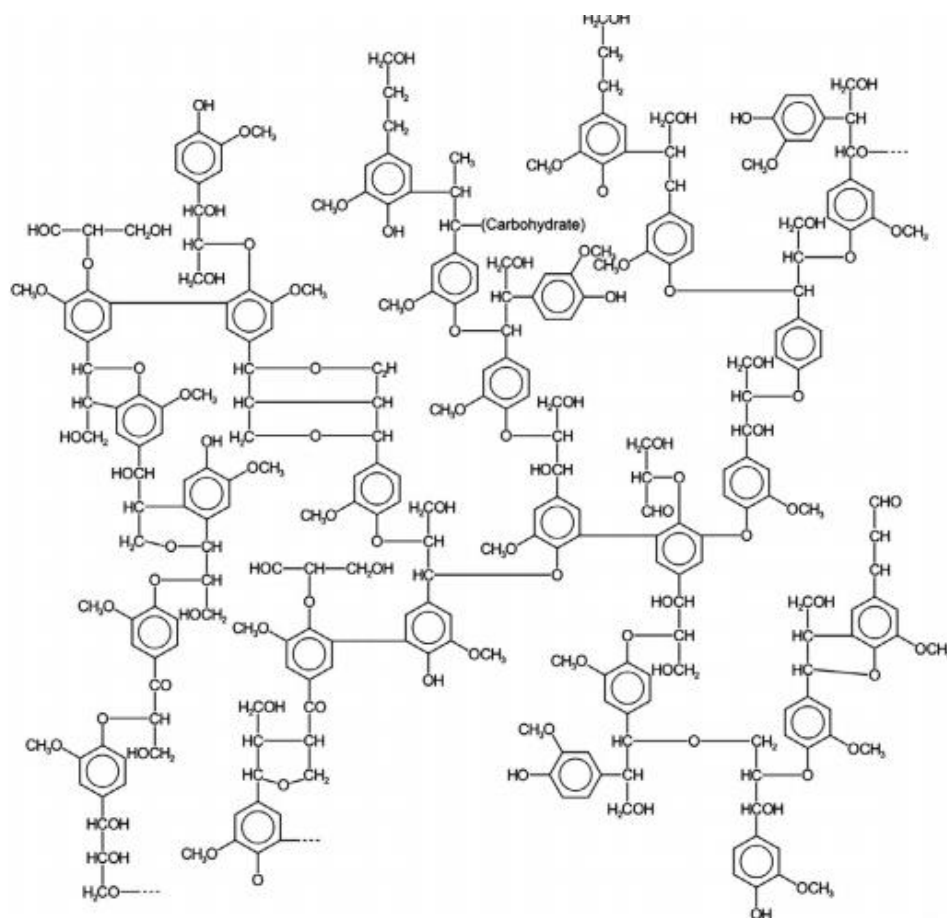


Figura 4 - Estrutura polimérica da Lignina
Fonte: (DHYANI; BHASKAR, 2019, p. 222).

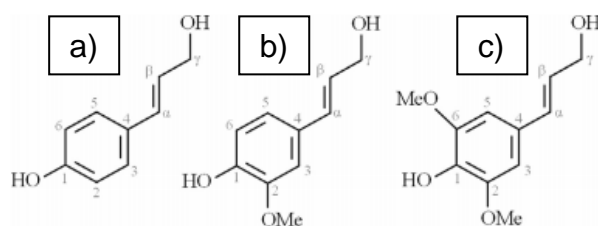


Figura 5 - Estrutura polimérica dos monômeros da lignina, a) p-hidroxifenil b) Guaiacil e c) Siringil.
Fonte: (DHYANI; BHASKAR, 2019, p. 222).

2.3 MÉTODOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A crescente preocupação com o meio ambiente e em especial com o aquecimento global, vem incentivando o uso de energias alternativas em

substituição às energias provenientes de combustíveis fósseis, como é o caso da bioenergia, que são energias renováveis. A queima da biomassa não contribui negativamente para as mudanças climáticas, pois a renovação da biomassa ocorre através do ciclo do carbono. Sua queima ou de seus derivados provoca a liberação de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, captam e retiram esse CO₂ da atmosfera, fixando-o novamente na matéria orgânica e liberando oxigênio para atmosfera (SILVEIRA, 2019). De acordo com Patel (2016), entre as fontes renováveis de energia a biomassa é o único recurso que pode ser convertido diretamente em produtos com alto valor final (bioenergia e biocombustível) em qualquer forma (sólido, líquido ou gasoso).

A conversão de biomassa em energia, combustíveis e produtos químicos é realizada usando três principais tecnologias de processo: bioquímica, termoquímica e físico-química. Os processos termoquímicos utilizam o calor e/ou catalisadores para converter a biomassa em compostos de menor peso molecular. As reações dos processos termoquímicos são rápidas, de alguns segundos a horas, além de ser capaz de destruir a maioria dos compostos orgânicos e é capaz de utilizar a matéria-prima completa e é flexível para diferentes tipos de matéria-prima (DHYANI; BHASKAR, 2019).

A conversão termoquímica da biomassa pode ocorrer via pirólise, gaseificação, liquefação e combustão (ADAMS *et. al.*, 2018).

2.3.1 Combustão

A combustão da biomassa é o processo termoquímico mais simples, que ocorre em presença de ar/oxigênio. Este processo consiste em reações heterogêneas e homogêneas consecutivas, e a eficiência deste processo depende basicamente do tamanho das partículas e propriedades da matéria-prima, além da temperatura e atmosfera de combustão. Um dos seus maiores problemas está no manuseio de seus resíduos, que tornam este um processo altamente desafiador (PATEL; ZHANG; KUMAR, 2016).

Atualmente, a combustão em grande escala de biomassa para a produção de eletricidade é aplicada comercialmente em todo o mundo. As configurações de planta foram desenvolvidas e implantadas ao longo do tempo. Conceitos básicos de

combustão incluem vários tipos de queima em grelha (estacionária, móvel, vibratória), leito em suspensão e leito fluidizado (FAAIJ, 2006).

Entre as tecnologias de combustão a queima em grelha é uma das principais, e é devido em especial a suas flexibilidades, sendo possível utilizar uma ampla gama de combustíveis com grande variação de umidade e granulometria, e requer menor preparação e manuseio do material alimentado. (YIN, CHUNGEN; LASSE A ROSENDAHL, 2008).

Estes reatores com combustão em grelha consistem em quatro elementos principais: um sistema de alimentação de combustível, um conjunto de grelha, um sistema de injeção de ar (ventiladores) e um sistema de descarga de cinzas. O suprimento de ar é dividido em seções ao longo da grelha para suprir os requisitos das zonas onde ocorrem a secagem, a gaseificação e a combustão (FERNANDES, 2020).

2.3.2 Pirólise

Dentre os processos termoquímicos a pirólise vem ganhando destaque devido à flexibilidade de operação, com uma tecnologia versátil e de fácil adaptação e com uma ampla variedade de matérias primas e produtos. Pirólise opera em condições anaeróbicas onde o calor é geralmente fornecido externamente e os constituintes de biomassa são termicamente craqueados em gases e vapores que geralmente sofrem reações secundárias, dando assim um amplo espectro de produtos, que podem ser classificados em voláteis condensáveis (bio-óleo), voláteis não condensáveis (gases) e biochar (sólido).

De acordo com Dhyani e Braskar (2019), em função da condição operacional, a pirólise pode ser amplamente categorizada em três tipos: lenta, intermediária e rápida. Esses tipos diferem em termos de temperatura do processo, tempo de residência do sólido, tamanho de partícula de biomassa e taxa de aquecimento (Tabela 4). Estas diferenças nestes parâmetros de processo levam a diferentes distribuições de produtos em cada caso. Baixas temperaturas de processo e maior tempo de residência de vapor quente favorecem a produção de biochar. Temperaturas mais altas e tempos de residência mais longos aumentam a conversão de biomassa em gás e moderadas temperaturas e moderados tempo de residência de vapor quente são ideais para a produção de líquidos (bio-óleo).

Tabela 4 - Condições de operação e produtos para diferentes tipos de pirólise

Categoria	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Tamanho da partícula (mm)	Taxa de aquecimento (°C/s)	Rendimento do Produto (%)		
					Líquido	Gás	Sólido
Lenta	~400	Horas-dias	5-50	0,1 -1	25-30	25-35	30-40
Intermediária	~500	5-30s	1-50	1-10	40-50	25	25-30
Rápida	~500	1-2s	<1	10-200	60-75	13-20	12-20

Fonte: Adaptado de Dyhani e Baskar (2019, p. 225)

2.4 CINZAS DA CASCA DE ARROZ

As cinzas correspondem à parte inorgânica da casca de arroz, composta principalmente de sílica (SiO_2), acima de 85% da composição (Tabela 5). Os constituintes minoritários restantes são compostos principalmente de cálcio, alumínio, ferro e magnésio. O potássio e o fósforo são considerados impurezas, pois interferirem na qualidade da sílica produzida a partir da casca de arroz.

De um modo geral cinza de casca de arroz (CCA) é o termo que descreve todos os tipos de cinzas produzidas pelo processo termoquímico de combustão da casca de arroz, já no processo termoquímico de pirólise ela é identificada como biochar, ou carvão vegetal. Dependendo do tipo de processo e de sua eficiência estas CCA são compostas pela parte inorgânica e uma porção residual de carbono fixo e volátil, ficando em torno de 20 a 40% da CA.

Dito isso, as características das cinzas de casca de arroz são, em parte, dependentes dos processos termoquímicos que as CA são submetidas nas indústrias, isso foi constatado no estudo de Fernandes *et al.* (2016), eles realizaram a comparação das cinzas de casca de arroz, obtidas em três métodos distintos (forno de grelha, leito fluidizado e suspensão / combustão arrastada), onde as principais diferenças nas características das cinzas foram observadas nos parâmetros área superficial (entre 11,35 e 39,27 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), na SiO_2 (entre 90,02 e 96,71% em peso), no conteúdo total de carbono (entre 2,18 e 8,63% em peso) e a morfologia (completamente amorfa ou parcialmente cristalino). Flores (2021) no seu trabalho *Synthesis of potassium zeolite from Rice husk ash as a silicon source*, utilizou as cinzas de CA proveniente de indústria da cidade de Bagé-RS, com SiO_2 um pouco menor (Tabela 5) e (Figura 6).

Tabela 5 - Caracterização química, física e morfológica das CCA.

	Fernandes <i>et al.</i> (2016)	Fernandes <i>et al.</i> , (2016)	Fernandes <i>et al.</i> , (2016)	Flores <i>et al.</i> ,(2021)
	RHA FB	RHA MG	RHA S	
Análise química (% em peso)				
SiO ₂	96,71	90,02	93,61	87,9
Al ₂ O ₃	0,09	0,08	0,06	0,66
P ₂ O ₅	0,23	0,34	0,3	NA
SO ₃	0,06	0,07	0,11	NA
Cl	0,01	0,03	0,08	NA
K ₂ O	0,69	0,81	0,66	5,58
CaO	ND	0,01	ND	3,4
MgO	ND	ND	ND	1,26
TiO ₂	ND	ND	ND	NA
MnO	0,01	0,00	0,01	NA
Fe ₂ O ₃	ND	0,01	0,03	0,33
ZnO	ND	0,01	0,01	NA
TC	2,18	8,63	5,14	NA
LOI	2,96	9,88	6,73	NA
Área Superficial (m2/g)	11,35	39,27	26,74	51,1
Morfologia	Amorfa	Amorfa/Cristobalita	Amorfa	Amorfa/Cristobalita

ND: Não Detectado; NA: Não analisado; TC: carbono total. LOI: Perda ao fogo; RHA FB: Cinza de casca de arroz de combustão em leito fluidizado; RHA MG: Cinzas de casca de arroz em combustão de grelha móvel; RHA S: cinzas de casca de arroz de combustão em câmara de suspensão.

Fonte: Autoria própria.

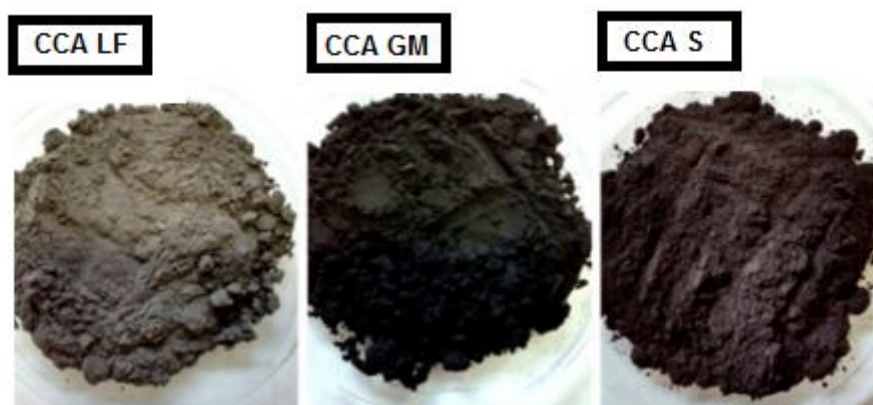


Figura 6 - Cinzas de casca de arroz de diferentes sistemas de combustão CCA LF = CCA de leito fluidizado; CCA GM = CCA de reator de grelha móvel e CCA S = CCA em suspensão/câmara de combustão de arraste. **Fonte:** Adaptado de (FERNANDES *et al.*, 2016, p. 353).

No estudo de Hessien *et al.*, (2009) as cinzas utilizadas possuem maior teor de carbono 22,3% e teor de cinzas de 70,3% (62,2% de sílica e 8,1% de impurezas metálicas), com pequenas quantidades de umidade (7,4%), sendo que não é especificado o tipo de processo industrial utilizado para a obtenção das cinzas, somente que vem de uma unidade de produção de gás. Kalapathy *et al.*, (2002) utilizaram para extrair sílica, cinzas de casca de arroz que continham 61% de sílica e 36% de carbono.

Em outros estudos como o de Krishnarao *et al.*, (2001) e Ugheoke e Mamat (2012) foi identificado que um dos principais responsáveis pela coloração escura das cinzas são os óxidos alcalinos em especial o óxido de potássio. O Potássio atua na retenção do carbono na superfície da sílica, impedindo sua remoção, se a elevação de temperatura for rápida, não ocorre à liberação de todo o carbono e esta elevação atingir à temperatura de decomposição do K_2O em K (potássio) (aproximadamente 347°C), ocorrerá o derretimento da superfície das cinzas e o carbono ficará retido. Os autores indicam um tratamento inicial com ácido, lavagem ácida, para que este óxido seja removido.

Já no Biochar que é a CCA no processo termoquímico da pirólise, a porcentagem de carbono fixo e volátil remanescente ainda pode ser mais alta, como é demonstrado no trabalho de Conz (2015) onde foi realizada a análise imediata do Biochar da CA em várias temperaturas, e em 550°C os valores encontrados segundo a norma ASTM –D1762-84 foram seguintes: umidade 3,04%, material volátil 24,17%, carbono fixo 30,72% e cinzas 42,04%. No trabalho de Vieira (2018) que realizou o estudo experimental da pirólise lenta em reator de leito fixo, o qual avaliou a influência dos parâmetros do processo nas características do biochar obtido a partir da CA, com o objetivo verificar a sua potencialidade na geração de energia. A análise imediata foi realizada através de termogravimetria onde os valores de umidade variaram de 1,52% a 4,18%, de material volátil variou de 7,44% a 45,49%, carbono fixo de 30,64% a 60,10%, cinzas de 22,19% a 32,38%.

2.5 SÍLICA

O silício não é encontrado isolado na natureza, combina-se com o oxigênio para formar a sílica, que pode ser encontrada na natureza pura, hidratada ou na forma de mineral.

A unidade estrutural básica da sílica, ilustrada na Figura 7, é um arranjo tetraédrico de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

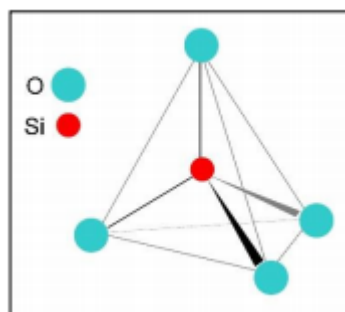


Figura 7 - Unidade básica, tetraedros de sílica (SiO_4)⁴⁻
Fonte: Gomes; Furtado; Souza (2018, p. 3)

Pequenas variações na orientação da cela de sílica tetraédrica com outra respectiva, através do compartilhamento dos oxigênios, resultam em arranjos diferentes, dependendo das condições de solidificação ou obtenção do material. Quando este arranjo se dá com orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas da sílica (Figura 8b). Quando os átomos de oxigênio e silício se organizam de forma a obter-se um padrão regular tridimensional que se repete ao longo de toda estrutura, obtêm a forma cristalina da sílica (Figura 8a).

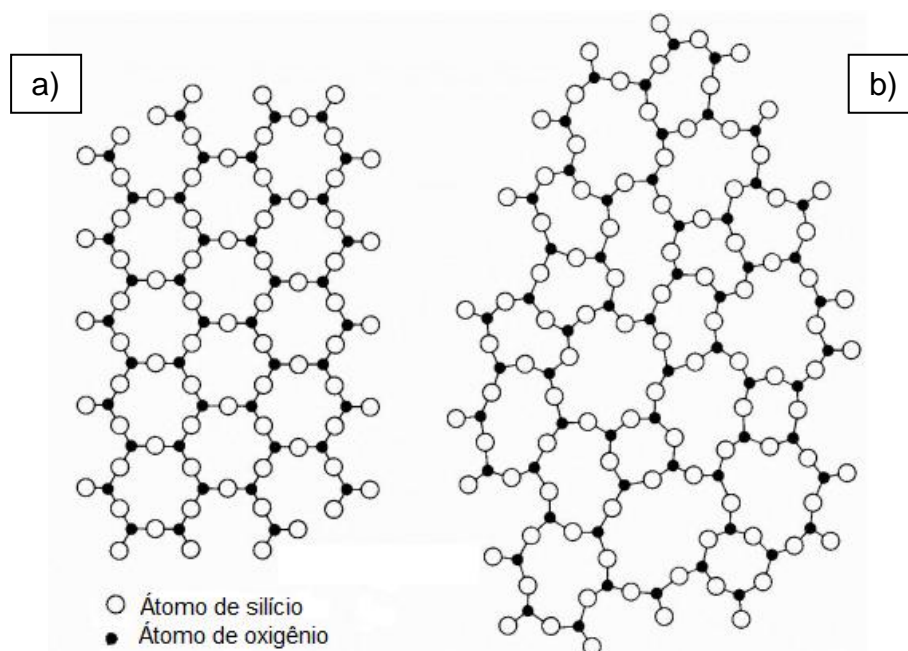


Figura 8 - Estrutura molecular da sílica cristalina (a) e da sílica amorfa (b)
Fonte: Adaptado de SIMUNDI (2008, p.20).

2.5.1 Sílica Cristalina

Na sílica cristalina os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal. De acordo com Gomes; Furtado; Souza (2018) além das três classificações mais conhecidas, que são o quartzo, a cristobalita e a tridimita, tem mais cinco, as quais foram classificadas como as principais fases polimórficas da sílica, e que correspondem a cada um dos estados físicos da sílica cristalina em função das sucessivas mudanças de temperatura e pressão, as quais estão representadas na Figura 9. Essa variedade de fases se deve aos ângulos de ligação entre o oxigênio e o silício, resultando em diferentes orientações dos cinco orbitais 3d do silício que fazem ligações π com os átomos de oxigênio, independentemente da localização espacial dentro dos tetraedros de SiO_4^{4-} (KLEIN, 2021).

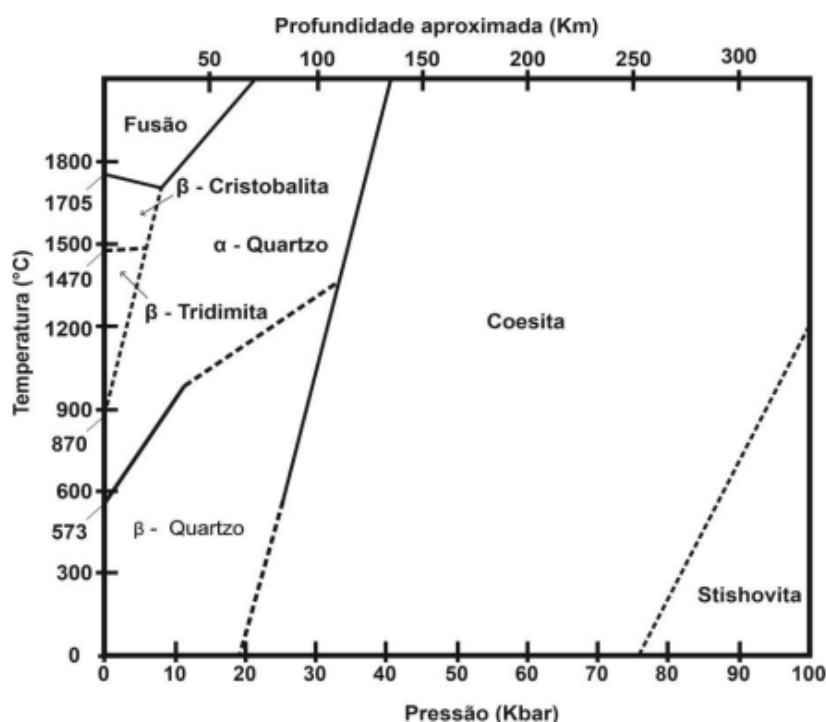


Figura 9 - Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos de sílica
Fonte: adaptado de Irigon (2021, p. 60) e Gomes et al.,(2018, p.1022).

Sílica livre predominantemente ocorre como quartzo, que compõem 12-14 % em peso da litosfera (FLORKE, 2007). Além de ser um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, o quartzo pode ser encontrado com elevada pureza, o que confere a ele a posição de principal matéria-prima para a obtenção de silício

grau metalúrgico (teor de Si entre 98,70 e 99,50%), que após purificação, de elevado custo, obtêm-se o silício de grau solar. O processo de obtenção da sílica grau metalúrgico se dá pela redução carbotérmica do quartzo por agentes redutores em fornos a arco elétrico, temperatura que pode atingir o valor de 1.800°C (CETEM/MCTIC, 2019).

A cristobalita é uma fase formada a baixa pressão e alta temperatura da sílica e persiste como fase metaestável a baixas temperaturas. Bem como a tridimita é uma fase formada a altas temperaturas na presença de impurezas (preferencialmente metais alcalinos) que atuam como mineralizadores e com resfriamento relativamente rápido, evitando a sua transformação para a fase do quartzo (FLORKE, 2007).

A sílica cristalina pode se prejudicial ao ser humano, quando este for exposto a poeiras de sílica do tipo quartzo ou cristobalita, por prolongados períodos, podendo ser cumulativa no pulmão, causando doenças respiratórias, e evoluir para casos mais graves até cancerígenos, dependendo do tempo de exposição (KLEIN, 2021).

2.5.2 Sílica Amorfa

Sílica amorfa é uma forma alotrópica de silício que não tem orientação cristalográfica (CETEM/MCTIC, 2019). Sílica amorfa tem uma ordem de curto alcance de compartilhamento dos cantos do tetraedro de SiO_4^{4-} como a sílica cristalina, mas sem ordem de longo alcance e consiste em uma rede aleatória em vez de uma estrutura de quadro ordenada. Os ângulos intertetraédricos Si – O – Si cobrem a faixa completa de 120° a 180° com um máximo próximo a 144° (FLORKE, 2007).

Dentre as sílicas amorfas naturais temos a sílica biogênica que é toda sílica produzida em organismos vivos, tais como plantas (arroz, cana-de-açúcar, milho, algas) e animais (exoesqueletos). Esta é caracterizada por apresentar estrutura tipo gel, construída a partir da agregação de partículas menores que 5 nm de diâmetro. O mecanismo de formação nas plantas ocorre pela absorção da sílica pelas raízes na forma de ácido monossilícico e ácido polissilícico e transportada para a parte superior das plantas. Com a saída da água das plantas pela transpiração, o Si é

depositado na parede externa das células da epiderme, como sílica gel (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

A partir de processos biotecnológicos utilizando bactérias, fungos, algas, compostos vegetais (extrato e metabolismo), também são possíveis obter sílica biogênica. Este processo é de baixa toxicidade, rápido e fácil isolamento, ecologicamente correto e seguro e com a possibilidade de controle de diferentes características (FERNANDES, 2020).

As sílicas amorfas sintéticas são produzidas com propriedades e características específicas para cada tipo de aplicação. Os principais fatores que diferenciam os tipos de sílicas amorfas estão, na área superficial, no formato das partículas e seus tamanhos no momento de sua formação. Conforme demonstrado no trabalho de Klein (2021) as principais características dos tipos de sílica amorfas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades das sílicas amorfas sintéticas

Propriedade	Coloidal	Gel	Precipitada	Pirogênica
SiO ₂ (%)	15–50	96,5–99,6	85–95	98,3–99,8
Área superficial (m ² /g)	50–750	200–800	25–700	35–410
Absorção de óleo (g/g)	0,9–3,0	1,5	1,5–3,5	0,5–3,0
pH em suspensão aquosa	3–5, 8–11	2,3–7,4	5,0–9,0	3,5–5,0
Perda ao fogo a 1200°C (%)	50–90	2–17,5	10–14	1–4
Densidade (g/cm ³)	2,2–2,3	2,22	1,9–2,1	2,16
Densidade aparente (g/cm ³)	1,2–1,4	0,1–0,9	0,03–3,0	0,03–0,12
Tamanho de partícula (nm)	4–60	1–100	5–50	5–50
Índice de refração (<i>n_D</i>)	1,35–1,45	1,35–1,45	1,45	1,45
Máximo de Na ₂ O (%)	1	1	2	0,2

Fonte: (KLEIN, 2021, p. 31)

A sílica pirogênica é obtida em temperaturas altas, gerando partículas esféricas, não porosas e extremamente finas, porém muito cara, pelo seu alto custo de produção. Pelas suas características de elevada qualidade, possui ampla gama de aplicações, tais como cromatografia, alimentos, tintas (LEE *et al.*, 2019; RAJAE *et al.*, 2019; SONNICK *et al.*, 2019).

A sílica precipitada é obtida inicialmente com uma mistura de areia finamente moída com carbonato de sódio em temperaturas de 1400 – 1500°C, para a formação do silicato de metal alcalino que reage com ácido mineral. a precipitação ocorre em meio neutro ou alcalino. Outra rota para a obtenção do silicato de sódio é através da dissolução da areia com hidróxido de sódio em condições hidrotérmicas. Neste caso,

uma etapa de filtração é necessária para a remoção de sílica não dissolvida. Em ambos os casos, a relação Na/Si pode variar significativamente, dependendo da aplicação. Para a produção de produtos mais solúveis, esta relação é mantida acima de 3 (ortossilicato, Na_4SiO_4), para o composto conhecido como metassilicato (Na_2SiO_3), é cerca de 2. As propriedades das sílicas precipitadas podem ser influenciadas pelo design dos equipamentos da planta e as variações dos parâmetros do processo. O processo de produção consiste nas seguintes etapas: precipitação, filtração, secagem, moagem e, em alguns casos, compactação e granulação (FERNANDES, 2014; FLORKE, 2007).

Os sóis de sílica são sistemas dispersos estáveis nos quais o meio de dispersão (ou fase contínua) é um líquido e a fase dispersa ou descontínua é o dióxido de silício no estado coloidal de subdivisão. Os sóis de sílica são comumente conhecidos como sílicas coloidais.

Sílica gel é um sólido de forma amorfo de dióxido de silício hidratado caracterizado por sua microporosidade e superfície com hidroxilas (OH). A estrutura do gel de sílica é uma matriz aleatória interconectada de partículas de silicato finais polimerizadas, chamadas micelas, que são de 2-10 nm de diâmetro (FLORKE, 2007). As propriedades do gel de sílica são resultado das micelas de sílica, seu estado de agregação e a superfície destas. Conforme Figura 10 os grupos Si-O-Si estão no interior dos grãos de sílica gel, unidos por pontes de siloxanos; dispersos na superfície estão os grupos silanóis vicinais, Si-OH, e geminais, HO-Si-OH, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

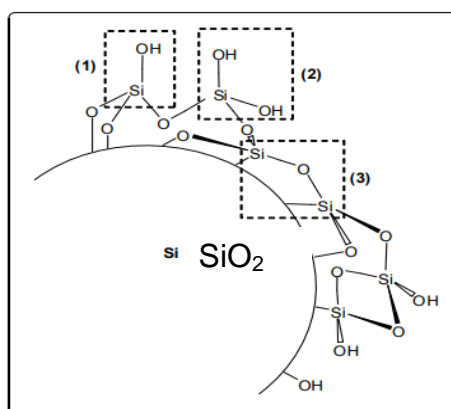


Figura 10 - Esquema da estrutura da sílica gel
Destacados os grupos: (1) Silanol vicinal; (2) Silanol geminal; (3) Siloxano.

Fonte: (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018, p. 11)

O gel de sílica puro tem uma superfície hidroxilada coberta com grupos silanol. A superfície hidroxilada é hidrofílica e adsorve umidade, com a secagem em temperaturas de 600-800°C ocorre a condensação para formar as siloxanos e água. Nesta concentração de silanol, a superfície é hidrofóbica, esta transformação está representada na Figura 11 (FLORKE, 2007).

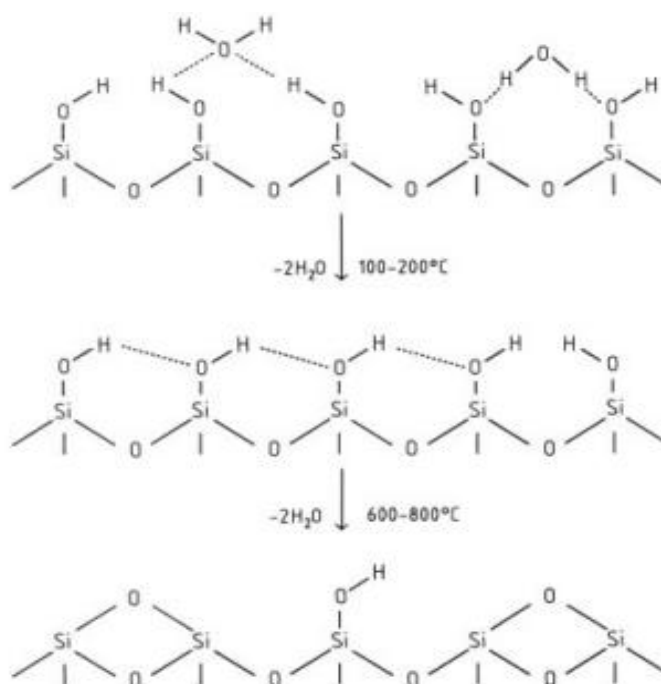


Figura 11 - Representação esquemática da desidratação de uma superfície de sílica gel
Fonte: (FLORKE, 2007, p. 54)

Nos últimos anos as nano partículas de sílica vêm se tornando o foco nos estudos e desenvolvimentos, devido as suas aplicações em muitas áreas emergentes, como por exemplo, a biomedicina (ATHINARAYANAN *et al.*, 2015). O aprimoramento das metodologias de obtenção deste produto, bem como, os ganhos na qualidade do produto, vem incentivando novos pesquisadores.

2.6 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE SÍLICA

O processo convencional para obtenção da sílica a partir de cristais de quartzo (areia) envolve múltiplos passos e altíssimas temperaturas e pressão. Estes

procedimentos implicam em um processo de grande impacto ambiental e bastante caro. (GOMES *et al.*, 2018; NASSAR; AHMED; RAYA, 2019).

O método tradicional de obtenção de sílica segundo Ma *et al.*(2012) é normalmente realizado através da reação entre o carbonato de sódio e o quartzo em temperatura muito alta, e a precipitação da sílica consome grande quantidade de ácido sulfúrico, gerando grande quantidade de efluente e com elevado consumo de energia, além da emissão de grandes quantidades de gases de efeito estufa.

Além disso, Soltani (2015), já destacava que desde os anos 90, vêm surgindo rapidamente avanços no uso de fibras naturais (casca de arroz, bagaço de cana, casca de coco, etc.) para obtenção de sílica para aplicações industriais. Os quais oferecem vantagens ambientais, com redução de emissão de poluente e maior recuperação de energia.

As CCA, que ainda em boa parte são um passivo ambiental, de acordo com Kiellieng (2020) são de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo devido a grande quantidade de sílica, o que a qualifica como um excelente precursor para a obtenção de sílica.

Conforme já descrito na Tabela 5, a CCA tem em torno de 87 a 96% de sílica e dependendo do processo de queima aplicado na CA e seus constituintes minoritários, essa sílica está presente quase na sua totalidade na forma amorfa.

A sílica presente nas plantas/vegetais apresenta alto grau de amorfismo. Em virtude dessas características, a extração de sílica a partir de resíduos agrícolas, apresenta o mínimo dispêndio de energia, quando comparado ao método tradicional.

Portanto, as CCA, que são resíduos do resíduo agrícola CA, é uma das fontes mais baratas de produção de sílica (Patel, 2017).

Diversos estudos de extração de sílica são relatados na literatura, onde normalmente podem partir da CA como também da CCA, podem apresentar tratamentos para obter maiores concentrações de sílica, com maior pureza e de nano partículas. A Tabela 7 mostra um compilado de diversos estudos para extração de sílica, que utilizaram diferentes tratamentos com o objetivo melhorar as propriedades da CCA, reduzir o teor de impurezas da sílica extraída, e obter nano partículas mais reativas. Os critérios utilizados para escolha dos estudos foram baseados na proposta de trazer um histórico das metodologias utilizadas e demonstrar os rendimentos destes processos bem como a qualidade dos produtos obtidos e a diversidade de métodos aplicados.

Tabela 7 - Métodos de extração da sílica da CA e da CCA

Matéria prima	Pré Tratamento	Método de Extração	Melhores resultados/Observações	Referência
CCA	CCA constituídas por 61% de sílica e 36% de carbono	30 g de CCA em 1 Litro de NaOH 1M com agitação constante por 1h. Filtrado em filtro Whatman n°3 e o resíduo lavado com 500 ml de água fervente resfriado a temperatura ambiente e titulado com solução de H ₂ SO ₄ 1M com agitação constante e lentamente até pH 7. Envelhecimento por 18h. Após quebrado o gel lentamente e a pasta foi centrifugada a 10 min. por 2500 rpm. Feita lavagem repetida vezes e o gel final foi seco em forno a vácuo 80 ° C e 17–19 pol. de Hg por 11 a 13 h. O produto foi moído em (Swift modelo TSK-928).	Área superficial 258 m ² /g O tamanho ficou entre 5 a 40 µm. Obtiveram somente o gel de sílica e compararam com o Trisyl 300, um gel de sílica comercial , produtos de sílica gel. Trisyl 300 passa por uma etapa de micronização durante seu processamento para obter propriedades homogêneas das partículas.	Kamath, Proctor. (1998)
CCA	10g CCA + 60 ml de água com agitação constante por 2 h. variando o pH 1,3,5 ou 7 em 6N ou 1N de HCL. Filtrados em Whatman 41 e lavados com 100 ml de água	10g de CCA em 60 ml de NaOH 1N em erlenmeyer de 250ml coberto fervendo por 1h . Filtrado em Whatman 41 e lavado com 100 ml de água fervendo. Foi titulado com HCL 1N até pH 7 com agitação. Envelhecidos por 18h. Adicionado água destilada para quebrar os géis , centrifugado 15 min. a 2500 RPM em lavagens sucessivas, seco a 80°C 12. Foram moídas e sujeito a lavagem adicional com água.	Rendimento da sílica ficou η= 91% e a Pureza de 93% Melhor remoção de metais com a lavagem em pH um.	Kalapathy, U. <i>et al.</i> (2000)
CCA	RHA que continha 61% de sílica e 36% de carbono	250g de CCA em 1,5 litros de NaOH 1N ,fervida por 1h em Erlenmeyer coberto , agitação constante . Filtrado com whatman 41 e lavado com 100 ml de água fervida, deixa esfriar a temperatura ambiente. Foram produzidas sílica em pH 4, pH 7 com ácidos (ácido clorídrico, cítrico ou oxálico) a pH 1,5. Após deixar envelhecer por 12h, depois lavado centrifugado e seco a 80°C por 24h.	Rendimento em pH 4 η= 89% e pureza= 95,7%. Rendimento em pH 7 η=91% e pureza 86,7% com HCL	Kalapathy, U. <i>et al.</i> (2002)

Matéria prima	Pré Tratamento	Método de Extração	Melhores resultados/Observações	Referência
CCA	Amostra com 70% de Cinzas (62,2% sílica e 8,1% impurezas) e 22,3% de Carbono.	Relação de NaOH : SiO ₂ 3% , 100°C, 4h. Precipitado com H ₂ SO ₄ em 500 rpm de agitação até pH 7, gel envelhecido por 18 h em temperatura ambiente. O gel foi quebrado, filtrado e lavado com água deionizada para remoção de impurezas de sulfato até a condutividade do filtrado < 200 S/m.	Rendimento foi de η=99% A pureza ficou 99,93% Área Superficial =413 m ² /g Partículas de 18 nm foram alcançadas: 30% de Na ₂ SiO ₃ , 4% de H ₂ SO ₄ e 200 ppm de SDS. Usado o surfactante SDS . A condutividade pode ser usada como critério para obtenção de sílica.	Hessien <i>et al.</i> (2009)
CA	Casca de arroz foi lixiviada com HCl, após foi introduzida no reator tubular feito de quartzo e nitrogênio altamente purificado a 700°C por 1h. Amostra após foi moída em pó.	NaOH 1,5 M 100°C , 1h com agitação constante. A solução foi centrifugada e filtrada. A nano sílica foi produzida neutralizando o silicato de sódio com ácido clorídrico (HCl), sulfúrico (H ₂ SO ₄), cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) e oxálico (C ₂ H ₂ O ₄) (Merck & Co). A solução de silicato de sódio foi titulada lentamente para a solução ácida 1,0 M. Envelhecimento de 1 a 96 h. Centrifugados e lavados, secos a 80 ° C por 48 h. Os sólidos foram triturados e moídos em pó usando uma argamassa de ágata e peneirada através de uma peneira de malha 200 para obter os grãos de nano sílica. Após lavado e moído.	Rendimento em pH 3 η= 91,91%; pH4 η=92,45% pH6 η=92,64% ; pH7 η= 92,39% pH 8% η=92,23%; pH9 η=80,04% A pureza em pH 4 = 99,48% Área superficial HCL = 350; H ₂ SO ₄ = 390 Ac. Oxálico = 313; Ac. Cítrico = 285 pH 3= 634; pH4= 594 pH 6 =446; pH7 = 350 pH 8=287; pH 9 =237	Liou, T.H <i>et al.</i> , (2011)
CA	CA lavada, seca, temp. ambiente e Mufra a 700°C, 3 h. Sem oxigênio. O RHA foi lavado até neutralizar o pH. Refluxo HCL 6N por 1,5 h. Filtrado e lavado com água quente várias vezes.	CCA fervida a 80°C com NaOH (0,5, 1, 1,5, 2 e 2,5 N) por 1,5 h. Com agitação constante. Lavado com água quente para extração completa do silicato. Titulado com H ₂ SO ₄ e agitação até pH 2. O precipitado obtido , foi lavado 3 vezes em água destilada morna e filtrado. Os resíduos obtidos foram sinterizados a 700°C e 1100 °C por 3 h em forno mufra. Para obter o tamanho de grão desejado, o pó de sílica obtido foi pulverizado usando um processo de moagem.	Pureza de 99,9% Área superficial 274 m ² / g Tamanho 25 nm Melhor resultado NaOH 2,5 N. Eles não deixaram envelhecer o gel.	YUVAKKUMAR, R. <i>et al.</i> (2014)

Matéria prima	Pré Tratamento	Método de Extração	Melhores resultados/Observações	Referência
CA lavada 3 vezes com água deionizada e secas a 60°C 24 h.	CA imersa em 72% de H ₂ SO ₄ a 30°C, 1 h. Após diluído o H ₂ SO ₄ para 4% e mantido a 121°C, 1 h. 10% de HCL (w/v) por 1 h a 90°C. Ac. Oxálico 1M sob uma atmosfera de CO ₂ com 20 psi, 200°C por 3 h. Lavagem com 100% do líquido iônico (hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio) a 130°C por 36 h.	Pirólise a 800°C por 48 h em Mufla	A produtividade da CA não tratada deu 11,1% com tratamento de H ₂ SO ₄ foi de 9,7% e a pureza 99,6%. Rendimento foi 10,7 % e a pureza 98%. Rendimento foi de 11,6% e a pureza 98%. Rendimento foi de 16,2% e a pureza de 99,5%.	Lee. <i>et al.</i> (2017)
CA	CA 500°C, 4 h em forno termostatizado. Após esfriamento, lavada e seca a 60°C.	Cerca de (2-14 g) do RHA foram dispersos em 60 ml de 0,2 - 1,2 mol/l Soluções de NaOH e permitiu ferver por 30-120 min. com agitação constante, com condensador de refluxo. Filtrado Whatman 41 e avolumado com água 100 ml, transferido para um erlenmeyer de 250 ml e titulado com H ₂ SO ₄ 2M, até o aparecimento do gel. O sólido gelatinoso foi deixado em repouso no fundo do vaso de reação. O sobrenadante foi decantado e o gel foi mantido para secagem ou re-disperso em 100 ml de etanol. No último caso, a dispersão foi mantida agitada por cerca de 2 h que resultou na dispersão uniforme de partículas coloidais brancas. Filtrado e lavado com grande quantidade de água. Seco 60°C, 24h.	Rendimento foi de 80% Melhor resultado com NaOH 1mol/l. O RHS extraído do RHA foi seco como tal (RHS-1) ou agitado em etanol para 2 h antes da filtração e secagem (RHS-2).A observação indicou que o etanol facilitou a interrupção da rede de gel presente no RHS1 seco e removeu as impurezas Na,K. O ETANOL extraiu as impurezas. Significa não usar lavagem ácida.	Haq, I.U, <i>et al.</i> (2014)

Matéria prima	Pré Tratamento	Método de Extração	Melhores resultados/Observações	Referência
CCA	CCA peneirada #22 < 0,71 mm. Após tratamento térmico 600°C, 2 h, material obtido de cor cinza claro	Ativação hidrotérmica, NaOH 2M na proporção 1,2 em peso. Autoclave 100°C 2 h. Após adicionado o dobro de água destilada e deixado 80°C por 72 h, sob agitação. Deixado decantar e o sobrenadante foi titulado com HCl 1M lentamente a 80°C, sob agitação. Após o precipitado foi lavada várias vezes e seco a 50°C.	Método sol-gel Pureza foi 99% Tamanho da partícula foi de 10-15 nm	Mor <i>et al</i> , (2017)
CA	CA + HNO3 diluído foram misturadas em um balão de 500 ml de dois pescoços foi fervida sob-refluxo, com agitação constante por 5 h. Após seca foi posta em cadinho em forno elétrico a 400°C até obter cinzas negras. Moída e aquecida novamente 600°C por 5 h. Após 800°C +5 h.	CCA + 250 ml de NaOH 1N em refluxo por 3 h a 110°C , após filtrado e deixado em geladeira para uso posterior. 5 ml de amostra de silicato de sódio, foram retirados da solução mãe e vertidos em 15ml de água destilada ajustado pH 10-12 com HCl, com agitação.H ₂ SO ₄ até pH 5. Agitação contínua por mais 1 h. (obter nano partículas). Metanol diluído e puro para limpeza do gel por 6 vezes, após 800°C por 3 h.	Método sol-gel. Foi usado Metanol após a gelificação para evitar qualquer contração estrutural durante a troca de solventes. Razão cáustica / cinza , o rendimento aumenta até uma proporção de 1:3, após diminui.	Geetha D,(2016)
CA	CA lavada, seca 120°C, 3 h e moída. Lixiviação ácida com HNO3 2M por 3 h, a 80°C sob agitação. Lavado seco à 120°C 3 h. ignição a 300°C por 20 min. e depois a 600°C por 3 h.	6 g de RHA foram agitados e refluíu com NaOH 2 M (210 mL) durante 45 min. Filtrado com whatman 41, e lavado com água 60°C até pH neutro. Titulado com H ₂ SO ₄ até pH 4,5 ou 7. Envelhecido por 24 h. Gel foi separado e lavado com solução de HNO3 0,1 M e seco a 80°C durante a noite. Finalmente foi calcinado a 600°C e 800°C por 3 h.	Usaram o pH 7 Tamanho da partícula de 47 a 70 nm	Nassar N.Y. <i>et. al.</i> (2019)

Matéria prima	Pré Tratamento	Método de Extração	Melhores resultados/Observações	Referência
CCA	CCA da termoelétrica no RS. A CA é carregada no reator e instantaneamente queimada em um leito de areia com fluxo de ar ascendente a cerca de 700°C. Após a combustão, a CCA foi moída pela empresa produtora.	CCA aquecidas forno mufla ao ar a 700°C e 800°C por 1, 2, e 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. e arrefecimento espontâneo no forno até Temperatura ambiente. CCA lavadas com HCl 1M (10 g de amostra / 100 mL de ácido) por 1 h. RHA foi filtrado e lavado com deionizado água em pH neutro. As amostras foram secas a 105°C, 24 h e tratadas em mufla em ar a 800°C por 1 h a 5 °C/min. e resfriamento no forno até temperatura ambiente. 20 g CCA em 200 mL de NaOH 1 M. O material foi fervido por 1 h, com agitação constante. Após o resfriamento, filtradas e o filtrado obtido foi titulado com HCl 1 M em pH neutro. Após 48 h de envelhecimento, foi adicionada água e a mistura foi centrifugada e lavada em série. Silica foi seca a 105°C por 48 h.	O Método de extração Sol- Gel segundo Kalapathy. Os tamanhos das partículas ficaram entre 18 a 225,10 µm A área da superfície ficou entre 1,5 a 2,8 a 290 m ² /g. A pureza da sílica ficou entre 98,68 a 99,61 %	Fernandes, I.J et al. (2016)
CA	CA lavada, seca 60°C, 24 h. Moída 48 mm. 50g desta em 500 ml de HCL 3M, com agitação por 24h. Filtrada e aspirada com água deionizada até pH constante, seca 60°C, 24h. Forno Mufla 5 °C/min. de 500-800°C.	5g de CCA + 50ml de HCl 1M 2h, agitação constante em condensador de refluxo, filtrar, lavar o filtrado com água até pH constante. Secar a 120°C, 12h (este é o tratamento ácido da CCA). A 80 °C e NaOH (10ml de solução para 1g de CCA). Fez variação de concentração e tempo. A melhor foi 4M de NaOH 4h. Deixada esfriar a temperatura ambiente, filtrado em papel qualitativo e em papel quantitativo. Solução de silicato de sódio + 5 M de H ₂ SO ₄ até pH 9. Deixado em repouso 30 minutos. O gel foi esmagado e lavado com água deionizada até pH constante, secos 80°C, 24 h.	Rendimento chegou a 99,44 %.Comparada CCA não tratadas, com as tratadas com ácido, houve um aumento de aprox. 11,10 e 12,66% na % de SiO ₂ . Área superficial CCA A2-700 = 293,89 m ² /g e C2-700 = 173,57 m ² /g. Foi seguido o procedimento de Kalapathy 2002, com modificações, (tempo de envelhecimento, só 30 min.). P/ um CCA de alta qualidade, é necessário realizar uma distribuição homogênea de CA no cadinho, e é essencial garantir uma circulação de ar no interior do mufla para fornecer O ₂ suficiente para combustão total de matéria orgânica.	Santana Costa , Paranhos (2018)

Conforme pode ser visto na Tabela 7, os estudos diferem entre si. As principais diferenças na etapa de pré-tratamento é relativo à lixiviação, a forma e o reagente que é aplicado neste processo. Já na etapa da extração, se for direto da CA, normalmente é por processo termoquímico de combustão e pirólise. Quando o processo parte da CCA, além da grande vantagem de redução do passivo ambiental, não é mais necessária à etapa de conversão térmica, que envolve altas temperaturas. Para aumento da pureza da sílica obtida a partir da CCA, alguns autores aplicam a lavagem ácida após a extração da sílica, outros como Kalapathy (2002) indicam que se for seco o xerogel e na sequência moído e lavado novamente com água destilada é possível remover as impurezas que estavam adsorvidas na superfície dos microporos da sílica, aumentando a pureza da sílica e reduzindo assim a quantidade de reagentes utilizados e por consequência os efluentes.

Ainda permanecem caminhos a serem otimizados, para sanar lacunas de qual a melhor forma e de como purificar a sílica, para obter produtos com alto grau de pureza e nano partículas, com menores gastos energéticos e com menor geração de efluentes.

A viabilidade de obtenção de nanopartículas sílica a partir de resíduos agroindustriais, pelo método sol-gel é uma realidade, que vem se consolidando ao longo das últimas duas décadas, tanto em pesquisas com resíduos de beneficiamento de arroz (KLEIN, 2021; PIJARN *et al.*, 2010; YUVAKKUMAR *et al.*, 2014), como com o bagaço de cana-de-açúcar, mandioca, bambu e outros resíduos vegetais (ADEBISI *et al.*, 2018; ASIM *et al.*, 2019; DURAIRAJ *et al.*, 2019; EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020), tornando-se uma alternativa para o atual método de alto gasto energético (CETEM/MCTIC, 2019).

2.6.1 Processo sol-gel

Segundo a definição de Landau (2006), o processamento sol-gel envolve uma sequência de operações que inclui reações químicas e processos físicos (fase separação, dissolução, evaporação, transição de fase, etc.) levando à formação de sólidos porosos de soluções líquidas de precursores

moleculares. A sequência do processamento sol-gel inclui os seguintes estágios principais:

- 1- Obtenção do Precursor;
- 2- Polimerização de precursores em nanoclusters (micelas) formando uma solução coloidal, o sol;
- 3- Gelificação;
- 4- Envelhecimento;
- 5- Lavagem;
- 6- Secagem.

Os precursores podem ser, não silicatos tais como, alcóxidos de metais e aluminatos, ou silicatos que irão formar o ácido silícico, será descrito a seguir o processo sol-gel para silicatos aquosos.

Na polimerização, segundo Brinker (1990) o ácido silícico vai engrossando vagarosamente em um gel fino. A polimerização ocorre em três estágios, primeiro ocorre a polimerização do monômero para formar partículas, na sequência há o crescimento destas partículas, que por fim essas ligações formam uma cadeia que em seguida se estendem por redes em todo o meio líquido, transformando-o em um gel (Figura 12).

Também conforme ilustrado na Figura 12 o mecanismo de polimerização é afetado pelo pH, que em solução ácida ou na presença de eletrólitos (A), as partículas agregam-se em redes tridimensionais e formam géis. Na solução básica (B) as partículas aumentam de tamanho com a diminuição do número (BRINKER C. JEFFREY, 1990).

A condensação ocorre de forma a maximizar o número de Si-O-Si em detrimento da redução de Si-OH. As partículas tridimensionais funcionam como núcleos e o crescimento posterior ocorre por um mecanismo de amadurecimento de Ostwald, pelo qual as partículas crescem em tamanho e diminuem em número à medida que pequenas partículas altamente solúveis se dissolvem e reprecipitam em núcleos maiores e menos solúveis. O crescimento para, quando a diferença na solubilidade entre a menor e a maior partícula torna-se apenas alguns ppm.

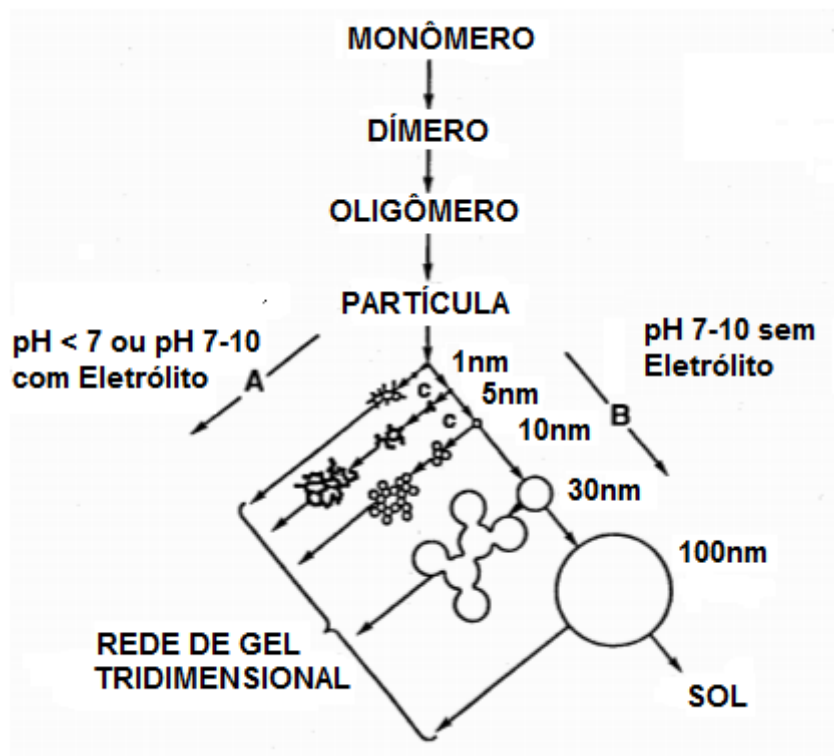


Figura 12 - Comportamento de polimerização da sílica
Fonte: (BRINKER C. JEFFREY, 1990, p. 102)

Na Figura 13 está demonstrado o crescimento dos monômeros de sílica, criando as partículas tridimensionais, as quais, se condensam no estado mais compacto eliminando os grupos OH, no modelo (C) e (D) são as partículas coloidais teóricas formadas pela condensação de monômeros para formar um anel fechado até que a espécie original seja circundada por uma camada de sílica depositada contendo grupos silanóis.

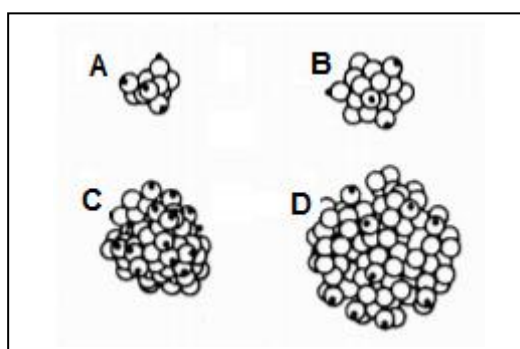


Figura 13 - Modelo de crescimento das partículas de sílica
 (A) trissilício cíclico, (B) ácidos octassilícicos cúbicos e (C) e (D) partículas tridimensionais, com os grupos silanóis na extremidade. As esferas são átomos de oxigênio, pontos pretos são átomos de hidrogênio. Os átomos de silício não são visíveis.

Fonte: (BRINKER C. JEFFREY, 1990, p. 103)

A gelificação ou formação do gel é a principal característica que o diferencia do precipitado ou floculação, que produzem um líquido-sólido com separação de fases, já no sol-gel há a formação de uma rede, que consiste em aglomerados coloidais condensados que aprisionam a solução. Na sequência, na etapa de envelhecimento, a estrutura e propriedades da rede formada continuam a mudar até o ponto que produz um gel denso e alvo.

Todo o mecanismo de gelificação e envelhecimento são afetados fortemente pelo pH, condições de temperatura, solventes e a presença de impurezas.

A Secagem lenta por evaporação, irá produzir xerogéis, enquanto que para obter aerogéis é necessário uma abordagem mais eficiente e que permite a conservação total da textura do gel úmido que corresponde a secagem supercrítica. As principais propriedades das sílicas Xerogel e Aerogel estão listadas na Tabela 8 e estas estão ilustradas na Figura 14.

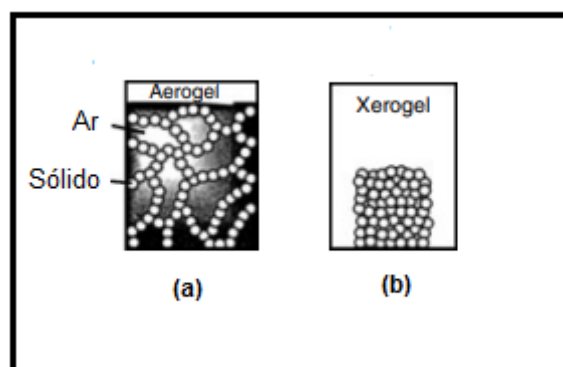


Figura 14 - Ilustração do Aerogel (a) e Xerogel (b)
Fonte: Adaptada Landau (2006, p. 120)

Tabela 8 - Propriedades típicas dos aerogéis/xerogéis de sílica

Propriedade	Sílica Xerogel	Sílica Aerogel
Área de Superfície específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	65 - 633	500 - 1500
Porosidade (%)	< 90	> 80
Tamanho médio dos poros (nm)	2 - 12	12 - 40
Densidade a granel (g cm^{-3})	0,035 - 1.000	0,003 - 0,500
Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	~ 0,04	~ 0,01
Índice de refração	1,18 - 1,40	1,00 - 1,24
Velocidade do som (m s^{-1})	90 - 170	90 - 130
Constante dielétrica	1,8 - 2,5	1,0 - 2,0

Fonte: adaptado de Irigon (2021, p. 62)

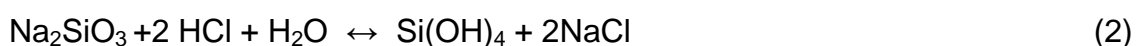
2.6.2 Extração da sílica a partir de CCA

A extração da sílica a partir de resíduos agroindustriais pelo processo sol-gel está baseada na solubilidade da sílica.

Segundo Brinker (1990), a solubilidade da sílica amorfa é baixa, em $\text{pH} < 12$, e a solubilidade aumenta com o aumento do pH. Esse comportamento único de solubilidade torna a sílica extraível na forma pura de sílica gel, solubilizando-a em condições alcalinas, portanto é possível extrair sílica amorfa da CCA por extração alcalina a baixa temperatura.

O método precursor de muitas pesquisas atuais, que adotam o processo sol-gel foi divulgado por Kalapathy e colaboradores (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2001, 2002) que utilizaram a metodologia sol-gel para extrair sílica a partir da cinza da casca de arroz.

A técnica simples de sol-gel pode ser sintetizada conforme ilustram as Equações 1, 2 e 3. O método consiste em dispersar a CCA em uma solução alcalina de hidróxido de sódio, onde vai ocorrer a dissolução da sílica amorfa, através da conversão em silicato de sódio solúvel, conforme reação 1. Em uma segunda etapa, através da redução do pH com auxílio de um ácido mineral, estes silicatos serão convertidos e há a formação do ácido ortossilícico, conforme reação 2. Os ácidos silícicos condensam e polimerizam ligados por ligações siloxanas, de acordo com a reação 3 (MOR *et al.*, 2017).



Atualmente existem processos industriais que extraem a sílica a partir da CCA, Dos Santos (2017) no seu trabalho de dissertação, utilizou a sílica fornecida pela empresa Pihary Alimentos, situada em São Borja no Estado do Rio Grande do Sul. O processo é dividido em cinco etapas, inicialmente a CCA é extraída em solução de hidróxido de sódio, onde irá ocorrer a reação de formação do silicato de sódio, este passa para uma segunda etapa, com a lavagem, para a remoção do excesso de hidróxido de sódio. Na etapa 3 ocorre a adição de ácido sulfúrico para formação do gel e a precipitação da sílica

amorfa, que é direcionada à lavagem, Etapa 4, para retirada do sulfato formado e excesso de ácido sulfúrico remanescentes. Por fim, na etapa 5, ocorre a secagem em estufas a 100 °C por um período de 24 h, resultando em um material em forma de pó de coloração branca (Figura 15). Em maio de 2019 a empresa Oryzasil, inaugurou na cidade de Itaqui, também no Rio Grande do Sul, uma unidade de produção de energia e sílica a partir da CCA, com produção esperada de 2,5 mil t/mês (FAIRBANKS, 2019).

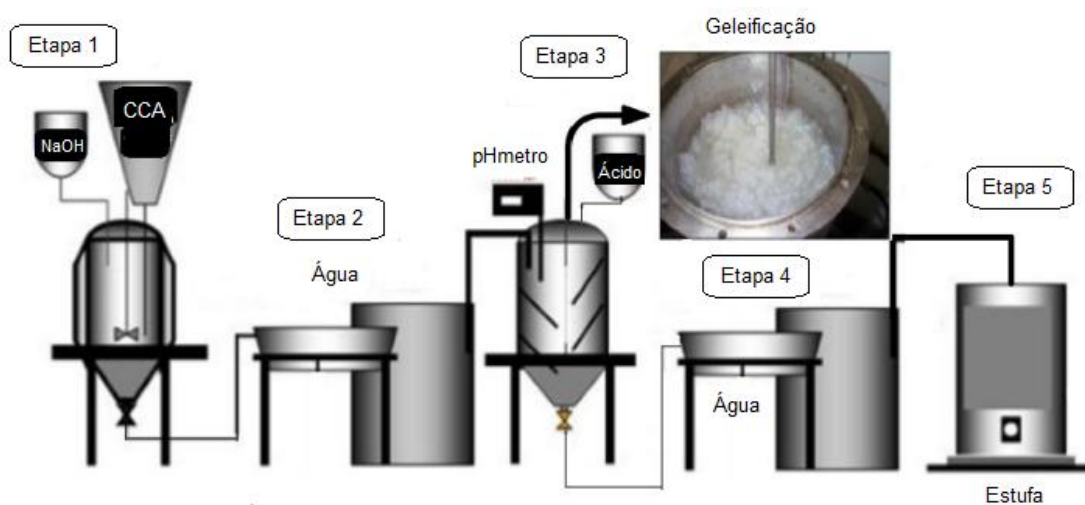


Figura 15 - Fluxograma de processo de extração industrial de sílica da CCA

Fonte: Adaptada de Dos Santos (2017, p. 65)

2.7 USO DE ULTRASSOM

Os ultrassons são ondas mecânicas com frequências maiores que 20 kHz. As quais não são percebidos pelos humanos, uma vez que a frequência é maior que a dos sons audíveis. A sonicação de um líquido com ondas acústicas de frequência entre 20 e 1000 kHz leva à agitação e ao aquecimento do meio, provocando as mudanças químicas e físicas através da geração e subsequente destruição de bolhas de cavitação (SUSLICK, 1995).

O efeito de cavitação consiste na formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido, provocadas pelas ondas sonoras que criam regiões alternadas de compressão e expansão que podem formar bolhas de 100 microns de diâmetro. Quando a micro bolha atinge um tamanho crítico, ela implode, gerando intenso calor e tremenda pressão, em torno de 5000°C e

1000 atm, respectivamente. A implosão de uma micro bolha também envia ondas de choque através do líquido, quando este líquido possui partículas sólidas dispersas, as ondas de choque conduzem pequenas partículas de pó a colidir umas com as outras, em velocidades de mais de 500 quilômetros por hora (Figura 15) (SUSLICK, 1995).

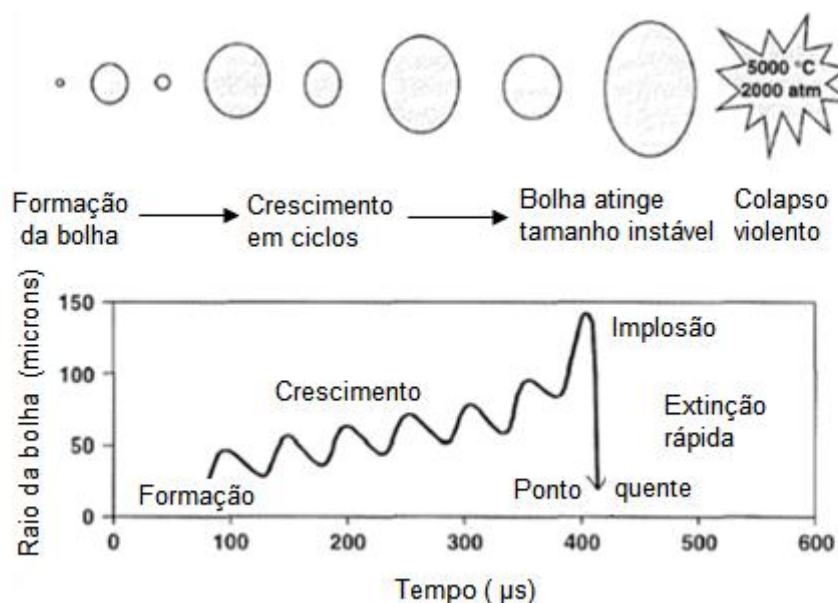


Figura 16 - Crescimento e implosão de micro bolha em líquido irradiado com ultrassom
Fonte: Adaptado de (MASON; PÉTRIER, 2004, p. 2; SUSLICK, 1995, p. 83)

Os ultrassons são gerados por transdutores piezoelétricos ou magnetoestrictivos, sendo que as configurações mais comuns são aquelas baseadas em elementos piezoelétricos. Este último, normalmente é formado por quartzo ou por cerâmicas polarizáveis (BaTiO_3 e PbNbO_6). O uso de diferentes tipos de materiais piezoelétricos permite a construção de geradores ultrassônicos de potências e frequências diferentes dependendo a aplicação.

Estes transdutores, ao serem submetidos a um campo elétrico, sofrem deformações eletro-elasto mecânicas, resultando na produção de ondas ultrassônicas. Normalmente, nos dispositivos geradores de ondas ultrassônicas, o material cerâmico está posicionado entre duas armaduras metálicas para a amplificação dos sinais e a frequência da onda acústica gerada é inversamente proporcional à espessura do elemento transdutor. Logo, selecionado o elemento piezoelétrico no dispositivo emissor de ultrassons, a

frequência de ressonância estará definida. Além da frequência da onda, a intensidade da energia acústica (Wcm^{-2}) é outra característica importante dos ultrassons; sendo a intensidade acústica proporcional ao quadrado da amplitude da vibração.

Os dois equipamentos mais comumente usados para a geração de cavitação acústica no laboratório são o banho ultrassônico e o sistema de sonda (Figura 16).

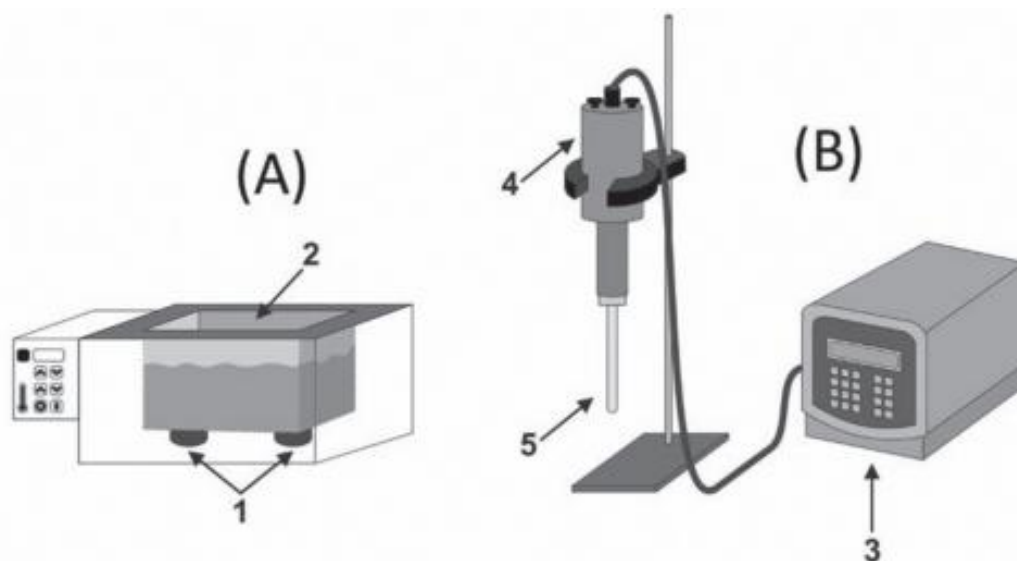


Figura 17 - Esquema de equipamentos de ultrassom
(A) Banho de ultrassom; (B) Sonda ultrassônica (disruptor de células); 1. Piezocerâmicas; 2. tanque; 3. gerador; 4. transdutor; 5. Transmissor (sonda).

Fonte: (KORN; MAGALH; JOS, [s.d.], p. 188)

No equipamento, tipo sonda de ultrassom, o transmissor fica em contato direto com o sistema onde será aplicado o ultrassom, inserido neste, o que tem a vantagem de disponibilizar toda a potência direta no sistema, sem perdas, e como principal desvantagem o perigo de erosão na ponta da sonda provocado pelo sistema.

No banho de ultrassom, o transdutor cerâmico piezoelétrica é preso no fundo do tanque metálico do aparelho, e a energia ultrassônica é transmitida através do líquido inserido no tanque. (Figura 16 A).

Mason e Pétrier (2004) explicam que em reações heterogêneas de superfície sólido-líquida, ao contrário do colapso da bolha de cavitação no líquido, o colapso sobre ou próximo a uma superfície é assimétrica porque a superfície oferece resistência ao fluxo de líquido daquele lado. O resultado é uma irrupção de líquido predominantemente do lado da bolha distante da

superfície resultando na formação de um poderoso jato de líquido, direcionado à superfície (Figura 17). O efeito é equivalente ao jato de alta pressão e também pode aumentar a transferência de massa e calor para a superfície, por rompimento das camadas limites interfaciais.



Figura 18 - Colapso da bolha de cavitação em ou próximo a uma superfície sólida
Fonte: Adaptado de Mason e Pétrier (2004, p. 5)

Em um meio heterogêneo formado por partículas-líquido, a cavitação acústica pode produzir efeitos dramáticos no material particulado ou nos aglomerados em um líquido. Neste caso, a superfície sólida não é a superfície contínua, mas é um pequeno fragmento de pó suspenso no meio, sob essas condições a cavitação pode atingir uma redução no tamanho de partícula e uma dispersão eficiente, (Figura 18) (MASON; PÉTRIER, 2004).

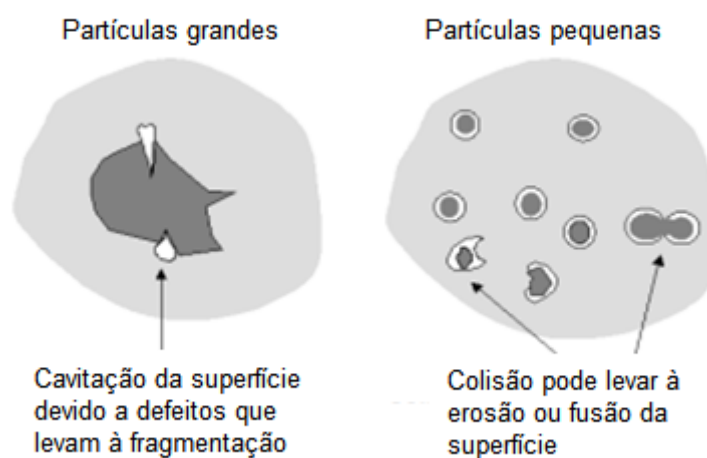


Figura 19 - Colapso da bolha de cavitação na presença de um pó suspenso
Fonte: Adaptada de Mason e Pétrier (2004, p. 5)

2.8 APLICAÇÕES DA SÍLICA

Desenvolvimentos atuais no campo da nanotecnologia levaram a várias pesquisas visando à síntese e uso de nanomateriais. O silício extraído da casca de arroz é uma excelente fonte na preparação da nanossílica, que são partículas cujo tamanho dos cristais situa-se entre 1 e 100 nanômetros (nm), também pode ser classificada em função dos tamanho dos poros, material mesoporoso cujos poros têm diâmetro de 2 a 50 nm. Os materiais nanoestruturados têm ampla gama de aplicações, pois podem ser especificamente adaptados devido à suas excepcionais propriedades físicas e químicas. Os nanomateriais são amplamente utilizados em aplicações em vários setores, como eletrônicos, têxtil, agricultura, alimentos, medicamentos e indústrias de cosméticos (MOR *et al.*, 2017).

O tipo de aplicação depende de diversos fatores em especial da microestrutura, pureza e cristalinidade dos produtos SiO_2 ; desse modo, é controlado pelo método de preparação (NASSAR; AHMED; RAYA, 2019).

Entre as aplicações das sílicas destacam-se o uso como Zeólitas, o trabalho apresentado por Santos 2017, é uma demonstração do método de obtenção da Zeólita NaP1, as zeólitas são aluminossilicatos hidratados constituídos por tetraedros de silício e alumínio ligados por átomos de oxigênio. As zeólitas, possuem aplicações em diversas áreas, em especial, devido a sua alta porosidade e cavidades zeolíticas pode-se introduzir e/ou sintetizar diversos compostos, portanto, as zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores ácidos, básicos, ácidos-básicos, redox ou bifuncionais.

A sílica apresenta alta resistência química, térmica e mecânica, bem como alta refratariedade, por isso, seu espectro de aplicações é muito vasto.

No trabalho de Steven *et al.*,(2021) eles realizam um apanhado das principais aplicações da sílica, com pureza acima de 95%, para o setor industrial, conforme está demonstrado na Figura 19.

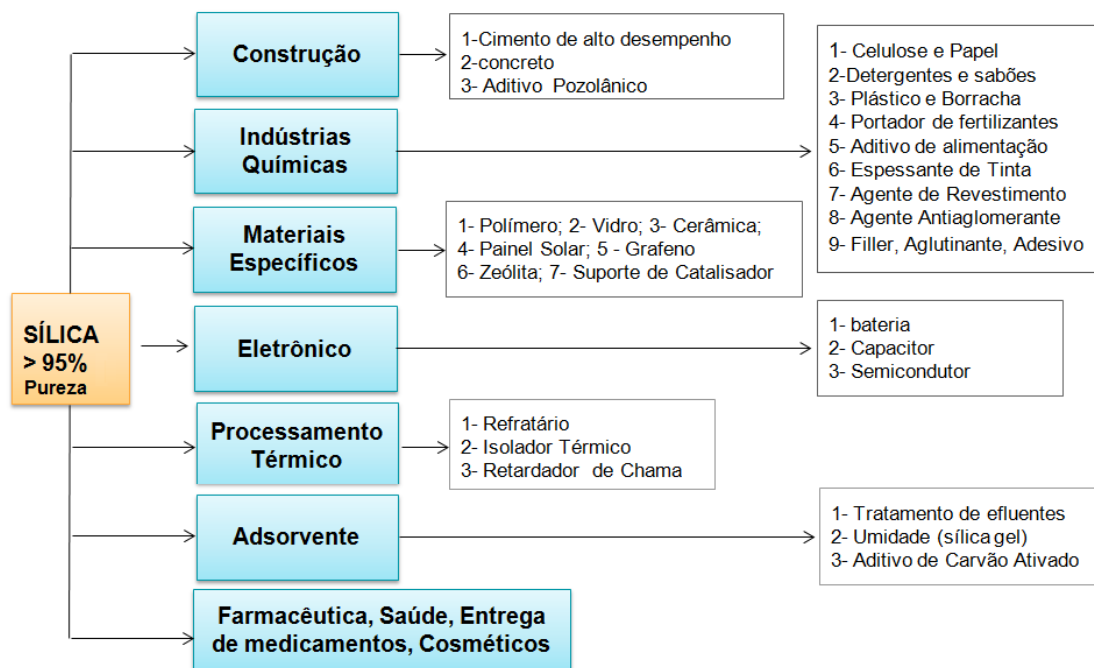


Figura 20 - Aplicações industriais de sílica com pureza > 95

Fonte: Adaptada de Steven *et al.*,(2021, p. 3)

Na Tabela 9 estão demonstradas estudos realizados nestes últimos anos para algumas aplicações da sílica obtidas das CA ou das CCA.

Tabela 9 - Aplicações da sílica obtidas por CA ou CAA

Referência	Aplicação
(KAUR; REDDY; PANDEY, 2020);(CHEN <i>et al.</i> , 2017)	Vidro bioativo
(HU; HE; ZHANG, 2020)	Material base de cimento
(NASSAR; AHMED; RAYA, 2019)	Capacidade de adsorção para a remoção do antibiótico ciprofloxacino
(ALMEIDA <i>et al.</i> , 2019)	Pigmento inorgânico preto
(BOONMEE; SABSIROHT; JARUKUMJORN, 2019)	Filler em borracha natural
(ABBAS <i>et al.</i> , 2019)	Agregado substituto para Compósitos à base de cimento e com isolamento térmico
(PRESTIANGGI <i>et al.</i> , 2019)	Síntese de Santa Bárbara Amorfa-15 (SBA-15) a partir de CCA
(ZHANG; LI; BAO, 2019)	Síntese de zeólita ZSM-5 a partir de CCA

Fonte: Autoria própria

3. REFERÊNCIAS

- ABBAS, N. et al. Silica aerogel derived from rice husk: an aggregate replacer for lightweight and thermally insulating cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 195, p. 312–322, 20 jan. 2019.
- ADAMS, P. et al. **Biomass Conversion Technologies. Report to NNFCC.** [s.l.] Elsevier Inc., 2018.
- ADEBISI, J. A. et al. Extraction of silica from cassava periderm using modified sol-gel method. **Nigerian Journal of Technological Development**, v. 15, n. 2, p. 57, 2018.
- ALMEIDA, S. R. et al. Black SiO₂ nanoparticles obtained by pyrolysis of rice husk. **Dyes and Pigments**, v. 164, p. 272–278, 1 maio 2019.
- ASIM, N. et al. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.
- ASTM. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal - Designation: D 1762 – 84 (Reapproved 2007). **Annual Book of ASTM Standards**, v. 84, n. 2, p. 292–293, 2007.
- ATHINARAYANAN, J. et al. Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 275–281, 2015.
- BALAMAN, Ş. Y. Introduction to biomass—resources, production, harvesting, collection, and storage. **Decision-making for biomass-based production chains.** Elsevier, San Diego, p. 1-23, 2019.
- BOONMEE, A.; SABSIROHT, P.; JARUKUMJORN, K. **Preparation and characterization of rice husk ash for using as a filler in natural rubber.** Materials Today: Proceedings. **Anais.** Elsevier Ltd, 1 jan. 2019.
- BINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** 1990.
- CETEM/MCTIC. **Silício grau solar: uma revisão das tecnologias de produção.** Rio de Janeiro: Silvia Cristina Alves França, 2019.
- CHEN, Chuanshuai et al. Rice husk and rice straw torrefaction: Properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101872, 2021.
- CHEN, Shio-Yi et al. Preparation and characterization of mesoporous

bioactive glass from agricultural waste rice husk for targeted anticancer drug delivery. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2239–2245, 1 fev. 2017.

YIN, Chungen, ROSENDAHL, Lasse. A.; KÆR, S. K. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 725–754, 2008.

CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em ciências—Piracicaba-SP: Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2015.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Pyrolysis of biomass. **Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, p. 217–244, 2019.

DONATE, Paulo Marcos. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101-117, 2014.

DOS SANTOS, E. S. W. **Avaliação dos Parâmetros Reacionais na Obtenção da Zeólita NaP1 por Síntese Hidrotérmica Utilizando SiO₂ Extraído das Cinzas da Casca de Arroz**. Dissertação (mestrado), Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.— Florianópolis-SC: Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2017.

DURAIRAJ, K. et al. Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from Bambusa vulgaris leaves and its environmental applications: kinetics and isotherms studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 3, p. 653–664, 2019.

EBISIKE, K.; OKORONKWO, A. E.; ALANEME, K. K. Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 1, p. 550–554, 2020.

FAAIJ, André. Modern biomass conversion technologies. **Mitigation and adaptation strategies for global change**, v. 11, n. 2, p. 343-375, 2006.

FAO-AMIS. **Agricultural Market Information System (AMIS)**, 2021. Disponível em: <https://app.amis-outlook.org/#/market-database/supply-and-demand-overview>. Acesso em: 09 out. 2021.

FAIRBANKS, M. Tecnologia transforma cascas de arroz em sílica - Sustentabilidade. **Revista Química e Derivados**, 2019. Disponível em <https://www.quimica.com.br/ano-lv-no-629/>. Acesso em 10.out.2021.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FERNANDES, I. J. **Avaliação de sílicas e materiais à base de silício obtidos a partir de cinzas de casca de arroz de diferentes processos de combustão**. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais—Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2020.

FERNANDES, I. J. ET AL. Caracterização do Resíduo Industrial Casca De Arroz Com Characterization of Rice Husk Industrial Waste Toward Its Use As Biomass. **6° Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, v. 1, p. 1–9, 2015.

FERNANDES, L. **Caracterização de diferentes tipos de sílicas amorfas (SAS's) para uso na indústria cerâmica**. 58^o Congresso Brasileiro de Cerâmica 18 a 21 de maio de 2014, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

Anais...Bento Gonçalves -RS: 2014

FLORES, C. G. et al. Synthesis of potassium zeolite from rice husk ash as a silicon source. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, n. July, p. 100201, 2021.

FLÖRKE, O. W. et al. Silica. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: [s.n.]. v. 35.

GEETHA D, ANANTHIAND A, R. P. Preparation and Characterization of Silica Material from Rice Husk Ash – An Economically Viable Method. **Research & Reviews: Journal of Pure and Applied Physics**, v. 4, n. 3, p. 20–26, 2016.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. Silica and its peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

HAQ, I. U.; 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, n. 3, p. 382–387, 2014.

HESSIEN, M. M. et al. Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 162, n. 1, p. 14–21, 2009.

HU, L.; HE, Z.; ZHANG, S. Sustainable use of rice husk ash in cement-based materials: Environmental evaluation and performance improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121744, 10 ago. 2020.

HUANG, Yu-Fong; LO, Shang-Lien. Utilization of rice hull and straw. In: **Rice**. AACC International Press, 2019. p. 627-661.

IRIGON, P. I. de. **Reaproveitamento da cinza pesada de termoelétrica a carvão mineral para obtenção de sílica gel**. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais—Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

JAWAID, Mohammad; PARIDAH, M. T.; SABA, Naheed (Ed.). **Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials: processing, properties and applications**. Woodhead Publishing, 2017.

KHIARI, Besma et al. Char combustion. In: **Char and carbon materials derived from biomass**. Elsevier, 2019. p. 147-185.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 42, n. 1, p. 45, 2001.

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.

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

KAUR, D.; REDDY, M. S.; PANDEY, O. P. Synthesis, characterization, drug loading and in-vitro bioactivity studies of rice husk derived $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-CaO-SrO}$ bio-active glasses. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, p. 102154, 15 out. 2020.

KIELING, A. G. et al. Influência do Processo de Combustão nas Características das Cinzas de Cascas de Arroz. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 3, n. 3, p. 2106–2116, 2020.

KLEIN, T. H. R. **Obtenção de silício metálico a partir da cinza da casca do arroz**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)—Bagé-RS: Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, 2021.

KORN, M.; JÚNIOR, D.S; Santana, R.M.M.; KRUG, F. J. Ultrassons para o preparo de amostras. In: [s.l: s.n.].

KRISHNARAO, R.V. *, J. SUBRAHMANYAM, T. J. K. On the Characteristics of Clusters Produced in 400 GeV p-N Interactions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99–104, 2001.

LANDAU, M. V. Sol–Gel Process. In: **Surface Science**. [s.l: s.n.]. p. 119–160.
LEE, J. H. et al. Preparation of high purity silica originated from rice husks by chemically removing metallic impurities. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 79–85, 2017.

LEE, Y. C. et al. Combination of Colloidal Silicon Dioxide with Spray-Dried Solid Dispersion to Facilitate Discharge from an Agitated Dryer. **AAPS PharmSciTech**, v. 20, n. 5, p. 1–7, 2019.

LIMA, S. P. B. DE. **Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel provenientes das cinzas da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)—Manaus: Universidade Federal do Amazonas

- UFAM, 2009.

LIU, T. H.; YANG, C. C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 7, p. 521–529, 2011.

MA, X. et al. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v. 217, p. 497–501, 2012.

MASON, T. J.; PÉTRIER, C. Ultrasound processes. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**, n. May, p. 185–208, 2004.

MOR, S. et al. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1284–1290, 2017.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; RAYA, M. A. A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 251–263, 15 maio 2019.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1486–1499, 2016.

PIJARN, N. et al. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 462–468, 2010.

PRESTIANGGI, Y. et al. Adsorption of toluene and xylene from aqueous solution on SBA-15 from rice husk. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1277, n. 1, 2019.

RAJAEI, P. et al. Effect of styrene-butadiene rubber and fumed silica nano-filler on the microstructure and mechanical properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin. **Composites Part B: Engineering**, v. 173, n. November 2018, p. 106803, 2019.

SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 688–697, 2018.

SILVEIRA, L. A. **Estudo de parâmetros operacionais do processo de pirólise da casca de arroz e caracterização do bio-óleo obtido**. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia Química)—Pelotas: Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – Campus Pelotas, 2019.

SIMUNDI, F. S. M. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz**.

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA)—Porto Alegre - RS: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

SONNICK, S. et al. Correlation of pore size distribution with thermal conductivity of precipitated silica and experimental determination of the coupling effect. **Applied Thermal Engineering**, v. 150, p. 1037–1045, 2019.

STEVEN, S. et al. An appropriate acid leaching sequence in rice husk ash extraction to enhance the produced green silica quality for sustainable industrial silica gel purpose. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 122, p. 51–57, 2021.

SUSLICK, K. S. Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. **MRS Bulletin**, v. 20, n. 4, p. 29–34, 1995.

TÉLLEZ, J. F. et al. Fast pyrolysis of rice husk under vacuum conditions to produce levoglucosan. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, n. July 2020, 2021.

UGHEOKE, I. B.; MAMAT, O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. **Maejo International Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 430–448, 2012.

VIEIRA, F. R. **Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica—Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, 2018.

YUVAKKUMAR, R. et al. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272–281, 2014.

ZHANG, C.; LI, S.; BAO, S. Sustainable Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash Without Addition of Solvents. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 10, p. 2825–2835, 2019.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

- 1) **Artigo 1:** Uso de cinzas de casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistido por ultrassom.
- 2) **Artigo 2:** Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica.
- 3) **Artigo 3:** Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel.
- 4) **Relatório Técnico:** Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo.

Artigo 1: Uso de cinzas da casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistida por ultrassom.

Preparado para submissão na revista Environmental Science and Pollution Research

<https://www.springer.com/journal/11356>

Título: Uso de cinzas da casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistido por ultrassom.

Autores: Mirian Dosolina Fusinato^(a), Maria Alice Farias da Silva Amaral^(a), Paula Irigon de Irigon^(a), Camila O. Calgato^(a), Diego Gil de los Santos^(a), Pedro José Sanches Filho^(a)

Resumo

O arroz está entre os principais alimentos produzidos no mundo, faz parte da alimentação diária de grande parte das famílias. O principal resíduo do processamento do arroz é a casca de arroz (CA) e tem sido utilizada como biomassa para geração de energia, por meio de um processo de combustão termoquímica. Nesse processo, é gerado como resíduo a cinza de casca de arroz (CCA), que possui de 85% a 98% em massa de SiO₂ (sílica). O presente trabalho descreve o estudo para a extração da sílica das CCA pelo método sol-gel assistido por ultrassom. Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DRCC) simétrico e de segunda ordem, avaliando-se o tempo de extração e a razão molar ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$). O processo nas melhores condições foi aplicado a três amostras de cinzas, duas obtidas pelo processo de combustão em fornalha de caldeira, com sistema de grelha móvel (CCAC₁ e CCAC₂) e uma pelo processo de pirólise (CCAP) obtida em um reator em leito fixo. As melhores condições foram obtidas com razão molar de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, levando ao rendimento de 66,5%. Foi constatado que o rendimento também depende das características das cinzas utilizadas. As amostras de sílica obtidas nas melhores condições, caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), BET (Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentaram alta área superficial de 465 m².g⁻¹, mesoporos de 4,69 nm, alta pureza e distribuição granulométrica ultra fina, podendo atingir dimensões de nanopartículas, características em acordo com as sílicas disponíveis comercialmente.

PALAVRAS-CHAVE: Reutilizar; Sustentabilidade; Resíduo, Sílica.

Artigo 2: **Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica.**

Artigos publicados na revista da Editora Poisson.

Meio ambiente em foco volume 13 capítulo 10. DOI: 10.36229/978-85-5866-050-7.CAP.10

<https://www.poisson.com.br/livros/ambiente/volume13/MAF13.pdf>

Resumo capítulo 10



Capítulo 10

Caracterização de cinza de casca como precursor de sílica

*Paula Irigon de Irigon
Mirian Dosolina Fuzinato
Pedro José Sanches Filho
Lucas Bonan Gomes
Amanda Ramos Pauletto*

Resumo: A casca de arroz é um resíduo produzido em quantidades significativas em nível global. Embora utilizado como combustível em fornos de engenho, cinzas provenientes desse processo constituem um passivo ambiental, em virtude da baixa reatividade pozolânica e alto potencial de lixiviação. Uma alternativa, que vem sendo testada com diversos tipos de cinzas, com bastante sucesso, é a obtenção de sílica pelo método sol-gel. Este método de extração alcalina baseia-se no comportamento de solubilização (hidrólise) e condensação do ácido silícico, portanto, diretamente relacionado ao teor de sílica amorfa do material. O principal objetivo deste estudo é determinar o percentual amorfo da sílica contida em dois tipos de cinza de casca de arroz e, assim, definir o rendimento máximo da extração de sílica pelo método sol-gel, para cada resíduo. A cinza de pirólise foi obtida a partir da termo conversão, em reator de leito fixo aquecido a 650 °C e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 35 mL.min⁻¹. A cinza de engenho provém da queima direta, não controlada e temperatura aproximada de 800 °C, nos fornos de engenho. O teor de sílica amorfa é calculado pelo Método de Rietveld, em conjunto com método do Padrão Interno, baseados na difratometria de raios X das cinzas. Os resultados apontam cinzas de pirólise 100% amorfas e índice de amorfismo superior a 87% nas cinzas de engenho. Conclui-se que a cinza de pirólise apresenta maior grau de amorfismo e que ambas as cinzas apresentam potencial como precursores de sílica pelo processo sol-gel.

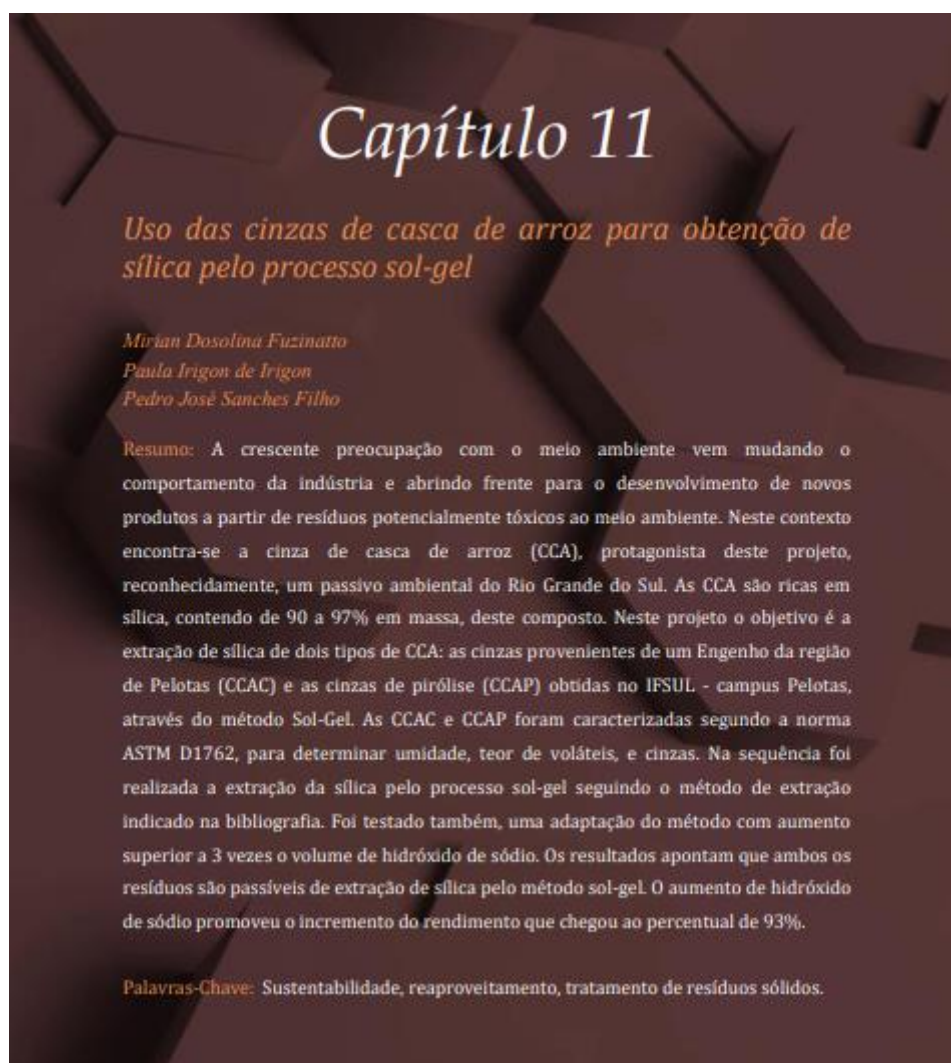
Palavras-chave: Cinza de casca de arroz; Método Rietveld; Análise quantitativa; Sílica

Artigo 3: **Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel.**

Artigos publicados na revista da Editora Poisson, Meio ambiente em foco volume 13 11. DOI 10.36229/978-85-5866-050-7.CAP.11

<https://www.poisson.com.br/livros/ambiente/volume13/MAF13.pdf>

Resumo capítulo 11



Relatório Técnico: **Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo.**

Autores: Mirian Dosolina Fusinato; Maria Alice Silva Amaral; Paula Irigon de Irigon; Pedro José Sanches.

RESUMO

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil, responsável por 70% da produção nacional, a cidade de Pelotas possui grandes empresas beneficiadoras de arroz, o que traz um ótimo desenvolvimento para a região, porém o arroz possui em torno de 20% em massa de casca de arroz, o que torna esta casca de arroz um dos principais resíduos da nossa região. Em contrapartida a casca de arroz tem um razoável poder calorífico o que proporciona a sua utilização como combustível. As empresas da região utilizam esta casca como combustível para geração de energia. Porém o produto resultante desta queima são cinzas escuras, ainda com material incombusto. Considerando que 20% em massa da casca de arroz são as cinzas e este produto hoje é disposto em aterro, às indústrias se deparam com um custo alto de disposição além de ser prejudicial ao meio ambiente. Já na busca de soluções para esta situação das cinzas a Irgovel tem um trabalho de caracterização que permite a aplicação em solo agrícola, desta forma sendo sustentável e auxiliando os agricultores da região por causa dos teores de Nitrogênio e Fósforo contido na mistura de cinza e lodo. Mas dado ao volume gerado e considerando as demais indústrias arroseiras, outras alternativas são necessárias para o aproveitamento destas cinzas de combustão. Nesta contribuição este trabalho apresenta os resultados do estudo realizado nas dependências do IFSul - Campus Pelotas, com o objetivo de avaliação da viabilidade de aplicar o método sol-gel designado tradicional e com o uso de ultrassom, na extração de sílica a partir destes resíduos locais, a cinza de casca de arroz (CCAC), ainda sem aproveitamento adequado. Bem como a utilização do resíduo carbônico resultante do processo, como adsorvente. As melhores condições pelo método assistido por ultrassom foram obtidas com razão molar de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, levando ao rendimento de 24,3% e 38,5%, para as CCAC₂ e CCAC₁, respectivamente. Os rendimentos obtidos para as CCAC₁ e CCAC₂ pelo método tradicional foram 63,3% e 38,5%. Foi constatado que o rendimento também depende das características das cinzas utilizadas. As amostras de sílica obtidas nas melhores condições pelo método assistido por ultrassom e tradicional, foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), BET(Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ambas as sílicas obtidas apresentaram alta área superficial, mesoporos, alta pureza e distribuição granulométrica ultra fina, podendo atingir dimensões de nanopartículas, sendo que a extraída pelo ultrassom, ainda apresentou melhores resultados, demonstrando a efetividade do ultrassom na qualidade do produto gerado.

PALAVRAS-CHAVE: Reutilizar; Sustentabilidade; Resíduo, Sílica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo verificou a possibilidade de extração de sílica pelo processo sol-gel, auxiliado por ultrassom e comparou com o método aqui descrito como tradicional.

As contribuições propostas apresentam soluções viáveis para o gerenciamento dos resíduos estudados. Além disso, pode servir como fonte de pesquisa para outros projetos, dando sequência no planejamento estatístico, ou utilizando novos equipamentos de ultrassom, aperfeiçoando o trabalho que iniciamos neste projeto.

O estudo demonstrou viabilidade de extração da sílica da CCA, com rendimentos variando de 24,3% a 66,5%. Foi constatada a dependência dos rendimentos em sílica com a matriz do resíduo, a maior cristalinidade leva a menor rendimento.

A função polinomial ajustada de 2^2 com as variáveis tempo e razão molar descreveu adequadamente a extração de sílica da CCA, com uma variação explicada em torno da média de 99,3%. O modelo matemático foi preditivo e não mostrou falta de ajuste.

A sílica obtida através do processo auxiliada por ultrassom apresentou uma estrutura amorfa, com pureza elevada (> 95%), alta área superficial de $465 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, correspondendo a 1,65 vezes maior que a área superficial da sílica obtida pelo método tradicional, e com diâmetro do poro de 4,69 nm, indicando mesoporo, isso confirma o efeito do ultrassom sobre a melhora nas propriedades da sílica produzida, o que proporciona um poder de adsorção maior e uma reatividade maior;

Considerando a grande quantidade de geração deste passivo ambiental (CCA) e os custos envolvidos com o transporte e destinação em aterros sanitários e o prejuízo para o meio ambiente, mesmo que os rendimentos de sílica obtidos neste trabalho, com o a extração pelo método sol-gel assistido por ultrassom, não tenham sido maximizados, ainda é uma alternativa viável para a conversão deste passivo em um produto de maior valor agregado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, ficam algumas sugestões de trabalhos futuros para preencher lacunas e questões não respondidas por este:

A principal é o aumento de temperatura de extração, com a utilização de equipamento de ultrassom com temperaturas superiores, o que provavelmente reduziria o tempo de extração e aumento em rendimento.

Testar o processo de ultrassom com menores razões molares, sempre considerando a estequiometria, e aumentar o tempo de extração.

Realizar testes de adsorção com o resíduo carbônico da extração de sílica, ele pode ser aplicado como adsorvente, para que se tenha o uso completo da CCA, sem geração de novo resíduo.

Realizar pesquisa na aplicação do resíduo da extração de sílica da CCA como combustível, no momento em que é extraída a sílica concentra no resíduo o carbono, com isso, terá aumento do poder calorífico, obtendo ganho de qualidade no produto e nova aplicação, sendo mais opção para garantir uso completo do resíduo.

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo I: Artigo 1: Uso de cinzas da casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistido por ultrassom.

Anexo II: Normas para submissão da revista: **Environmental Science and Pollution Research**.

Anexo III: Artigo 2: Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica.

Anexo IV: Artigo 3: Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel.

Anexo V: Relatório Técnico: Uso das cinzas da casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo.

Anexo I: Artigo 1: Uso de cinzas da casca de arroz para extração de sílica por processo sol-gel, assistida por ultrassom.

USO DE CINZAS DA CASCA DE ARROZ PARA EXTRAÇÃO DE SÍLICA POR PROCESSO SOL-GEL, ASSISTIDA POR ULTRASSOM.

Mirian Dosolina Fusinato ^{(a) (*)}, Maria Alice Farias da Silva Amaral ^(a), Paula Irigon de Irigon ^(a), Camila O. Calgaro ^(a), Diego Gil de los Santos ^(a), Pedro José Sanches Filho ^(a),

(a) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSul) – Campus Pelotas; Endereço postal, Praça 20 de Setembro, 455, Centro, Pelotas/RS, 96015360 – Brasil

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal Sul-Rio-grandense (IFSUL), pela disponibilização dos laboratórios onde foi desenvolvido o estudo, e agradecimentos especiais à empresa IRGOVEL-Indústria Riograndense de Óleos Vegetais Ltda. E à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) para apoio financeiro e bolsa.

^(*)Corresponding author

Telephone number 55 53 991453719

E-mail: mirfusinato@gmail.com

Grupo de Pesquisa de Contaminantes Ambientais (GPCA) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense – Campus Pelotas -RS- Brasil.

Resumo

O arroz está entre os principais alimentos produzidos no mundo, faz parte da alimentação diária de grande parte das famílias. O principal resíduo do processamento do arroz é a casca de arroz (CA) e tem sido utilizada como biomassa para geração de energia, por meio de um processo de combustão termoquímica. Nesse processo, é gerado como resíduo a cinza de casca de arroz (CCA), que possui de 85% a 98% em massa de SiO_2 (sílica). O presente trabalho descreve o estudo para a extração da sílica das CCA pelo método sol-gel assistido por ultrassom. Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DRCC) simétrico e de segunda ordem, avaliando-se o tempo de extração e a razão molar ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$). O processo nas melhores condições foi aplicado a três amostras de cinzas, duas obtidas pelo processo de combustão em fornalha de caldeira, com sistema de grelha móvel (CCAC₁ e CCAC₂) e uma pelo processo de pirólise (CCAP) obtida em um reator em leito fixo. As melhores condições foram obtidas com razão molar de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, levando ao rendimento de 66,5%. Foi constatado que o rendimento também depende das características das cinzas utilizadas. As amostras de sílica obtidas nas melhores condições, caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), BET (Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentaram alta área superficial de 465 m².g⁻¹, mesoporos de 4,69 nm, alta pureza e distribuição granulométrica ultra fina, podendo atingir dimensões de nanopartículas, características em acordo com as sílicas disponíveis comercialmente.

PALAVRAS-CHAVE: Reutilizar; Sustentabilidade; Resíduo, Sílica

Introdução

A diminuição da disponibilidade de recursos naturais, atrelado à necessidade de redução das emissões de CO₂ vem estimulando o crescente aumento da produção de energia através de recursos renováveis, como a biomassa lignocelulósica, presente em resíduos vegetais, tais como: bagaço de cana, caroço do pêssego, capim elefante e casca de arroz.(CA) (Borges *et al.*, 2016; Huang & Lo, 2018; Mahlia *et al.*, 2019; Pedroso *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2021; Teixeira *et al.*, 2020; Valadão *et al.*, 2021).

A CA é um resíduo agrícola, considerado um passivo ambiental, que é proveniente do beneficiamento do arroz nas indústrias arroseiras, sendo encontrado em abundância em todas as regiões do mundo produtoras deste produto agrícola (FAO-AMIS, 2021). Esta situação repete-se no Rio Grande do Sul, pois o estado é o maior produtor de arroz no Brasil, responsável por 70,4 % da produção nacional, com 8.278 toneladas na safra 2020/2021(CONAB, 2021). A questão agrava-se mais na região de Pelotas, que possui algumas das maiores beneficiadoras de arroz do estado do Rio Grande do Sul (IRGA, 2021) e a CA constitui um dos principais resíduos da região. Assim, as indústrias buscam reduzir o problema do passivo ambiental, através da modernização aliada à responsabilidade socioambiental.

A CA possui poder calorífico de aproximadamente 16,25 MJ/kg, o que lhe proporciona a aplicação como biomassa, para geração de energia através de processos termoquímicos (Adams *et al.*, 2018). A CA utilizada como biomassa para geração de energia através da combustão nas fornalhas das caldeiras resulta em um resíduo sólido chamado de cinzas de casca de arroz (CCA).

Outra alternativa para eliminar o excesso de CA gerado no beneficiamento do arroz, é a conversão termoquímica da biomassa através da pirólise, que difere da combustão porque ocorre na ausência de oxigênio. O processo de pirólise da CA vem sendo divulgado através de diversas pesquisas e trabalhos publicados nas últimas décadas. Dentre os benefícios, destaca-se a facilidade de armazenamento e transporte do produto líquido (bio-óleo) que pode vir a ser utilizado como combustível, ou como fonte de matérias-primas para diversas indústrias químicas (Betemps *et al.*, 2017; Huang; Lo, 2018; Sanches Filho *et al.*, 2018, 2020; Téllez *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019). Os produtos resultantes da pirólise podem ser classificados em voláteis condensáveis (bio-óleo), voláteis não condensáveis (gás) e o “biochar” que constitui o resíduo sólido - cinza de pirólise (Wang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2018).

Tanto o biochar (resíduo sólido da pirólise) como o resíduo sólido resultante da combustão da CA (CCA), correspondem a aproximadamente 20 a 40% em massa da casca de arroz, depende da eficiência do processo térmico (Fernandes *et al.*, 2016; Vieira, 2018). As características físicas e químicas da CCA, em especial a baixa densidade e o alto teor de sílica, contribuem para que seja caracterizada como um resíduo de difícil degradação, com pouquíssimos nutrientes para aplicação no solo, além de difícil transporte e armazenamento. A dificuldade para aplicação de grande volume de cinzas geradas de combustão leva a maioria das indústrias a pagar pelo transporte e disposição final em aterros licenciados (Kieling *et al.*, 2020).

A composição inorgânica do biochar e da CCA é muito semelhante: sendo basicamente formados de óxidos, particularmente óxido de silício (SiO₂), cujo percentual varia de 85 a 97% em peso (Fernandes *et al.*, 2016; Flores *et al.*, 2021). Com base nestes valores, o reaproveitamento destes resíduos para extração de sílica constitui uma alternativa interessante para obtenção de um produto de maior valor agregado.

Estudos sobre a extração da sílica a partir de resíduos sólidos termoquímicos, apontam a viabilidade de obtenção de nano partículas de sílica com elevada área superficial e elevada pureza. As aplicações de nano sílica

vêm crescendo ao longo dos anos, e o incremento nas pesquisas visando a sua extração e uso se acentuaram. Devido às excepcionais propriedades físicas e químicas, podem ser utilizados em diversas áreas, como cosméticos, eletrônicos, refratários, medicina e odontologia (Athinarayanan *et al*, 2015; Patel *et al*, 2017).

Os principais métodos de produção de sílica a partir de resíduos agrícolas, como no caso a CA, CCA e biochar, podem ser divididos em dois grupos, método térmico e método químico. Dentre eles, o processo sol-gel destaca-se pelo baixo custo energético (Patel *et al*, 2017).

A sílica pode apresentar-se nos resíduos sólidos termoquímicos em duas fases mineralógicas: amorfa e cristalina. a quantidade de sílica amorfa nos resíduos termoquímicos depende, em especial, de três aspectos: dos constituintes minoritários, da temperatura e das condições de queima. Estudos indicam que a temperaturas superiores a 800 °C inicia a formação da fase cristalina (Costa & Paranhos, 2018). A sílica amorfa é uma forma alotrópica de silício que não possui orientação cristalográfica (CETEM/MCTIC, 2019), é mais reativa e adequada para extração pelo método sol-gel.

O processamento sol-gel abrange uma série de operações que inclui reações químicas e processos físicos (dissolução, neutralização, condensação, polimerização, transição de fases, separação de fases, evaporação etc.) promovendo a formação de sólidos porosos a partir de soluções líquidas de precursores moleculares (Landau, 2006). Várias investigações científicas vêm sendo aplicadas ao longo dos anos baseadas na aplicação do método sol-gel em CA, CCA e em diversos resíduos, com grande sucesso (Ebisike *et al*, 2020; Irigon *et al*, 2020; Mourhly *et al*, 2019). Kalaphaty (2001) partindo de CCA, obteve rendimento de 91% em sílica com pureza de 93%. Já Santana Costa e Paranhos ((2018) partiram da CA e em laboratório com condições controladas obtiveram a CCA e a sílica com rendimento de 99,44%.

O método consiste em dispersar o resíduo sólido termoquímico em uma solução alcalina de hidróxido de sódio, onde vai ocorrer a dissolução da sílica amorfa, através da conversão em silicato de sódio solúvel, (Eq.1), em uma segunda etapa, através da redução do pH com auxílio de um ácido, estes silicatos são convertidos e há a formação do ácido silícico (Eq.2), os ácidos silícicos condensam e polimerizam ligados por ligações siloxanos, (Eq.3) (Mor *et al*, 2017).



A dissolução da sílica dos resíduos sólidos termoquímicos, (Eq.1), é realizada sob agitação e temperatura constantes, onde tradicionalmente, em estudos em escala de bancada, é empregada uma placa aquecedora com agitação (Fuzinato *et al*, 2021; Irigon *et al*, 2020). Alternativamente, extrações assistidas por ultrassom vem sendo apresentadas na literatura para diversas áreas (Arduim *et al*, 2019; LCarrillo-lopez *et al*, 2019; Luz 1998). Estudos de extração de sílica com auxílio de ultrassom, a partir da CCA são escassos e a utilização da técnica é restrita a etapas anteriores à extração, como a lavagem ácida para remoção de impurezas (Franco *et al*, 2017; Lee; Oh, 2019; Peres, 2018). Estes estudos demonstram a influência do ultrassom na qualidade da sílica obtida, com o aumento do volume e diâmetro de poros, densidade, porosidade e pureza da sílica.

As ondas do ultrassom exercem efeitos físicos, mecânicos e químicos, que são capazes de permear a membrana celular e induzir mudanças estruturais e físico-químicas e a aceleração de reações químicas (Carrillo-Lopez *et al*, 2019). As transformações associadas ao ultrassom estão relacionadas à energia fornecida pelas ondas que causam o efeito da cavitação, com a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido (Suslick, 1995).

Com base nessas evidências, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia para extração de sílica pelo método sol-gel, assistido pelo ultrassom, dos resíduos sólidos termoquímicos (CCAC e CCAP) e caracterizar as sílicas obtidas, gerando um produto de maior valor agregado e assim, reduzir o impacto ambiental destes passivos.

Materiais e Métodos

Este estudo foi desenvolvido nas dependências do IFsul- campus Pelotas, no laboratório de contaminantes ambientais (LACA), no laboratório de análises de combustíveis 2 (LACOM 2) e no laboratório de processos da engenharia química.

Para desenvolvimento deste estudo foram utilizadas três amostras de resíduos sólidos termoquímicos, obtidas em processos diferentes, sendo duas amostras geradas por combustão (CCAC₁; CCAC₂) e uma por pirólise (CCAP). As amostras CCAC₁ e CCAC₂, foram disponibilizadas por duas indústrias da região de Pelotas (RS Brasil), ambas oriundas de processo de combustão em fornalha da caldeira, com sistema de grelha móvel. A CCAP foi obtida no sistema de volatilização de materiais orgânicos (SIVOMO-250) com reator de aço inox com leito fixo e atmosfera inerte (nitrogênio) em escala semi-industrial, instalado no IFSUL - campus Pelotas. Nesse processo, foram usadas as condições: 100 g de CA com 2 mm de diâmetro; temperatura de 600°C com tempo de residência de 10 min.; taxa de aquecimento de 25 °C.min.⁻¹ e fluxo de nitrogênio com vazão média de 60 mL.min.⁻¹.

As CCAC₁, CCAC₂, CCAP foram secas a 105 °C e moídas até uma granulometria abaixo de 0,710 µm.

O equipamento de ultrassom (US) empregado no estudo é da marca Unique, modelo USC-4800 A, frequência us de 40 kHz e potência 220 W.

Para extração da sílica pelo método de extração alcalina sol-gel, foram utilizados os reagentes NaOH e HCL de grau analítico e foram usados como recebidos sem purificação adicional.

Como amostra referência para controle de qualidade foi utilizada sílica comercial de alta pureza, produzida por Macherey-Nagel com granulometria 70 -230 mesh ASTM.

Caracterização dos resíduos (CCAC₁ e CCAC₂, CCAP)

Análise imediata

As amostras foram preparadas e analisadas em triplicata, segundo a norma ASTM D1762 (ASTM, 2007), para análise dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas. Enquanto, para a determinação do teor de Carbono fixo foi considerado o carbono que não volatiliza, obtido matematicamente, subtraindo de 100 os teores de umidade, materiais voláteis e cinzas das amostras, conforme Fernandes *et al.* (2015).

Difração de raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica da CCAC₁, CCAC₂, CCAP e sílicas geradas foi realizada através de análise de Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro de Raios-X modelo Miniflex 300 (Rigaku) operando a 30 kV e 10mA, com radiação da linha K α do cobre (CuK α \rightarrow λ = 1,5418 Å) e uma velocidade de varredura de 0,03° por segundo na faixa 2 θ entre 5 e 99,98° na Central Analítica CADEQ, UFSM-RS. A identificação dos picos foi efetuada através do software do Difratômetro, o PDXL (*integrated x-ray powder diffraction software*). Utilizando o mesmo software foram obtidos os parâmetros estruturais de célula unitária e cálculo do tamanho da largura a meia altura (FWHM).

O tamanho do cristalito foi estimado através da fórmula de Scherrer, utilizando a reflexão mais intensa em 2 θ , (Eq.4) (LU *et al*, 2015).

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Onde: k é a constante de scherrer, neste caso foi usado 0,9; λ é o comprimento de onda utilizada em nm ; β é a largura a meia-altura do pico de difração de maior intensidade do cristalito (FWHM) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, e em radianos.

A estimativa do percentual cristalino e amorfo das amostras foi realizado aplicando o método de separação simples da área, que é baseado na conservação de intensidade, onde mede-se em uma varredura de difração, às intensidade integradas das fases cristalinas e amorfa. A integração é realizada em toda a faixa de 2 θ de 0° a 180° onde θ é o ângulo de Bragg. O grau de cristalinidade é calculado conforme Eq. 5, utilizando o software Origin (Stern & Segerman, 1968).

$$I_{cris} (\%) = 100 * A_{cris} / (A_{cris} + A_{am}) \quad (5)$$

Onde é calculado a partir da integral da área do cristalino A_{cris} e a integral da área amorfo A_{am}. Para o valor do índice de amorfismo faz-se 100- I_{cris}.

Análise de Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química semi-quantitativa foi realizada através de FRX, as amostras foram moídas e peneiradas e analisadas no equipamento Epsilon 1 da fabricante Panalytical, na curva de calibração Ominion semi-quantitativa, sob as seguintes condições de análise: anodo de Ag ; kV: 50 ; μ A: 100; Filtro: Cu-500; Detector: SDD 5; Atmosfera: Ar. No laboratório itt Fossil da UNISINOS.

Extração da sílica amorfa

Processo sol-gel

A obtenção da sílica foi baseada no processo sol-gel aplicando a extração alcalina, com e sem auxílio de ultrassom, seguido de neutralização com HCl para precipitação, condensação e gelificação (Fig.1).

A amostra utilizada para desenvolver o método de extração assistido por ultrassom em comparação com o método tradicionalmente usado sem ultrassom foi a CCAC₁.

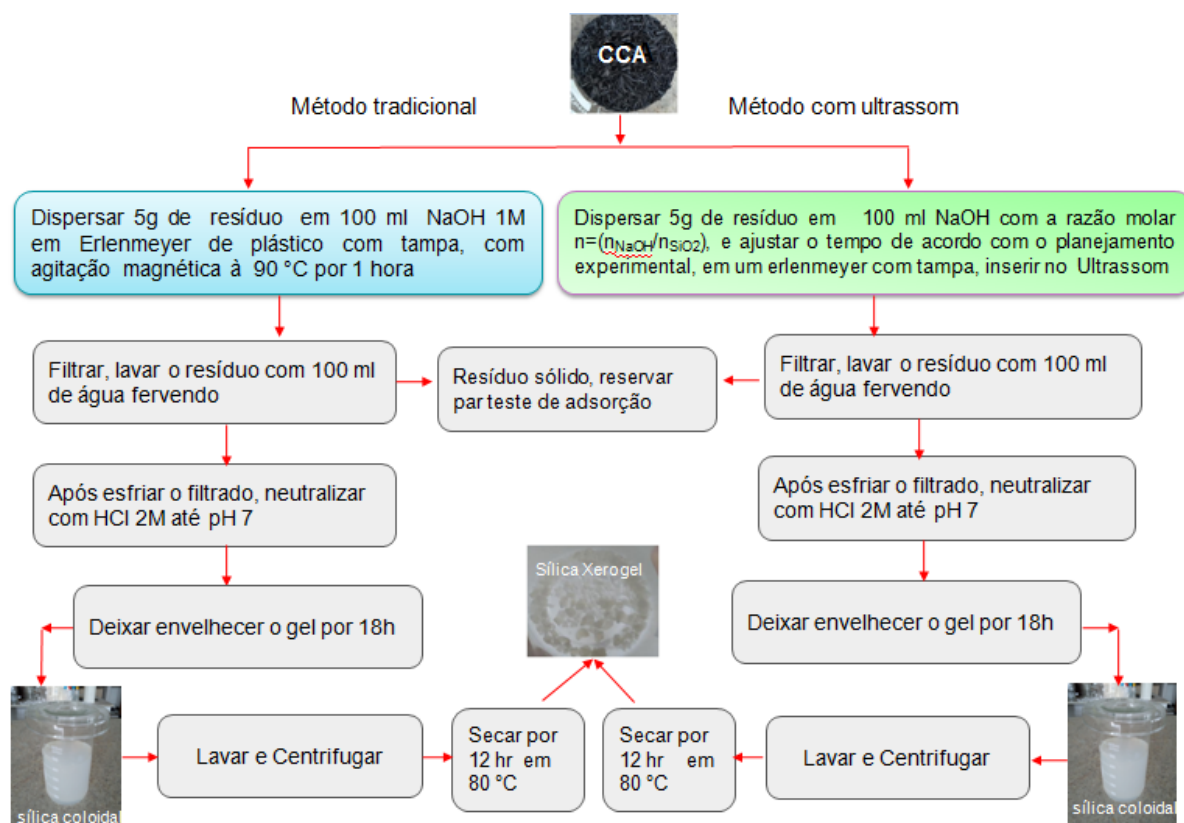


Fig.1 Diagrama esquemático processo sol-gel método tradicional e assistido por ultrassom

Método tradicional

Para efeito de comparação com o método sol-gel auxiliado por ultrassom, foi adotado o método chamado de tradicional, adaptado por Fuzinato *et al.*, (2021), baseado no método sol-gel realizado por Kalapathy *et.al.* (2001). Onde, 5 g de amostra foram misturadas com 100 ml de NaOH 1M, por 1 hora a 90 °C com agitação magnética constante. Na sequência foi realizada a filtragem em papel filtro quantitativo, o resíduo carbônico foi reservado para posterior análise e o filtrado após resfriamento em temperatura ambiente, foi neutralizado com HCl 2M, até pH 7, envelhecidas por 18h, lavadas com água destilada e centrifugadas 15 minutos à 2500 rpm, até eliminação do NaCl, com ausência de turvação pela adição de nitrato de prata. Em seguida foram secas em estufa a 80°C, por 24 h, obtendo-se a sílica.

Método sol-gel assistido por ultrassom

Avaliação da homogeneidade da potência do Ultrassom

Com objetivo de avaliar a homogeneidade da potência dentro do banho de ultrassom ou possíveis regiões de maior intensidade de cavitação, tiras de papel de alumínio (5cm x 10 cm) foram mergulhadas dentro do banho, por um período de trinta segundos. Estas tiras foram colocadas em vários pontos do banho e mantidas ao longo da superfície até próximas ao fundo. A intensidade da onda ultrassônica foi avaliada pelo desgaste provocado nas mesmas (Santos & Capelo, 2007).

Desenvolvimento do método

Massas de 5 g da CCAC₁ (em triplicata) foram misturadas com diferentes proporções molares de NaOH para sílica das cinzas casca de arroz ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$), com volume constante de 100 ml de NaOH, em um Erlenmeyer com tampa de 200 ml, e inseridos no ultrassom, a diferentes tempos de reação, conforme planejamento estatístico. A temperatura de trabalho foi de 60°C limitante do aparelho.

Após a extração os procedimentos de precipitação, filtragem, gelificação, envelhecimento, lavagem e secagem seguiram a metodologia descrita no método tradicional.

A determinação do rendimento em sílica foi calculada a partir do teor de cinzas das amostras, obtidos na caracterização imediata, (Eq. 6).

$$\% \eta = (SiO_2 / (TC \times mCCA)) * 100 \quad (6)$$

Onde: SiO₂ = Peso final da sílica, em gramas; mCCA = massa de amostra inicial, em gramas; e TC = Teor de cinzas, em fração mássica.

Tratamento estatístico

Visando a avaliação dos efeitos das variáveis de processo na obtenção do rendimento da extração de sílica assistida pelo ultrassom, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) com Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) simétrico e de segunda ordem, com 4 repetição no ponto central e parte axial, totalizando 12 experimentos (Ferreira *et al*, 2018).

Foram mantidas fixas as seguintes condições: 5 g de amostra com granulometria abaixo de 0,710 µm e 100 ml de volume de NaOH, temperatura do banho de ultrassom em 60°C e concentração de HCl 2M. Os valores codificados e naturais dos níveis selecionados das variáveis independentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Variáveis e níveis utilizados no planejamento

Variáveis codificadas	Razão Molar ($n=n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Sílica}}$) X_1	Tempo (min) X_2
-1,411	1	30
-1	1,6	43
0	3	75
1	4,4	107
1,4142	5	120

As análises dos dados obtidos a partir do planejamento e seus efeitos, coeficientes, superfície de resposta, significância, foram obtidos utilizando o software @Statistica 7.1 (STATSOFT, EUA).

A relevância do modelo sugerido e sua significância de ajuste aos dados experimentais, foram verificados usando a análise da variância (ANOVA) (Cecon & Silva, 2011). Para isto, foi utilizado o valor do coeficiente de determinação (R^2) e os testes F de Fisher. Além disso, foi calculada a falta de ajuste que relaciona a média quadrática da falta de ajuste pela média quadrática do erro puro. Por fim, através do gráfico de probabilidade normal dos resíduos, foi verificada a suposição da normalidade dos erros, onde se estes foram

distribuídos normalmente, então aproximadamente 95% dos resíduos padronizados cairão no intervalo de (-2 a +2).

A porcentagem de rendimento da produção de sílica (Y) foi tomada como respostas do processo. Supõe-se que essa resposta seja afetada pela relação entre as variáveis independentes e foi analisada para se ajustar a equação polinomial de segunda ordem (Eq.7). A qualidade de ajuste da equação do rendimento da produção de sílica foi expressa pelo coeficiente de determinação R^2 .

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (7)$$

Onde: Y= variável resposta em termos de rendimento de sílica (%); X_1 e X_2 =variáveis de entrada; b_0 = representa a média global das observações; b_1 e b_2 = coeficiente linear; b_{11} e b_{22} =coeficiente quadrático e b_{12} = coeficiente interativo.

A análise dos efeitos dos fatores sobre os rendimentos de sílica foi realizada utilizando o diagrama de Pareto. Através deste, foram avaliados os efeitos de ambas as variáveis e da interação entre elas, comparando-as com o valor mínimo de significância padronizado.

Uma vez definidas as melhores condições, o método foi aplicado em triplicata para as demais amostras CCAC₂, e CCAP. Para controle de qualidade dos procedimentos e avaliar possíveis perdas durante o processo uma amostra de sílica comercial de alta pureza foi submetida ao mesmo processo.

Caracterização das amostras de sílica

Para caracterização da sílica o seu grau de amorfismo foi determinado por Difração de raios-X (DRX). Conforme descrito nas amostras de resíduos sólidos.

A metodologia utilizada para determinação da área superficial específica das amostras foi a adsorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O volume e diâmetro do poro pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). O ensaio foi realizado usando equipamento modelo Gemini VII 2390^a, no laboratório CIA/FURG da Universidade Federal de Rio Grande (FURG). A degaseificação das amostras foi efetuada em atmosfera de vácuo a 200°C durante 4 horas.

A morfologia foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento modelo EVO LS15 (Zeiss) em alto vácuo, com detectores BSE (elétrons retroespalhados) no itt Fuse, UNISINOS. Para preparação das amostras, foi realizada secagem durante 22 h a 70°C e posteriormente o material particulado foi depositado em fita dupla face de carbono e recoberto com Au (ouro) em metalizadora (Quorum, modelo Q150R) durante 60 s.

Nesta etapa do trabalho foram realizadas análises da composição química qualitativa através da técnica da Energia dispersiva, modelo X-Act (Oxford) no itt Fuse, UNISINOS. Também por (FRX) realizada análise semi-quantitativa, conforme descrito nas amostras de caracterização dos resíduos.

Resultados e discussões

Caracterização das CCAC₁ E CCAC₂, CCAP

A análise imediata está representada na Tabela 2.

Tabela 2 Características gerais da casca de arroz (% p.p ± SD)

Análise Imediata (% peso)	CCAC ₁	CCAC ₂	CCAP
Umidade	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2	3,5 ± 0,3
Material Volátil	4,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	8,4 ± 0,1
Carbono Fixo *	5,5	2	44,5
Cinzas	87,9 ± 0,5	93,8 ± 0,2	43,6 ± 0,2

*O Carbono fixo é obtido matematicamente: 100 – (% umidade + % Material Volátil + % cinzas). SD = desvio padrão.

Conforme análise dos dados da tabela 2, podemos identificar que as duas cinzas provenientes da combustão em sistema de grelha móvel, possuem baixa proporção de material volátil e carbono fixo, em contrapartida as cinzas de pirólise apresentaram alto teor de material volátil e carbono fixo. Estes resultados refletem os processos termoquímicos onde estas cinzas foram gerados, percebe-se que a CCAC₂ sofreu um processo de combustão mais intenso reduzindo os níveis de carbono tanto fixo com volátil e com maior teor de cinzas, quando comparada a CCAC₁, já na CCAP os níveis de carbono fixo, voláteis e cinzas, são justificados pela baixa temperatura e tempo de residência no processo, esta amostra foi obtida no processo de pirólise lenta, onde tem a maior formação de biochar (CCAP) (Dhyani & Bhaskar, 2019), as ligações químicas do material lignocelulósico são rompidas lentamente sem afetar de maneira significativa a estrutura polimérica, favorecendo reações de rearranjo na superfície sólida, reações secundárias associadas ao maior tempo de residência no reator as quais beneficiam a formação do resíduo sólidos mais rico em carbono (Valadão, *et al*, 2021). Os resultados descritos na tabela estão em acordo com os determinados por Fernandes *et al*, (2016), Flores *et al*. (2021) e Hessien *et al*. (2009) para as CCAC e, Conz, (2015), Vieira, (2018) para CCAP.

Difração de raios-x das CCAC₁ E CCAC₂, CCAP

A figura 2, apresenta a comparação dos difratogramas para as três amostras utilizadas neste estudo. Podemos verificar que o difratograma das CCAP em azul, apresenta apenas o halo de amorfismo característico da sílica com pico centralizado, localizado entre as posições 2θ 15° e 30°, confirmando 100% da sílica presente nesta amostra encontra-se amorfa. Na cor vermelha o difratograma da CCAC₁, onde o Halo de amorfismo diminui e já é possível observar um pico de Cristobalita na posições 2θ 22°, com intensidade de até 600 cps, e por fim na cor preta o difratograma das CCAC₂ onde o halo do amorfismo é bem menor, e o pico de cristobalita chega a intensidade de 2000 cps.

Na tabela 3 estão listados os índices de amorfismo das CCAC₁ e CCAC₂, CCAP e seus respectivos tamanhos de cristalito. Se compararmos estes dados com a análise imediata, conforme tabela 2, o carbono volátil e fixo vai reduzindo na ordem inversa ao tamanho do cristalito e índice de amorfismo. Baseados na bibliografia o aumento da temperatura, em que ocorre o processo termoquímico, é um dos responsáveis pela transformação

da sílica de amorfa para cristalina. Alguns autores apontam que a cristalização inicia em temperatura acima de 700°C (Cordeiro, 2009; Fernandes *et al*, 2016), enquanto outros sugerem temperaturas é acima de 800 °C (Chauhan & Kumar, 2013; Ghorbani *et al*, 2013; Soltani *et al*, 2015). Cordeiro (2014) comprovou a correlação entre o índice de amorfismo e a temperatura de queima, onde é possível constatar que o aumento de temperatura de processo, provoca a queda no índice de amorfismo. Cabe também salientar que além da temperatura de queima existem outras variáveis que interferem diretamente na eficiência do processo e por sua vez na reatividade desta cinzas, tais como, tempo de residência, tipo de processo, resfriamento, granulometria e composição do material. Por fim, é evidenciado que a DRX está em acordo com a análise imediata das amostras, onde a CCAC₁ e a CCAC₂ (combustão), apresentaram menores níveis de carbono fixo, volátil e maiores quantidades de cinzas, também apresentaram aumento na sua cristalinidade, como reflexo das condições termoquímicas que foram geradas. Estas características diminuem a reatividade da sílica a ser extraída, situação não apresentada na CCAP, gerada no processo de Pirólise (600°C), que apresentou 100% da sílica na forma amorfa.

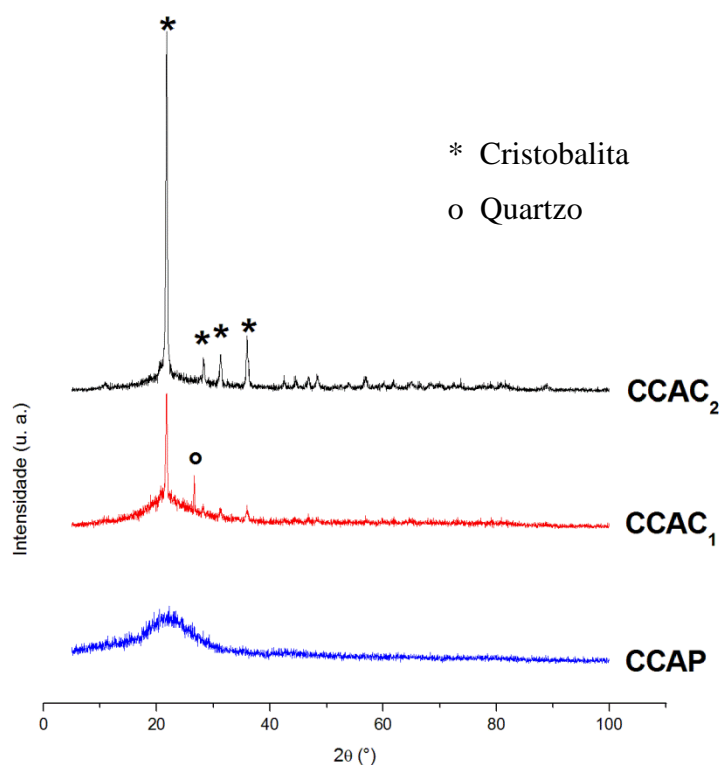


Fig.2 Difratogramas das amostras de CCAC₁ e CCAC₂, CCAP

Tabela 3 Teor de amorfismo e Tamanho do cristalito das CCA

	CCAC ₁	CCAC ₂	CCAP
Índice de cristalinidade (%)	5	15	0
Teor de amorfismo (%)	95	85	100
Tamanho do cristalito (nm)	25	30	0

Fluorescência de raios-x

A Tabela 4, apresenta a composição dos óxidos determinados pela FRX das amostras de CCAC₁ e CCAC₂, CCAP utilizadas neste estudo e a comparação com outros autores.

Tabela 4 Fluorescência de raios-X das amostra de CCA e resultados comparativos

Óxido	CCAC ₁	CCAC ₂	CCAP	Fernandes <i>et al.</i> (2016) RHA MG	Flores <i>et al.</i> (2021)
SiO ₂	88,21	89,455	71,318	90,02	87,9
Na ₂ O	<0,01	<0,01	<0,01	N.A.	N.A.
MgO	2,977	2,258	1,747	<0,01	1,26
Al ₂ O ₃	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	0,06
P ₂ O ₅	1,132	1,087	0,932	0,34	0
Cl	0,346	0,291	0,917	0,03	0
CaO	0,804	1,034	0,875	0	3,4
MnO	0,205	0,258	0,25	0	N.A.
Fe ₂ O ₃	0,06	0,085	0,085	0,01	0,33
K ₂ O	1,692	2,78	2,201	0,81	5,58
SO ₃	0,164	0,119	0,169	0,07	0
PF	4,355	2,58	21,437	9,88	N.A.

PF = Perda ao fogo; N.A.=Não analisado; RHA MG = CCA obtida em processo de combustão com grelha móvel

Observa-se uma constituição semelhante entre as CCAC₁ e CCAC₂ com teores de Sílica de 88,2% e 88,9%. Também semelhantes às cinzas utilizadas no trabalho de Flores 2021, a qual foi obtida de uma indústria de Bagé-RS, que emprega o mesmo tipo de CA na combustão, gerando cinzas semelhantes à deste estudo. Da mesma forma, se comparadas com as cinzas de casca de arroz de Fernandes 2016 a RHA MG que é obtida por combustão em sistema de grelha móvel, mesmo processo termoquímico das cinzas de combustão analisadas neste estudo, são também resultados muito próximos. Como observado na análise imediata, a CCAC₂ apresenta um teor menor de perda ao fogo (PF) e níveis maiores de K₂O. O potássio contido na CCA acelera tanto a fusão das partículas quanto à cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material (Ugheoke & Mamat, 2012). A CCAP apresenta 71,3% em sílica, é uma cinza obtida a temperatura mais baixa restando maior quantidade de compostos que volatilizam em processos com temperatura mais alta (Combustão) aqui indicada pelo Cloreto e PF (Dhyani & Bhaskar, 2019).

Extração da sílica amorfa

Avaliação das zonas de cavitação

Com base nos testes com as tiras de papel alumínio foram identificadas as regiões de maior desgaste no papel, (Fig.3), o que mostra que o banho apresenta diferenças na potência ultrassônica em função da localização

na cuba do aparelho. Para contornar estas variações durante as extrações foi preparado um suporte para fixar os erlenmeyers, alternando as posições a cada 10 minutos, para garantir a uniformidade durante o processo.



Fig. 3 Foto das tiras de alumínio, após teste no ultrassom

Desenvolvimento de modelo e análise estatística

A Tabela 5 demonstra o delineamento experimental com as condições aplicadas e os resultados obtidos na extração, observa-se que os melhores rendimentos em sílica estão nos ensaios 4, 6 e 8, que variaram de 36,45% a 38,46% , sendo que o 4 utilizando a razão molar de 4,4 e o tempo de 107 minutos foi definido para replicar nas outras amostras. As amostras 6 e 8 não diferem da 4 com nível de significância de 5%, onde na 6 foi trabalhado com o ponto axial máximo da razão molar e na 8 foi o ponto axial máximo do tempo, demonstrando o efeito combinado das duas variáveis. O experimento 1 e 7, nos menores tempo de extração, apresentaram os menores rendimentos, o que demonstra a forte influência do tempo, pois mesmo aumentando a razão molar não houve diferença significativa nos rendimentos, fato que é reafirmado quando comparamos o 1 com o 2, onde o aumento do tempo teve uma melhora significativa.

Tabela 5 Matriz do planejamento com as variáveis dependentes codificados, naturais e as respostas

Ensaio nº	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		Rendimento (%)	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	Preditivo	Observado
1	-1	-1	1,6	43	16,53	16,46 ^f
2	-1	1	1,6	107	32,74	33,13 ^b
3	1	-1	4,4	43	27,42	26,92 ^d
4	1	1	4,4	107	38,50	38,46 ^a
5	-1,4142	0	1	75	24,19	23,94 ^e
6	1,4142	0	5	75	36,08	36,45 ^a
7	0	-1,4142	3	30	17,90	18,29 ^f
8	0	1,4142	3	120	37,09	36,82 ^a
9	0	0	3	75	30,13	30,58 ^c
10	0	0	3	75	30,13	30,71 ^c
11	0	0	3	75	30,13	29,35 ^c
12	0	0	3	75	30,13	29,89 ^c

X₁= Razão molar; X₂= Tempo de extração. Os rendimentos observados são os resultados médios em triplicada de cada ponto da variável resposta, em termos de rendimento de sílica obtido. Os valores médios seguidos da mesma letra minúscula na coluna não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey

A análise estatística dos efeitos considerando o rendimento como resposta, confirma o comportamento dos dados, onde o tempo linear é o de maior significância (1,6 vezes maior que o efeito da razão molar linear) e positivo, também foram significativos os efeitos de razão molar linear, da interação e do tempo quadrático, sendo os dois últimos com efeito antagônico, portanto provocando a diminuição do rendimento da sílica, por sua vez o efeito da razão molar quadrática não foi significativo, com significância abaixo de $p=0,05$, sendo retirado do cálculo da regressão. A análise das variáveis padronizadas pelo diagrama de Pareto (Fig. 4) demonstram que os efeitos que estão acima do valor limite para o intervalo de confiança são significativos.

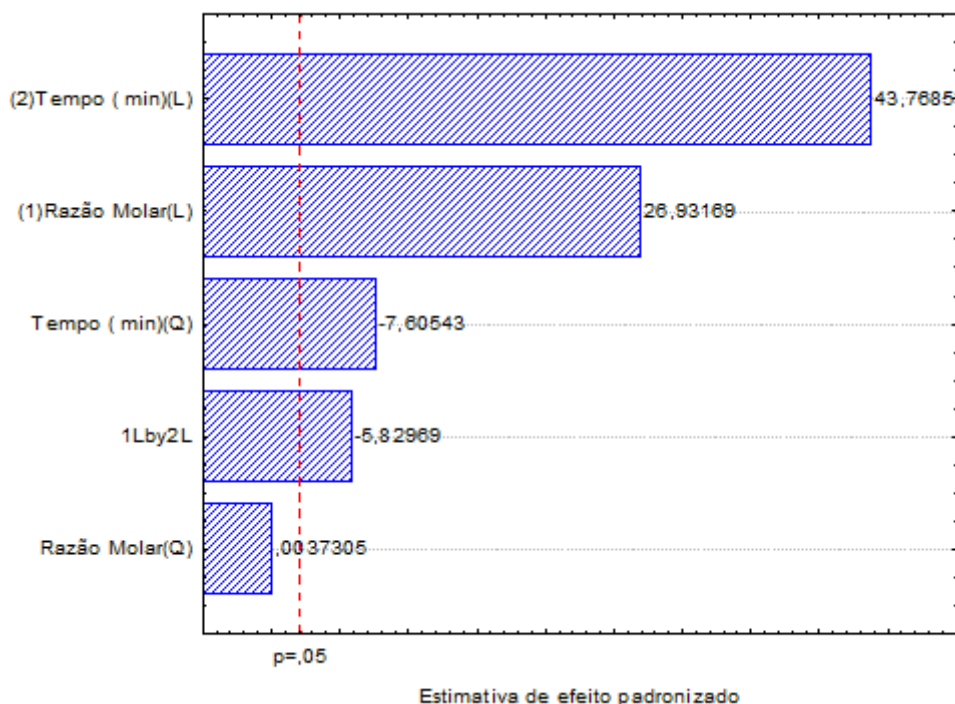


Fig.4 Diagrama de Pareto para os efeitos do rendimento de extração de sílica

Sendo assim, as análises de regressão múltiplas foram realizadas para correlacionar as respostas de produção de sílica (Y%) com as variáveis independentes selecionadas, usando o polinômio ilustrado pela Eq. (4). A equação de regressão quadrática que leva a rendimento ótimo de produção de sílica para este estudo, após a eliminação dos coeficientes estatisticamente não significativos (Eq.8).

$$Y = -8,53984 + 5,11938 * X_1 + 0,49439 * X_2 - 0,0013 * X_2^2 - 0,0286 * (X_1 * X_2) \quad (8)$$

O cálculo do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,993$) mostra que 99,30% da variabilidade na resposta pode ser compatível com os dados previstos pelo modelo selecionado. Os valores de rendimento previstos de produção de sílica amorfo divergem ligeiramente das observadas, mostrando que a previsão de dados experimentais seguem um modelo preditivo (Fig.5).

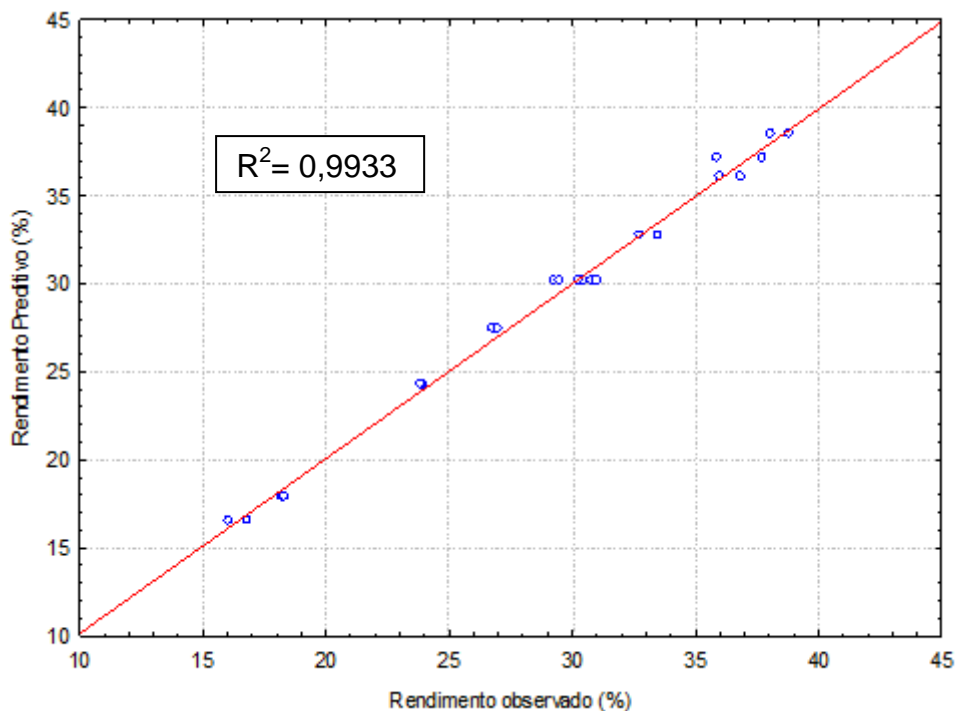


Fig.5 Valores preditivos versus observados de rendimento de sílica (%)

A análise de variância (ANOVA) divide a variação dos resultados em duas partes: uma delas está relacionada ao erro de regressão e o outro com o erro residual. Isto é alcançado comparando o valor F ($F = \text{MQR} / \text{MQe}$), onde MQR e MQe são as médias quadráticas da regressão e a média quadrática do erro, respectivamente. Se o valor F experimental calculado for maior do que o valor tabulado, valor de F crítico, no mínimo 5 vezes, esta situação revela uma boa previsão dos resultados experimentais. No modelo o valor de F calculado foi maior que 10 vezes o valor tabelado, isso implica que o uso da regressão quadrática descrita em na Eq. (8) é altamente significativa, tabela 6.

Tabela 6 Análise de variância do modelo (ANOVA)

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalculado	Ftabela	R ²
Regressão	1056,993	5	211,399	537,478	4,5*	0,993
Resíduo	7,473	19	0,393			
Falta de Ajuste	1,677	4		1,085		
Erro puro	5,796	15				
Total Soma quadrática	1064,466	23				

SQ – soma quadrática; GL – grau de liberdade; MQ – média quadrática; R² – coeficiente de determinação.

* nível de significância de 99%.

Através do gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Fig. 6), foi verificada a suposição da normalidade dos erros, onde estes foram distribuídos normalmente, e o intervalo de ficou entre -1,2 e +1,0 demonstrando a normalidade dos erros.

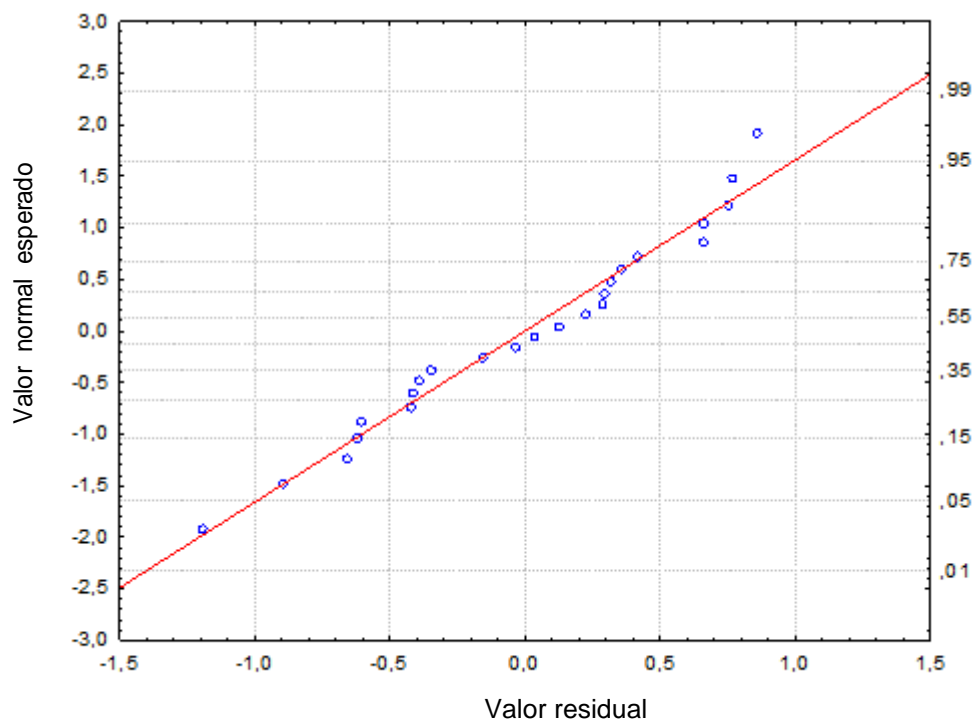


Fig.6 Gráfico da probabilidade normal dos resíduos

A partir do modelo validado foi construída a superfície de resposta (Fig. 7), pode-se observar que com o aumento do tempo de reação e da razão molar ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{sílica}}$), favorece o aumento do rendimento da sílica, conforme discutido anteriormente. É possível verificar que em baixas razões molares e altos tempos de reação conseguimos obter rendimentos equivalentes aos com altas razões molares, fato que representa uma economia tanto no processo de obtenção quanto na geração de resíduos, cabe observar que a razão mínima utilizada no processo deve ser respeitar a estequiometria da reação de forma a que o NaOH não seja o reagente limitante.

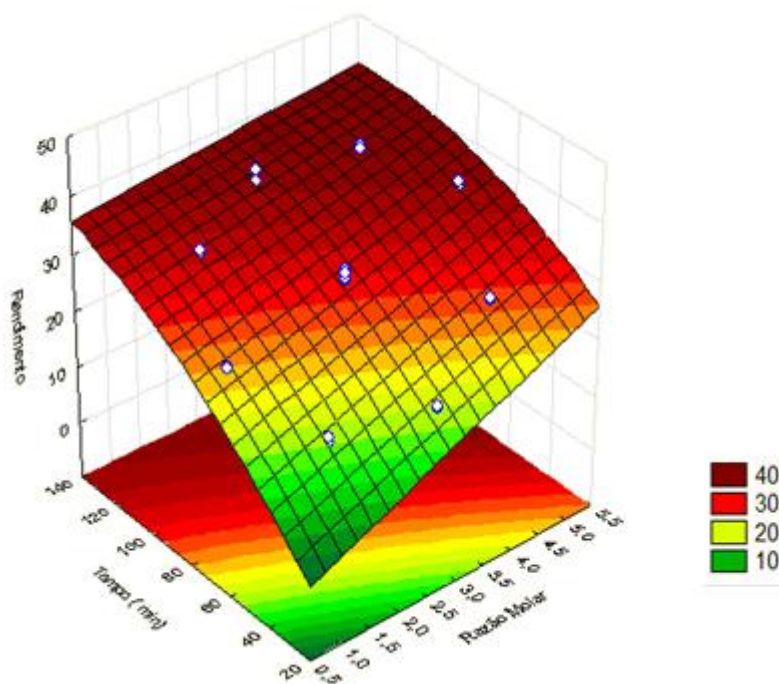


Fig. 7 Superfície de resposta do modelo de extração de sílica da CCAC₁

Rendimento de extração de sílica: método tradicional e modificado assistido por ultrassom

Na tabela 7 estão demonstrados os rendimentos da sílica extraída pelo método tradicional e pelo método modificado com auxílio de um ultrassom, para as CCAC₁ e CCAC₂, CCAP e também para a sílica comercial.

Tabela 7 Rendimento da Extração de Sílica (% \pm SD) comparando os dois métodos estudados.

Produto	Rendimento sílica (%) Tradicional	Rendimento Sílica (%) Ultrassom
CCAC ₂	33,9 \pm 1,5%	24,3 \pm 1,2%
CCAC ₁	63,3 \pm 0,8 %	38,5 \pm 0,8 %
CCAP	77,8 \pm 0,9 %	66,5 \pm 2,5%
Sílica Comercial	98,2 \pm 0,5%	98,8 \pm 0,6 %

SD: Desvio padrão

Os resultados apresentados comprovam que o método de extração sob ultrassom mostrou-se reproduzível, com coeficientes de variação (CV) inferiores a 5%, observa-se também a dependência da matriz a ser extraída, onde amostras com maior cristalinidade apresentaram menores rendimentos. Fato também apresentado pelo método tradicional. Uma matriz mais complexa como a das CCAC₁ e CCAC₂ que apresentam diferenças tanto nas suas constituições, como nas variáveis do processo termoquímico aplicado na CA, tais como: temperatura de operação, tempo de residência e resfriamento aplicado, podem resultar em diferentes morfologias, estruturas e reatividade (Fernandes, 2020).

Quando aplicado a amostra de sílica comercial que representa uma matriz simples, com sílica amorfa, os rendimentos atingiram o valor de recuperação de 98,8%, indicando mínimas perdas durante o processo de extração da sílica. A influência da matriz no processo extrativo foi confirmada, quando a dissolução da sílica comercial foi atingida no tempo de 20 minutos. Situação também confirmada quando comparado com o método tradicional. Amostras com maior grau de amorfismo, como a CCAP e a sílica comercial, apresentaram menor diferença de rendimentos entre os métodos, porém esse comportamento não foi tão evidente entre as cinzas de combustão (CCAC), o que sugere a influência de outros componentes da matriz além da morfologia da sílica a ser extraída.

Considerando a produção de arroz da regional Sul, safra 2020/2021 de 1.521.934 t/ano e que destes 20% são casca de arroz, o que corresponde a 304.387 t/ano, na conversão via processo termoquímico da CA ocorre a geração média de 20% de CCA (FERNANDES, 2020), o que resultaria na geração de um passivo ambiental de 60.877 t/ano. Submetendo estas cinzas ao processo de extração realizado neste trabalho, considerando os rendimentos de 66,5%, haveria a produção de 40.423 t/ano (3.369 t/mês) de sílica de alta pureza.

A temperatura da reação na execução do trabalho permaneceu em 60°C por limitações do equipamento de ultrassom, dados da bibliografia indicam que melhores rendimentos seriam atingidos com temperaturas superiores (Mourhly *et al*, 2019; Zaky *et al*, 2008).

Caracterização da sílica obtida

Difração de raios-x (DRX)

A figura 8 apresenta a comparação do DRX para as sílicas obtidas pelo método tradicional e sob ultrassom onde verifica-se apenas o halo de amorfismo característico da sílica com pico centralizado, localizado entre as posições 2θ 15° e 30° , confirmando 100% da sílica presente nestas amostras encontra-se na forma amorfa. Não foram evidenciadas através do DRX diferenças entre os produtos obtidos pelos dois métodos, sílica das cinzas de casca de arroz de combustão 1 (SCCAC₁) e sílica das cinzas de casca de arroz de combustão 2 (SCCAC₂) Tradicional e SCCAC₁ ultrassom. As sílicas obtidas por ultrassom nas diferentes condições, quando analisadas, apresentaram difratogramas semelhantes evidenciando as mesmas características.

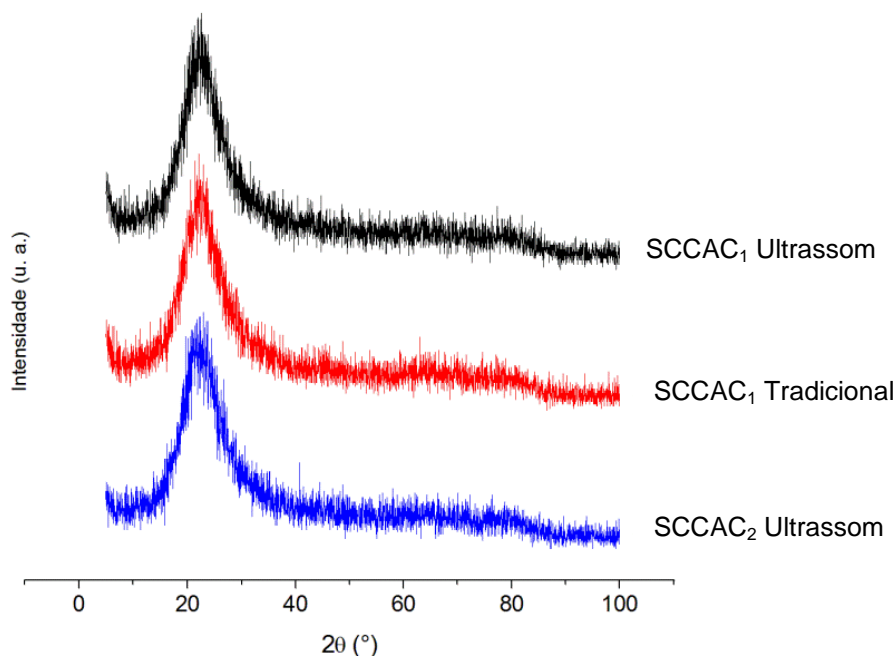


Fig.8 Difratogramas das amostras de SCCAC₁ obtida pelo método tradicional e SCCAC₁ e SCCAC₂ pelo método de ultrassom

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

A Figura 9 mostra a micrografia em MEV e a microanálise entre as sílicas obtidas pelos dois métodos, tradicional e sob ultrassom, da amostra SCCAC₁, ambos apresentando pequenas partículas de diferentes tamanhos, e com grandes aglomerados. Não é possível identificar diferenças significativas entre as sílicas obtidas pelo processo tradicional (Fig. 9b) da sílica obtida por ultrassom (Fig. 9a). As imagens comprovam a presença de partículas menores que $10\ \mu\text{m}$, que podem atingir dimensões de nanosílica.

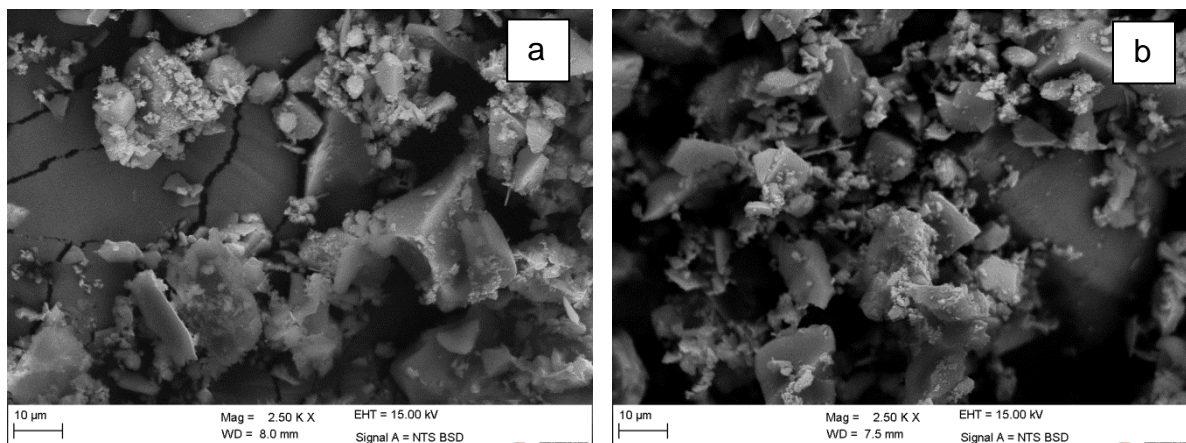


Fig.9 Imagens de MEV das amostras (a)SCCAC₁ Ultrassom, (b)SCCAC₁ Tradicional. As imagens estão na escala de 10 µm.

A análise de EDX confirma a pureza do produto de sílica com silício e o oxigênio representando 100 % da composição das sílicas obtidas por ambos os processos. O pico de ouro (2,10 keV) é devido ao preparo das amostras, que foram recobertas com ouro para análise, enquanto o pico de carbono (0,277 keV) é devido à fita de carbono usada para montar a amostra. A composição elemental das amostras confirmadas por EDX comprovando a presença majoritária de silício e oxigênio é exibido na Tabela 8 e as imagens na Figura 10.

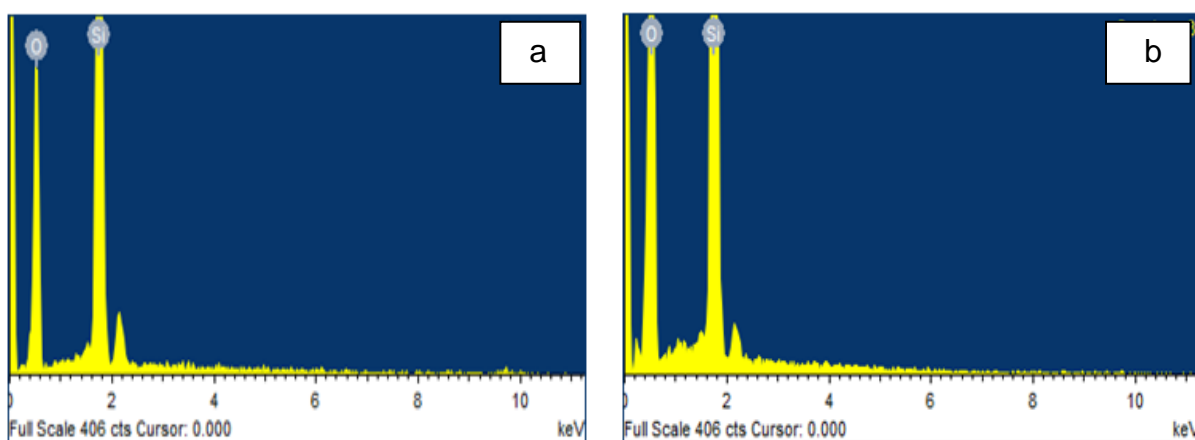


Fig. 10 Espectro de EDX das amostras (a)SCCAC₁ Ultrassom, (b)SCCAC₁ Tradicional

Tabela 8 EDX espectro de sílica extraída da CCAC₁ Ultrassom e CCAC₁ Tradicional

Elemento		CCAC ₁ Ultrassom		CCAC ₁ Tradicional	
		Peso%	Atômico%	Peso%	Atômico%
O	K	43,37	57,35	56,71	69,7
Si	K	56,63	42,65	43,29	30,3
		100	100	100	100

K = camada eletrônica

Fluorescência de raios-x (FRX)

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise química por FRX, onde pode ser evidenciado que a sílica obtida por ultrassom, se assemelha a sílica gel comercial, apresentando uma % de Sílica superior, e menor número de impurezas metálicas. A variação entre os resultados de perda ao fogo é devido à característica higroscópica da sílica gel. Esses percentuais correspondem às moléculas de água, devido ao grupo OH, onde os silanóis com o aquecimento acima de 600°C transformam-se em siloxanas liberando H₂O (Florke 2007). Já a sílica obtida pelo método tradicional apresentou, ainda, uma quantidade acentuada de Na₂O, o qual é proveniente do processo de extração. Segundo Kalapahty *et al.* (2001) quando há a formação do gel o íon metálico fica aprisionado na rede de sílica gel, e a melhor forma de remover é após a secagem do gel, moer a sílica e realizar nova lavagem com água deionizada, como é visto no trabalho apresentado por Eliana dos Santos (2017), onde os resultados estão também listados na tabela 9, é verificado que a quantidade de Na₂O e SO₃ estavam muito altos, e foi necessário a lavagem posterior, neste sentido a lavagem com água evita a lavagem ácida e portanto menor consumo de produtos químicos.

É importante ressaltar que a sílica obtida pelo método auxiliado por ultrassom, não apresentou quantidade detectável de Na₂O, podendo demonstrar uma grande vantagem em relação ao método tradicional.

Tabela 9 Fluorescência de raios-X das sílicas obtidas e resultados comparativos

Óxido	Sílica Ultrassom. SCCAC ₁	Sílica Tradicional SCCAC ₁	Sílica Comercial (Irigon, 2021)	Sílica antes de lavagem (E. S. W. Dos Santos, 2017)	Sílica após lavagem. (E. S. W. Dos Santos, 2017)
SiO ₂	92,965	83,966	88,94	76,5	95,52
Na ₂ O	N.D.	9,901	2,82	10,2	0,34
MgO	0,852	1,089	N.A.	0,02	<0,05
Al ₂ O ₃	1,484	1,424	3,08	0,12	<0,09
P ₂ O ₅	0,212	0,386	<0,01	0,19	<0,05
Cl	0,203	0,234	N.A.	N.A.	N.A
CaO	0,08	0,072	2,19	0,03	<0,05
MnO	0,027	0,011	<0,01	N.A.	N.A
Fe ₂ O ₃	0,017	0,016	1,16	0,03	<0,05
K ₂ O	N.D.	0,022	0,59	0,41	<0,05
SO ₃	N.D.	N.D	N.A.	10,4	-
PF	4,121	2,857	10,61	1,2	4,02

PF - Perda ao fogo; N.A. Não analisado.

Análises de BET(Brunauer, Emmett, Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda)

A Figura 11 mostra as Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as amostras de sílica SCCAC₁ obtidas pelo método Ultrassom, e Tradicional. As curvas exibiram isotermos do tipo IV com histerese, conforme mostrado na Fig. 11 (a,b), (de acordo com a classificação IUPAC). Isso indicou a natureza mesoporosa dos produtos de sílica obtidos.

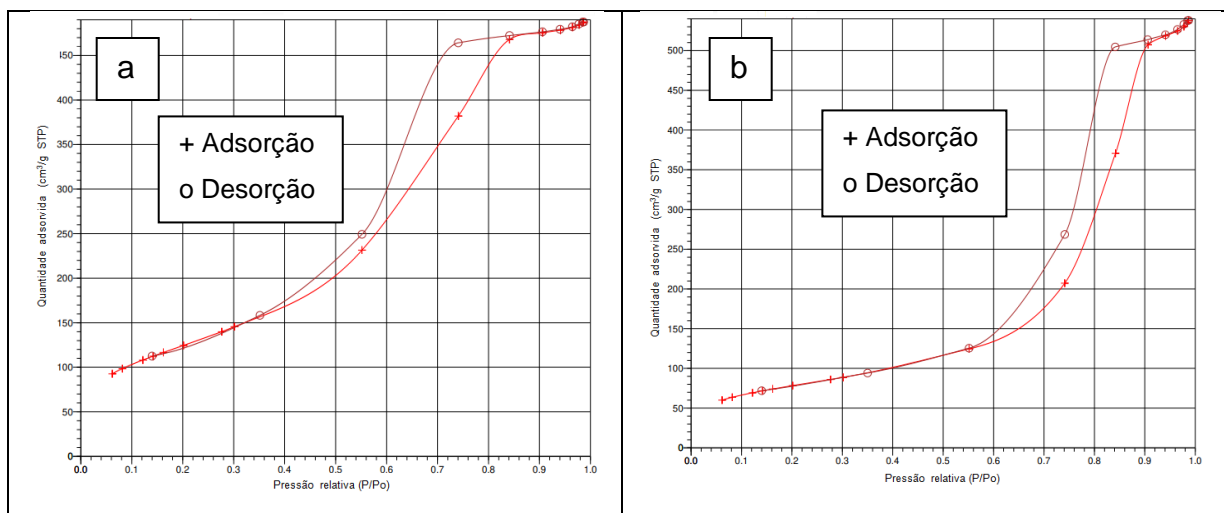


Fig. 11 Isothermas das amostras (a) SCCAC₁ Ultrassom, (b) SCCAC₁ Tradicional

Os resultados obtidos nas amostras de SCCAC₁ pelo método tradicional e ultrassom, estão apresentados na tabela 10. Onde é verificado que a área superficial da sílica pelo método de ultrassom ficou 1,65 vezes maior que a área superficial obtida pelo método tradicional, bem como o tamanho do poro foi aproximadamente a metade, isso confirma o efeito do ultrassom sobre a melhora nas propriedades texturais da sílica, o que proporciona um poder de adsorção maior e uma reatividade maior, situação que está de acordo com os estudos de Peres (2018) e de Ortiz (2016). A área superficial da sílica obtida pelo método tradicional, está de acordo com os valores encontrados em processo utilizando método sol-gel, como Fernandes *et al.* (2016) e Yuvakkumar *et al.* (2014).

Tabela 10 Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros

Amostra	BET (m ² .g ⁻¹)	Vt(cm ³ .g ⁻¹)	DBJH (nm)
SCCAC ₁ TRAD	275,89	0,84	8,94
SCCAC ₁ ULTRA	456,92	0,77	4,69

BET - área superficial determinada pelo cálculo de BET, Vt= volume total de poros, DBJH=Diâmetro do poro determinado por BJH

Conclusão

Através deste estudo foi possível desenvolver um método para extração de sílica de alta pureza auxiliado por ultrassom, a partir dos resíduos sólidos termoquímicos gerados por combustão e pirólise (CCAC e CCAP). Por meio da aplicação do modelo DCCR, comprovou-se a influência das variáveis razão molar e do tempo, sendo esta última a mais significativa, e o estudo sugere que com tempos maiores, aumentam os rendimentos obtidos. O rendimento médio da sílica atingiu valores de 38,5% a 66,5% com relação molar NaOH/Sílica de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, valores que também podem ser obtidos com relações molares inferiores. A função polinomial ajustada de segunda ordem com as variáveis tempo e razão molar descrevem adequadamente a extração de sílica de resíduos termoquímicos, com uma variação explicada em

torno da média de 99,3%. O modelo matemático foi preditivo e não mostrou falta de ajuste. Através da análise de FRX e EDX foi possível evidenciar a pureza da sílica obtida pelo método sol-gel auxiliado pelo ultrassom com maior porcentagem de sílica em comparação com o método tradicional e menor número de impurezas metálicas.

A obtenção de sílica com alto grau de amorfismo apresentou uma partícula na possível ordem de nano, com alta área superficial e mesoporos, sendo de grande importância devido ao seu interesse na indústria e suas aplicações, tais como: eletrônico, cerâmica, borracha, medicina, catalisadores, frente a isso a possibilidade da obtenção deste produto com tais características, a partir de resíduos gerados em grandes quantidades na região e no mundo, constitui uma alternativa de agregar valor e um destino ambientalmente correto para este passivo ambiental.

CONTRIBUIÇÃO DE AUTORES

Mirian Dosolina Fusinato: Investigação, Metodologia, Redação - Rascunho Original e Edição; Maria Alice Farias da Silva Amaral: Investigação e Metodologia; Paula Irigon de Irigon: Conceptualization, Supervision Investigation, Writing - Original draft; Camila; Investigação, Redação - Rascunho Original; Diego Gil de los Santos; Investigação, Redação - Rascunho Original; Pedro José Sanches Filho: Investigação, Conceituação, Supervisão, Redação- Revisão

FINANCIAMENTO

O estudo teve apoio do Instituto Federal Sul-Rio-grandense (IFSUL) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) (Processo 20 / 2551-0000437-6), que forneceram apoio financeiro e bolsa de estudos .

DISPONIBILIDADE DE DADOS E MATERIAIS

O compartilhamento de dados não se aplica a este artigo. Todos os dados gerados ou analisados durante este estudo estão incluídos neste artigo publicado e nos artigos referenciados.

DECLARAÇÕES

APROVAÇÃO ÉTICA

Não aplicável

CONSENTIMENTO PARA PARTICIPAR

Não aplicável

CONSENTIMENTO PARA PUBLICAR

Todos os autores leram e aprovaram o manuscrito final. Portanto, todos consentem em publicar este trabalho na revista Environmental Science and Pollution Research.

INTERESSES COMPETITIVOS

Os autores não têm interesses financeiros ou não financeiros relevantes para divulgar

Referências

- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2018). Biomass Conversion Technologies. Report to NNFCC. In *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>
- Arduim, J., Hackbart, H. C. dos S., Amaral, M. A. F. da S., & Sanches Filho, P. J. (2019). Otimização de metodologia para análise de hidrocarbonetos em sedimentos lagunares. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, 10(3), 165–178. <https://doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2019.003.0015>
- ASTM. (2007). Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal - Designation: D 1762 – 84 (Reapproved 2007). *Annual Book of ASTM Standards*, 84(2), 292–293. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R07.2>
- Athinarayanan, J., Periasamy, V. S., Alhazmi, M., Alatiyah, K. A., & Alshatwi, A. A. (2015). Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. *Ceramics International*, 41(1), 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.069>
- Betemps, G. R., Silveira, L. A., Sampaio, D. M., Bispo, M. D., Krause, L. C., Caramão, E. B., ... da Cunha, M. E. (2017). Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. *Microchemical Journal*, 134, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.007>
- Borges, L. da S., Aquino, F. C. de, & Evangelista, A. F.. (2016). Potencial do capim elefante para geração de bioenergia - revisão. *Nutri-Time*, 13(1), 4518–4523.
- Carrillo-Lopez, L. M., Luna-Rodriguez, L., Alarcon-Rojo, A. D., & Huerta-Jimenez, M. (2019). High intensity ultrasound homogenizes and improves quality of beef longissimus dorsi. *Food Science and Technology*, 39(June), 332–340. <https://doi.org/10.1590/fst.05218>
- Cecon, P. R., & Silva, A. R. da. (2011). *Introdução à Metodologia de Superfícies de Resposta*. 35.
- CETEM/MCTIC. (2019). Silício grau solar: uma revisão das tecnologias de produção. In CETEM/MCTIC (Ed.), *Série Rochas E Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: Silvia Cristina Alves França.
- Chauhan, R. P., & Kumar, A. (2013). Radon resistant potential of concrete manufactured using Ordinary Portland Cement blended with rice husk ash. *Atmospheric Environment*, 81, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.024>
- CONAB. (2021). Conab - Série Histórica das Safras. Retrieved October 9, 2021, from Série Histórica das Safras website: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=10>
- Conz, R. F. (2015). *Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura* (Dissertação apresentada para obtenção do título de mestra em ciências). Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz,” Piracicaba-SP.

- Cordeiro, L. N. P. (2009). *Analysis of variation of the index of amorfization of the rice husk ash on the pozzolanic activity (in Portuguese)*. 1–98.
- Cordeiro, L. N. P., Masuero, A. B., & Dal Molin, D. C. C. (2014). Analysis of potential pozzolanic ash from rice husk (cca) using the technique of rietveld refinement *Revista Materia*, 19(2), 150–158.
- Costa, J. A. S., & Paranhos, C. M. (2018). Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production*, 192, 688–697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.028>
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). Pyrolysis of biomass. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 217–244. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9>
- Dos Santos, E. S. W. (2017). *Avaliação dos Parâmetros Reacionais na Obtenção da Zeólita NaPI por Síntese Hidrotérmica Utilizando SiO₂ Extraído das Cinzas da Casca de Arroz* (Dissertação mestrado, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.). Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis-SC.
- Ebisike, K., Okoronkwo, A. E., & Alaneme, K. K. (2020). Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method. *Journal of King Saud University - Science*, 32(1), 550–554. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.08.005>
- FAO-AMIS. (2021). *Agricultural Market Information System (AMIS)*. Retrieved from <https://app.amis-outlook.org/#/market-database/supply-and-demand-overview>. Site visitado em 09 de Outubro de 2021.
- Fernandes, I. J., Modolo, R. (2015). Caracterização do Resíduo Industrial Casca De Arroz Com Characterization of Rice Husk Industrial Waste Toward Its Use As Biomass. 6° *Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, 1, 1–9.
- Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>
- Fernandes, I. J. (2020). *Avaliação de sílicas e materiais à base de silício obtidos a partir de cinzas de casca de arroz de diferentes processos de combustão*. (Tese de Doutorado - Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS). Retrieved from <http://hdl.handle.net/10183/218222>
- Ferreira, M. V., Rossler, A. F., Toralles, R. P., Ruiz, W. A., & Rombaldi, C. V. (2018). Extracción optimizada y purificación parcial de invertasa aislada de S . Cerevisiae en puré de durazno Optimized extraction and partial purification of S . Cerevisiae invertase from peach puree. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 40(2), 1–9. <https://doi.org/DOI:http://dx.doi.org/10.1590/0100-29452018489>

- Flores, C. G., Schneider, H., Dornelles, J. S., Gomes, L. B., Marcilio, N. R., & Melo, P. J. (2021). Synthesis of potassium zeolite from rice husk ash as a silicon source. *Cleaner Engineering and Technology*, 4(July), 100201. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100201>
- Florke, O. W. et al. (2007). Sílica. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Vol. 35). Retrieved from https://doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub2.
- Franco, D. S. P., Cunha, J. M., Dortzbacher, G. F., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. *Process Safety and Environmental Protection*, 109(Ii), 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.029>
- Fuzinato, M.D., Sanches Filho, P.J., Irigon, P. I. (2021). Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel. In *Meio Ambiente em Foco – Volume 13* (Poisson, pp. 72–82). <https://doi.org/10.36229/978-65-5866-050-7.CAP.11>
- Ghorbani, F., Younesi, H., Mehraban, Z., Çelik, M. S., Ghoreyshi, A. A., & Anbia, M. (2013). Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5), 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.019>
- Hessien, M. M., Rashad, M. M., Zaky, R. R., Abdel-Aal, E. A., & El-Barawy, K. A. (2009). Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 162(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.029>
- Huang, Y. F., & Lo, S. L. (2018). Utilization of rice hull and straw. In *Rice: Chemistry and Technology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811508-4.00019-8>
- IRGA. (2021). Irga divulga lista das 50 maiores beneficiadoras de arroz do RS - IRGA. Retrieved October 9, 2021, from rga.rs.gov.br/upload/arquivos/202101/25153700-ranking-recolhimento-2019.pdf
- Irigon, P. I. de, Tubino, R. M. C., Kirchheim, A. P., Ferret, L., & Sanches Filho, P. J. (2020). Extraction of Silica from the residue of Thermoelectric Power Plants. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, 10(3), 103–113. <https://doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2019.003.0010>
- Kalapathy, U., Proctor, A., & Shultz, J. (2001). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Fuel and Energy Abstracts*, 42(1), 45. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(01\)80487-2](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(01)80487-2)
- Kieling, A. G., Brehm, F. A., Kulakowski, M. P., & Moraes, C. A. M. (2020). Influência do Processo de Combustão nas Características das Cinzas de Cascas de Arroz. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 3(3), 2106–2116. <https://doi.org/10.34188/bjaerv3n3-122>
- Landau, M. V. (2006). Sol–Gel Process. In *Surface Science* (pp. 119–160). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0009>

- Lee, K. H., & Oh, J. S. (2019). Effects of ultrasonic surface treatment on rice husk carbon. *Carbon Letters*, 29(1), 89–97. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00021-3>
- Lu, Y., Zhou, P., Han, J., & Yu, F. (2015). Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. *RSC Advances*, 5(73), 59792–59803. <https://doi.org/10.1039/c5ra10123a>
- Luz, L. P. D. (1998). Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. *Dissertação De Mestrado*. UFRGS-Brazil. Retrieved from- <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/27641>
- Mahlia, T. M. I., Ismail, N., Hossain, N., Silitonga, A. S., & Shamsuddin, A. H. (2019). Palm oil and its wastes as bioenergy sources: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04563-x>
- Mor, S., Manchanda, C. K., Kansal, S. K., & Ravindra, K. (2017). Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. *Journal of Cleaner Production*, 143, 1284–1290. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.142>
- Mourhly, A., Jhilal, F., El Hamidi, A., Halim, M., & Arsalane, S. (2019). Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design. *Microchemical Journal*, 145(July 2018), 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.030>
- Ortiz, A. V. (2016). Termoplástico Para a Fabricação De Nanocompósito.
- Patel, K. G., Shettigar, R. R., & Misra, N. M. (2017). Recent Advance in Silica Production Technologies from Agricultural Waste Stream–Review. *Journal of Advanced Agricultural Technologies*, 4(3), 274–279. <https://doi.org/10.18178/joaat.4.3.274-279>
- Pedroso, L. L. A., Silva, F. F., Silva, F. F., Melo, A. M., Junior, M. E., Shimoya, A., Matias, I. O., Souza, C. L. M.. (2018). Demandas atuais e futuras da biomassa e da energia renovável no Brasil e no mundo /Current and future demands for biomass and renewable energy in Brazil and worldwide. *Brazilian Journal of Development*, 4, 1980–1996.
- Peres, E. C. (2018). *Produção E Caracterização De Nano Sílica Modificada Obtida De Casca De Arroz Para a Utilização Como Adsorvente De Corantes*. . Retrieved from- <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/14581>
- Sanches Filho, P.J; Silveira, L. A. ; Oliveira, P. K. ; Santos, D. G. L. . (2018). *Avaliação do fluxo de N2 nos rendimentos e constituição do Bio-Óleo obtido através da pirólise lenta de casca de arroz*. João Pessoa-PB: Conferência da Terra 2018, 2018, João Pessoa. TERRA Habitats Urbanos e Rurais. Ituiutava: Barlavento, 2018. v. 3. p. 2776-2861.
- Sanches Filho, P. J., Silveira, L. A., Betemps, G. R., Oliveira, P. K., Sampaio, D. M., & de los Santos, D. G. (2020). Use of lyophilization as analytical strategy for chromatographic characterization of aqueous phase of bio-oil produced by rice husk pyrolysis. *Microchemical Journal*, 152(November 2019), 104457. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104457>

- Santos, H. M., & Capelo, J. L. (2007). Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. *Talanta*, 73(5), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.039>
- Silva, L. A., dos Santos, I. F. S., Machado, G. d. O., Filho, G. L. T., Barros R. M. (2021). Rice husk energy production in Brazil: An economic and energy extensive analysis. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125188. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125188>
- Simundi, F. S. M. (2008). *Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz* (Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PGETEMA) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., & González, L. A. (2015). Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 264, 899–935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>
- Stern, P. G., & Segerman, E. (1968). On the structure of polypropylene fibres. *Polymer*, 9(C), 471–477. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(68\)90057-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(68)90057-8)
- Suslick, K. S. (1995). Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *MRS Bulletin*, 20(4), 29–34. <https://doi.org/10.1557/S088376940004464X>
- Teixeira, N. B., Pizaia, M. G., Camara, M. R. G. da, Caldarelli, C. E., & Zapparoli, I. D. (2020). Cogeração de energia elétrica utilizando o bagaço de cana-de-açúcar no Brasil e no Paraná em 2018. *A Economia Em Revista - AERE*, 27(1), 66–78. Retrieved from <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/EconRev/article/view/56647>
- Téllez, J. F., Silva, M. P., Simister, R., Gomez, L. D., Fuertes, V. C., De Paoli, J. M., & Moyano, E. L. (2021). Fast pyrolysis of rice husk under vacuum conditions to produce levoglucosan. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 156(July 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105105>
- Ugheoke, I. B., & Mamat, O. (2012). A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. *Maejo International Journal of Science and Technology*, 6(3), 430–448.
- Valadão, L. S., dos Santos Duarte, C., de los Santos, D. G., & Filho, P. J. S. (2021). Conversion of peach endocarp and polyethylene residue by the co-pyrolysis process. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16379-9>
- Vieira, F. R. (2018). *Estudo experimental da pirólise lenta da casca de arroz em reator de leito fixo* (Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Wang, D., Jiang, P., Zhang, H., & Yuan, W. (2020). Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review. *Science of the Total Environment*, 723, 137775. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137775>
- Zaky, R. R., Hessien, M. M., El-Midany, A. A., Khedr, M. H., Abdel-Aal, E. A., & El-

- Barawy, K. A. (2008). Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. *Powder Technology*, 185(1), 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.09.012>
- Zhang, K., Sun, P., Faye, M. C. A. S., & Zhang, Y. (2018). Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. *Carbon*, 130, 730–740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>
- Zhang, C., Li, S., & Bao, S. (2019). Sustainable Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Rice Husk Ash Without Addition of Solvents. *Waste and Biomass Valorization*, 10(10), 2825–2835. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0356-0>

Anexo II: Normas para submissão da revista: Environmental Science and Pollution Research.

As normas de submissão da revista estão no seguinte caminho :

<https://www.springer.com/journal/11356/submission-guidelines>

Submission guidelines:

General Information

Note on preprint server:

Please add a note to the manuscript cover letter declaring whether you have submitted your manuscript to a preprint server. Please add one of the following sentences:

“I have submitted my manuscript to a preprint server before submitting it to Environmental Science and Pollution Research” or

“I have not submitted my manuscript to a preprint server before submitting it to Environmental Science and Pollution Research”.

Types of Papers

Peer-reviewed contributions:

Research Articles (full papers)

Short Original Communications and Discussion Articles

Review Articles

Research Communications

Please ensure that the length of your paper is in harmony with your research area and with the science presented.

All papers – excluding Editorials, Letters to the Editor, Conference Reports – are subject to peer-review by a minimum of two and a maximum of three experts.

While submitting your paper you will be asked for three potential reviewers. Indicating three reviewers is mandatory.

To authors from non-English language countries:

To have the best possible pre-requisition for the review process, please ask a native speaker to check the quality of the English, before you submit the complete paper.

Letters to the Editor

Please provide the following details within your manuscript:

full title of the article you are commenting on

corresponding author of the article you are commenting on

DOI of the article that you are commenting on

The title of your letter should be structured as follows:

Comments on “Title of the Article” by Corresponding Author’s Last name, First name et al. (DOI)

Or Answer to “Comments on “Title of the Article” by Corresponding Author’s Last name, First name et al. (DOI)”

Manuscript Submission

Submission of a manuscript implies: that the work described has not been published before; that it is not under consideration for publication anywhere else; that its publication has been approved by all co-authors, if any, as well as by the responsible authorities – tacitly or explicitly – at the institute where the work has been carried out. The publisher will not be held legally responsible should there be any claims for compensation.

Permissions

Authors wishing to include figures, tables, or text passages that have already been published elsewhere are required to obtain permission from the copyright owner(s) for both the print and online format and to include evidence that such permission has been granted when submitting their papers. Any material received without such evidence will be assumed to originate from the authors.

Online Submission

Please follow the hyperlink “Submit manuscript” on the right and upload all of your manuscript files following the instructions given on the screen. Please ensure you provide all relevant editable source files. Failing to submit these source files might cause unnecessary delays in the review and production process.

Title Page

The title page should include:

- The name(s) of the author(s)
- A concise and informative title
 - Please avoid acronyms in the title of your article
 - For local studies, please indicate the name of the region and country in the title.
- The affiliation(s) and address(es) of the author(s)
- The e-mail address, telephone and fax numbers of the corresponding author

Abstract

Please provide an abstract of about 10 to 15 lines.

Keywords

Please provide 6 to 8 keywords which can be used for indexing purposes.

Text

Text Formatting

Manuscripts should be submitted in Word

- Use a normal, plain font (e.g., 10-point Times Roman) for text.
- Use italics for emphasis.
- Use the automatic page numbering function to number the pages.

- Do not use field functions.
- Use tab stops or other commands for indents, not the space bar.
- Use the table function, not spreadsheets, to make tables.
- Use the equation editor or MathType for equations.
- Save your file in docx format (Word 2007 or higher) or doc format (older Word versions).

Headings

Please use no more than three levels of displayed headings.

Abbreviations

Abbreviations should be defined at first mention and used consistently thereafter.

Footnotes

Footnotes can be used to give additional information, which may include the citation of a reference included in the reference list. They should not consist solely of a reference citation, and they should never include the bibliographic details of a reference. They should also not contain any figures or tables.

Footnotes to the text are numbered consecutively; those to tables should be indicated by superscript lower-case letters (or asterisks for significance values and other statistical data). Footnotes to the title or the authors of the article are not given reference symbols.

Always use footnotes instead of endnotes.

Acknowledgments

Acknowledgments of people, grants, funds, etc. should be placed in a separate section on the title page. The names of funding organizations should be written in full.

Additional Information Text Formatting

All manuscripts should be formatted containing continuous line numbering. Use the page and line numbering function to number the pages.

References

Citation

Cite references in the text by name and year in parentheses. Some examples: Negotiation research spans many disciplines (Thompson 1990).

- This result was later contradicted by Becker and Seligman (1996).
- This effect has been widely studied (Abbott 1991; Barakat et al. 1995a, b; Kelso and Smith 1998; Medvec et al. 1999, 2000).

Reference list

The list of references should only include works that are cited in the text and that have been published or accepted for publication. Personal communications and unpublished works should only be mentioned in the text.

Reference list entries should be alphabetized by the last names of the first author of each work. Please alphabetize according to the following rules: 1) For one author, by name of author, then chronologically; 2) For two authors, by name of author, then name of coauthor, then chronologically; 3) For more than two authors, by name of first author, then chronologically.

If available, please always include DOIs as full DOI links in your reference list (e.g. “<https://doi.org/abc>”).

Journal article

Gamelin FX, Baquet G, Berthoin S, Thevenet D, Nourry C, Nottin S, Bosquet L (2009) Effect of high intensity intermittent training on heart rate variability in prepubescent children. *Eur J Appl Physiol* 105:731-738.
<https://doi.org/10.1007/s00421-008-0955-8>

Ideally, the names of all authors should be provided, but the usage of “et al” in long author lists will also be accepted:

Smith J, Jones M Jr, Houghton L et al (1999) Future of health insurance. *N Engl J Med* 965:325–329

- Article by DOI
Slifka MK, Whitton JL (2000) Clinical implications of dysregulated cytokine production. *J Mol Med*. <https://doi.org/10.1007/s001090000086>
- Book
South J, Blass B (2001) *The future of modern genomics*. Blackwell, London
- Book chapter
Brown B, Aaron M (2001) The politics of nature. In: Smith J (ed) *The rise of modern genomics*, 3rd edn. Wiley, New York, pp 230-257
- Online document
Cartwright J (2007) Big stars have weather too. IOP Publishing PhysicsWeb. <http://physicsweb.org/articles/news/11/6/16/1>. Accessed 26 June 2007
- Dissertation
Trent JW (1975) *Experimental acute renal failure*. Dissertation, University of California

Always use the standard abbreviation of a journal’s name according to the ISSN List of Title Word Abbreviations.

Tables

All tables are to be numbered using Arabic numerals.

Tables should always be cited in text in consecutive numerical order.

For each table, please supply a table caption (title) explaining the components of the table.

Identify any previously published material by giving the original source in the form of a reference at the end of the table caption.

Footnotes to tables should be indicated by superscript lower-case letters (or asterisks for significance values and other statistical data) and included beneath the table body.

Figure Lettering

To add lettering, it is best to use Helvetica or Arial (sans serif fonts).

Keep lettering consistently sized throughout your final-sized artwork, usually about 2–3 mm (8–12 pt).

Variance of type size within an illustration should be minimal, e.g., do not use 8-pt type on an axis and 20-pt type for the axis label.

Avoid effects such as shading, outline letters, etc.

Do not include titles or captions within your illustrations.

Figure Numbering

All figures are to be numbered using Arabic numerals.

Figures should always be cited in text in consecutive numerical order.

Figure parts should be denoted by lowercase letters (a, b, c, etc.).

If an appendix appears in your article and it contains one or more figures, continue the consecutive numbering of the main text. Do not number the appendix figures, "A1, A2, A3, etc." Figures in online appendices [Supplementary Information (SI)] should, however, be numbered separately.

Figure Captions

Each figure should have a concise caption describing accurately what the figure depicts. Include the captions in the text file of the manuscript, not in the figure file.

Figure captions begin with the term **Fig.** in bold type, followed by the figure number, also in bold type.

No punctuation is to be included after the number, nor is any punctuation to be placed at the end of the caption.

Identify all elements found in the figure in the figure caption; and use boxes, circles, etc., as coordinate points in graphs.

Identify previously published material by giving the original source in the form of a reference citation at the end of the figure caption.

Figure Placement and Size

When preparing your figures, size figures to fit in the column width.

For large-sized journals the figures should be 84 mm (for double-column text areas), or 174 mm (for single-column text areas) wide and not higher than 234 mm.

For small-sized journals, the figures should be 119 mm wide and not higher than 195 mm.

Permissions

If you include figures that have already been published elsewhere, you must obtain permission from the copyright owner(s) for both the print and online format. Please be aware that some publishers do not grant electronic rights for free and that

Springer will not be able to refund any costs that may have occurred to receive these permissions. In such cases, material from other sources should be used.

Accessibility

In order to give people of all abilities and disabilities access to the content of your figures, please make sure that

- All figures have descriptive captions (blind users could then use a text-to-speech software or a text-to-Braille hardware)

- Patterns are used instead of or in addition to colors for conveying information (color-blind users would then be able to distinguish the visual elements)

- Any figure lettering has a contrast ratio of at least 4.5:1

Anexo III: Artigo 2: Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica

<https://www.poisson.com.br/livros/ambiente/volume13/MAF13.pdf>

Anexo IV: Artigo 3: Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo sol-gel

<https://www.poisson.com.br/livros/ambiente/volume13/MAF13.pdf>

Anexo V: Relatório Técnico: Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo

Mirian Dosolina Fusinato

**Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e
carvão ativo**

Pelotas, 2021

Mirian Dosolina Fusinato

Maria Alice Silva Amaral

Paula Irigon de Irigon

Pedro José Sanches

Uso das cinzas de casca de arroz para extração de sílica e carvão ativo

Relatório técnico desenvolvido para a empresa IRGOVEL e apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharias e Ciências Ambientais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-grandense, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre.

Pelotas, 2021

RESUMO

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil, responsável por 70% da produção nacional, a cidade de Pelotas possui grandes empresas beneficiadoras de arroz, o que traz um ótimo desenvolvimento para a região, porém o arroz possui em torno de 20% em massa de casca de arroz, o que torna esta casca de arroz um dos principais resíduos da nossa região. Em contrapartida a casca de arroz tem um razoável poder calorífico o que proporciona a sua utilização como combustível. As empresas da região utilizam esta casca como combustível para geração de energia. Porém o produto resultante desta queima são cinzas escuras, ainda com material incombusto. Considerando que 20% em massa da casca de arroz são as cinzas e este produto hoje é disposto em aterro, às indústrias se deparam com um custo alto de disposição além de ser prejudicial ao meio ambiente. Já na busca de soluções para esta situação das cinzas a Irgovel tem um trabalho de caracterização que permite a aplicação em solo agrícola, desta forma sendo sustentável e auxiliando os agricultores da região por causa dos teores de Nitrogênio e Fósforo contido na mistura de cinza e lodo. Mas dado ao volume gerado e considerando as demais indústrias arroseiras, alternativas, são necessárias para o aproveitamento destas cinzas de combustão. Nesta contribuição este trabalho apresenta os resultados do estudo realizado nas dependências do IFSul- Campus Pelotas, com o objetivo de avaliação da viabilidade de aplicar o método sol-gel designado tradicional e com o uso de ultrassom, na extração de sílica a partir destes resíduos locais, a cinza de casca de arroz (CCAC), ainda sem aproveitamento adequado. Bem como a utilização do resíduo carbônico resultante do processo, como adsorvente. As melhores condições pelo método assistido por ultrassom foram obtidas com razão molar de 4,4 e tempo de extração de 107 minutos, levando ao rendimento de 24,3% e 38,5%, para as CCAC₂ e CCAC₁, respectivamente. Os rendimentos obtidos para as CCAC₁ e CCAC₂ pelo método tradicional foram 63,3% e 38,5%. Foi constatado que o rendimento também depende das características das cinzas utilizadas. As amostras de sílica obtidas nas melhores condições pelo método assistido por ultrassom e tradicional, foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), BET (Brunauer, Emmett, Teller), BJH (Barret-Joyner-Halenda), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Ambas as sílicas obtidas apresentaram alta área superficial, mesoporos, alta pureza e distribuição granulométrica ultrafina, podendo atingir dimensões de nanopartículas, sendo que a extraída pelo ultrassom, ainda apresentou melhores resultados, demonstrando a efetividade do ultrassom na qualidade do produto gerado.

PALAVRAS-CHAVE: Reutilizar; Sustentabilidade; Resíduo, Sílica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	106
2 DESENVOLVIMENTO	108
2.1 METODOLOGIA	108
2.1.1 Coleta de amostra	108
2.1.2 RECEBIMENTO, HOMOGENEIZAÇÃO E QUARTEAMENTO DAS AMOSTRAS	108
2.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS (CCAC1 e CCAC2,)	109
Análise imediata	109
Difração de raios X (DRX)	110
Análise de Fluorescência de raios-X (FRX)	111
2.1.4 EXTRAÇÃO DA SÍLICA AMORFA	111
Processo sol-Gel	111
Método tradicional	112
Método sol-gel assistido por ultrassom	112
2.1.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA	113
2.1.6 METODOLOGIA DE ATIVAÇÃO DOS CARVÕES	113
2.2 OBJETIVO	112
2.3 RESULTADOS	114
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CCAC ₁ E CCAC ₂	114
Análise Imediata	114
Difração de raios X (DRX)	114
Análise de Fluorescência de raios-X (FRX)	116
2.3.2 RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE SÍLICA PELO MÉTODO TRADICIONAL E PELO MÉTODO MODIFICADO COM AUXÍLIO DE ULTRASSOM	117

2.3.3 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA OBTIDA	118
3. CONCLUSÃO	120
4. REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

A problemática do resíduo de casca de arroz e sua destinação, vem há tempos, com o avanço das tecnologias e principalmente das necessidades de substituição dos combustíveis fósseis por energias renováveis e com menores danos ao meio ambiente é que levou nos últimos anos ao crescimento da utilização destes resíduos agroindústrias para geração de energia. Aliado a isso, a CA é um resíduo com densidade baixa, muito leve, o que inviabiliza o transporte para grandes distâncias. Fatos estes que se somaram para a utilização deste resíduo em grande parte dentro da própria indústria de beneficiamento, e na região próxima.

As Cinzas da casca de arroz (CCA), são o subproduto da queima da CA e ainda com material incombusto, é um produto escuro, de baixo poder nutricional, pois mais de 80% dele é composto de matéria inorgânica, na sua maior parte sílica. Da mesma forma que a CA, possui densidade baixa também sendo de difícil transporte e armazenamento. A empresa parceira neste projeto, atuando em baixa demanda, gera cerca de 6 toneladas por dia, cerca de 140 toneladas por mês de cinzas de casca de arroz.

Nos últimos anos as nanopartículas de sílica vêm se tornando o foco nos estudos e desenvolvimentos, devido as suas aplicações em muitas áreas emergentes, como por exemplo, a biomedicina. (ATHINARAYANAN et al., 2015), eletrônica, fotocélulas, o aprimoramento das metodologias de obtenção deste produto, bem como, os ganhos na qualidade do produto, vem incentivando novos pesquisadores e diversos avanços foram alcançados.

O processo convencional para obtenção da sílica a partir de cristais de quartzo (areia) envolve múltiplos passos e altíssimas temperaturas e pressões. Estes procedimentos implicam em um processo de grande impacto ambiental e bastante caro (GOMES *et al.*, 2018; NASSAR; AHMED; RAYA, 2019).

A viabilidade de obtenção de nanopartículas sílica e aerogel a partir de resíduos agroindustriais, pelo método sol-gel é uma realidade, que vem se consolidando ao longo das últimas duas décadas, tanto em pesquisas com resíduos de beneficiamento de arroz. (KLEIN, 2021; PIJARN et al., 2010; YUVAKKUMAR et al., 2014), como com bagaço de cana-de-açúcar, mandioca, bambu e outros resíduos vegetais. (ADEBISI et al., 2018; ASIM et al., 2019; DURAIRAJ et al., 2019;

EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020), tornando-se uma alternativa para o atual método de alto gasto energético (CETEM/MCTIC, 2019).

Segundo Soltani (2015), a solubilidade da sílica amorfa a $\text{pH} = 10$ é baixa a muito baixa e, com o aumento do pH , a solubilidade aumenta. Esse comportamento único de solubilidade torna a sílica extraível na forma pura de sílica gel, solubilizando-a em condições alcalinas, portanto é possível extrair sílica amorfa da CCA por extração alcalina a baixa temperatura.

O método precursor de muitas pesquisas atuais, que adotam o processo sol-gel foi divulgado por Kalapathy e colaboradores. (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2001, 2002) que utilizaram a metodologia sol-gel para extrair sílica a partir da cinza da casca de arroz.

Nesta contribuição, o presente trabalho consiste na avaliação da viabilidade de aplicar o método sol-gel na extração de sílica a partir de resíduos locais, ainda sem aproveitamento adequado, identificado com CCAC.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 METODOLOGIA

As amostras foram coletadas na indústria, segundo o procedimento descrito no item 2.1.1, em dois pontos do processo específicos, identificados como ponto 2 e ponto 3. O ponto 1 corresponde a CA, *in natura*, na alimentação do processo.

2.1.1 Coleta de amostra

- Início da coleta com sistema estável no ponto de operação normal, sem variações bruscas de operação;
- Coletado em cada ponto a cada 2 horas, sempre começando pelo ponto 1, em um período de 8 horas. Aproximadamente 2 kg de amostra. Conforme figura 1;
- Identificadas às amostras conforme o fluxograma;
- Armazenadas em saco plástico fechado.

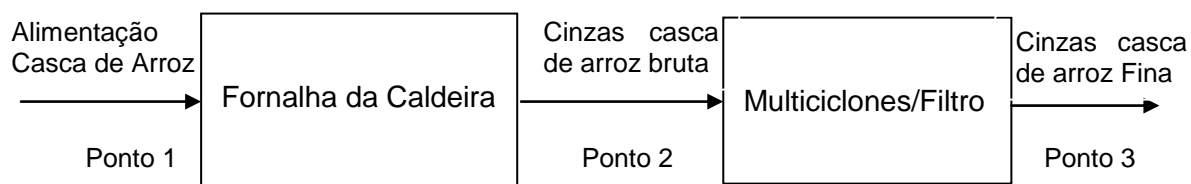


Figura 1: Esquema de coleta de amostras

2.1.2 Recebimento, homogeneização e quarteamento das amostras.

As amostras foram recebidas, homogeneizadas e realizado o quarteamento, conforme figura 2.

	
<p>Amostras como recebidas</p>	<p>A amostra é homogeneizada e faz-se uma pilha em local limpo</p>
	
<p>Na sequência divide-se a pilha em 4 montes iguais</p>	<p>Retira os montes em diagonal e misturar novamente, refazer o procedimento até aproximadamente 2 kg de amostra final.</p>

Figura 2: Recebimento e preparação das amostras

2.1.3. Caracterização dos resíduos (CCAC1 e CCAC2)

Análise imediata

As amostras foram preparadas e analisadas em triplicata, segundo a norma ASTM D1762 (ASTM, 2007), para análise dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas. Enquanto, para a determinação do teor de Carbono fixo foi considerado o carbono que não volatiliza obtido matematicamente, subtraindo de 100 os teores de umidade, materiais voláteis e cinzas das amostras, conforme Fernandes (2015) (Figura 3).

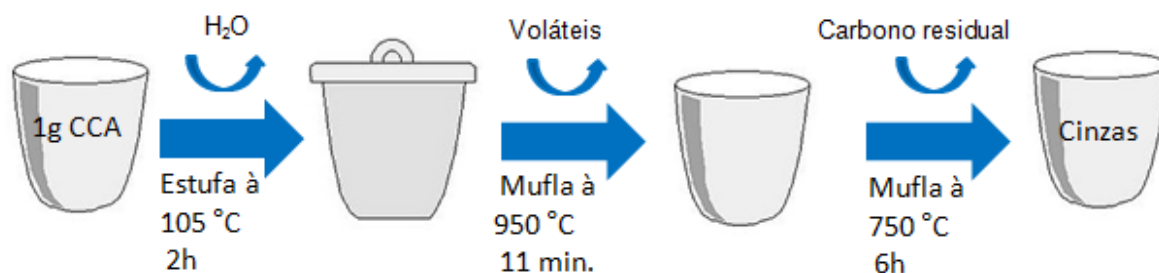


Figura 3: Sequência de análises conforme norma ASTM D1762 (2007)

Difração de raios X (DRX)

A caracterização mineralógica das CCA e sílicas geradas foram realizadas através de análise de Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro de Raios-X modelo Miniflex 300 (Rigaku) operando a 30 kV e 10mA, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($CuK\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e uma velocidade de varredura de $0,03^\circ$ por segundo na faixa 2θ entre 5 e $99,98^\circ$ na Central Analítica CADEQ, UFSM-RS. A identificação dos picos foi efetuada através do software do Difratômetro, o PDXL (*integrated x-ray powder diffraction software*). Utilizando o mesmo software, foram obtidos os parâmetros estruturais de célula unitária e cálculo do tamanho da largura a meia altura (FWHM).

O tamanho do cristalito foi estimado através da fórmula de Scherrer, utilizando a reflexão mais intensa em 2θ , (**Eq.1**) (Lu, Zhou, Han, & Yu, 2015).

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde: k é a constante de Scherrer, neste caso foi usado $0,9$; λ é o comprimento de onda utilizada em nm; β é a largura a meia-altura do pico de difração de maior intensidade do cristalito (FWHM) em radianos e θ é o ângulo de Bragg, e em radianos.

Para obter o índice de amorfismo, foi aplicado o cálculo do índice de cristalinidade (I_{cris}) (**Eq2.**), (STERN; SEGERMAN, 1968). Utilizando o software Origin.

$$I_{cris} (\%) = 100 * A_{cris} / (A_{cris} + A_{am}) \quad (2)$$

Onde é calculado a partir da área integral da intensidade dos picos cristalinos A_{cris} e a área integral da intensidade do pico amorfo A_{am} . Para o valor do índice de amorfismo faz-se $100 \cdot I_{\text{cris}}$.

Análise de Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química semi-quantitativa foi realizada através de FRX, as amostras foram analisadas no aparelho Epsilon1 da fabricante Panalytical, na curva de calibração Ominion semi-quantitativa, sob as seguintes condições de análise: anodo de Ag; kV: 50; μA : 100; Filtro: Cu-500; Detector: SDD5; Atmosfera: Ar. As análises foram realizadas no laboratório itt Fóssil da UNISINOS.

2.1.4 Extração de sílica amorfa

Processo sol-gel

A obtenção da sílica foi baseada no processo sol-gel aplicando a extração alcalina, com e sem auxílio de ultrassom, seguido de neutralização com HCl para precipitação, condensação e gelificação (Figura 4).

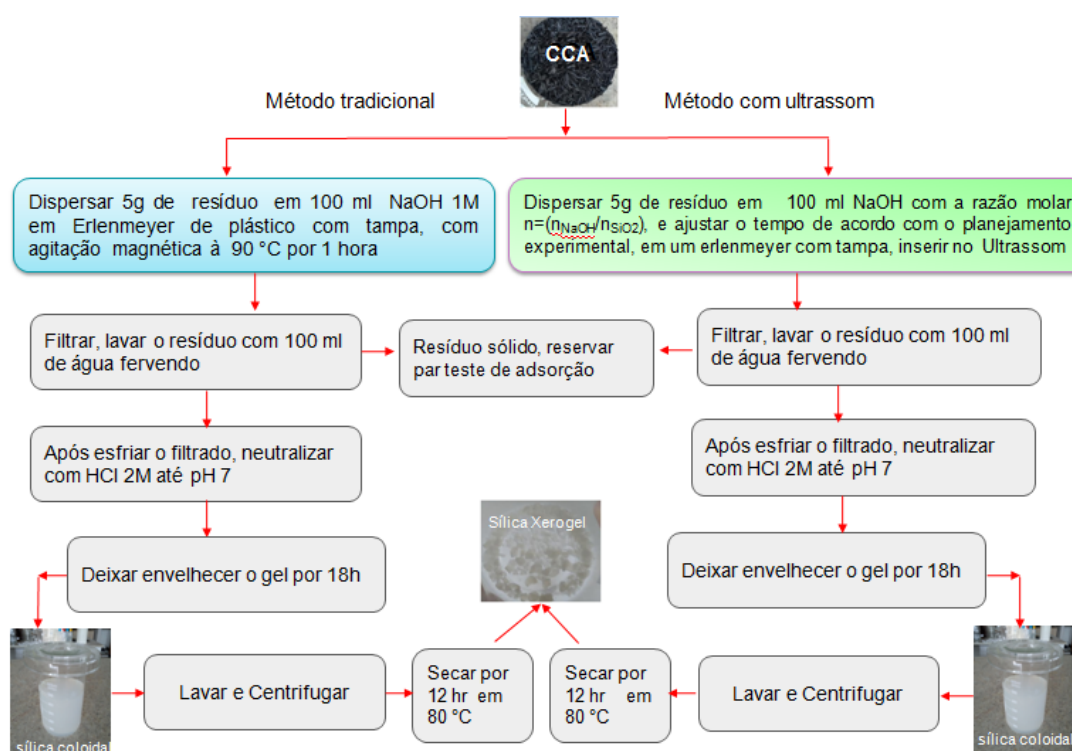


Figura 4: Diagrama esquemático processo sol-gel tradicional e por ultrassom

Método tradicional

Para efeito de comparação com o método sol-gel auxiliado por ultrassom, foi adotado o método chamado de tradicional, previamente estudado (FUZINATTO, M.D., SANCHES FILHO, P.J., IRIGON, 2021). O qual foi baseado no método sol-gel realizado por Kalapathy *et al.*, (2001), com adaptação. Onde, 5 g de amostra foram misturadas com 100 ml de NaOH 1M, por 1 hora a 90 °C com agitação magnética constante. Na sequência foi realizada a filtragem em papel filtro quantitativo, o resíduo carbônico foi reservado para posterior análise e o filtrado após resfriamento em temperatura ambiente, foi neutralizado com HCl 2 M, até pH 7, envelhecidas por 18h, lavadas com água destilada e centrifugadas 15 minutos a 2500 rpm, até eliminação do NaCl, com ausência de turvação pela adição de nitrato de prata. Em seguida foram secas em estufa a 80 °C, por 24h, obtendo-se a sílica.

Método sol-gel assistido por ultrassom

Com o objetivo de avaliar a homogeneidade da potência dentro do banho de ultrassom ou possíveis regiões de maior intensidade de cavitação, tiras de papel de alumínio (5cm x 10 cm) foram mergulhados dentro do banho, por um período de trinta segundos. Estas tiras foram colocadas em vários pontos do banho e mantidas ao longo da superfície até próximas ao fundo. A intensidade da onda ultrassônica foi avaliada pelo desgaste provocado nas mesmas (SANTOS; CAPELO, 2007).

5 g da CCAC₁ foram misturadas com diferentes proporções molares de NaOH para sílica das cinzas casca de arroz ($n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$), em um Erlenmeyer com tampa de 200 ml, e inseridos no ultrassom, em diferentes tempos de reação, conforme planejamento estatístico. A temperatura de trabalho foi de 60°C limitante do aparelho.

Após a extração os procedimentos de precipitação, filtragem, gelificação, envelhecimento, lavagem e secagem seguiram a metodologia descrita no método tradicional,

A determinação do rendimento foi calculada a partir do teor de cinzas das amostras, obtidos na caracterização imediata, (Eq. 3).

$$\% \eta = (SiO_2 / (TC \times MO)) * 100 \quad (3)$$

Onde: SiO_2 = Peso final da sílica, em gramas; MO = massa de amostra inicial, em gramas; e TC = Teor de cinzas, em fração mássica.

2.1.5 Caracterização das amostras de sílica

Para caracterização da sílica, o seu grau de amorfismo foi determinado por Difração de raios-X (DRX), conforme descrito nas amostras de resíduos sólidos.

A morfologia e tamanho das partículas das amostras foram também investigados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento modelo EVO LS15 (Zeiss) em alto vácuo, com detectores BSE (elétrons retroespalhados) no laboratório it Fuse, UNISINOS. Para preparação das amostras, foi realizada secagem durante 22 h a 70°C e posteriormente o material particulado foi depositado em fita dupla face de carbono e recoberto com Au (ouro) em metalizadora (Quorum, modelo Q150R) durante 60 s.

A composição química qualitativa foi realizada através do EDX. Nesta etapa do trabalho foram realizadas análises da composição química qualitativa através da técnica da Energia dispersiva, modelo X-Act (Oxford).

2.1.6 Metodologia de ativação dos carvões

Este estudo está sendo realizado por outra equipe do grupo de pesquisa do MECA e será apresentado no próximo relatório.

2.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar as melhores condições para obtenção de sílica a partir de cinzas de casca de arroz, pelo processo sol-gel, método tradicional adaptado e assistido por ultrassom.

Como objetivos específicos, propõe-se:

- a) Caracterizar as cinzas de casca de arroz obtidas em combustão (CCAC) e através da norma ASTM D1762 (ASTM, 2007). Através das análises de % de umidade, % de voláteis, % das cinzas residuais e o cálculo do carbono fixo;
- b) Caracterização as CCAC, através de DRX, MEV, EDS e FRX;

- c) Extrair a sílica das CCAC a partir do processo sol-gel tradicional e assistido por ultrassom;
- d) Caracterizar a sílica obtida a partir das CCAC através das análises de DRX, MEV e EDS.

2.3 RESULTADOS

2.3.1 Caracterização das CCAC₁ E CCAC₂

Analise imediata

A análise imediata está representada na **tabela 1**.

Tabela 1 - Características gerais da casca de arroz (% p.p ± SD)

Análise Imediata (% peso)	CCAC ₁	CCAC ₂
Umidade	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Material Volátil	4,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1
Carbono Fixo *	5,5	2,0
Cinzas	87,9 ± 0,5	93,8 ± 0,2

*O Carbono fixo é obtido matematicamente: 100% menos a % umidade, % Material Volátil e % cinzas. Onde: SD desvio padrão.

Conforme análise dos dados da tabela 1, podemos identificar que as duas cinzas provenientes da combustão em sistema de grelha móvel, possuem baixa proporção de material volátil e carbono fixo. Estes resultados refletem os processos termoquímicos onde estas cinzas foram geradas, percebe-se que a CCAC₂ sofreu um processo de combustão mais intenso reduzindo os níveis de carbono tanto fixo como volátil e com maior teor de cinzas de 93,8 ± 0,16, quando comparada a CCAC₁.

Difração de raios-X das CCAC₁ e CCAC₂

A **figura 5** apresenta a comparação dos difratogramas para as duas amostras utilizadas neste estudo. Podemos verificar na cor vermelha o difratograma da CCAC₁, onde apresenta o halo de amorfismo característico da sílica com pico

centralizado, localizado entre as posições 2θ 15° e 30° , porém é possível observar um pico de cristobalita na posições 2θ 22° , com intensidade de até 600 cps, e na cor preta o difratograma das $CCAC_2$ onde o halo do amorfismo é menor, e o pico de cristobalita chega à intensidade de 2000 cps.

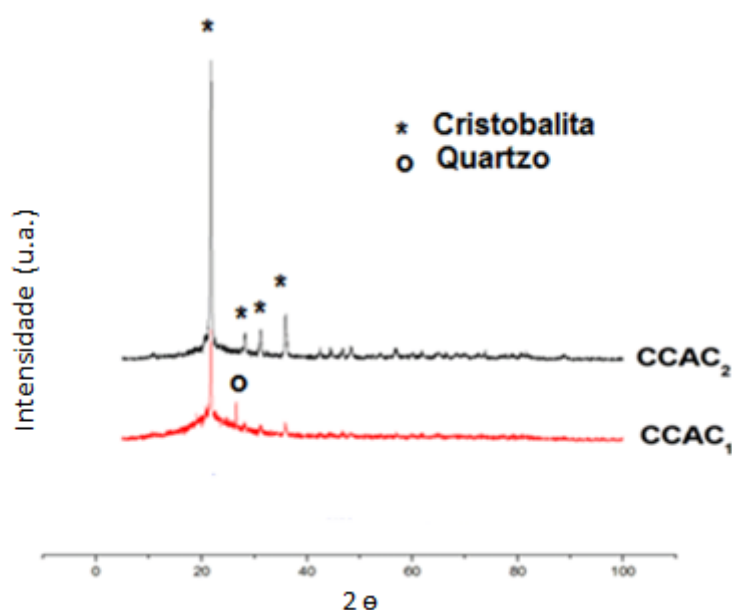


Figura 5: Difratogramas das amostras de $CCAC_1$ e $CCAC_2$

Na Tabela 3 estão listados os índices de amorfismo das $CCAC_1$ e $CCAC_2$, e seus respectivos tamanhos de cristalito. Se compararmos estes dados com a análise imediata, conforme Tabela 2, o carbono volátil e fixo vai reduzindo na ordem inversa ao tamanho do cristalito e índice de amorfismo. Baseados na bibliografia o aumento da temperatura, em que ocorre o processo termoquímico, é um dos responsáveis pela transformação da sílica de amorfa para cristalina. Conforme apontam alguns autores a cristalização inicia em temperatura acima de 700°C (CORDEIRO, 2009; FERNANDES et al., 2016) e outros que esta temperatura é acima de 800°C . (CHAUHAN; KUMAR, 2013; GHORBANI et al., 2013; SOLTANI et al., 2015) os resultados corroboram para a afirmação que é nesta faixa que realmente inicia-se a formação da cristobalita. Cordeiro (2014) demonstra no seu trabalho a correlação entre o índice de amorfismo e a temperatura de queima, onde é possível constatar que o aumento de temperatura de processo provoca a queda no índice de amorfismo. Cabe também salientar que além da temperatura de queima existem

outras variáveis que interferem diretamente na eficiência do processo e por sua vez na reatividade destas cinzas, tais como, tempo de residência, tipo de processo, resfriamento, granulometria e composição do material. Por fim, é evidenciado que a DRX está de acordo com a análise imediata das amostras.

Tabela 2 - Teor de amorfismo e Tamanho do cristalito das CCA

	CCAC ₁	CCAC ₂
Índice de cristalinidade (%)	5	15
Índice de amorfismo (%)	95	85
Tamanho do cristalito (nm)	25	30

Fluorescência de raios-x das CCAC₁ e CCAC₂

A Tabela 3 apresenta a composição dos óxidos determinados pela FRX das amostras de CCAC₁ e CCAC₂, CCAP utilizadas neste estudo e a comparação com outros autores.

Tabela 3 - FRX das amostras de CCA e resultados comparativos

Óxido	CCAC ₁	CCAC ₂	CCAP	Fernandes <i>et al.</i> (2016) RHA MG	Flores <i>et al.</i> (2021)
SiO ₂	88,21	89,455	71,318	90,02	87,9
Na ₂ O	0,01	0,01	0,01	N.A.	N.A.
MgO	2,977	2,258	1,747	0,01	1,26
Al ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,07	0,06
P ₂ O ₅	1,132	1,087	0,932	0,34	0
Cl	0,346	0,291	0,917	0,03	0
CaO	0,804	1,034	0,875	0	3,4
MnO	0,205	0,258	0,25	0	N.A.
Fe ₂ O ₃	0,06	0,085	0,085	0,01	0,33
K ₂ O	1,692	2,78	2,201	0,81	5,58
SO ₃	0,164	0,119	0,169	0,07	0
PF	4,355	2,58	21,437	9,88	N.A.

Observa-se uma constituição semelhante entre as CCAC₁ e CCAC₂ com teores de Sílica de 88,2% e 88,9%. Também semelhantes às cinzas utilizadas no trabalho de Flores 2021, a qual foi obtida de uma indústria de Bagé-RS, que emprega o mesmo tipo de CA na combustão, gerando cinzas semelhantes à deste estudo. Da mesma forma, se comparadas com as cinzas de casca de arroz de

Fernandes 2016 a RHA MG que é obtida por combustão e em sistema de grelha móvel, mesmo processo termoquímico das cinzas de combustão analisadas neste estudo, são também resultados muito próximos. Como observado à análise imediata, a CCAC₂ apresenta um teor menor de perda ao fogo e níveis maiores de K₂O. O potássio contido na CCA acelera tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material (UGHEOKE; MAMAT, 2012) assim como o P₂O₅. A CCAP apresenta 71,3% em sílica, é uma cinza obtida a temperaturas mais baixas restando maior quantidade de compostos que volatilizam em processos com temperatura mais alta (Combustão) aqui indicada pelo Cloreto e pela quantidade de PF (DHYANI; BHASKAR, 2019).

2.3.2 Rendimento de extração de sílica pelos métodos: tradicional e com auxílio de ultrassom

Na tabela 4 estão demonstrados os rendimentos da sílica extraída pelo método tradicional e pelo método modificado com auxílio de ultrassom, para as CCAC₁ e CCAC₂, e também para a sílica comercial.

Tabela 4 - Rendimentos em sílica (% ± SD), comparando o método tradicional com ultrassom.

Produto	Rendimento sílica (%) Tradicional	Rendimento da Sílica (%) Ultrassom
CCAC ₂	33,9 ± 1,5%	24,3 ± 1,2%
CCAC ₁	63,3 ± 0,8 %	38,46 ± 0,7 %
Sílica Comercial	98,2 ± 0,5%	98,8 ± 0,6 %

Onde: SD= Desvio padrão

Os resultados apresentados comprovam que o método de extração sob ultrassom mostrou-se reprodutível, com coeficientes de variação (CV) inferiores a 5%, observa-se também a dependência da matriz a ser extraída, onde amostras com maior cristalinidade apresentaram menores rendimentos. Fato também apresentado pelo método tradicional. Uma matriz mais complexa como a das CCAC₁ e CCAC₂ que apresentam diferenças tanto nas suas impurezas, como nas variáveis do processo termoquímico aplicado na CA, tais como temperatura de operação, tempo

de residência e resfriamento aplicado, podem resultar em diferentes morfologias, estruturas e reatividade (FERNANDES, 2020).

Quando aplicado à amostra de sílica comercial que representa uma matriz simples, com sílica amorfa, os rendimentos atingiram o valor de recuperação de 98,8%, indicando mínimas perdas durante o processo de extração da sílica. A influência da matriz no processo extrativo foi confirmada, quando a dissolução da sílica comercial foi atingida no tempo de 20 minutos. Situação também confirmada quando comparado com o método tradicional.

A temperatura da reação é o fator mais significativo na eficiência de dissolução da sílica, o que no caso deste trabalho ficou em 60°C no método com ultrassom, em função de limitações do aparelho, mesmo assim a energia fornecida pelo ultrassom permitiu a obtenção de rendimentos aceitáveis. (MOURHLY et al., 2019; ZAKY et al., 2008).

2.3.3 Caracterização da sílica extraída

A Figura 6 apresenta a comparação do DRX para as sílicas de cinzas de casca de arroz (SCCAC₁) obtidas pelo método tradicional e sob ultrassom onde se verifica apenas o halo de amorfismo característico da sílica com pico centralizado, localizado entre as posições 2θ 15° e 30°, confirmando 100% da sílica presente nestas amostras encontradas na forma amorfa, não apresentando diferenças entre os produtos obtidos pelos dois métodos. As sílicas obtidas por ultrassom nas diferentes condições, quando analisadas, apresentaram difratogramas semelhantes evidenciando as mesmas características.

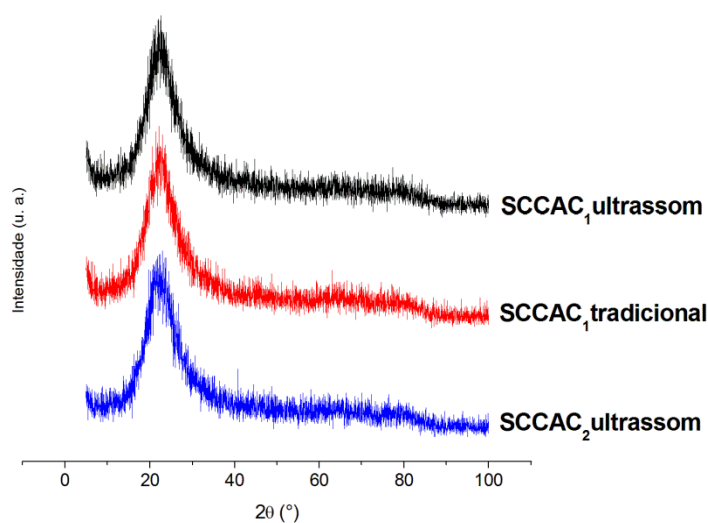


Figura 6: Difratogramas das amostras de SCCAC₁ obtida pelo método tradicional, SCCAC₁ e SCCAC₂ pelo método de ultrassom.

A Figura 7 mostra a micrografia e a microanálise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) entre as sílicas (SCCAC₁) obtidas pelos dois métodos: o tradicional e o ultrassom. As duas apresentam pequenas partículas de diferentes tamanhos, e com grandes aglomerados. Na Fig. 7a está o resultado da análise da sílica obtida pelo método de ultrassom e na Fig. 7b está à análise da sílica obtida pelo método tradicional.

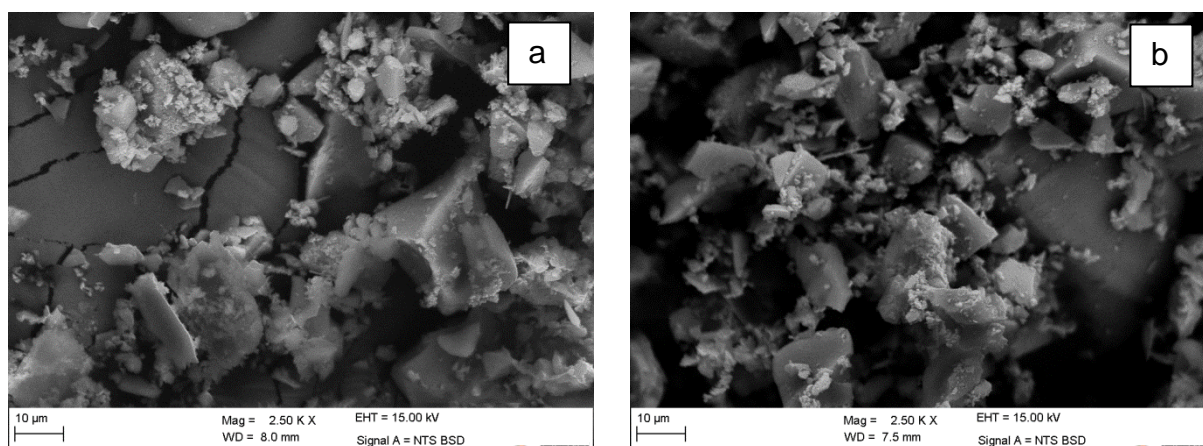


Figura 7: Imagens de MEV (a)SCCAC₁ Ultrassom, (b)SCCAC₁ Tradicional.

A análise qualitativa do Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) confirma a pureza do produto de sílica como silício e o oxigênio constituem 100%, tanto na amostra obtida através do método tradicional e na obtida pelo método ultrassom. Pico de ouro é devido ao revestimento de ouro na amostra, enquanto pico

de carbono devido à fita adesiva de carbono usada para montar a amostra. A composição elementar das amostras confirmadas por EDX é exibido na Tabela 5, conforme as imagens na Figura 8.

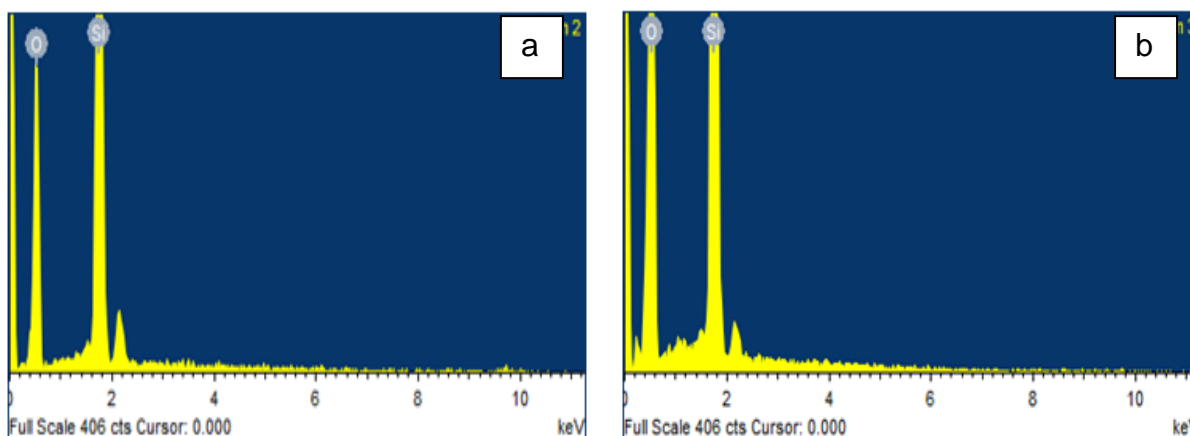


Figura 8: EDX das amostras (a) SCCAC₁ Ultrassom, (b) SCCAC₁ Tradicional

Tabela 5 - EDX de SCCAC₁ Ultrassom e SCCAC₁ Tradicional

Elemento		SCCAC ₁ Ultrassom		SCCAC ₁ Tradicional	
		Peso%	Atômico%	Peso%	Atômico%
O	k	43,37	57,35	56,71	69,7
Si	k	56,63	42,65	43,29	30,3
		100	100	100	100

3. CONCLUSÃO

Através deste estudo foi possível desenvolver um método para extração de sílica de alta pureza auxiliado por ultrassom, a partir dos resíduos sólidos termoquímicos de combustão.

A obtenção de sílica com alto grau de amorfismo e uma partícula na ordem de nano, é de grande importância devido ao seu interesse na indústria e suas aplicações, tais como eletrônico, cerâmica, borracha, medicina, catalisadores. Frente a isso a possibilidade da obtenção deste produto com tais características, a partir de resíduos gerados em grandes quantidades na região e no mundo, constitui uma alternativa de agregar valor e um destino ambientalmente correto para este passivo ambiental.

4. REFERÊNCIAS

- ADEBISI, J. A. et al. Extraction of silica from cassava periderm using modified sol-gel method. **Nigerian Journal of Technological Development**, v. 15, n. 2, p. 57, 2018.
- ASIM, N. et al. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.
- ASTM. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal - Designation: D 1762 – 84 (Reapproved 2007). **Annual Book of ASTM Standards**, v. 84, n. 2, p. 292–293, 2007.
- ATHINARAYANAN, J. et al. Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 275–281, 2015.
- CETEM/MCTIC. **Silício grau solar: uma revisão das tecnologias de produção**. Rio de Janeiro: Silvia Cristina Alves França, 2019.
- CHAUHAN, R. P.; KUMAR, A. Radon resistant potential of concrete manufactured using Ordinary Portland Cement blended with rice husk ash. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 413–420, dez. 2013.
- CORDEIRO, L. DE N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil—Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- CORDEIRO, L. DE N. P.; MASUERO, Â. B.; MOLIN, D. C. C. D. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 150–158, 2014.
- DURAIRAJ, K. et al. Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from Bambusa vulgaris leaves and its environmental applications: kinetics and isotherms studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 3, p. 653–664, 2019.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. Pyrolysis of biomass. **Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels**, p. 217–244, 2019.
- EBISIKE, K.; OKORONKWO, A. E.; ALANEME, K. K. Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 1, p. 550–554, 2020.
- FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.
- FERNANDES, I. J. **Avaliação de sílicas e materiais à base de silício obtidos a partir de cinzas de casca de arroz de diferentes processos de combustão**. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica

e de Materiais—Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2020.

FERNANDES, I. J. ET AL. Caracterização do Resíduo Industrial Casca De Arroz Com Characterization of Rice Husk Industrial Waste Toward Its Use As Biomass. **6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**, v. 1, p. 1–9, 2015.

FERNANDES, L. **Caracterização de diferentes tipos de sílicas amorfas (SAS's) para uso na indústria cerâmica**. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica 18 a 21 de maio de 2014, Bento Gonçalves, RS, Brasil. **Anais...Bento Gonçalves´-RS: 2014**.

FLORES, C. G. et al. Synthesis of potassium zeolite from rice husk ash as a silicon source. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, n. July, p. 100201, 2021.

FUZINATTO, M.D., SANCHES FILHO, P.J., IRIGON, P. I. Uso das cinzas de casca de arroz para obtenção de sílica pelo processo solgel. In: **Meio Ambiente em Foco – Volume 13**. Poisson ed. Belo Horizonte - MG: [s.n.]. p. 72–82.

GHORBANI, F. et al. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 821–828, set. 2013.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. Silica and its peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 42, n. 1, p. 45, 2001.

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.

KLEIN, T. H. R. **Obtenção de silício metálico a partir da cinza da casca do arroz**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)—Bagé-RS: Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, 2021.

LU, Y. et al. Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. **RSC Advances**, v. 5, n. 73, p. 59792–59803, 2015.

MOURHLY, A. et al. Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design. **Microchemical Journal**, v. 145, n. July 2018, p. 139–145, 2019.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; RAYA, M. A. A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 251–263, 15 maio 2019.

PIJARN, N. et al. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 462–468, 2010.

SANTOS, H. M.; CAPELO, J. L. Trends in ultrasonic-based equipment for analytical

sample treatment. **Talanta**, v. 73, n. 5, p. 795–802, 2007.

SIMUNDI, F. S. M. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz.**

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA)—Porto Alegre - RS: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

STERN, P. G.; SEGERMAN, E. On the structure of polypropylene fibres. **Polymer**, v. 9, n. C, p. 471–477, 1968.

UGHEOKE, I. B.; MAMAT, O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. **Maejo International Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. 430–448, 2012.

YUVAKKUMAR, R. et al. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272–281, 2014.

ZAKY, R. R. et al. Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. **Powder Technology**, v. 185, n. 1, p. 31–35, 2008.