

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILME
POLIMÉRICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ**

AUTOR: CARLOS SERGIO FERREIRA
ORIENTADOR: DR. ING. HUMBERTO GRACHER RIELLA

FLORIANÓPOLIS
AGOSTO 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILME
POLIMÉRICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação Apresentada À Universidade
Federal de Santa Catarina para Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Dr. Ing. Humberto Gracher Riella

CARLOS SERGIO FERREIRA

FLORIANÓPOLIS
AGOSTO 2005

“Todos nós, brasileiros, somos carne da carne daqueles pretos e índios supliciados. Todos nós brasileiros somos, por igual a mão possessa que os supliciou. A doçura mais terna e a crueldade mais atroz aqui se conjugaram para fazer de nós a gente sentida e sofrida que somos e a gente insensível e brutal, que também somos.”

RIBEIRO, Darcy. *O Povo Brasileiro*

**Com carinho, admiração e gratidão à Rute Regina
por primeiramente me incentivar no caminho que
culminou com este trabalho.**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Jorge Ferreira e Maria José Ferreira, por me transmitir segurança e incentivo nos momentos de maior necessidade, além do apoio e sabedoria dedicados desde o meu nascimento.

Aos meus amigos Henrique Cardoso e Michel Batista pelo apoio nas horas difíceis e pelos grandes momentos vividos juntos.

Aos professores Humberto G. Riella e Nivaldo C. Kuhnen pelos conhecimentos transmitidos ao longo da execução deste trabalho.

Ao amigo Murilo pela ajuda especial e aos colegas de laboratório pelo companheirismo na caminhada ao longo deste estudo.

Aos funcionários vinculados ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Edivilson Silva e João Francisco Gomes Correia pelo apoio e tempo despendidos ao longo deste trabalho.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivo e alegrias.

RESUMO

As reservas mundiais de petróleo irão se acabar nos próximos 100 anos. Para um país como o Brasil, a biomassa será um substituto natural do petróleo, seja na geração de energia ou na obtenção de novos materiais. No beneficiamento do arroz, a casca resultante se apresenta como alternativa de biomassa empregada na geração de calor para secagem de grãos de arroz. Como resultado deste processo, surge a cinza da casca de arroz (CCA) que por ser rica em sílica (SiO_2) é uma potencial fonte alternativa de matéria-prima para aplicações diretas ou indiretas em alguns setores industriais. Neste trabalho utilizou-se a CCA obtida a partir do processo de combustão da casca, na obtenção de um material baseado em sílica, na forma de um filme polimérico flexível que pode ser explorado como substituto plástico. A sílica foi extraída utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH). A reação de extração produziu silicato de sódio e CCA residual que foi avaliada como um potencial adsorvente pela sua área superficial. A CCA foi extraída utilizando NaOH nas concentrações de 1, 2 e 2,7N e avaliada nos tempos reacionais de 1, 2 e 3 horas para cada concentração estudada. Os silicatos solúveis apresentaram módulos de sílica (MS) entre 2,04 e 2,83. Esse silicato resultante foi concentrado para aproximadamente 3N NaOH e utilizada para produzir o filme de silicato de sódio flexível. O filme secado a temperatura ambiente apresentou aproximadamente 22% de umidade. A análise de DRX mostrou a existência de silicato na forma amorfa presente no filme. Os dados de FTIR indicaram a presença dos grupos Silanol (Si-OH) e Siloxane (Si-O-Si), além de confirmar a diferença entre a superfície e interior da estrutura.

ABSTRACT

The world reserves of petroleum will finish in about 100 years. For a tropical country like Brazil, biomass will be the natural substitute for petroleum at the power generation or development of new materials. The resulting husk of the rice production is an alternative source of the biomass in the heat generation for drying rice. As a result of this combustion process, the rice husk ash is produced. This ash can be rich in silica (SiO_2) and is a potential alternative source of raw material for application in several areas. Soon, in this way the cycle of the rice production will be completed. After all, the ideal industrial process is that will not generate waste. Considering this, this work used the rice husk ash from husk combustion process as a silica source to production of silica-based material at shape of a flexible polymeric film, which can be used as plastic substitute. Silica was extracted using sodium hydroxide (NaOH) and produced sodium silicate with unreacted ash, which was valued as a potential adsorbent by BET specific surface area. Rice Husk ash was extracted using 1, 2 and 2,7N NaOH during 1, 2 and 3 hours for each concentration studied. Soluble silicate extract was concentrated by volume reduction and adjusted to 3N NaOH. This solution was used to produce flexible silicate film. Moisture content of the silica film dried at room temperature was approximately 22%. X-Ray Diffraction (XRD) analysis showed that silicate existed in an amorphous form in the film. Fourier Transform Infrared (FTIR) data indicated the presence of Silanol (Si-OH) and Siloxane (Si-O-Si) groups and also confirmed the difference in the surface and the interior structure.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	7
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 CASCA DE ARROZ (CA)	8
2.1.1 GERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ	11
2.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)	13
2.2.1 PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CCA	14
2.3 SÍLICA	17
2.3.1 SILICATOS	19
2.3.1.1 SILICATO DE SÓDIO	24
2.3.1.1.1 PRODUÇÃO DOS SILICATOS DE SÓDIO.....	24
2.3.1.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SILICATOS DE SÓDIO	25
2.3.1.1.3 APLICAÇÕES DOS SILICATOS SOLÚVEIS	26
2.3.2 FILMES POLIMÉRICOS	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)	29
3.1.1 ORIGEM	29
3.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA CCA	30
3.1.2.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR.....	30
3.1.2.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	31
3.1.2.3 UMIDADE	31
3.1.2.4 TEOR DE CARBONO	32

3.2 PROCESSAMENTO DA CCA	32
3.2.1 PARÂMETROS REACIONAIS	33
3.2.1.1 TEMPOS DE REAÇÃO	33
3.2.1.2 QUANTIDADES REACIONAIS	33
3.2.1.3 OPERACIONALIDADE	35
3.2.2 LIXÍVIA DA CCA	36
3.2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO	38
3.2.3.1 DENSIDADE DO SILICATO DE SÓDIO	38
3.2.3.2 MÓDULO DE SÍLICA	40
3.2.3.2.1 QUANTIDADE MOLAR DE SÍLICA	40
3.2.3.2.2 QUANTIDADE MOLAR DE ÓXIDO DE SÓDIO	41
3.2.4 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO RESIDUAL	43
3.2.4.1 ESTUDO DA TEMPERATURA E PROPORÇÃO DA ÁGUA IDEAL	44
3.2.4.2 ÁREA SUPERFICIAL	44
3.3 ELABORAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO	45
3.3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO FILME OBTIDO	48
3.3.1.1 UMIDADE	48
3.3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	49
3.3.1.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIE	50
3.3.1.4 TAXA DE TRANSMISSÃO DE VAPOR	50
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
4.1 CARACTERÍSTICAS DA CCA	51
4.1.1 ANÁLISE QUÍMICA	51
4.1.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	53
4.1.3 UMIDADE	53
4.1.4 TEOR DE CARBONO	53

4.2 CARACTERÍSTICAS DO SILICATO E DO CARVÃO.....	54
4.2.1 SILICATO: MÓDULO DE SÍLICA E DENSIDADE BAUMÉ	54
4.2.2 CARVÃO: TRATAMENTO IDEAL E ÁREA SUPERFICIAL	59
4.3 CARACTERÍSTICAS DO FILME FORMADO.....	61
4.3.1 UMIDADE	61
4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	62
4.3.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	63
4.3.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA	65
5 CONCLUSÕES	66
6 BIBLIOGRAFIA.....	67

FIGURAS

FIGURA 1: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO E DESCOBERTAS DE PETRÓLEO.	2
FIGURA 2: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO CICLO TOTAL DE MATERIAIS.....	4
FIGURA 3: PLANTAÇÃO DE ARROZ.	8
FIGURA 4: COMPOSIÇÃO DA CASCA DE ARROZ, PORCENTAGEM EM PESO.	9
FIGURA 5: DEPÓSITO DE CCA AO LONGO DE ESTRADAS PRÓXIMAS AS UNIDADES DE BENEFICIAMENTO DE ARROZ	12
FIGURA 6: DIAGRAMA DE APLICAÇÃO DA CASCA DE ARROZ (CA) E CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA) RESULTANTES DO BENEFICIAMENTO DO ARROZ	16
FIGURA 7: ESTRUTURAS DA SÍLICA, AMORFA E CRISTALINA.....	19
FIGURA 8: ARRANJOS DE TETRAEDROS PARA A SÍLICA	20
FIGURA 9: SILICATOS COM ESTRUTURA EM CAMADAS.....	22
FIGURA 10: ESTRUTURA 3D NA FORMA CRISTOBALITA, SiO_2 CRISTALIZADA.	23
FIGURA 11: REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO.	27
FIGURA 12: DIAGRAMA DE FASES PARA O SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ MOSTRA A ESCALA DE COMPOSTOS E SOLUÇÕES ESTÁVEIS À TEMPERATURA AMBIENTE, JUNTO COM VÁRIOS PRODUTOS COMERCIAIS.....	28
FIGURA 13: FOTO ILUSTRATIVA DA CINZA DA CASCA DE ARROZ SECA.	30
FIGURA 14: ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL, COM REFLUXO	37
DE VAPORES.....	37
FIGURA 15: SOLUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO OBTIDO.	37
FIGURA 16: CARVÃO RESIDUAL.	38
FIGURA 17: SOLUÇÃO DO FILME FORMADO EM RECIPIENTE DE PLÁSTICO.	46
FIGURA 18: FILME OBTIDO A PARTIR DA SECAGEM.	46
FIGURA 19: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO FILME... ..	47
FIGURA 20: FILME OBTIDO A PARTIR DA SECAGEM.	62
FIGURA 21: DIFRATOGRAMA PADRÃO DA SÍLICA PURA CONTIDA NA CCA ^[70]	63
FIGURA 22: ESPECTRO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER DO FILME DE SILICATO.	64

TABELAS

TABELA 1: RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE USO POTENCIAL COMO MATÉRIAS-PRIMAS OU ADITIVOS PARA A FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS.....	5
TABELA 2. POTENCIA DE GERAÇÃO DE ELETRICIDADE NA REGIÃO SUL.....	10
TABELA 3: CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO DE SODA ADICIONADA AO MEIO REACIONAL.	35
TABELA 4: TEORES DE ÓXIDOS PRESENTES NA CCA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS....	52
TABELA 5: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS VIA PENEIRAMENTO A SECO	53
TABELA 6: RESULTADOS* DAS AMOSTRAS DE SILICATO DE SÓDIO QUANTO AOS PARÂMETROS: MÓDULO DE SÍLICA, PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DE SÍLICA E DENSIDADE BAUMÉ; CONSIDERANDO MÓDULO DE SÍLICA TEÓRICO (ESTEQUIOMETRIA INICIAL) DE 3,20; AS CONCENTRAÇÕES DE 1, 2 E 2,7N E OS TEMPOS DE 1, 2 E 3 HORAS.....	55
TABELA 7: RESULTADOS EM TERMOS DA ÁREA SUPERFICIAL EM M ² /G PARA AMOSTRA DE CARVÃO OBTIDO A PARTIR DE UMA EXTRAÇÃO DE 86% DA SÍLICA INICIALMENTE ADMINISTRADA NA ETAPA DE LIXÍVIA. AS TEMPERATURAS (40, 60 E 80°C) E PROPORÇÕES ÁGUA:CARVÃO (1:2, 1:3 E 1:5) SE REFEREM A PRIMEIRA ETAPA DO TRATAMENTO DO CARVÃO RESIDUAL COM ÁGUA.	60
TABELA 8:.RESULTADOS EM TERMOS DA ÁREA SUPERFICIAL EM M ² /G PARA AMOSTRA ANTES DE PASSAR POR TRATAMENTO, DEPOIS DE SER LAVADO COM ÁGUA A 60°C NA PROPORÇÃO DE 1:5 E DEPOIS DE TODO O TRATAMENTO, ÁGUA QUENTE E ÁCIDO FOSFÓRICO.	60
TABELA 9: PICOS OBSERVADOS PARA O ESPECTRO DO FILME DE SILICATO.	64

GRÁFICOS

GRÁFICO 1: RESULTADOS PARA O MÓDULO DE SÍLICA CONSIDERANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPOS DE 1, 2 E 3 HORAS.	57
GRÁFICO 2: CURVA DE DEFLOCULAÇÃO COMPARATIVA ENTRE SILICATO OBTIDO E SILICATO COMERCIAL MANCHESTER.	58
GRÁFICO 3: PERDA DE MASSA POR TEMPO PARA FILME DE SILICATO DE SÓDIO.	65

1 INTRODUÇÃO

Com previsões para as reservas mundiais de petróleo acabarem dentro dos próximos 100 anos ^[1] e o consumo (ver **figura 1**, onde a produção já excedeu as descobertas) do petróleo aumentar significativamente até por volta do ano 2014, quando então o preço do barril deverá subir tanto que forçará a diminuição do consumo ^[2], seria recomendável que possuíssemos tecnologia para a substituição do petróleo como fonte de insumos e energia. Para o setor petroquímico a substituição deve acontecer gradualmente. A princípio, os outros combustíveis fósseis como gás natural e carvão mineral têm grandes reservas e poderiam substituir o petróleo ^[1]. Porém, eles são de difícil transformação em matéria-prima para a indústria química e não iriam resolver o outro grande problema relacionado com o petróleo: o impacto ambiental devido à formação de CO₂ e gases sulfurados na sua queima ou transformação ^[3].

O declínio do fornecimento de energia e severos contrastes ambientais nos obrigam a direcionarmos nossa atenção para necessidade de quantidades adicionais de fontes de energia limpa ^[4]. Para um país tropical como o Brasil, o substituto natural para o petróleo é a biomassa. Além de ser renovável ela reduz a poluição, pois é formada a partir de CO₂ e H₂O, aproveitando a energia solar ^[5]. Considerando que 1 tonelada de biomassa corresponde a aproximadamente 2,9 barris de petróleo (valor calorífico médio do petróleo = 10.000 Kcal/kg; biomassa base seca = 4.000 Kcal/kg) ^[6] e que o Brasil precisa atualmente de 1.800.000 barris de petróleo por dia (90x10⁶ toneladas de petróleo por ano) ^[6,7]. Isso poderia ser suprido por 225x10⁶ toneladas de biomassa por ano. Levando em conta que no mundo são produzidas cerca de 100x10⁹ toneladas de biomassa por ano ^[8], e que a produção no Brasil é da ordem de 21x10⁹ toneladas de biomassa por ano, seria necessário somente 1% da biomassa produzida anualmente no Brasil para substituir o petróleo, o que não afetaria a produção de alimentos, nem significaria devastação ou qualquer outra forma de agressão às florestas ^[5].

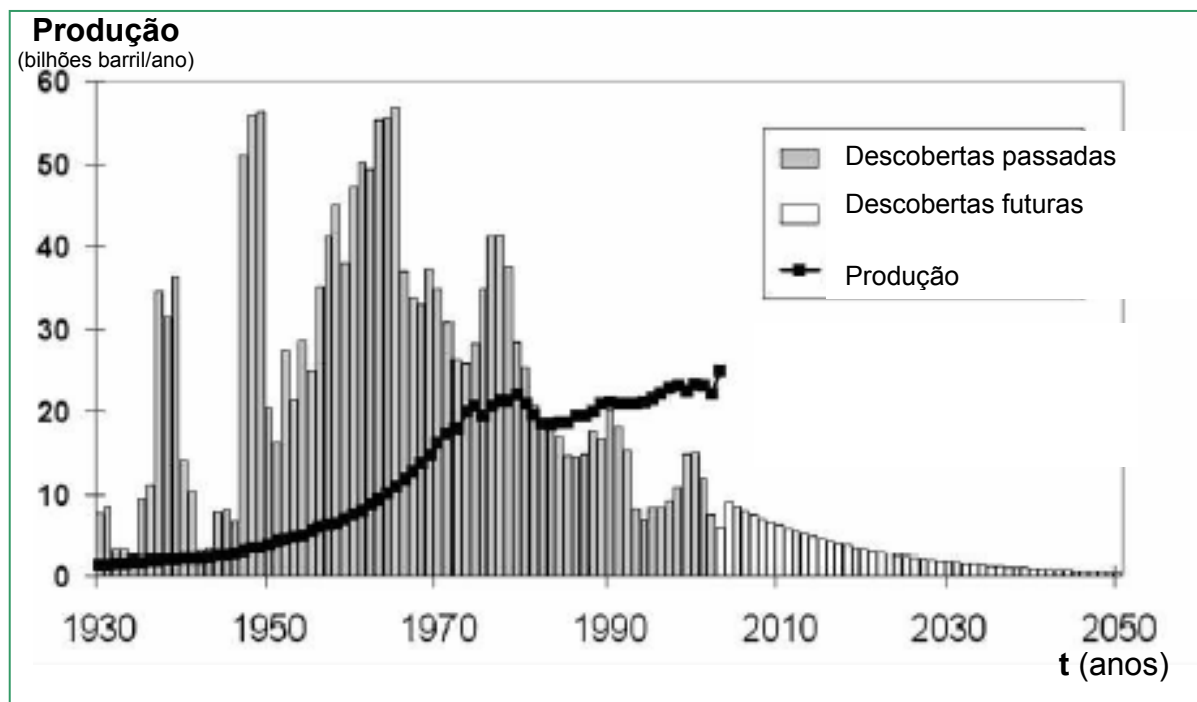


Figura 1: Evolução da produção e descobertas de petróleo ^[9].

Vantagens como estas, fazem com que a biomassa seja uma opção estratégica para o País dependendo de políticas adequadas para sua viabilização. Vale ressaltar que os distintos cenários apresentados nas macrorregiões do país influenciam diretamente nos parâmetros de utilização da biomassa como fonte energética.

De maneira geral, a biomassa assim empregada enquadra-se perfeitamente no conceito do desenvolvimento sustentável, pois permite a criação de empregos na região, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à transmissão da energia gerada e, quando utilizada de forma sustentável, não agride o meio ambiente ^[10]; que já sofre com a crescente demanda de alimentos e bens de consumo, onde cada vez mais, matérias-primas são transformadas em produtos acabados, gerando maiores quantidades de resíduos que muitas vezes são dispostos de forma inadequada.

Considerando o necessário equilíbrio no consumo e na conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem de materiais exerce um papel relevante na economia de jazidas escassas de matérias primas *in natura*; na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia gerando um ritmo de produção de matéria prima básica mais adequada com o ritmo de consumo de bens e serviços pela sociedade.

Com o crescimento acelerado da população e com a possibilidade da reciclagem atender à demanda de bens e serviços, devemos reconhecer que em longo prazo só aliviaremos as tensões no **Ciclo Global de Materiais** se tivermos habilidade e capacidade de substituir os materiais e as aplicações inéditas quando as jazidas de matérias primas brutas de alguns materiais convencionais se esgotarem.

A reciclagem pode ser definida como o reprocessamento de resíduos obtidos a partir de um produto, normalmente descartado, novamente em um processo produtivo, com economia de material e energia ^[11,12] (ver esquema representativo na **figura 2**). No contexto da reciclagem é importante a correta definição de termos como: resíduo, rejeito e subproduto. O termo resíduo é utilizado para designar o que resta de um processo produtivo e quando não existe aplicação para o mesmo, tem-se o que se chama rejeito. Mas, desde que se conheça uma aplicação para o resíduo, o mesmo passa a ser classificado como subproduto. Embora caracterizados como subprodutos, os resíduos são na realidade importantes matérias primas para uma série de outras indústrias, atuando como fonte alternativa de receitas, ajudando também, na preservação do meio ambiente.

Há também, duas possibilidades de reciclagem de resíduos que estão sendo explorados atualmente; a reciclagem primária, onde o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que originou, e a reciclagem secundária; definida como reciclagem de resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou, dentre elas a mais comumente empregada é a reciclagem secundária.

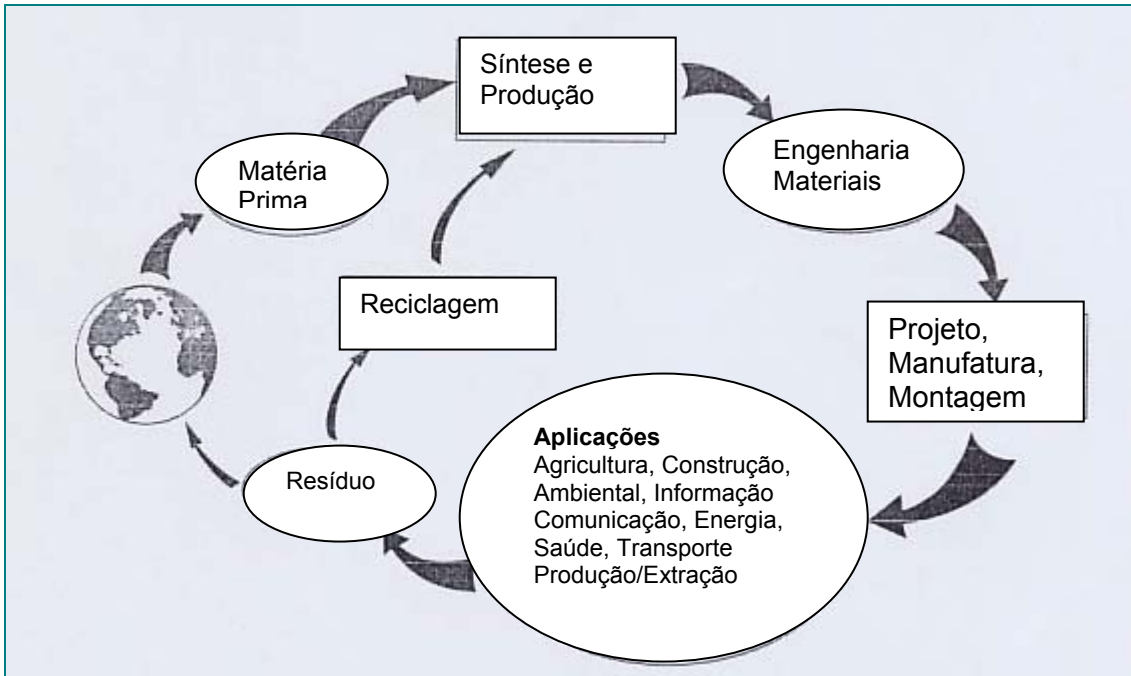


Figura 2: Esquema representativo do ciclo total de materiais ^[13].

Na América do Norte e Europa, a reciclagem é vista pela iniciativa privada como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo ^[14].

Para fundamentar a importância que se tem dado ao aproveitamento de resíduos como matérias-primas para o processamento cerâmico, fez-se um levantamento dos trabalhos apresentados no último Congresso Brasileiro de Cerâmica [Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. ABC: Florianópolis, 1999]. Na **tabela 1** estão relacionados os resíduos industriais, bem como possíveis produtos aos quais estes podem ser incorporados.

Tabela 1: Resíduos Industriais De Uso Potencial Como Matérias-Primas Ou Aditivos Para A Fabricação De Produtos Cerâmicos.

Resíduos	Processos geradores	Possíveis produtos
Barita	Fabricação de papel	Blocos cerâmicos
Barita	Fabricação de papel	Cerâmica vermelha
Cinza de casca de arroz	Queima da casca no beneficiamento de arroz	Isolante térmico
Cinzas	Vários	Faiança
Cinzas de casca de arroz	Queima da casca no beneficiamento de arroz	Cerâmica vermelha
Cinzas pesadas	Queima do carvão em termelétricas	Vários
Escórias siderúrgicas	Aciaria	Materiais vitrocerâmicos
Escórias siderúrgicas	Aciaria	Materiais vitrocerâmicos
Escórias siderúrgicas	Alto-forno	Materiais vitrocerâmicos
Escórias siderúrgicas	Alto-forno	Vidro
Lama de cal	Fabricação de papel	Revestimento cerâmico
Lama vermelha	Processo Bayer	Cerâmica vermelha
Quebra de escolha	Revestimento cerâmico	Revestimento cerâmico
Rejeito de Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Indústria petroquímica	Refratário
Rejeitos	Beneficiamento de caulim	Vários
Rejeitos	Cerâmica vermelha	Materiais pozolânicos
Rejeitos de borracha		Argamassa
Rejeitos de mármore	Marmoraria	Agregado em argamassa
Rejeitos de mármore	Marmoraria	Cerâmica vermelha
Rejeitos de mármore	Marmoraria	Vários
Resíduo de PVB		Aditivo de compactação
Resíduo de PVB		Aditivo de compactação
Resíduo de PVB		Aditivo de compactação
Resíduos com óleo		Cerâmica vermelha
Sacarose	Beneficiamento de cana-de-açúcar	Massas cerâmicas
Serragem de granito	Marmoraria	Tijolos
Vários	Construção civil	Materiais pozolânicos
Vários	Vários	Cerâmica vermelha
Vários	Vários	Cerâmica vermelha
Vários	Vários	Fritas
Vários	Vários	Materiais vitrocerâmicos
Vários	Vários	Revestimento cerâmico
Vários	Vários	Revestimento cerâmico
Vários	Vários	Revestimento cerâmico

[Referência: Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. ABC: Florianópolis, junho/99.]

Do ponto de vista ecológico, a reciclagem é uma forma de minimizar os inconvenientes que a disposição ou estocagem de resíduos causa à comunidade e as empresas geradoras. Com restrições cada vez mais rigorosas, a disposição de resíduos chega em alguns casos à proibição, como por exemplo, por parte das comunidades, que não permitem a construção de aterros industriais próximos à área urbana. Também, a inexistência de áreas para a construção de aterros em distâncias economicamente viáveis às empresas, e a crescente exigência dos órgãos ambientais tornam a disposição de resíduos uma fonte de preocupação cada vez maior para as empresas ^[15].

A grande quantidade de resíduos gerados por alguns setores produtivos tem levado pesquisadores a buscar soluções adequadas, com o intuito de atender as questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais. O amplo consumo de matérias-primas pelas indústrias para os mais diversos usos, conduz às pesquisas sobre a reciclagem dos materiais descartados pelos processos indústrias e agrícolas. Como melhor reaproveitá-los no próprio processo produtivo como matéria-prima na elaboração de outros materiais, até então considerados apenas resíduos industriais, ou em subprodutos de interesse comercial ^[16] empregado com racionalidade e segurança, são também objetivos da reciclagem.

Nesse sentido, polímeros sintetizados a partir do petróleo e que são amplamente utilizados numa variedade de materiais (embalagens plásticas), têm se transformado em fonte de problemas, não só pela visão de escassez de petróleo quanto pela disposição do resíduo, devido à sua pobre biodegradabilidade. Como um resultado, a reciclagem de materiais plásticos é transformada em uma solução para minimizar os problemas de disposição dos resíduos. Outra aproximação para resolver este problema é o uso de polímeros biodegradáveis derivados a partir de proteínas, amido e lipídios ^[17]. Embora, esta segunda aproximação se mostre como uma alternativa atraente, ela pode apresentar problemas de processamento devido às trocas químicas e ao crescimento microbial. Considerando esses fatores, têm sido explorados os usos de materiais baseados em sílica, que é bastante utilizada industrialmente, como materiais plásticos substituintes ^[18,19,20]; Filmes poliméricos finos baseados em

sílica estão sendo utilizados em aparelhos ópticos e em semicondutores como componentes ativos na proteção de cobertura ^[21].

Considerando temática **Reciclagem de Resíduos no Ciclo Global de Materiais** e a tendência mundial na busca de substituintes para o petróleo, seja na geração de energia ou produção de novos materiais e levando em conta a sustentabilidade dessa nova fonte, é que este trabalho está inserido. Ele apresenta uma alternativa de utilização da cinza da casca de arroz, que é atualmente um dos maiores resíduos agroindustriais, gerada a partir do aproveitamento energético de biomassa (casca de arroz), como fonte de sílica na obtenção de um filme polimérico.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral reduzir a disposição de resíduos sólidos industriais, reaproveitando como matéria prima na elaboração de novos materiais.

Os objetivos específicos visados pelo trabalho foram os seguintes:

- Estudar os parâmetros de solubilização da sílica em diferentes concentrações de NaOH e tempos, para a obtenção de um filme polimérico a partir da Cinza da Casca de Arroz (CCA);
- Avaliar as propriedades do filme polimérico como barreira de solventes orgânicos e água;
- Avaliar a atividade do carvão resultante da digestão alcalina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CASCA DE ARROZ (CA)

O arroz é um dos alimentos mais consumidos não só no Brasil como em quase todos os países do mundo, e sua plantação (ver **figura 3** ^[22], abaixo) só pode ser feita em locais que ofereçam condições adequadas de clima e solo, condições estas que podem ser encontradas em quase todas as regiões do Brasil^[23].



Figura 3: Plantação de arroz ^[22].

Durante o crescimento do arroz, há a formação da casca de arroz como revestimento ou capa protetora dos grãos. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras não possuem valor nutritivo e por isso não são usados na alimentação humana ou animal ^[24].

A casca de arroz é composta basicamente de quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa e 4) epiderme interna ^[25]. Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa ^[26].

Em sua composição, a casca de arroz apresenta um teor de cinzas de 11,4% ^[23] e, essas cinzas geralmente contêm 80-90% de SiO_2 (sílica), 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 e 1-2% de CaO e pequenas quantidade de Mg, Fe e Na ^[4]. Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, a hemicelulose e a lignina, nas proporções apresentadas na **figura 4**.

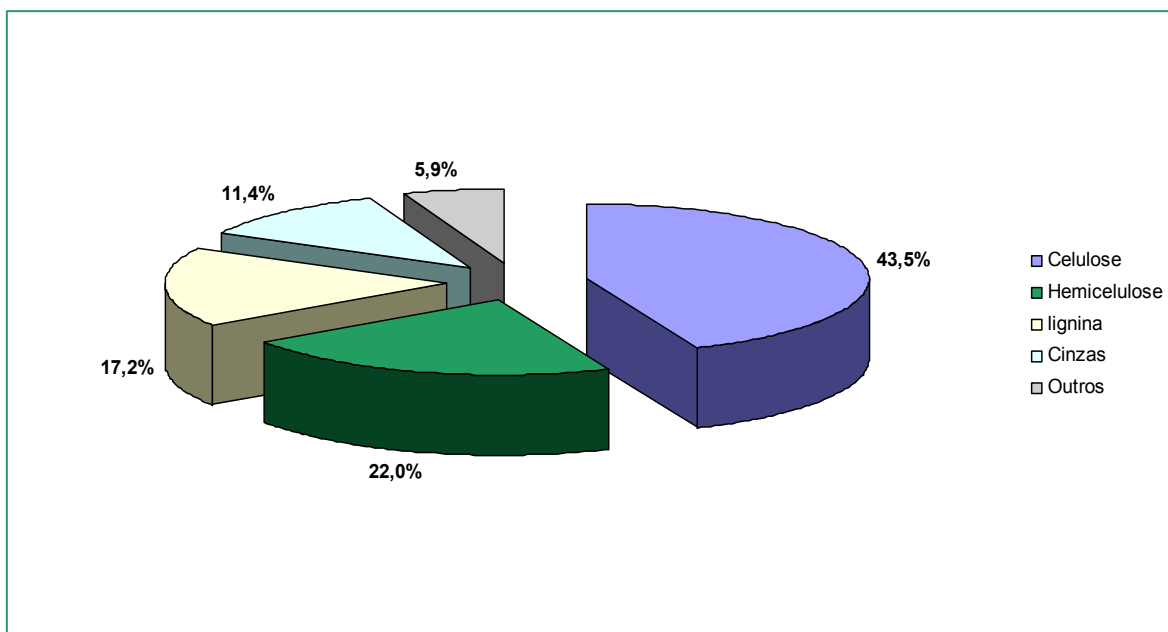


Figura 4: Composição da casca de arroz, porcentagem em peso ^[23].

A CA apresenta característica, tais como: alto poder calorífico (aproximadamente 16,3MJ/Kg), um conteúdo de 74% de materiais voláteis e 12,8% de cinzas. Essas características indicam que a CA pode ser um bom combustível ^[4]. Portanto, a geração de energia através da queima da CA é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão, e a matéria prima é abundante na região Sul e todo o CO₂ produzido na queima volta para o ciclo da biosfera terrestre ^[10]. O potencial de geração de eletricidade a partir da CA pode ser visto na **tabela 2**, que mostra todo potencial na região Sul.

TABELA 2. POTENCIA DE GERAÇÃO DE ELETRICIDADE NA REGIÃO SUL.

Estado	Tipo de Biomassa	Potencial Técnico (MW)	Potencial Teórico com Cana e Resíduos Agrícolas (MW)
Paraná	Cana de Açúcar	151	2365 a 5012
	Madeira	75	
Santa Catarina	Madeira	70	566 a 1132
	Casca de Arroz	35	
Rio Grande do Sul	Casca de Arroz	100 a 120	1883 a 3767
	Madeira e Resíduos Florestais	35 a 50	

[Referência: CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa, out/2000.]

2.1.1 GERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

No mundo, mais de 50 países contribuem com uma produção de cerca de 100 milhões de toneladas de arroz anualmente ^[27]. Somente na Índia, a produção atinge 22 milhões de toneladas. No Brasil, segundo o IBGE ^[28], a produção de arroz em casca na safra 2003/2004 foi de aproximadamente 11 milhões de toneladas. Somente no Estado do Rio Grande do Sul, principalmente nas regiões centro-oeste e litoral, são produzidas cerca de 5,2 milhões de toneladas de arroz por ano, ocupando o primeiro lugar e representando 44% da produção nacional. Santa Catarina ocupa a terceira posição com aproximadamente 800 mil toneladas representando 7,2% da produção nacional^[29]. Sabendo-se que as cascas representam cerca de 20% desse valor, a produção anual deste resíduo industrial somente no Rio Grande do Sul é da ordem de 1 milhão de toneladas^[10].

Resíduos oriundos da agricultura e agroindústrias são os subprodutos produzidos a partir do crescimento e processamento dos produtos agrícolas, tais como: arroz, milho, feijão e amendoim. Quando semelhantes resíduos contêm algum valor material, seu corrente valor econômico vale menos que recolher, transportar e processar ^[30].

Na indústria do arroz têm-se alguns problemas no tratamento das cascas de arroz. Esses problemas são devido ao grande volume produzido, relacionado com local de armazenamento, e ao manuseio e transporte das mesmas, devido a sua baixa densidade ^[4].

Atualmente, as empresas beneficiamento de arroz são as principais consumidoras da CA como combustível para a secagem e parboilização do cereal. Como se trata, geralmente, de empresas de pequeno porte, não possuem processos para aproveitamento e descartes adequados das cinzas produzidas, que são geralmente depositadas em aterros baldios ou lançadas em cursos d'água, ocasionando poluição e contaminação de mananciais. Para minimizar o problema, órgãos ambientais tem buscado regulamentar o descarte dessas cinzas. No estado de Santa Catarina, por exemplo, a Fundação de Amparo e Tecnologia de Meio Ambiente (FATMA) exige a instalação de um sistema constituído de silo separador e decantação para reter a cinza junto as beneficiadoras, evitando, dessa forma, que esta seja lançada no meio ambiente. Como não há emprego para cinza recolhida, esse material estocado acaba sendo lançado de forma clandestina no meio ambiente, muitas vezes ao longo de estradas vicinais (ver **figura 5**).



Figura 5: Depósito de CCA ao longo de estradas próximas as unidades de beneficiamento de arroz ^[31].

Os acúmulos de grandes quantidades de CA no solo podem causar mudanças no ecossistema ^[32] e, segundo alguns médicos, a prática de queimadas durante um período de vários anos como forma de eliminação pode provocar ataques de asma, não somente em crianças, mas também em adultos^[33]; além do que, a queima descontrolada causa significantes problemas ambientais ^[4]. Uma forma de contornar esses problemas é a retirada desse resíduo dos campos e sua utilização na geração de produtos que sejam benéficos para o homem, como por exemplos:

- Na agricultura, freqüentemente a CA é usada como fertilizante e corretivo de solos em termos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio presente ^[34];
- Na construção civil, associada à argila, a CA vem sendo empregada na fabricação de tijolos e telhas com bom isolamento de calor e concreto de baixo peso ^[34].

2.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

No caso da geração de energia pela combustão direta, temos a CCA como resíduo, podendo conter até 15% em peso de carbono residual. Se a mesma for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado. Afinal, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

A combustão da CA gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado, como do tempo e da temperatura de queima. Quando a cinza está sob a forma amorfa, a mesma não apresenta riscos à saúde; porém, quando a cinza contém sílica sob forma cristalina, esta se torna reativa e assim considerada prejudicial à saúde humana ^[35].

Como a CCA contém alto teor de sílica, isto a torna um resíduo valorizado. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta área superficial específica, tamanho e pureza de partícula. Conseqüentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima nobre jogá-la fora, já que pode ser usada em vários ramos industriais ^[10].

A CCA pode apresentar diferentes tipos de composição quanto aos elementos orgânicos e inorgânicos presentes na mesma; que podem ser resultado de condições culturais, fatores geográficos, ano da colheita, preparação da amostra e métodos de análise ^[25].

2.2.1 PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DA CCA

A CCA pode ser obtida por processos de queima que se classificam como sistema artesanal, semi-industrializado e industrializado. No processo artesanal, a casca é queimada sem controle de temperatura em grelhas dispostas paralelamente; No processo semi-industrializado, o ar é injetado através de dutos metálicos para o interior de um cilindro onde a casca cai e já é incinerada; Já na forma automatizada, não existe controle de temperatura de queima, mas da pressão de vapor gerada em função da queima ^[36].

De forma geral, a CCA tem sido utilizada:

- Em compostos de borracha natural, como, por exemplo, misturas com polietileno de baixa densidade e borracha natural epoxidada; conferindo melhores propriedades mecânicas como propriedade de tensão, dureza, alongação, bem como acréscimo de massa fornecendo assim um composto de borracha de melhor desempenho ^[37];
- Na preparação de catalisadores metálicos a base de níquel, onde a CCA é previamente preparada por pirólise e tratamento ácido ^[38];
- No cimento em substituição à areia, melhorando o custo e suas propriedades físicas-mecânicas ^[39];
- Na fabricação de materiais cerâmicos do tipo refratário ou isolante como componente principal ou secundário ^[16];
- Na fabricação de blocos e painéis empregados na construção civil, onde substitui a fibra de madeira comumente utilizada ^[31];

A **figura 6** resume as aplicações da cinza da casca de arroz, seja como componente principal ou como secundário, sendo, portanto uma alternativa para equacionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de gerar produtos de maior valor agregado sem a geração de novos resíduos.

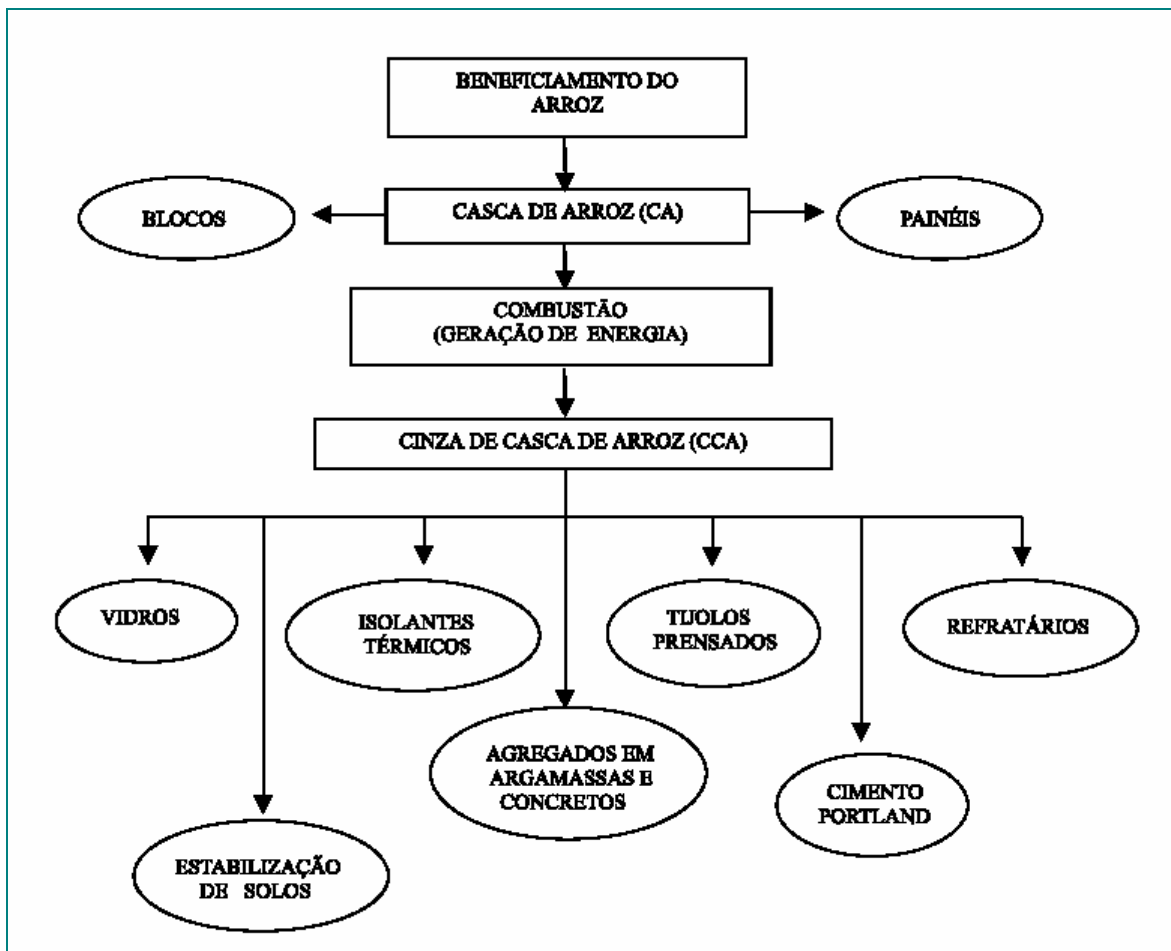


Figura 6: Diagrama de aplicação da casca de arroz (CA) e cinza da casca de arroz (CCA) resultantes do beneficiamento do arroz^[16].

2.3 SÍLICA

Ao lado do oxigênio, o silício é o elemento mais abundante (29,5%) na crosta terrestre ^[40]. O silício se associa com o oxigênio, formando um óxido não metálico, SiO₂, que é, constantemente dissolvido e precipitado sobre uma grande parte da superfície terrestre, aparecendo com maior intensidade nos silicatos das rochas, minerais e constituintes dos solos ^[41]. Os minerais cuja composição química contém unicamente silício como cátion, denomina-se genericamente por sílica ^[42].

A sílica solúvel é encontrada em basicamente todas as plantas, animais e seres vivos. Por exemplo, sangue humano contém 1 ppm. Nas plantas, especialmente capim, incluindo grãos e cascas; a sílica é incorporada a partir do solo e depositada nos tecidos com características microscópicas amorfas, constituindo assim, certas partes do esqueleto estrutural ^[43]. Na CA distribui-se entre os três principais componentes orgânicos, a celulose, lignina e hemicelulose; mas é distribuída principalmente na epiderme externa da casca ^[44].

A sílica pura ou na forma mineral é um composto amplamente utilizado na indústria inorgânica, com grande ênfase na indústria cerâmica. Na forma de areia, a sílica é usada como matéria-prima de vários materiais empregados na construção civil, dentre eles concreto, cimento e argamassas, onde é responsável pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento dos produtos, bem como na confecção de vidros ^[36].

A CCA contém aproximadamente 92% de sílica em sua composição. Conseqüentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima o seu descarte ^[10].

A extração da CCA através de um processamento químico permitirá obter a sílica gel. A sílica gel pode ser usada como suporte em fase sólida, como purificador, catalisador ou reagente. As principais vantagens oferecidas por este material são suas simples condições de reação. A sílica pode ser classificada como aquagel (poros preenchidos com água), xerogel (fase aquosa dos poros removida por evaporação) e aerogel (solvente é removido por extração supercrítica) ^[21].

Se a extração da sílica for através de um processo químico, utilizando NaOH, permite obter o silicato de sódio solúvel^[45]. Considerando à natureza amorfa da sílica (ver **figura 7** onde pode ser visto as duas estruturas da sílica) na CCA, sua extração pode se dar à baixa temperatura promovendo um método de extração que emprega pouca energia ^[46], tornando-se uma alternativa ao método atual que é altamente energético ^[47], onde os silicatos são obtidos normalmente pela fusão de quartzo puro de areia (mais de 99% de SiO₂) e soda ^[48]. Neste caminho, o carvão remanescente como um material inerte suspenso na solução de silicato de sódio, pode ser aproveitado como carvão adsorvente de valor comercial ^[45]. A dissolução da sílica envolvendo reação química ou hidrólise em excesso de água, de acordo com **reação 1**, fornece sílica solúvel ou Si(OH)₄ ^[43].



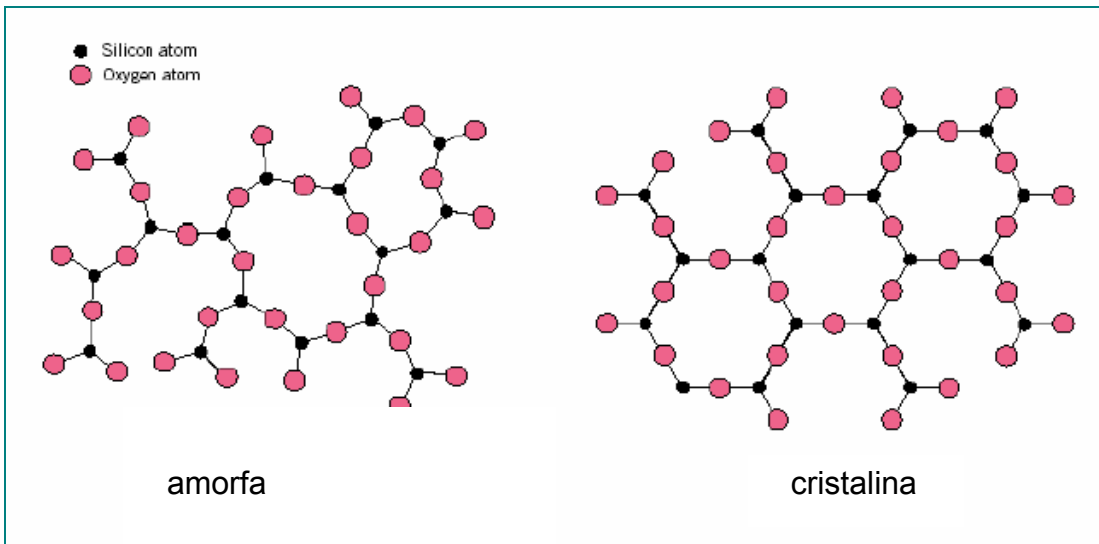


Figura 7: Estruturas da sílica, amorfa e cristalina ^[13].

2.3.1 SILICATOS

Os silicatos são baseados em tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ isolados ou como polímeros no qual a união se dá via oxigênios, arranjados em cadeias, camadas ou sistemas tri-dimensionais ^[40], de acordo com a classificação estrutural a seguir^[49]:

A) SILICATOS COM ESTRUTURAS QUE CONTÉM TETRAEDROS SiO_4 ISOLADOS

Também conhecidos por Nesosilicatos, esses silicatos são os mais simples e são formados por unidades independentes de tetraedros SiO_4 que se encontram unidos através de cátions que podem ser mono-, di-, tri-, ou tetravalentes e que podem apresentar índices de coordenação de 4, 6, 8 ou 12 (**figura 8a**).

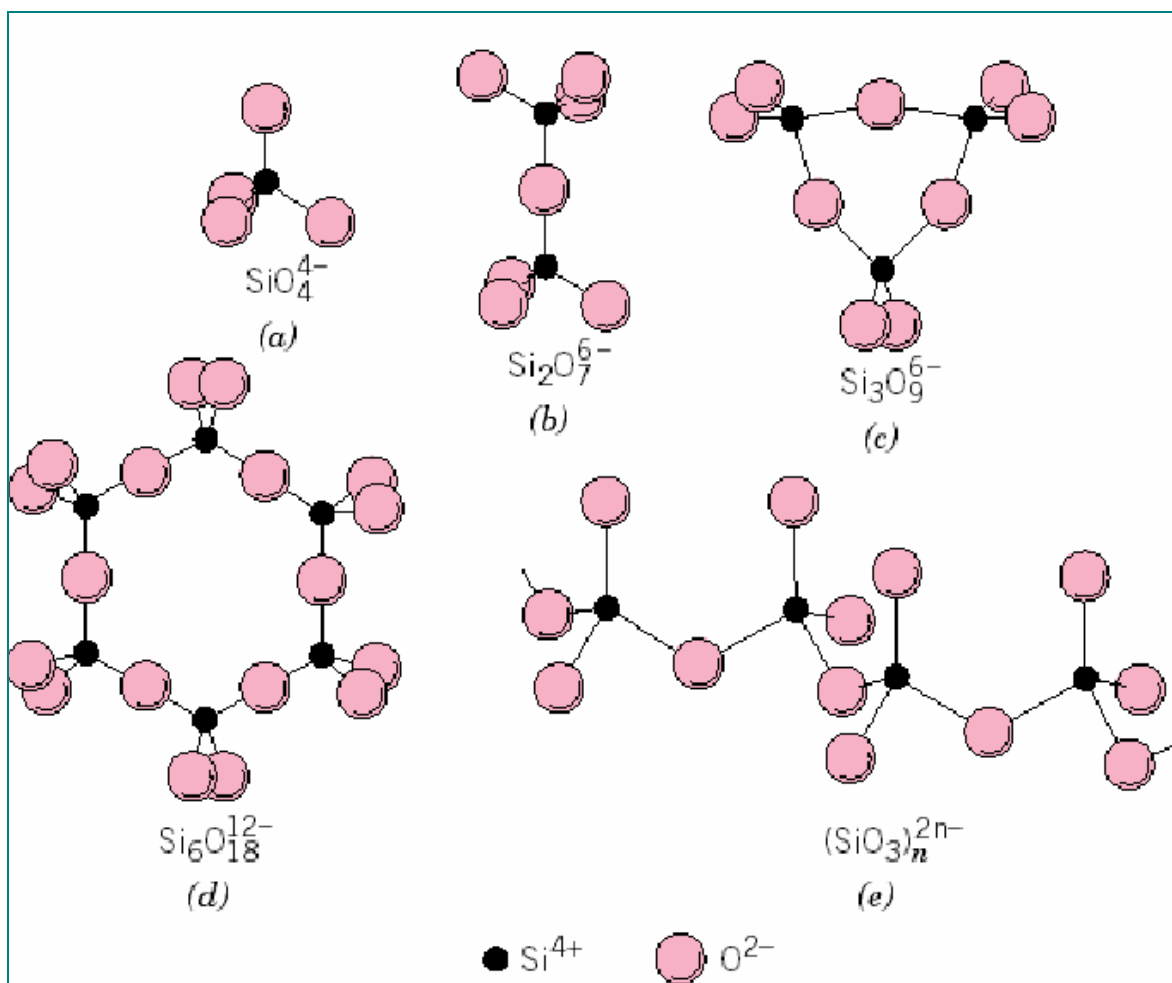


Figura 8: Arranjos de tetraedros para a sílica ^[13].

B) SILICATOS COM ESTRUTURAS QUE CONTÉM DOIS TETRAEDROS OU CÍCLICOS

As estruturas de alguns silicatos se baseiam na possibilidade de que dois ou mais tetraedros SiO_4 se unam entre si, compartilhando vértices (íons óxidos), por meio da união Si-O-Si. Assim, se conhece o grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$, em que há um oxigênio ponte e seis oxigênios que podem interagir com outros cátions (**figura 8b**). Esse tipo de silicato é conhecido como Sorosilicato.

Também existem silicatos que apresentam grupos (Si, O) mais complicados, em que os tetraedros SiO_4 se unem de tal maneira que formam ânions de composição $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{-6}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{-8}$ e $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{-12}$ (**figuras 8c e 8d**) com cada tetraedro compartilhando dois oxigênios; nestes grupos existem 6, 8 e 12 oxigênios que podem interagir com outro cátions e 3, 4 e 6 oxigênios ponte. Esses silicatos são conhecidos por Ciclosilicatos.

C) SILICATOS COM ESTRUTURAS CONSTITUÍDAS POR CORRENTES DE TETRAEDRO

Mais conhecido como Inosilicato, essas estruturas em correntes de silicatos se originam como consequência da possibilidade que dois óxidos de cada unidade SiO_4 atuem como ponte e a estrutura resultante é capaz de estender indefinidamente em forma de correntes.

Em cada tetraedro da corrente cabem dois íons óxidos, com uma carga negativa em cada um dos elos, que saturam com a presença de cátions externos na corrente. Em consequência, a composição da corrente completa será $(\text{SiO}_3)^{-2}$ (**figura 8e**).

D) SILICATOS COM ESTRUTURAS CONSTITUÍDAS POR CAMADAS DE TETRAEDRO

Estas estruturas são resultados da união de três íons óxidos, de cada unidade tetraédrica SiO_4 com outras três unidades adjacentes.

Em cada unidade SiO_4 só cabe um íon óxido com uma carga negativa e as unidades tetraédricas se dispõem nos espaços formando camadas de anilos hexagonais, e a estrutura se entende indefinidamente (**figura 9**). A composição de cada camada é $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. Esse tipo de silicato é conhecido como phyllosilicato.

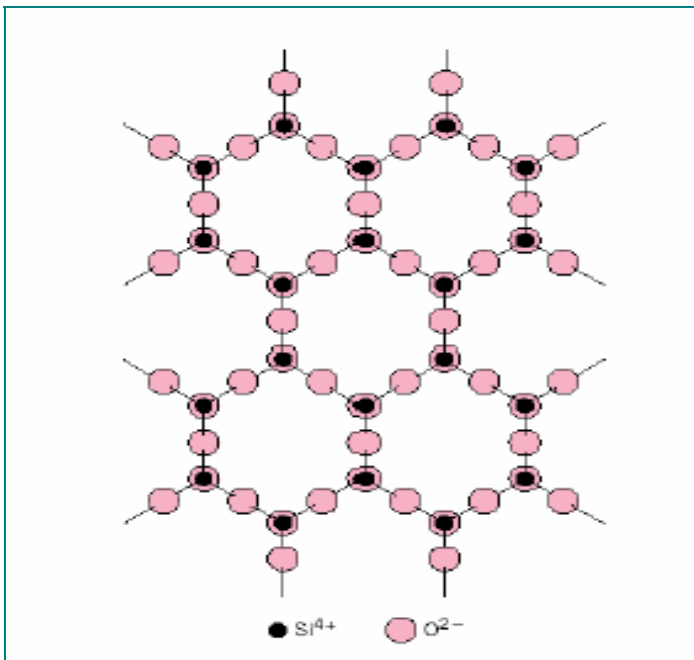


Figura 9: Silicatos com estrutura em camadas ^[13].

E) SILICATOS COM ESTRUTURAS CONSTITUÍDAS POR SISTEMAS TRIDIMENSIONAIS

Silicatos com essas características apresentam cada unidade de SiO_4 compartilhando quatro outras unidades tetraédricas SiO_4 adjacentes estendendo em três dimensões. Essa estrutura ideal se encontra na sílica, em sua forma de quartzo, cristobalita (**figura 10**) e tridimita, todas elas de composição SiO_2 .

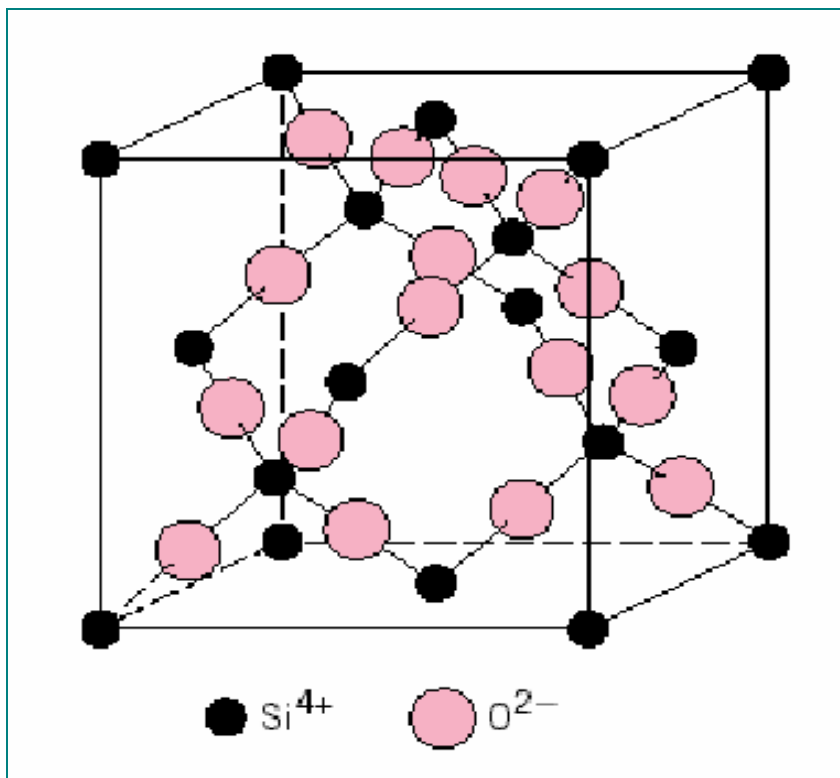


Figura 10: Estrutura 3D na forma cristobalita ^[13], SiO_2 cristalizada.

2.3.1.1 SILICATO DE SÓDIO

Os silicatos de sódio, combinação de SiO_2 , Na_2O e H_2O , são os silicatos solúveis mais comuns. Em 1640 Van Helmont observou que vidros com excesso de álcalis apresentavam elevada solubilidade em água e no final da segunda década do século 19 Von Fuchs iniciou estudos experimentais sistemáticos com estes produtos, que chamou de “waterglass” ou “vidros líquidos” [50]. Fuchs observou que estes produtos poderiam ser usados como adesivos, cimentos e pinturas à prova de fogo [43]. Em 1841 Kuhlman, professor da Universidade de Lille implantou uma fábrica para produzi-lo [50].

2.3.1.1.1 PRODUÇÃO DOS SILICATOS DE SÓDIO

Industrialmente, os silicatos de sódio são preparados pelos métodos [42]:

- Fusão de sílica com carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 1300 °C;
- Fusão de sílica com sulfato de sódio (Na_2SO_4), também a 1300 °C;
- Pela ação do vapor de água em uma mistura fortemente aquecida de areia e cloreto de sódio;
- Em soluções de hidróxido de sódio (NaOH), diretamente pelo aquecimento em autoclaves de minerais siliciosos (areia, calcedônia, opala, diatomita, etc), a alta temperatura e pressão. No Brasil a produção é feita com esta tecnologia.

2.3.1.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SILICATOS DE SÓDIO

Existem muitas misturas comerciais com a denominação de silicato de sódio, que é, portanto, uma expressão genérica. A composição química dos silicatos solúveis varia numa faixa ampla. Para o caso dos silicatos de sódio à razão $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, denominada **módulo de sílica**, podem ser atribuídas fórmulas desde 1,6 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ até 4,9 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. O mais usado industrialmente é o silicato de sódio de fórmula 3,2 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ^[51].

A concentração máxima de silicato de sódio em solução é limitada pela viscosidade, uma vez que não existe limite de saturação ^[50]. Com o aumento da concentração a solução vai aumentando sua viscosidade até tornar-se um sólido.

À medida que cresce a relação $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, cresce a viscosidade. Por esta razão, soluções comerciais com maior módulo de sílica são fornecidas com menor concentração de sólidos totais ^[52].

O pH das soluções cresce com o aumento do teor de Na_2O e diminui com o crescimento do módulo de sílica ^[50].

As soluções de silicato de sódio podem ser identificadas completamente a partir de duas das seguintes variáveis: **densidade**, concentração de álcalis, viscosidade e o **módulo de sílica** ^[52].

2.3.1.1.3 APLICAÇÕES DOS SILICATOS SOLÚVEIS

Há três maiores aplicações e usos dos silicatos solúveis, particularmente os silicatos de sódio ^[41]:

(1) Detergentes e sabões, onde há tendência a emulsificação e saponificação dos óleos orgânicos e gorduras, a partir de silicatos com razão 2,5 SiO₂:Na₂O molar;

(2) Adesivos, colas e aplicações defloculantes, que dependem da presença de íons polisilicatos, requerem silicatos geralmente com razões entre 2,5 até 3,8;

(3) Para obtenção de sílicas precipitadas, sols e gel, requerem silicatos de sódio com razão em torno de 3,3.

2.3.2 FILMES POLIMÉRICOS

Observações, sobre efeito dos silicatos nas superfícies, forneceram indícios fundamentais para o uso dos silicatos como filmes poliméricos ^[50].

Quando soluções de silicato são espalhadas uniformemente em superfícies, há a formação de filmes uniformes e finos sob determinadas condições de secagem. Essa reação de polimerização (ver **reação 2**) resulta num incremento do peso molecular de sílica, envolvendo a condensação de grupos silanol (Si-OH) na forma de grupos siloxane (Si-O-Si) e a perda de água ^[43]. O arranjo da reação pode também ser visto **figura 11**.

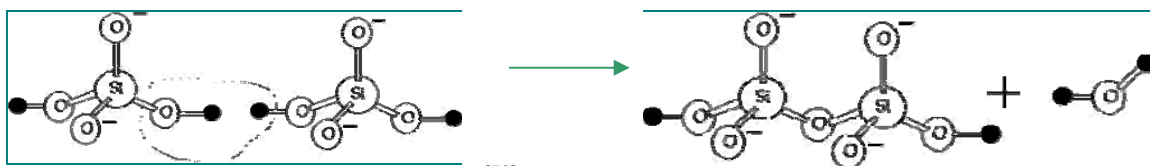


Figura 11: Reação de polimerização ^[53].

Na secagem das soluções de silicato, há a transição a partir de líquidos homogêneos para filmes sólidos (geralmente ainda muito rico em água) ^[54]. Na **figura 12**, onde tem-se a composição do sistema SiO₂-Na₂O-H₂O, pode se ver claramente a importância da água contida ^[55].

Quando álcool ou acetona é adicionado a soluções de silicatos, causam a formação de duas camadas líquidas, com o silicato acumulando na inferior. O solvente promove a remoção de água a partir da solução de silicato e sendo imiscível devido ao efeito dos íons da camada inferior ^[43]. O solvente se torna um agente umidificante para o filme, ocupando os espaços deixados pela água na secagem das soluções de silicato de sódio.

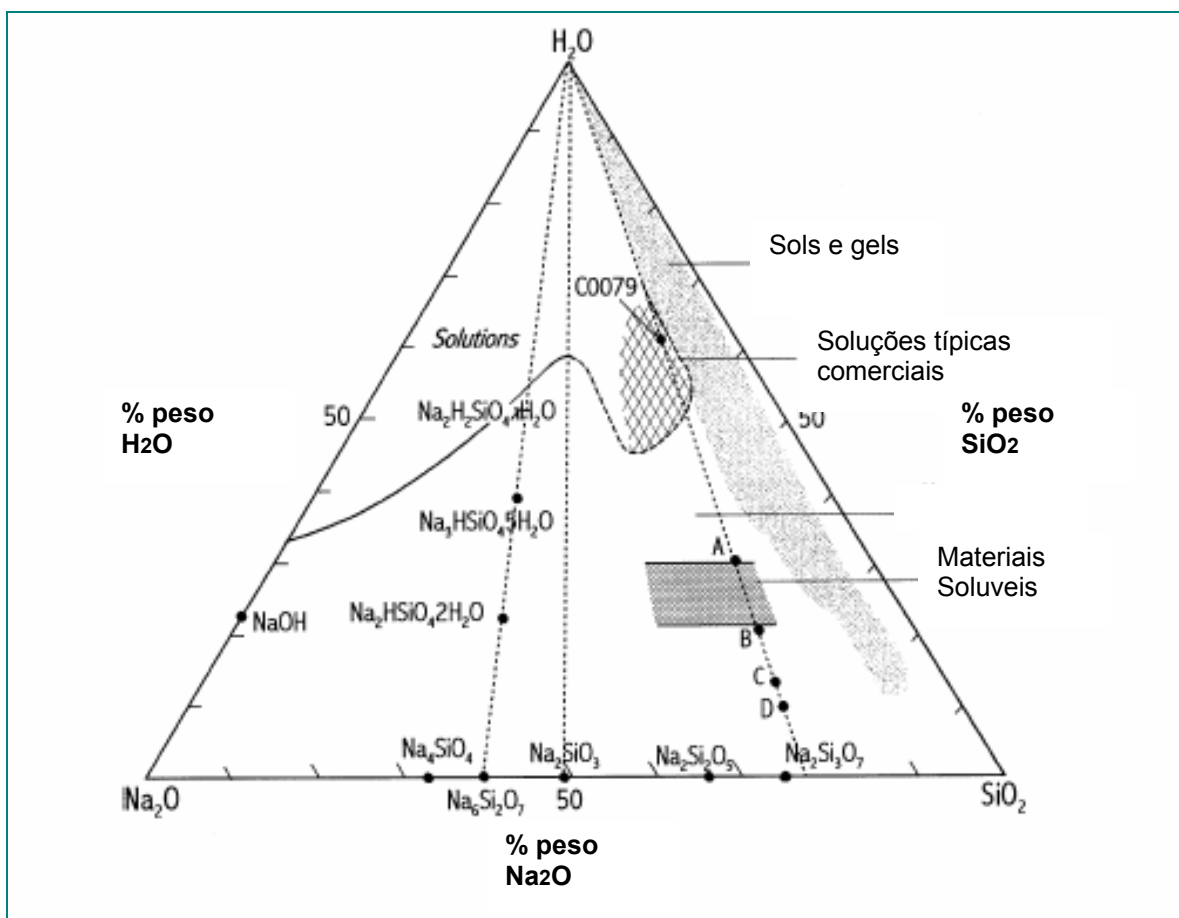


Figura 12: Diagrama de fases para o sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ mostra a escala de compostos e soluções estáveis à temperatura ambiente, junto com vários produtos comerciais ^[55].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMAC) do Departamento de Engenharia Química, no Laboratório de Materiais (LabMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica, Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e na Central de Análises do Departamento de Química; da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

3.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

3.1.1 ORIGEM

A CCA utilizada nos experimentos foi fornecida pela empresa Urbano Agroindustrial Ltda, que está localizada no município de São Gabriel/RS. Essa cinza (ver foto ilustrativa na **figura 13**) foi gerada a partir da queima da CA, utilizada como combustível, em uma câmara de combustão para geração de vapor de água utilizado na geração de energia elétrica.



Figura 13: Foto ilustrativa da cinza da casca de arroz seca.

3.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA CCA

As técnicas a seguir têm o objetivo de determinar a quantidade de sílica, teor de carbono e impurezas existentes na CCA.

3.1.2.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é o método usual para determinar a composição química dos materiais cerâmicos em geral.

A técnica FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes.

Foi utilizado nas análises químicas quantitativas da CCA, o equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio. Foi usado o próprio

procedimento de operação do equipamento segundo a NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986).

3.1.2.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A maioria das partículas sólidas constituintes das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica possui uma grande variedade de formas, tamanhos e distintos estados de agregação ^[42].

Na determinação da distribuição do tamanho das partículas (DTP) foi empregada a técnica via peneiramento a seco ^[56]. Essa técnica emprega a metodologia que utiliza um jogo de peneiras com malhas de 16, 32, 60, 115 e 270 mesh, acopladas a um vibrador mecânico, ambos da marca Bertel. Para este ensaio as amostras de cinza não receberam nenhum tipo de tratamento prévio.

3.1.2.3 UMIDADE

A umidade natural da CCA foi determinada através da diferença de peso da cinza *in natura* e após secagem em estufa a 60°C durante 48 horas, segundo a norma brasileira MB-15/NBR-8293/1983.

3.1.2.4 TEOR DE CARBONO

O teor de carbono foi realizado conforme especificações da ASTM 5373 (1997), através da combustão da amostra a 950°C com detecção por infravermelho.

3.2 PROCESSAMENTO DA CCA

O processamento da CCA foi realizado utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Quando a CCA é aquecida com a solução caustica, a sílica amorfa presente na CCA reage com o NaOH dando silicato de sódio e um sólido (carvão) em suspensão na solução. Quando separados por filtração fornece uma solução de silicato de sódio (filtrado) e carvão (retido no filtro). A solução de silicato de sódio foi então caracterizada e o carvão submetido a um tratamento, para desobstruir os poros que estão ocupados pela solução de silicato de sódio, e avaliado pela sua área superficial. Os detalhes do processamento são mostrados a seguir.

3.2.1 PARÂMETROS REACIONAIS

3.2.1.1 TEMPOS DE REAÇÃO

Com a finalidade de determinar quanto o tempo interfere na extração da sílica a partir da CCA, os experimentos foram conduzidos com tempos de uma (1), duas (2) e três (3) horas para diferentes concentrações de NaOH.

3.2.1.2 QUANTIDADES REACIONAIS

A quantidade de NaOH colocada para reagir inicialmente foi constante em todos os experimentos. Para o cálculo da mesma, levou-se em consideração quantidade de sílica presente em 10 g de CCA, a **reação 3** e o módulo de sílica utilizado mais utilizado industrialmente, que é $3,2\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ ^[51] em base molar, como quantidades estequiométricas iniciais (descritos pela seqüência de **equações de 1 a 5**). O que foi variado nas porções de NaOH foi a quantidade de água, na forma de diferentes concentrações, de acordo com a **tabela 3**.



$$m_{(\text{SiO}_2)_i} = \frac{m_{(\text{CCA})} \times \% \text{SiO}_2}{100} \quad (1)$$

$$n_{(\text{SiO}_2)_i} = \frac{m_{(\text{SiO}_2)_i}}{\text{MM}_{(\text{SiO}_2)}} \quad (2)$$

$$n_{(\text{Na}_2\text{O})_{\text{teo}}} = \frac{n_{(\text{SiO}_2)_i}}{3,2} \quad (3)$$

$$n_{(\text{NaOH})} = 2 \times n_{(\text{Na}_2\text{O})} \quad (4)$$

$$m_{(\text{NaOH})} = n_{(\text{NaOH})} \times \text{MM}_{(\text{NaOH})} \quad (5)$$

onde:

$m_{(\text{SiO}_2)_i}$ = massa de sílica inicialmente presente na CCA

$m_{(\text{CCA})}$ = massa de CCA inicialmente adicionada à extração

% SiO₂ = porcentagem de sílica presente na CCA

$n_{(\text{SiO}_2)_i}$ = moles de sílica inicialmente presente na CCA

MM_(SiO₂) = massa molar da sílica

$n_{(\text{Na}_2\text{O})_{\text{teo}}}$ = moles de óxido de sódio adicionados inicialmente

$n_{(\text{NaOH})}$ = moles de soda equivalente de óxido de sódio

MM_(NaOH) = massa molar do hidróxido de sódio

$m_{(\text{NaOH})}$ = massa de hidróxido de sódio adicionado inicialmente

TABELA 3: CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO DE SODA ADICIONADA AO MEIO REACIONAL.

[NaOH]	m NaOH (g)	V solução NaOH (ml)
1N	3,77	94,3
2N	3,77	47,1
2,7N	3,77	34,9

Na **tabela 3** o valor de 2,7N para concentração de NaOH se refere a máxima concentração que pode ser adicionada ao sistema reacional, considerando a estequiometria inicial de 3,2, de maneira que ao longo da reação não ocorra a falta de água e comprometa a lixívia da CCA.

3.2.1.3 OPERACIONALIDADE

Para concentração de 1N foram feitos testes com o sistema aberto e fechado. Para as concentrações de 2N e 2,7N foi utilizado o sistema fechado. A restrição de se fazer testes com sistema aberto para essas concentrações, é que a lixívia tem que ocorrer na presença de água, e a essas concentrações o aquecimento do sistema pode promover a perda total de água. O que não ocorre para a concentração de 1N. Sistema aberto se refere à ilustração da **figura 14** sem o refluxo na saída do balão de fundo redondo. O refluxo tem a finalidade de promover a volta dos vapores de saída quando do aquecimento.

3.2.2 LIXÍVIA DA CCA

A sílica foi extraída a partir da CCA usando método de Kalapathy ^[57] modificado. Num balão de fundo redondo de 250ml foi colocado uma amostra de 10g de CCA, previamente seca, e uma porção de NaOH em solução. A mistura foi aquecida constantemente em manta de aquecimento até ebulição, de acordo com a **figura 14**, para dissolver a sílica e produzir uma solução de silicato de sódio com sólidos em suspensão. Depois de determinado tempo de reação, a solução resultante foi resfriada por adição de água destilada, na mesma quantidade inicial da solução de hidróxido de sódio, e posteriormente filtrada em funil de Büchner para promover a separação da solução de silicato de sódio e carvão residual. Para filtração foi utilizado o filtro de papel para cinzas Whatman N° 41. Após a filtração lavou-se o carvão retido com água destilada para remoção excesso de solução de silicato. A solução de silicato de sódio filtrada (**figura 15**) teve seu volume final anotado (foi adotado um volume final padrão de 200 ml para a solução filtrada, de forma a facilitar a compreensão dos resultados) e o carvão residual retido (**figura 16**) na filtração foi tratado e avaliado como adsorvente pela sua área superficial. A modificação do método de Kalapathy *et al.* (1999) se deu na quantidade de soda inicialmente administrada.

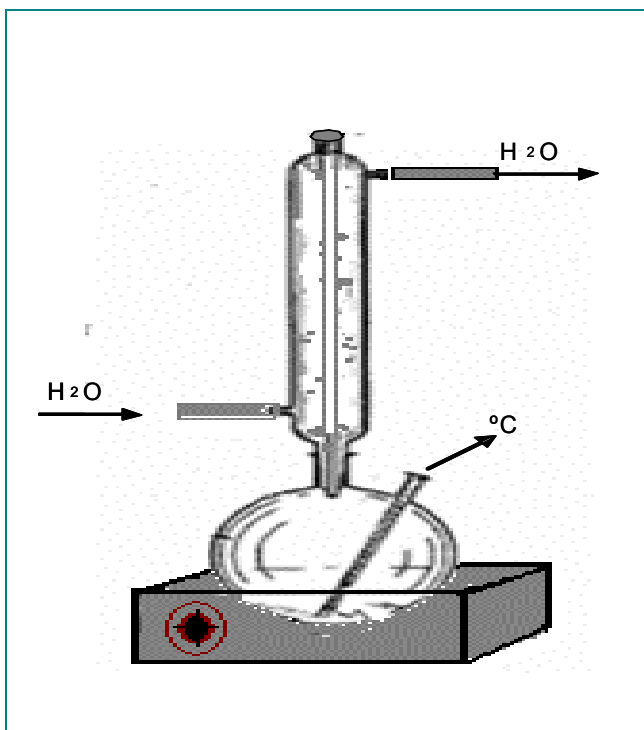


Figura 14: Ilustração do sistema reacional, com refluxo de vapores.



Figura 15: Solução de silicato de sódio obtido.



Figura 16: Carvão residual.

3.2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO

3.2.3.1 DENSIDADE DO SILICATO DE SÓDIO

A densidade foi determinada pesando-se, em balança de quatro dígitos, um volume conhecido de silicato de sódio, a partir de uma pipeta volumétrica de 25ml, e posteriormente encontrando a razão entre a massa e o volume (**equação 6**).

$$d = \frac{m}{V} \tag{6}$$

onde:

d = densidade g/ml

m = massa em gramas

V = volume em mililitros

A densidade da solução de silicato solúvel é normalmente representada em graus Baumé (°Bé). A escala Baumé é bastante utilizada para líquidos mais pesados que a água ^[50]. A **equação 7** mostra como a unidade Baumé se relaciona com a densidade dada em g/ml (GS).

$$^{\circ}\text{Bé} = 145 \times \left(1 - \frac{1}{\text{GS}} \right) \quad (7)$$

onde:

°Bé = densidade em graus Baumé

GS = densidade em g/ml

3.2.3.2 MÓDULO DE SÍLICA

Foi obtido pela razão entre a quantidades molares de SiO_2 e Na_2O presentes na solução de silicato de sódio da seguinte maneira (**equação 8**):

$$MS = \frac{n_{(\text{SiO}_2)}}{n_{(\text{Na}_2\text{O})}} \quad (8)$$

Onde:

MS = módulo de sílica

$n_{(\text{SiO}_2)}$ = quantidade molar de sílica

$n_{(\text{Na}_2\text{O})}$ = quantidade molar de óxido de sódio

3.2.3.2.1 QUANTIDADE MOLAR DE SÍLICA

A quantidade molar de sílica foi determinada pela diferença de peso entre a quantidade inicial de CCA no início da reação e a residual, previamente seca, de acordo com as **equações 9 e 2**, respectivamente:

$$m_{(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}} = m_{(\text{CCA})} - m_{(\text{CCA residual})} \quad (9)$$

$$n_{(\text{SiO}_2)} = \frac{m_{(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}}}{MM_{(\text{SiO}_2)}} \quad (2)$$

onde:

$m_{(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}}$ = massa de sílica extraída presente no silicato

$m_{(\text{CCA})}$ = massa de CCA inicialmente adicionada à extração

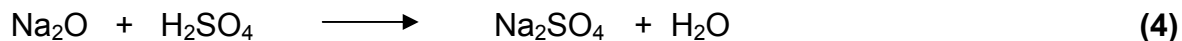
$m_{(\text{CCA residual})}$ = massa de CCA depois da extração

$n_{(\text{SiO}_2)}$ = quantidade molar de sílica presente no silicato

$MM_{(\text{SiO}_2)}$ = Massa molar do dióxido de silício

3.2.3.2.2 QUANTIDADE MOLAR DE ÓXIDO DE SÓDIO

Para determinação da quantidade molar de Na_2O presente no silicato de sódio, foi feita uma titulação com ácido sulfúrico (1% em peso) até pH 7, a partir de um volume conhecido e correlacionado com o volume total produzido (**equações de 10 a 13**). A neutralização que ocorre entre o Na_2O e H_2SO_4 é representado na **reação 4**. Nessa etapa, como não temos o objetivo de precipitar da sílica presente no silicato, temos que efetuar a neutralização com ácido em condição diluída.



$$m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \times d_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (10)$$

$$m_{(\text{Na}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \text{MM}_{(\text{Na}_2\text{O})}}{\text{MM}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}} \quad (11)$$

$$n_{(\text{Na}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{Na}_2\text{O})}}{\text{MM}_{(\text{Na}_2\text{O})}} \quad (12)$$

$$n_{(\text{Na}_2\text{O})t} = \frac{n_{(\text{Na}_2\text{O})} \times V_t}{V} \quad (13)$$

onde:

$m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ = massa de ácido gasto na titulação

$V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ = volume de ácido gasto na titulação

$d_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ = densidade do ácido diluído utilizado

$m_{(\text{Na}_2\text{O})}$ = massa de oxido presente no volume conhecido

$\text{MM}_{(\text{Na}_2\text{O})}$ = massa molar do oxido

$\text{MM}_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ = massa molar do ácido

$n_{(\text{Na}_2\text{O})}$ = quantidade de moles presente no volume conhecido

$n_{(\text{Na}_2\text{O})t}$ = quantidade de moles presente total de silicato produzido

V = volume conhecido de silicato utilizado na titulação

V_t = volume total de silicato produzido

3.2.4 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO RESIDUAL

No processamento, o material carbonáceo e impurezas inertes na CCA, foram transformados em sólidos em suspensão na solução de silicato. Posterior a separação, essas partículas sólidas deram origem a um carvão residual com sílica não reagida presente. Este carvão se apresentou com um baixo estado de ativação, devido aos seus poros estarem obstruídos pela presença de solução de silicato de sódio residual. A obstrução dos poros interfere diretamente nas propriedades adsorptivas do carvão, pois provoca uma diminuição da porosidade, acarretando assim numa diminuição da área superficial. Para desobstrução dos poros, numa primeira etapa lavou-se o carvão com água quente, à temperatura de 60°C na proporção de 1:5 (carvão:água), afim de dissolver o silicato residual. Em seguida filtrou-se o carvão e com o mesmo ainda úmido, aplicou-se uma segunda lavagem com uma solução aquosa de ácido fosfórico (5% em peso) na temperatura de 100°C e proporção de 1:5 (carvão:ácido) para remover o silicato residual dos poros e com isso aumentar nível de atividade do carvão. Preferencialmente, na segunda lavagem utilizou-se uma solução aquosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) por este ser um ácido não-oxidante da estrutura de carbono. Outros ácidos minerais, semelhantes aos ácidos sulfúrico e clorídrico podem ser utilizados, mas estes aparentemente resultam em alguma oxidação térmica e perda de carbono. A seguir é mostrado as faixas de temperatura e as proporções de carvão:água estudadas para determinação da condição ideal de tratamento na primeira etapa de lavagem do carvão com água. A segunda etapa do tratamento utilizou-se a mesma condição da solução de ácido fosfórico em todas as combinações da primeira etapa.

3.2.4.1 ESTUDO DA TEMPERATURA E PROPORÇÃO DA ÁGUA IDEAL

Para avaliar a propriedade adsorptiva do carvão residual, foi realizado um tratamento que consistia de duas etapas lavagem em seqüência, uma com água quente que têm por finalidade dissolver e outra com ácido fosfórico para remover o silicato residual, dissolvido na primeira etapa, a partir dos poros. A primeira etapa foi avaliada em termos da temperatura e proporção de água ideal, em relação ao carvão. Para os testes da determinação da melhor temperatura e proporção da água de lavagem, utilizou-se o carvão obtido a partir da reação que apresentou melhor extração de silicato de sódio. Na determinação das quantidades e temperatura ótimas da água, que é utilizada na lavagem do carvão contendo silicato residual presente em seus poros, estudou-se as temperaturas de 40, 60 e 80°C e as proporções de 1:2, 1:3 e 1:5 (carvão:água).

3.2.4.2 ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial é um dos indicadores chave para atribuir ao material poroso as propriedades de um bom adsorvente ^[58]. O valor da área superficial da cinza foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) ^[59] e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N₂ necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido ^[60]. No emprego da técnica foi utilizado equipamento modelo AUTOSORB AS1 CHEMISORB.

3.3 ELABORAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO

Para elaboração do filme, partiu-se da solução que apresentou o melhor módulo de sílica. A partir do resultado da quantidade de Na_2O presente no silicato de sódio, previamente extraído, estimou-se o volume de silicato inicial e volume de água a ser reduzido do sistema, operando na condição de ebulição, para ajuste da concentração de NaOH em 3N. Para a estimativa do volume inicial, partiu-se de um volume final de 25ml de solução ($3\text{g} = 0,075$ moles de NaOH para concentração de 3N), utilizou-se a **equação 4** para relacionar as quantidades de NaOH e Na_2O , e o resultado da **equação 13**, que dá a quantidade de óxido de sódio presente no silicato de sódio preparado; Este volume era suficiente para elaborar duas unidades de filme. Posteriormente ao ajuste, foi adicionado álcool isopropílico, na quantidade de 2% do volume final de silicato ajustado ^[61], para conferir propriedade umidificante a solução que deu origem ao filme formado. Após a adição de álcool, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e aproximadamente 12ml da solução foi adicionada a um recipiente (**figura 17**) que conferiu forma ao filme formado (**figura 18**) no processo de secagem à temperatura ambiente, que foi de aproximadamente 48 horas (ver representação esquemática na **figura 19**).

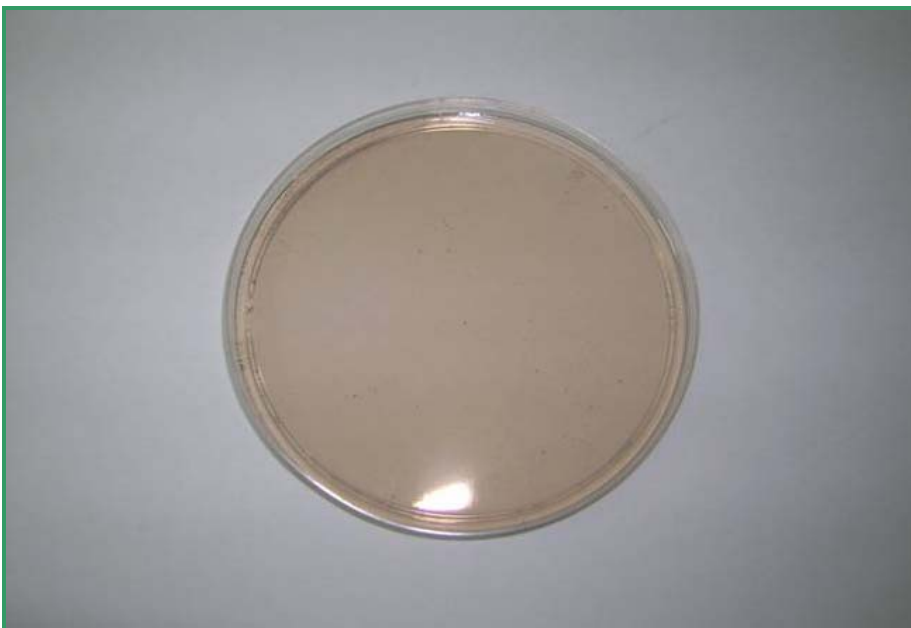


Figura 17: Solução do filme formado em recipiente de plástico.

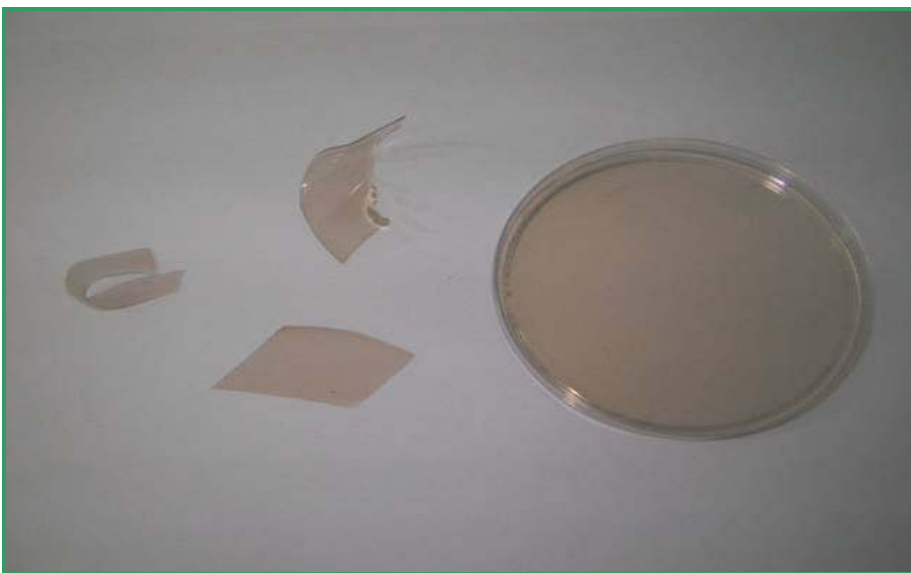


Figura 18: Filme obtido a partir da secagem.

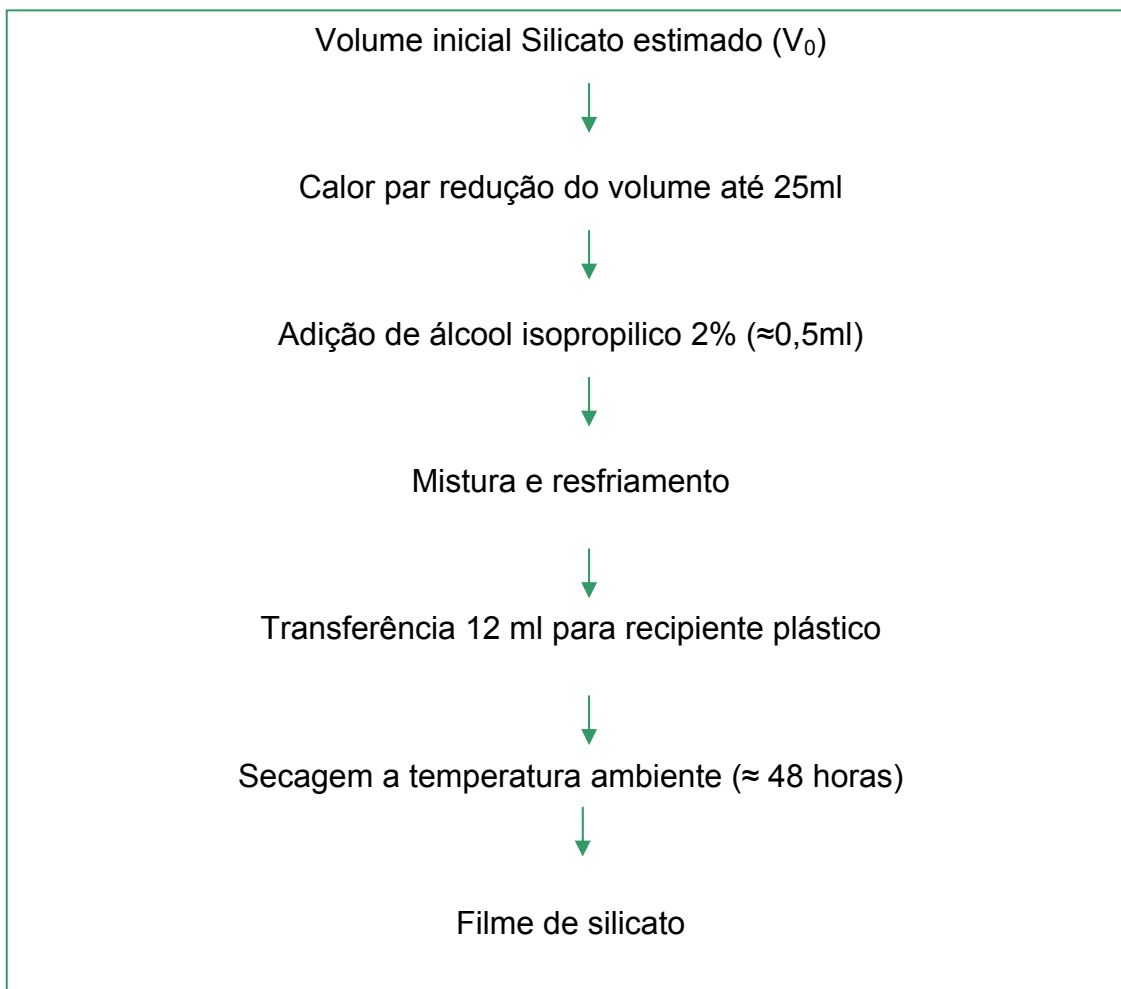


Figura 19: Representação esquemática do processo de obtenção do filme.

3.3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO FILME OBTIDO

As técnicas utilizadas para caracterização do filme têm como objetivo a determinação da natureza da sílica presente e identificação das estruturas moleculares presentes no filme.

3.3.1.1 UMIDADE

A umidade contida no filme foi determinada utilizando método do ar aquecido (AOAC, 1990) ^[62]. Aproximadamente 0,5g de amostra foi aquecida em estufa a 130°C por 1h. Posteriormente, a amostra foi resfriada em um dessecador até a temperatura ambiente e pesado. A perda de peso foi considerada como a umidade contida na amostra, de acordo com **equação 14**.

$$\%U = 100 \times \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \quad (14)$$

onde:

%U = porcentagem de umidade contida no filme

m_{inicial} = massa inicial de filme

m_{final} = massa final de filme

3.3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X é comumente usada na determinação da estrutura cristalina e na investigação da estrutura fina do material. Raios X, radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 0,25 Å, são produzidos quando elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal liberando esse tipo de radiação em todas as direções. Ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra são difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A intensidade indicada no gráfico de intensidade *versus* ângulo de Bragg é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção ^[63].

O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $k\alpha$ ($\lambda=1,54056$ Å), potência de 40 kW e corrente de 30 mA. Para determinar as fases presentes nas amostras, foram feitas varreduras com velocidade de 0,05 ° por segundo, com tempo de passo de 1 segundo e intervalo de medida na faixa de 5 a 70° em 2θ .

3.3.1.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Uma molécula pode absorver energia proveniente da radiação eletromagnética, sofrendo vários tipos de excitação como a eletrônica, rotacional, mudança de spin e deformação de ligação, entre outras. A espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy” ou FTIR) refere-se à radiação de excitação a números de onda entre 4000 e 600 cm^{-1} . A diferença entre o feixe de referência e o feixe transmitido mede a quantidade absorvida. Os números de onda de absorção relativos aos modos de vibração dependem da força da ligação química entre os dois átomos, e intensidade de absorção da diferença do momento dipolar nesta mesma ligação. Desta forma, é possível caracterizar a função química a qual pertence o composto^[64]. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Bomem, modelo FTLA2000.

3.3.1.4 TAXA DE TRANSMISSÃO DE VAPOR

Para as medidas da taxa de transmissão de vapor, empregou-se o método descrito por Kalapathy^[61]. Num copo de alumínio de 6,0 cm de diâmetro por 4,5 cm de altura foi colocada água (líquido polar), deixando um espaço de 1,5 cm acima da superfície do líquido. O filme foi preso junto à “boca” do copo, com ajuda de uma borracha. Com auxílio de uma balança digital com 4,0 casas de precisão foram feitas medidas da perda de peso do conjunto a cada 30 min durante 8 horas. Assumiu-se que a perda de peso do conjunto foi devido à passagem do vapor pelo filme. O processo também foi repetido para um líquido com característica apolar, o hexano. Os gráficos da perda de peso versus tempo foram usados para comparar o comportamento do filme na presença de líquidos com características polares diferentes.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises relacionadas no programa experimental, descritos anteriormente.

4.1 CARACTERÍSTICAS DA CCA

4.1.1 ANÁLISE QUÍMICA

A **Tabela 4** apresenta o resultado da análise química elementar por fluorescência de raios-X (FRX) da amostra de CCA utilizada neste trabalho, quanto aos teores de SiO_2 e principais impurezas presentes, os óxidos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , MnO , TiO_2 e P_2O_5 . Nela podemos observar que a composição do SiO_2 foi aproximadamente 90%. Vale a pena ressaltar que o aumento ou decréscimo do teor de SiO_2 na CCA depende dos parâmetros de combustão ^[65].

Quanto as impurezas, o K_2O e P_2O_5 presentes na cinza são oriundos do tipo de fertilizante usado na plantação de arroz, já o CaO , MgO , Na_2O e Al_2O_3 são provenientes dos nutrientes do solo. De modo geral, a composição química da CCA varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, bem como do tipo de arroz propriamente dito ^[66].

Os óxidos de potássio, cálcio, magnésio, sódio e ferro, juntamente com material orgânico, são considerados como impurezas na seqüência de processamento da CCA, pois aparentemente são responsáveis pela coloração âmbar da solução de silicato de sódio formada; coloração esta que é de difícil remoção^[45]. Uma lavagem ácida da CCA, em pH controlado, antes da extração da SiO₂ pode reduzir o teor de alguns desses minerais^[57].

TABELA 4: TEORES DE ÓXIDOS PRESENTES NA CCA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS.

Óxidos	Percentual em Massa (%)
SiO ₂	90,4
Al ₂ O ₃	0,13
Fe ₂ O ₃	0,06
CaO	0,5
MgO	0,74
K ₂ O	0,88
Na ₂ O	0,12
MnO	0,25
TiO ₂	0,01
P ₂ O ₅	0,71

4.1.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

TABELA 5: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS VIA PENEIRAMENTO A SECO

Peneira		% Retido
#16 mesh	> 1000 μm	0,4
#32 mesh	500 – 1000 μm	8,9
#60 mesh	250 – 500 μm	30,1
#115 mesh	125 – 250 μm	32,7
#270 mesh	53 – 125 μm	23,2
Passante #270 mesh	< 53 μm	4,7

4.1.3 UMIDADE

O teor de umidade residual encontrado na CCA ficou em torno de 3%, que está dentro da faixa de umidade natural da cinza, que vai de 1 a 4% ^[67].

4.1.4 TEOR DE CARBONO

O teor de carbono total detectado foi de 3,2%. O aumento ou decréscimo da quantidade de carbono na CCA é resultante da quantidade de oxigênio livre na combustão da CA ^[67].

Esse carbono remanescente provém da decomposição térmica da celulose contida na CA ^[68].

4.2 CARACTERÍSTICAS DO SILICATO E DO CARVÃO

4.2.1 SILICATO: MÓDULO DE SÍLICA E DENSIDADE BAUMÉ

A **tabela 6** mostra os resultados das amostras de silicato quanto ao módulo de sílica, porcentagem de extração de sílica e densidade Baumé; considerando módulo de sílica teórico (estequiometria inicial) de 3,20 para as concentrações de 1, 2 e 2,7N e os tempos de 1, 2 e 3 horas. Nela observa-se que houve uma proporcionalidade dos resultados encontrados quanto ao módulo de sílica, % extração e densidade, ou seja, para o menor módulo de sílica (2,04) houve uma menor extração (64%) e menor densidade (4,9 °Bé) e para o maior módulo de sílica (2,83) houve uma maior extração (86) e maior densidade (7 °Bé). Os resultados encontrados para os módulos de sílica ficaram na faixa das aplicações comerciais dos silicatos de sódio que é de 1,6 a 4,9 ^[51].

Na consideração dos tempos de reação, verificou-se que em todas as concentrações estudadas o aumento do tempo influenciou num aumento do módulo de sílica, resultado este que está de acordo com encontrado Reiber ^[45].

TABELA 6: RESULTADOS* DAS AMOSTRAS DE SILICATO DE SÓDIO QUANTO AOS PARÂMETROS: MÓDULO DE SÍLICA, PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DE SÍLICA E DENSIDADE BAUMÉ; CONSIDERANDO MÓDULO DE SÍLICA TEÓRICO (ESTEQUIOMETRIA INICIAL) DE 3,20; AS CONCENTRAÇÕES DE 1, 2 E 2,7N E OS TEMPOS DE 1, 2 E 3 HORAS.

Tempo	Parâmetro	MS _{teórico} = 3,20			
		1N		2N	2,7N
		Aberto	Fechado	Fechado	Fechado
1h	MS	2,16 ^{α,x}	2,04 ^{α,a,x}	2,20 ^{b,x}	2,40 ^{c,x}
	% extração	68	64	69	72
	d (°Bé)	5,6	4,9	6,0	6,3
2h	MS	2,33 ^{α,x}	2,25 ^{α,a,y}	2,45 ^{b,y}	2,69 ^{c,y}
	% extração	73	70	75	81
	d (°Bé)	6,0	5,8	6,4	6,9
3h	MS	2,56 ^{α,y}	2,26 ^{β,a,y}	2,64 ^{b,z}	2,83 ^{c,y}
	% extração	80	70	80	86
	d (°Bé)	6,9	5,8	6,6	7,0

*Cada resultado é uma média em duplicata. Médias seguidas de letras e símbolos diferentes são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey, ao nível de 5% ($P < 0,05$) de probabilidade de erro. Os símbolos α e β na mesma linha para concentração de 1N comparando sistemas aberto e fechado num mesmo tempo (tabela 6a). As letras a, b e c na mesma linha comparando as concentrações de 1, 2 e 2,7N num mesmo tempo para sistema fechado (tabela 6b). As letras x, y e z na mesma coluna comparando os tempos de 1, 2 e 3 horas para uma mesma concentração (tabela 6c).

Tabela 6a: Comparação dos sistemas aberto e fechado para concentração de 1N num mesmo tempo.

Tempo	MS _{teórico} = 3,20			
	1N		2N	2,7N
	Aberto	Fechado	Fechado	Fechado
1h	2,16 ^α	2,04 ^α		
2h	2,33 ^α	2,25 ^α		
3h	2,56 ^α	2,26 ^β		

Tabela 6b: Comparação das concentrações de 1, 2 e 2,7N num mesmo tempo para sistema fechado.

Tempo	MS _{teórico} = 3,20			
	1N		2N	2,7N
	Aberto	Fechado	Fechado	Fechado
1h		2,04 ^a	2,20 ^b	2,40 ^c
2h		2,25 ^a	2,45 ^b	2,69 ^c
3h		2,26 ^a	2,64 ^b	2,83 ^c

Tabela 6c: Comparação dos tempos de 1, 2 e 3 horas numa mesma concentração.

Tempo	MS _{teórico} = 3,20			
	1N		2N	2,7N
	Aberto	Fechado	Fechado	Fechado
1h		2,04 ^x	2,20 ^x	2,40 ^x
2h		2,25 ^y	2,45 ^y	2,69 ^y
3h		2,26 ^y	2,64 ^z	2,83 ^y

Levando em conta as concentrações estudadas, verificou-se que para a concentração de 1N, comparando os sistemas aberto e fechado, os resultados foram ligeiramente melhores para o sistema aberto, com única diferença significativa ficando para o tempo de 3 horas com valor 2,56 para sistema aberto contra 2,26 do sistema fechado. Esse resultado já era esperado devido à variação da concentração causada pela perda de água do sistema aberto. Para a concentração de 2N, os valores para o módulo de sílica foram de 2,20, 2,45 e 2,64 para os tempos de 1, 2 e 3 horas respectivamente; valores esses diferentes significativamente entre si. Já para a concentração de 2,7N os valores foram de 2,40, 2,69 e 2,83 para os tempos 1, 2 e 3 horas respectivamente, sendo que para os tempos entre 2 e 3 horas não houveram diferenças significativas.

Comparando as concentrações de 1, 2 e 2,7N para o sistema fechado, verifica-se que em todos os tempos houve diferença significativa entre as concentrações. Uma melhor visualização do comportamento da extração, com relação ao módulo de sílica levando em consideração as diferentes concentrações e tempos, pode ser observado através do **gráfico 1**.

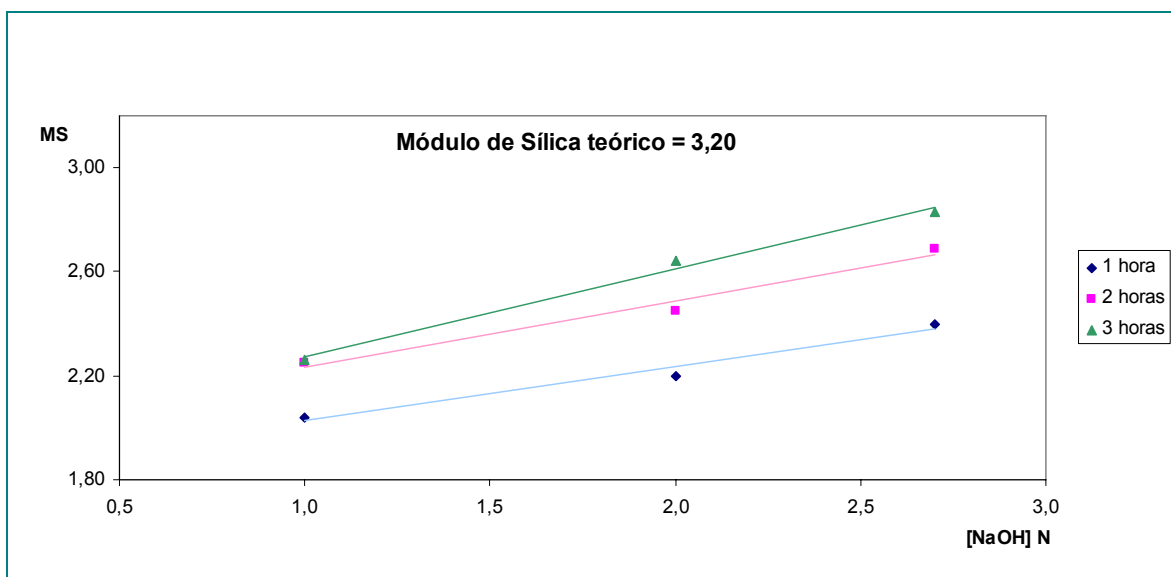


Gráfico 1: Resultados para o módulo de sílica considerando diferentes concentrações e tempos de 1, 2 e 3 horas.

Com o intuito de analisar a eficiência do silicato de sódio obtido, na condição, 2,7 N sistema fechado durante três horas, foi realizado ensaio de defloculação, em um caulim comercial, comparativamente com um silicato de sódio comercial da empresa Manchester (**gráfico 2**).

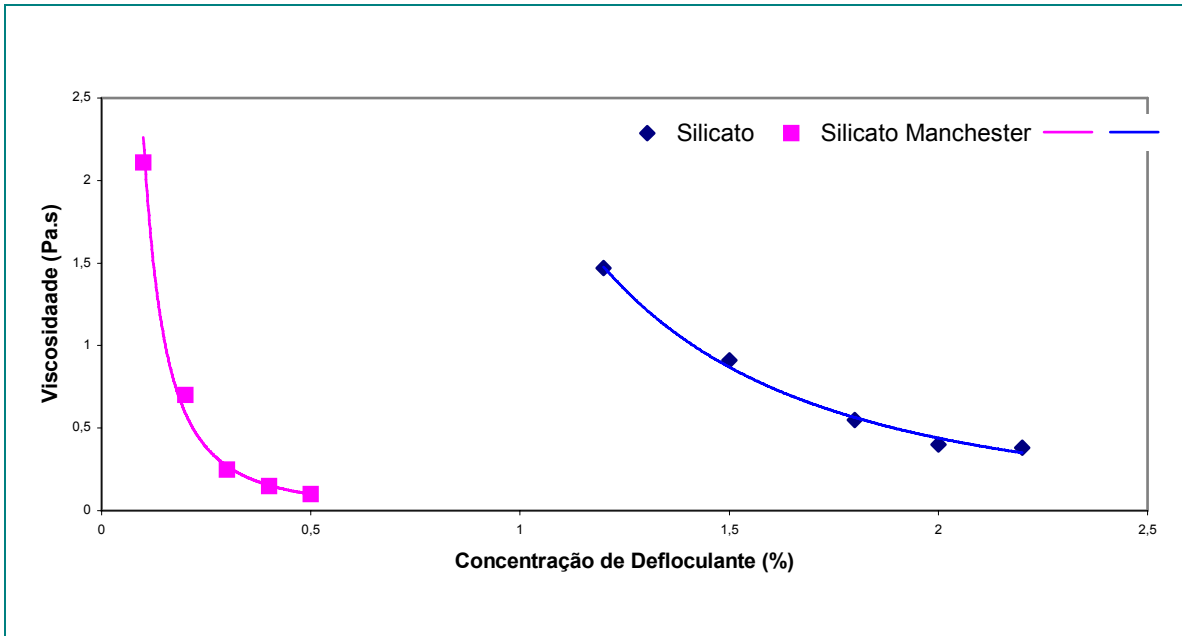


Gráfico 2: Curva de deflocação comparativa entre silicato obtido e silicato comercial Manchester.

Como podemos observar, o silicato de sódio obtido da cinza da casca de arroz, apresenta baixo poder de deflocação, devido basicamente a sua baixa concentração, ou seja, relação Si/Na. Portanto, este produto não poderá ser aplicado como agente defloculante para materiais cerâmicos.

4.2.2 CARVÃO: TRATAMENTO IDEAL E ÁREA SUPERFICIAL

O carvão utilizado nos testes foi resultado do processamento da CCA que extraiu 86% de toda sílica presente na CCA inicialmente administrada na lixívia.

A **tabela 7** mostra o resultado das áreas superficiais em m^2/g de todas as combinações de temperatura e proporção carvão:água da primeira etapa de tratamento associado com condição fixa na segunda etapa do tratamento do carvão. De acordo com a **tabela 7**, a combinação da temperatura de 60°C e proporção 1:5 (carvão:água) na primeira etapa do tratamento do carvão residual foi a que apresentou melhor área superficial, com um valor de $505 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse resultado se apresenta próximo a faixa de aplicações comerciais que é na faixa de 600 a $1200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para verificar a interferência de cada etapa do tratamento do carvão residual, o mesmo teve sua área avaliada antes e depois da primeira etapa do seu tratamento. Os resultados podem ser vistos na **tabela 8**. Antes da primeira etapa (posterior etapa de lixívia, sem nenhum tipo de tratamento) a área superficial apresentou valor aproximado de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ que é próximo ao encontrado por Mehta^[69], na faixa entre 50 e $110 \text{ m}^2/\text{g}$. Posterior a primeira etapa, com o carvão lavado com água a 60°C na proporção de 1:5, a área superficial apresentou valor próximo a $300 \text{ m}^2/\text{g}$ que é equivalente ao encontrado por Yun^[70] numa pré-carbonização direta da palha de arroz à temperatura de 700°C . A **tabela 8** confirma a importância das duas etapas do tratamento do carvão residual com intuito de desobstruir os poros e aumentar o estado de ativação do carvão.

TABELA 7: RESULTADOS EM TERMOS DA ÁREA SUPERFICIAL EM M²/G PARA AMOSTRA DE CARVÃO OBTIDO A PARTIR DE UMA EXTRAÇÃO DE 86% DA SÍLICA INICIALMENTE ADMINISTRADA NA ETAPA DE LIXÍVIA. AS TEMPERATURAS (40, 60 E 80°C) E PROPORÇÕES ÁGUA:CARVÃO (1:2, 1:3 E 1:5) SE REFEREM A PRIMEIRA ETAPA DO TRATAMENTO DO CARVÃO RESIDUAL COM ÁGUA.

Paramêtros	Área Superficial (m ² /g)		
	Proporção (carvão:água)		
T (°C)	1:2	1:3	1:5
40	313	315	293
60	345	480	505
80	318	377	495

TABELA 8: RESULTADOS EM TERMOS DA ÁREA SUPERFICIAL EM M²/G PARA AMOSTRA ANTES DE PASSAR POR TRATAMENTO, DEPOIS DE SER LAVADO COM ÁGUA A 60°C NA PROPORÇÃO DE 1:5 E DEPOIS DE TODO O TRATAMENTO, ÁGUA QUENTE E ÁCIDO FOSFÓRICO.

Área Superficial (m ² /g)		
Antes lavagem	Depois lavagem	Depois do tratamento
120	302	505

4.3 CARACTERÍSTICAS DO FILME FORMADO

Para produção do filme, a sílica extraída na forma de silicato de sódio teve seu volume reduzido até o ponto em que a quantidade de NaOH (ou Na_2O), presente no silicato, se apresentou na concentração aproximada de 3N em NaOH. A solução de silicato de sódio concentrada apresentava aproximadamente 22% de SiO_2 em sua composição. Esse valor de 3N, encontrado experimentalmente, foi o que apresentou filme com melhores características posteriormente a secagem à temperatura ambiente. Acima de 3N NaOH o filme apresentou característica pegajosa e abaixo (<3N) apresentou filme com característica quebradiça após a secagem do mesmo. É assumido que a secagem da solução de silicato de sódio conduz a polimerização por indução ácida para formação das pontes de silixane (Si-O-Si), de acordo com a **reação 2**, entre os íons de silicato (Na^+ e HSiO_3^-). Quando temos uma baixa concentração de íons (condição justificada pela concentração próxima a 2,5 N NaOH) há pouca formação de pontes de siloxane, tornando assim, o filme com característica quebradiça. Ao contrario (>3N), quando temos uma alta concentração de íons Na^+ e HSiO_3^- , há um aumento da força adesiva tornando o filme com característica pegajosa ^[43]. O valor de concentração ótima de NaOH na solução de filme formado confirma o valor encontrado por Kalapathy ^[61].

4.3.1 UMIDADE

A umidade contida no filme seco à temperatura ambiente ficou em torno de 22%, confirmando resultados de literatura ^[48] e encontrado por Kalapathy ^[61].

4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A **figura 20** mostra o difratograma do filme de silicato obtido. Nele observa-se a predominância de um amplo pico correspondendo a $2\theta=28^\circ$. Devido à falta de nitidez dos picos conclui-se que há a ausência de estrutura cristalina ordenada, características típicas de sólidos amorfos ^[71].

Quando comparado com difratograma padrão da CCA, **figura 21**, podemos notar diferenças na amplitude e valor 2θ dos picos. Essas diferenças foram causadas pela variação de umidade contida entre a superfície e o interior do filme.

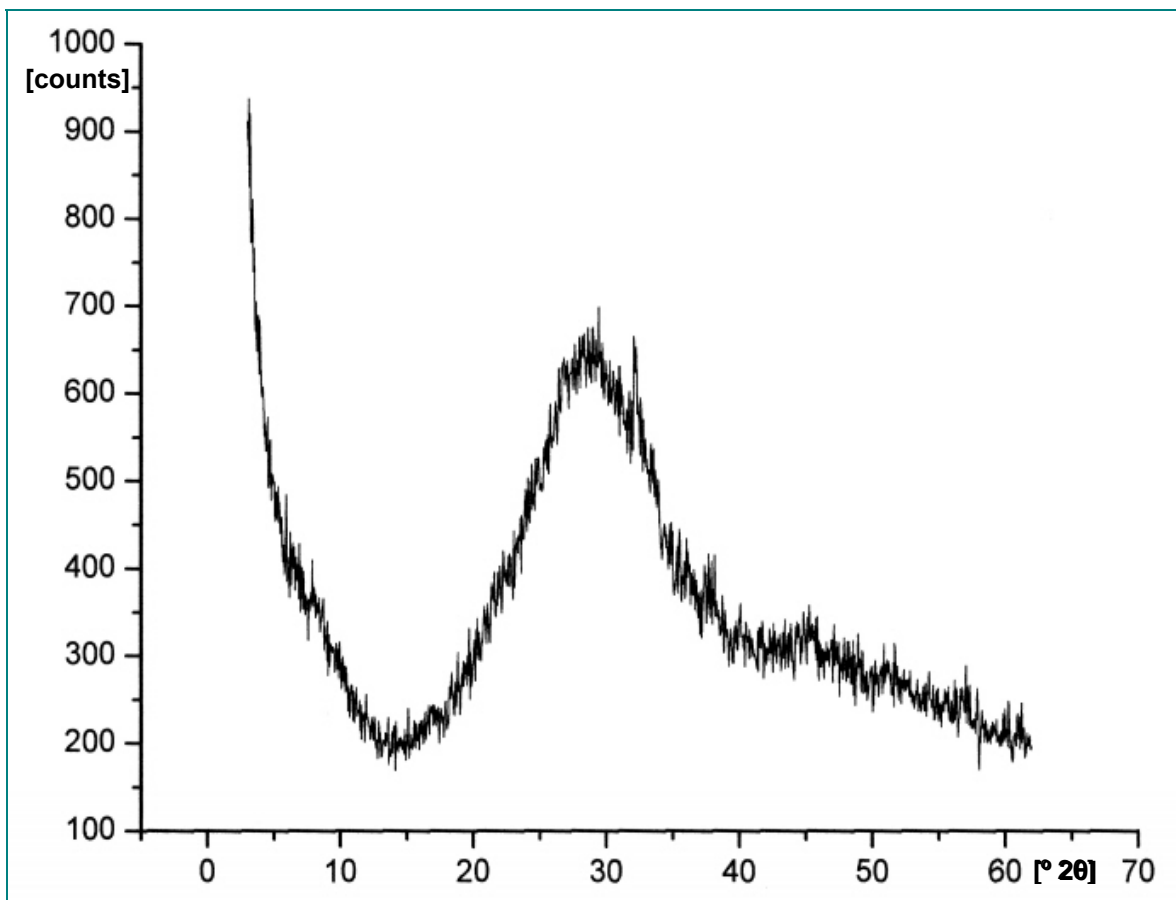


Figura 20: Filme obtido a partir da secagem.

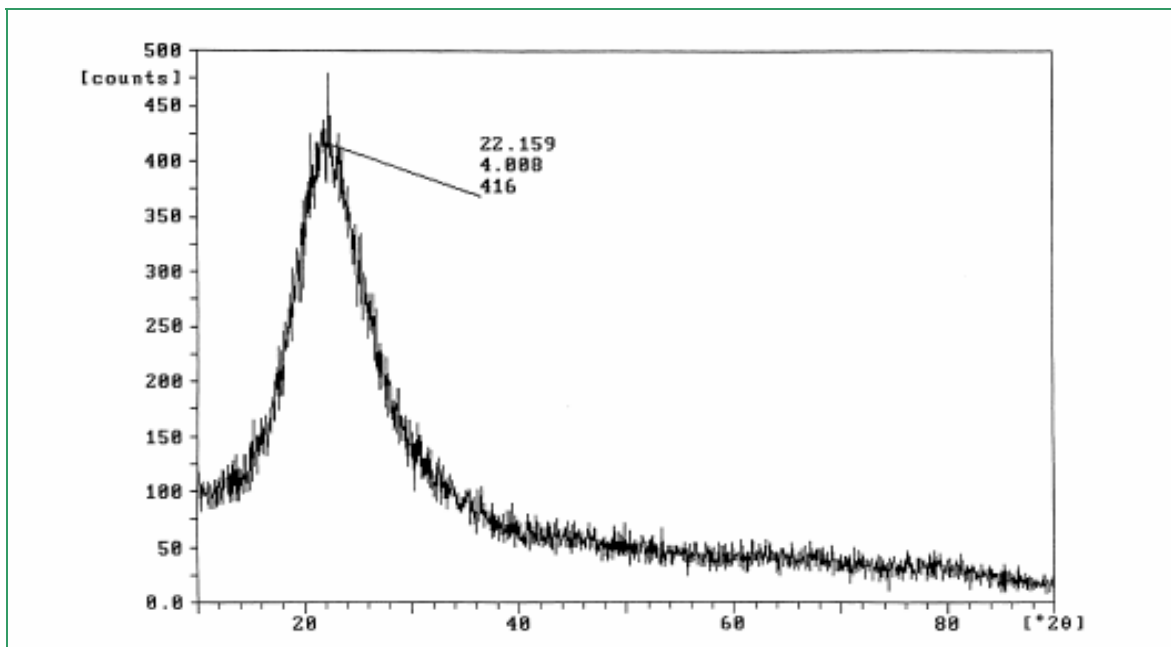


Figura 21: Difratograma padrão da sílica pura contida na CCA^[70].

4.3.3 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectro do filme de silicato é mostrado na **figura 22** e resumido na **tabela 9**. O pico amplo que aparece em 3431 cm^{-1} foi devido as fibrações dos grupos Si-OH (silanol) e água adsorvida no filme. A transmitância desses grupos geralmente se dá no intervalo de $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ ^[72]. O pico de transmitância em 1643 cm^{-1} é assumido como sendo devido às vibrações da molécula de água, pois na faixa de $1350\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ as bandas são assumidas como combinações das vibrações dos resíduos orgânicos e água molecular. A polimerização é confirmada nas bandas com frequência em $1393\text{ e }609\text{ cm}^{-1}$, que correspondem às vibrações das ligações estruturais siloxane (Si-O-Si). O pico predominante na frequência de 1393 cm^{-1} está de acordo com Kalapathy que afirma que geralmente este pico aparece entre $1250\text{ e }1400\text{ cm}^{-1}$.

TABELA 9: PICOS OBSERVADOS PARA O ESPECTRO DO FILME DE SILICATO.

cm^{-1}	grupos
3431	O-H
1643	H ₂ O
1393	Si-O-Si
1019	Si-O
609	Si-O-Si
471	Si-O
453	Si-O

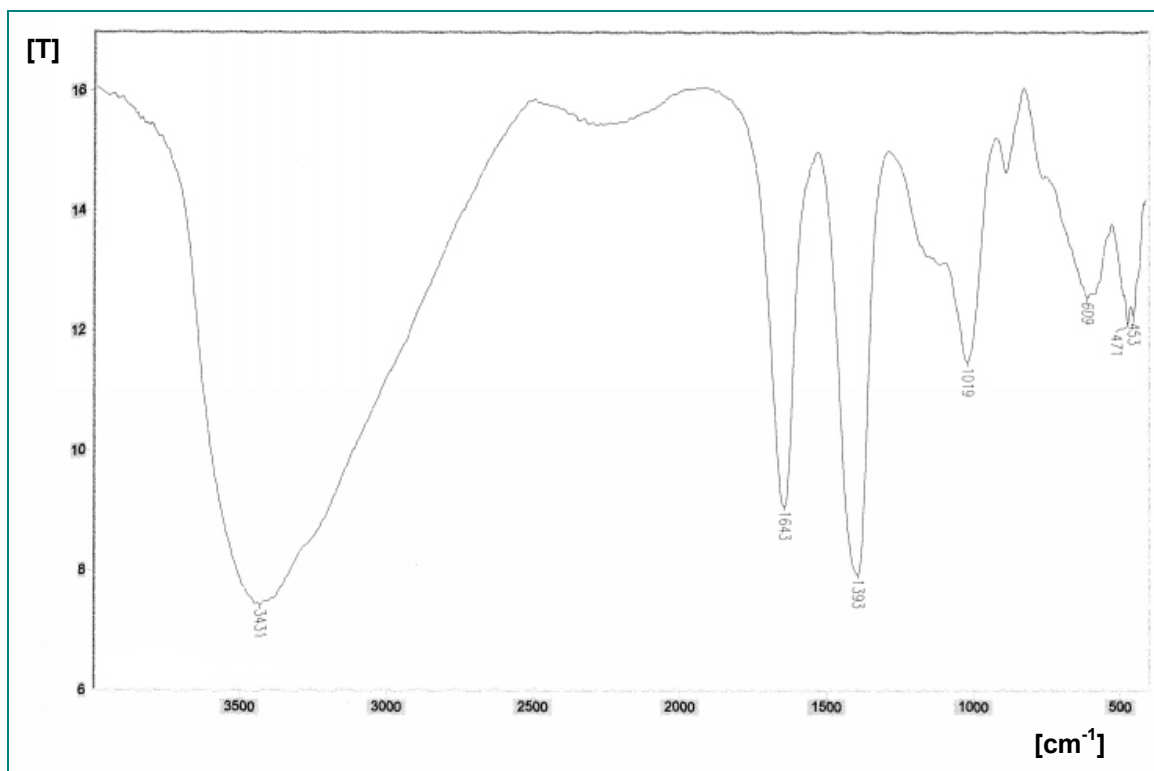


Figura 22: Espectro do infravermelho por transformada de Fourier do filme de silicato.

4.3.4 PROPRIEDADES DE BARREIRA

As taxas de transmissão de vapor através do filme para a água e hexano são mostrados no **gráfico 3**. Nele podemos notar que o filme de silicato foi mais permeável para o vapor de água que para o vapor do solvente orgânico. Esse comportamento era previsto devido as característica hidrofílicas da água^[47].

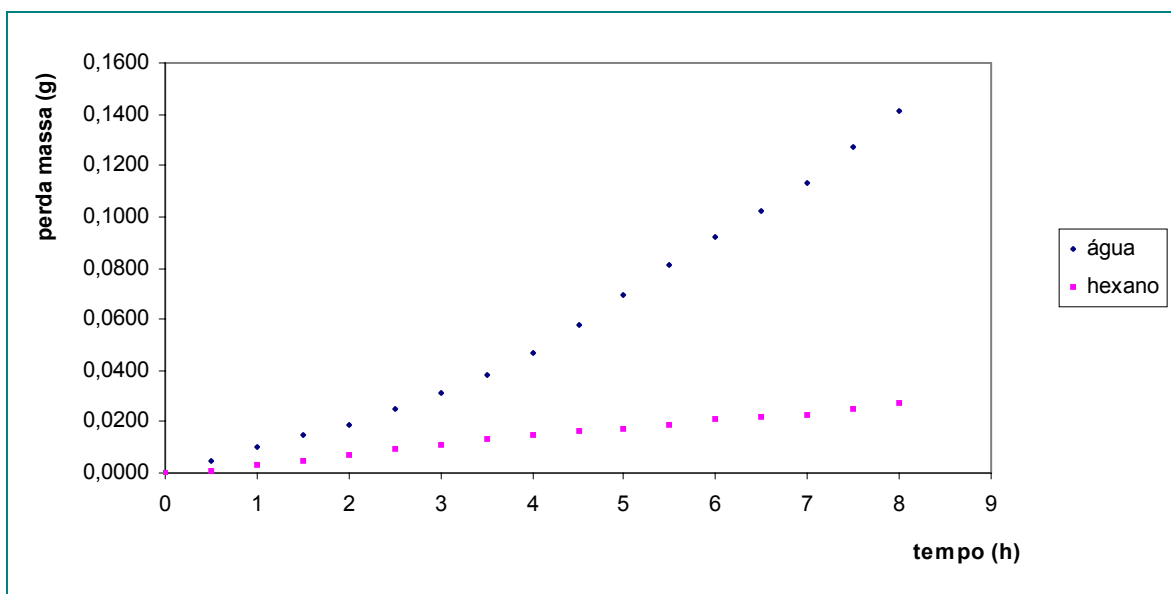


Gráfico 3: Perda de massa por tempo para filme de silicato de sódio.

5 CONCLUSÕES

A partir das análises dos resultados obtidos pode-se concluir que o processamento da CCA com intenção de obter o silicato de sódio mostrou-se relativamente fácil e podendo ser conduzido de várias maneiras, dependendo do objetivo inicial quanto ao módulo de sílica ou porcentagem de extração.

Além de ser um recurso renovável, a extração da sílica da casca de arroz na forma de silicato aproveita um resíduo industrial nocivo normalmente desprezado.

A obtenção do silicato também se mostra viável sob os pontos de vista:

- Ambiental, pois aproveita resíduos que eram descartados no meio ambiente e assim, gerando resíduo zero quando o carvão residual é aproveitado como adsorvente;

- Econômico, pois além de aproveitar um subproduto (CCA) como matéria prima na obtenção de silicato, gasta menos energia para obtenção do mesmo, quando comparado com processo atual de obtenção de silicato de sódio que é altamente energético.

Os resultados mostraram que podemos obter, com relativa simplicidade, um filme flexível de silicato a partir da CCA. O filme apresentou pequena taxa de transmissão de vapor para o solvente apolar, mostrando que suas propriedades de barreira podem ser utilizadas para separar componentes polares a partir de componentes apolares, ou ainda ser utilizado na adsorção de compostos polares a partir de meios não aquosos.

De maneira geral o filme pode se apresentar como uma alternativa ao processamento da CCA e uma opção de material polimérico para futuras aplicações comerciais.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1]. CAMPBELL, C. J.; LAHERRÉRE, J. H.; **Sci. Am.**, Março 1998, 60.
- [2]. EVANS, J.; **Chemistry in Britain**, August 1999, 38.
- [3]. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; **A Indústria Petroquímica no Próximo Século: Como Substituir o Petróleo como Matéria-Prima**. Química Nova, Vol 24, N 2 (2001) 247-251.
- [4]. ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J.; **Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed**. Biomass and Bioenergy. 23 (2002) 171-179.
- [5]. CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; **Tecnologia de Conversão de Biomassa**. Universidade do Amazonas – EFEI, Manaus, 1997.
- [6]. COMPET – **Petrobrás; Balanço Energético Nacional** – MME, julho 1999.
- [7]. BP AMOCO; **Statistical Review of World Energy**. 1999.
- [8]. KUHAD, R.C.; SINGH, A.; **Critical Reviews in Biotechnology, Cleveland**. 13, 151, 1993.
- [9]. ASPO-THE ASSOCIATION FOR THE STUDY OF PEAK OIL; **In European Physical Conference on Plasma Physics, Imperial College**. London, June 2004

- [10]. HOLFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C.; **Aproveitamento da Cinza Produzida na Combustão de Arroz: Estado da Arte**. Universidade Federal Santa Maria.
- [11]. ESTRELLA, S. P.; **Diagnóstico de Resíduos Industriais em Santa Catarina**. Florianópolis, SC, 1996. Dissertação de Mestrado em Eng. Civil. UFSC. 181p.
- [12]. OLIVEIRA, A. P. N.; ALARCON, O. E.; **Vitrocerâmicos- Características, Propriedades e Aplicações Industriais**. Cerâmica Informação Nr. 1 Nov/Dez 1998.
- [13]. CALLISTER, W. D.; **Material Science and Engineering an Introduction**. 5 ed. Department of Metallurgical Engineering the University of Utah, 1994
- [14]. MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; **O Estado da Arte Sobre o Uso de Resíduos como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, 2002.
- [15]. CHEHEBE, J. R.; YAN, M. C.; CASELATO, L. M. T.; **Gestão ambiental na Siderurgia**. Metalurgia e Materiais, 868-882, 1994.
- [16]. DELLA, V. P; KUHN, I; HOTZA, D.; **Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica**. Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, 778-782, 2001.
- [17]. KESTER, J.J., FENNEMA, O.R.; **Edible films and coatings: A review**. Food Technol. 40, 47±59. 1986.

- [18]. PROCTOR, A.; CLARK, P.K.; PARKER, C.A.; **Rice hull Ash Adsorbent Performance Under Commercial Soy Oil Bleaching Conditions**. AOCS 72, 459±462. 1995.
- [19]. PROCTOR, A., PALANIAPPAN, S.; **Adsorption of Soy Oil Free Fatty Acids by Rice Hull Ash**. J. AOCS 67, 15±17, 1990.
- [20]. LAXAMANA, N.B.; **Binders from rice hull ash low-cost housing materials. Forbride-Dig. College: Forest Products Research and Industries Development Commission**. vol. 11, pp. 27±30. 1982.
- [21]. BRINKER, C.J., SCHERER, G.W.; **Applications**. In: **Sol±gel Science. The Physics and Chemistry of Sol±gel Processing**. Academic Press, San Diego, CA, pp. 839±880. 1990.
- [22]. Foto proveniente do site: <http://www.planetaarroz.com.br/>
- [23]. MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C.; **Produção Biotecnológica de Xilitol a Partir da Palha de Arroz**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento - nº 28- setembro/outubro 2002.
- [24]. AMICK, J. A.; Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, 1982, p. 864-66.
- [25]. HUSTON, D. F.; **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemists. St. Paul: MN, 1972, p. 301-52.

- [26]. NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; **Preparation and Properties of SiO₂ From Rice Hulls**. Journal Ceramic Society of Japan International Edition. V. 97, 1989, p. 830-36.
- [27]. KADAM, K. L.; FORREST, L.H., JACOBSON, W.A.; **Rice Straw as a Ligno Cellulosic Resource:Collection,Processing, Transportation, and Environmental Aspects**. Biomassand Bioenergy. v.18, p.369-389, 2000.
- [28]. IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Divisão de Pesquisas. DIPEQ/SC**. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Florianópolis, Agosto/ 2003.
- [29]. PRETZ, R.; **“Potencial bioenergético do setor arrozeiro do Rio Grande do Sul: uma abordagem termelétrica”**. Tese de Doutorado, PROMEC / UFRGS, Porto Alegre- RS ,p78, 2001.
- [30]. TSAI, W.T.; CHANG, C.Y. ; WANG, S.Y. ; CHANG, C.F.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F.; **Cleaner Production of Carbon Adsorbents by Utilizing Agricultural Waste Corn Cob**. Resources, Conservation and Recycling 32 (2001) 43–53, 2000.
- [31]. SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- [32]. SUN, R.C.;TOMKINSON,J.;MA,P.L.; LIANG, S.F; **Comparative Study of Hemicelluloses From Rice Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Treatments**. Carbo-hydrate Polymers, v.42, p.111-122, 2000.

- [33]. JACOBS, J.;KREUTZER,R.; SMITH, D.; **Rice Burning and Asthma Hospitalizations, Butte Country, California, 1983-1992.** Environmental Health Perspectives, v.105, p.980-985, 1997.
- [34]. GOIVINDARAO, V. M. H.; **Utilization of Rice Husk – A Preliminary Analysis.** Journal Sci. Ind. Res., v. 39, sep. 1980, p. 495-515.
- [35]. MEHTA, P. K.; **Properties of Blended cements Made From Rice Husks Ash.** ACI Journal Sci. v. 74, n. 40, p 440-42. 1977.
- [36]. DELLA, V. P.; **Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a Partir de Cinza de Casca de Arroz.** Dissertação UFSC, 2001.
- [37]. ISMAIL, HANAFI, *et al.* **The Effect of Multifunctional Additive in White Rice Husk Ash Filled Natural Rubber Compounds.** European Polyme Journal. Vol. 35, 1429-1437, 1999.
- [38]. CHANG, F., *et al.*; **Hydrogenation of CO₂ Over Nickel Catalysts Supported on Rice Husk Ash Prepared by Ion Exchange.** Applied Catalysis A: General. vol. 209, 217-227,2001.
- [39]. CISSE, I. K., *Et Al.*; **Mechanical Characterisation of Foller Sandcretes with Rice Husk Ash Additions Study Applied to Senegal.** Cement and Concrete Research 30, 13-18, 2000.
- [40]. SJÖBERG, S.; **Sílica in Aqueous Environments.** Journal of Non-Crystalline Solids 196, 51-57, 1996.
- [41]. AUDLEY, J. A.; **Sílica and the Silicates.** D. Van Nostrand Company, eight warren street, New York,1921.

- [42]. BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; **Matérias-primas para la Fabrication de Soportes de Baldosas Ceramicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica – AICE, Cap III e IV, p 291, 1997.
- [43]. ILLER, R. K.; **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. Wiley-Sons, New York, 1979
- [44]. JAUBERTHIE, R. *et al.*; **Origin of the Pozzolanic Effect of Rice Husks**. Construction and Building Materials, 14, 419-423, 2000.
- [45]. REIBER, R. S.; MALLOW, W. A; CONNER J. R.; **Production of Soluble Silicates from Biogenetic Silica**. Patente N° 5833940. Nov/1998.
- [46]. OHLWEILER, O. A.; **Química Inorgânica**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 272-75, p 428, 1971.
- [47]. KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; **An improved method for production of silica from rice hull ash**. Bioresource Technology 72, 285-289, 2000.
- [48]. WOOLLATT, E; **The Manufacture of Soaps, Other Detergents and Glycerine**. Ed. Ellis Horwood Limited, New York, pg. 39.
- [49]. AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V.; **Estructuras Cristalinas de los Silicatos y Óxidos de las Materias Primas Cerámicas**. Instituto de Tecnologia Cerâmica, p 61-66.
- [50]. VAIL, J. G.; **Soluble Silicates – Their Properties and Uses**. Book Division Reinhold Publishing Corporation. New York, USA, 1952.

- [51]. GUIMARÃES, A., P.; **A Tecnologia do Silício**. Instituto de Tecnologia da Bahia, Bahia, 1952.
- [52]. WELDES, H.H.; LANGE, K.R. **Properties of soluble silicates**. Ind. & Eng. Chemistry, v. 61, n. 4, p.29-44, april 1969.
- [53]. O arranjo da figura pode ser encontrado no endereço:
<http://www.uvi.edu/Physics/SCI3xxWeb/Structure/Polymerization.html>
- [54]. LEE, C. K.; GLASSER, L. S. D; Appl Chem Biotechnol, 25, 427, 1975.
- [55]. GARCIA, N.J.; INGRAM, M.D.; BAZÁN, J.C.; **Ion transport in hydrated sodium silicates (water glasses) of varying water content**. Solid State Ionics, 146, 113-122, 2002.
- [56]. ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V.; **Controles de Fabricación: Pavimentos y Revestimientos cerâmicos**. Catellón: AICE, 1989.
- [57]. KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; **A Simple method for production of silica from rice hull ash**. Bioresource Technology , 1999.
- [58]. MUI, E. L. K.; KO, D. C. K.; MCKAY, G.; **Production of Active Carbons from Waste Tyres – A Review**. Carbon 42, 2789-2805, 2004.
- [59]. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E.; **J. am. Of Chem. Soc.** 60:309, 1938.
- [60]. CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna da Universidade de São Paulo, 1º ed., 1981.

- [61]. KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; **Production and Properties of Flexible Sodium Silicate Films From Rice Hull Ash Silica.** Bioresource Technology , 2000.
- [62]. AOAC; **Official Methodos of Analysis.** Association of Analytical Chemists, 15th ed, Washington, DC. 1990.
- [63]. GORECKI, W.; ANDREANI, R.; BERTHIER, C.;ARMAND, M.;MALI, M.; ROOS, J.; BRINCKMANN, D. NMR; **DSC and Conductivity Study of a Poly (ethylene oxid) Complex Electrolyte – PEO (LiClO₄)_x.** Solid State Ionics, v. 18, n. 9, p. 295-299, 1986.
- [64]. SILVERSTEIN, R. M.,BASSLER, G. C.;**Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 5^o ed., New York, John Wiler, p. 91-216, 1674.
- [65]. YALÇIN, N.; SEVINÇ, V.; **Studies on Silica Obtained from Rice Husk.** Ceramics International, 27, 219-224, 2001.
- [66]. GAVA, G. P.; **Dissertação de Mestrado.** UFSC, Florianópolis, SC, 1999.
- [67]. FONSECA, M. R. G.; **Tese de Doutorado;** UFRGS, Porto Alegre, RS, 1999.
- [68]. HANNA, S. B.; FARAG, L. M.; MANSOUR, N. A. L.; **Pyrolysis and Combustion of Treated and Untreated Rice Hulls.** Thermochemica Acta, v.81, p 77-86, 1984.
- [69]. MEHTA, P. K.; **Rice Husk Ash: A Unique Supplementary Cementing Material Advances in Concrete Technology.** Canmet, p. 407-431, Ottawa, 1992.

- [70]. YUN, C., H.; PARK, Y., H.; PARK, C., R.; **Effects of Pre-Carbonization on porosity Development of Activated Carbons from Rice Straw.** Carbon 39, 559-567, 2001.
- [71]. KAMATH, S. R., PROCTOR, A.; **Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization.** Cereal Chem, 75, 484-487, 1998.
- [72]. LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L.; **Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide.** Materials Research 1516-1439, 2001.