

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS CACHOEIRA DO SUL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Alyson de Souza Cruz

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA PRECIPITADA DE
CASCAS DE ARROZ**

Cachoeira do Sul, RS
2019

Alyson de Souza Cruz

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA PRECIPITADA DE CASCAS DE
ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Cachoeira do Sul, RS
2019

Alyson de Souza Cruz

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA PRECIPITADA DE CASCAS DE
ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) – Campus Cachoeira do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de **Engenheiro Mecânico**.

Aprovado em ___ de dezembro de 2019:

Giovani Leone Zobot, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Jocenir Boita
Membro – UFSM

Profa. Dra. Camila dos Santos Torres
Membro – UFSM

Cachoeira do Sul, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Vilson de Souza Cruz e Maria Celoi Souza Cruz, à minha irmã Alyce de Souza Cruz e à minha namorada Danielle Cabral Cassol por todo apoio, ensinamentos, conselhos, motivações e toda ajuda sempre que precisei.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Giovani Leone Zobot por todo auxílio, dedicação e ensinamentos proporcionados.

Agradeço aos colegas do LAPE pela ajuda nas atividades realizadas no laboratório.

Agradeço aos membros da banca avaliadora pela disponibilidade e por aceitarem participar desse momento.

Agradeço aos familiares, amigos, colegas e professores pelo apoio e ensinamentos compartilhados durante toda a graduação.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA PRECIPITADA DE CASCAS DE ARROZ

AUTOR: Alyson de Souza Cruz
ORIENTADOR: Giovani Leone Zabot

A casca de arroz é uma biomassa agrícola que possui alto teor de sílica, a qual pode ser usada em uma gama de aplicações devido às suas características potenciais. Algumas características estão relacionadas ao aumento de resistência e durabilidade quando aplicadas em massa de cimento, por exemplo, preenchendo os poros e acelerando o processo de hidratação do cimento. A sílica pode ser aplicada também na composição de materiais cerâmicos, como em próteses de porcelana. Neste trabalho, o objetivo foi usar cascas de arroz provenientes de processamentos prévios de hidrólise através de um estudo integrado para obtenção de sílica micrométrica. As hidrólises foram realizadas em diferentes razões de água/sólido e em diferentes temperaturas, sendo que o resíduo sólido remanescente foi usado para a obtenção de sílica. O trabalho foi desenvolvido por meio da precipitação química da sílica usando NaOH e HCl, sendo que o ácido foi utilizado para a formação do gel de sílica. Os valores de pH da solução antes de adicionar HCl foram monitorados, ficando entre 12 e 13. Os resultados demonstraram um rendimento na faixa de 10% a 20% de sílica produzida em relação à massa de casca de arroz processada. As amostras de sílica micrométrica foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os resultados indicaram que a sílica obtida tem característica amorfa, possui um grau de pureza que condiz com a faixa de 87% a 97% que está na literatura, sendo que as amostras obtidas de casca de arroz in natura e das processadas por hidrólise em regime transiente possuem pureza levemente maior quando comparadas às demais. Os resultados também demonstram que a sílica obtida das cascas de arroz possui tamanhos em escalas micrométrica ou submicrométrica.

Palavras-chave: Casca de arroz. Sílica. Partículas micrométricas. Material.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF SILICA PRECIPITATED FROM RICE HUSKS

AUTHOR: Alyson de Souza Cruz

ADVISOR: Giovani Leone Zabet

Rice husk is an agricultural biomass which contains silica and can be used in a range of applications based on its potential characteristics. Some characteristics are related to increased strength and durability when applied to cement paste, for example by filling the pores and accelerating the cement hydration process. Silica can also be applied in the composition of ceramic materials, such as in porcelain prostheses. In this work, the objective was to use rice husks from previous hydrolysis processing through an integrated study to obtain micrometric silica. The hydrolysis was performed at different water/solid ratios and at different temperatures, and the remaining solid residue was used to obtain silica. The chemical precipitation of silica was done with NaOH and HCl, while the acid was used for the formation of silica gel. The pH values of the solution before adding HCl were monitored, which the values remained between 12 - 13. The results demonstrated a silica yield in the range of 10 - 20%. The silica samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that silica has amorphous characteristics and a purity in the range of 87 - 97%, which is in agreement with the scientific literature. The samples obtained from fresh rice husks and those processed by transient hydrolysis have slightly higher purity when compared to the other samples. The results also show that silica obtained from rice husks has micrometering or submicrometering sizes.

Keywords: Rice husks. Silica. Micrometering particles. Material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais commodities no Brasil (omitindo a cana-de-açúcar) nos anos de 2015, 2016 e 2017	13
Figura 2 - Principais países produtores de arroz no ano de 2017	14
Figura 3 - Fluxograma do processo de extração da sílica por lixiviação ácida da casca de arroz	15
Figura 4 - Fluxograma do processo de extração da sílica por tratamento térmico da cinza de casca de arroz.....	16
Figura 5 - Ilustração do preenchimento da nanosílica entre partículas de cimento	19
Figura 6 - Fluxograma do pré-tratamento de amostras de casca de arroz	20
Figura 7 - Fluxograma das etapas para produção de nanopartículas de sílica.....	21
Figura 8 – Aumento gradativo de temperatura da mufla para a queima das cascas de arroz.....	24
Figura 9 - Fluxograma das etapas do processo de obtenção da sílica a partir das cinzas de casca de arroz.....	25
Figura 10 - Amostra sob agitação à 80°C: (a) Após adicionado NaOH; (b) Após ser filtrado, adicionando HCl; (c) Após formar uma nuvem branca e interromper a adição de HCl	26
Figura 11 - Pó de sílica de duas diferentes amostras obtidas a partir da casca de arroz	29
Figura 12 - Gráficos de análise termogravimétrica (linha preta) e sua respectiva derivada (linha vermelha) das amostras com cascas de arroz (a) in natura, (b) transiente, (c) 300/10A, (d) 260/10A, (e) 180/10A.....	31
Figura 13 - Gráfico da análise termogravimétrica das amostras.	32
Figura 14 - Difratoograma das amostras de sílica.	33
Figura 15 - Espectro de infravermelho das amostras.....	34
Figura 16 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz in natura, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.....	35
Figura 17 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz obtidas em regime transiente, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.	36

Figura 18 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz 300/10A, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x..... 36

Figura 19 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz 260/10A, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x..... 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das cinzas obtidas após tratamento da casca de arroz e da cinza.....	17
Tabela 2 - Composição química das amostras obtidas a partir da casca de arroz utilizando ácido cítrico	18
Tabela 3 - Codificação dos coprodutos usados para a precipitação de sílica submetidos previamente à hidrólise.....	23
Tabela 4 - Quantidade de solução de HCl adicionada nas diferentes amostras.....	25
Tabela 5 - Valores obtidos do pH da solução da amostra com NaOH após autoclavagem	28
Tabela 6 - Resultados obtidos em relação aos diferentes coprodutos utilizados	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO GERAL	10
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	SÍLICA	11
2.2	RESÍDUOS CONTENDO SÍLICA	11
2.2.1	Cascas de Arroz	12
2.3	PRODUÇÃO DE SÍLICA.....	14
2.3.1	Nanosílica	18
2.4	APLICAÇÃO/USO DA SÍLICA	22
3	METODOLOGIA	23
3.1	CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DE CASCAS DE ARROZ.....	23
3.2	PRODUÇÃO DA SÍLICA	23
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA.....	26
3.3.1	Análise Termogravimétrica e Derivada Termogravimétrica	27
3.3.2	Difração de Raios-X	27
3.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	27
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4	RESULTADOS	28
4.1	SÍLICA	28
4.1.1	Rendimento	28
4.1.2	Análise Termogravimétrica e Derivada Termogravimétrica	29
4.1.3	Difração de Raios-X	32
4.1.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	33
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	34
5	CONCLUSÕES	38
6	TRABALHOS FUTUROS	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil é um dos 10 principais produtores de arroz do mundo, de acordo com dados do IBGE, com cerca de 12 milhões de toneladas produzidas anualmente, sendo mais de 80% produzido na região Sul do país. Liderando entre os estados brasileiros, está o Rio Grande do Sul, o qual produz em torno de 8 milhões de toneladas de arroz por ano, representando mais de 60% da produção nacional (IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018).

De acordo com Fernandes et al. (2014), dos 3% de cascas de arroz que resultam da planta, cerca de 15% é de massa de sílica (SiO_2). A sílica é um composto oxigenado que pode ter diversas aplicações na indústria devido às suas boas propriedades. Quando combinada a diferentes materiais, pode resultar em alta resistência mecânica, além de poder substituir outros componentes de maneira a preservar o meio ambiente.

As cascas de arroz também podem ser aproveitadas por possuírem algumas características interessantes para a indústria. Pelo fato de ter alta porcentagem de sílica em sua composição e por ser relativamente de alta dureza, as cascas de arroz não tem um valor nutricional adequado para alimentação de animais (DELLA et al., 2001). Com isso, algumas indústrias já utilizam essas cascas para a combustão em alguns processos, como em caldeiras, por exemplo, para a utilização do vapor resultante. A partir disso, cinzas de cascas de arroz são obtidas, as quais possuem mais de 90% de sua composição sendo sílica.

Para diminuir ao máximo os resíduos gerados dos processos agroindustriais e pelas diversas aplicações da sílica proveniente das cascas, esta pode ser utilizada como sendo matéria-prima para as indústrias químicas, farmacêuticas, de cosméticos, em aplicações elétricas ou médicas, na produção de vidros, próteses cerâmicas, em cimento na construção civil ou até mesmo para detecção de metais pesados como o chumbo ou mercúrio na água potável (SANKAR et al., 2016). A fim de avaliar o processo para obtenção da sílica micrométrica a partir das diferentes cascas de arroz pré-tratadas, foram realizados ensaios experimentais utilizando rota química. A rota incluiu alguns processos de queima, processo de autoclave, além de uso de algumas soluções como ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada para precipitação de sílica micrométrica.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obter sílica micrométrica precipitada a partir de cascas de arroz previamente utilizada em hidrólise em processos integrados e realizar a sua caracterização.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho, são:

- Avaliar a utilização de cascas de arroz submetidas à hidrólise em diferentes condições em um processo integrado de obtenção de sílica;
- Caracterizar as amostras de sílica para conhecer as propriedades físico-químicas das partículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍLICA

O dióxido de silício (SiO_2), ou mais conhecido como sílica, pode ser encontrado na forma de minerais em associações que formam o feldspato¹ ou silicato de magnésio², por exemplo, ou então no estado puro em areia ou rochas de quartzo³ (DELLA et al., 2006). Pode-se também encontrar sílica em fontes alternativas ou renováveis como em resíduos agroindustriais.

As maneiras de extração da sílica são a partir de jazidas de quartzo e processo sintético com silicato de sódio e ácido sulfúrico. Existe também a extração a partir de resíduos agrícolas, que apesar de já ser estudado em escala laboratorial há bastante tempo, recentemente conta com investimentos em escala industrial/comercial. Um dos exemplos é a empresa Oryzasil Sílicas Naturais, que foi inaugurada em 2019 e tem como objetivo produzir sílicas nano estruturadas de alta performance (SiO_2) a partir da cinza da casca de arroz.

2.2 RESÍDUOS CONTENDO SÍLICA

De acordo com Pires e Mattiazzo (2008), os resíduos agrícolas podem ser provenientes de restos de cultura, propiciando a reciclagem em forma de nutrientes ao próprio terreno de cultivo, devido à praticidade e à baixa concentração de contaminantes nesses resíduos (PADILHA et al., 2010). Porém, já existem alguns estudos para esses resíduos, devido ao fato de que são produzidos em grande número no Brasil. As cinzas desses resíduos, que são geradas em alguns processos de geração de energia e no aquecimento de caldeiras por possuírem alta capacidade calorífica, por exemplo, possuem porcentagens altas de sílica em sua composição, possuindo características de reatividade pozolânicas⁴ (LIMA; ROSSIGNOLO, 2010). Casca do grão de soja, casca de castanha de caju, bagaço da cana-de-açúcar e casca de arroz são alguns exemplos.

De acordo com estudo realizado por Paula et al. (2009), o bagaço da cana-de-açúcar apresenta um rendimento de 10% de cinzas, em massa, após a queima, sendo 84% o teor de

¹ Termo empregado para denominar um grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio.

² Mineral de constituição inorgânica composto por silício, oxigênio e magnésio.

³ Mineral composto principalmente por dióxido de silício (SiO_2).

⁴ Material silicoso que, quando finamente moído e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias.

sílica e 5% de carbono. Como resultados, os autores apontaram a possibilidade de substituir até 20% de cimento Portland pelas cinzas do bagaço da cana-de-açúcar sem perda da resistência a compressão. Já em estudos realizados por Zambom et al. (2001), na composição química da casca do grão de soja, o teor de sílica é de apenas 0,4%, o que não torna viável a utilização e obtenção dessa sílica em maiores proporções, sendo mais vantajosa sua utilização como fonte nutricional para animais.

As castanhas de caju passam por um processo de decorticação⁵, onde os subprodutos da separação resultam na amêndoa, a qual possui um grande valor comercial, e nas cascas. Os subprodutos podem ter alto poder calorífico para ser usados para gerar calor nas caldeiras e realizar novas decorticações. O resíduo recolhido dessa queima é as cinzas de cascas de castanha de caju, que representam cerca de 5% da massa da castanha inicial, sendo geradas aproximadamente 15 mil toneladas por ano (LIMA; ROSSIGNOLO, 2010).

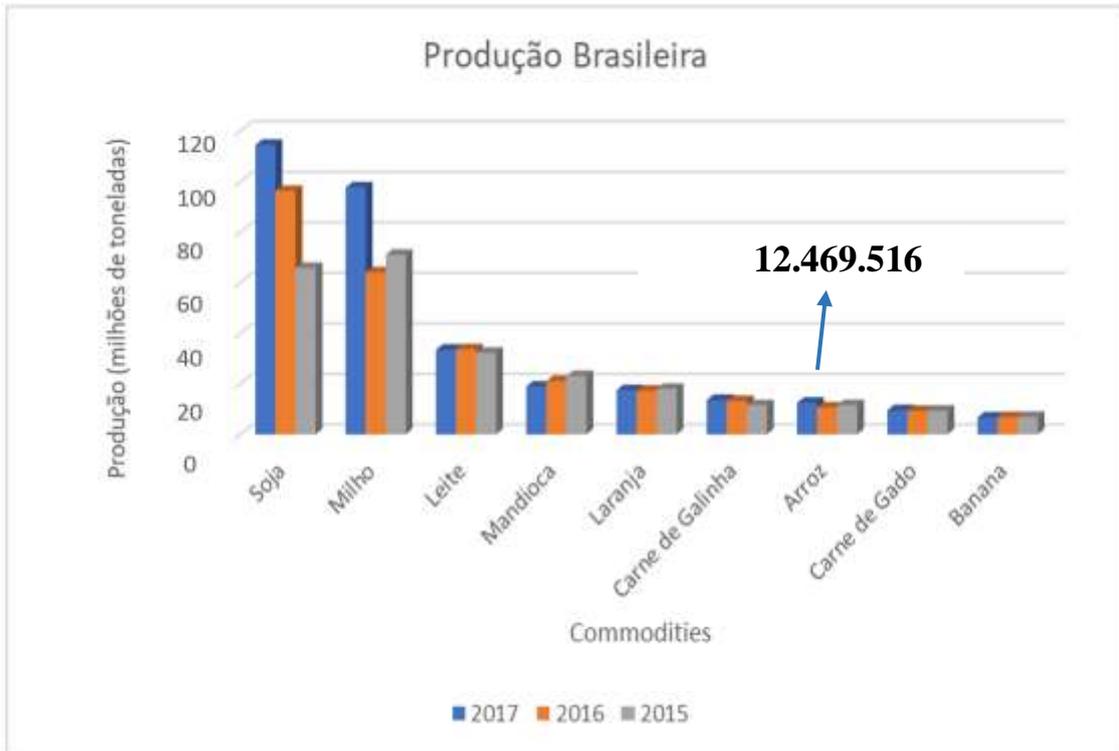
Em relação aos resultados obtidos por Lima e Rossignolo (2010), a análise química das cinzas de cascas de castanha de caju apresentam um teor de 12,17% de sílica. De acordo com alguns autores, este valor está abaixo dos teores que são recomendados para que a cinza e, mais precisamente, a sílica, apresente reatividade, ou seja, apresente características pozolânicas.

2.2.1 Cascas de Arroz

A produção de arroz no Brasil vem se mantendo durante muitos anos no topo do ranking das principais culturas da produção agrícola, como é apresentado na Figura 1, a partir dos dados obtidos pela FAO (Food and Agriculture Organization of the United States). Na Figura 1 foi omitido o valor médio de 758.548.292 toneladas que provém da cana-de-açúcar, líder de produção anual no Brasil (em toneladas), para fim de facilitar a análise dos valores menores apresentados no gráfico.

⁵ É a operação de descasque, corte ou abertura da castanha.

Figura 1 - Principais commodities no Brasil (omitindo a cana-de-açúcar) nos anos de 2015, 2016 e 2017

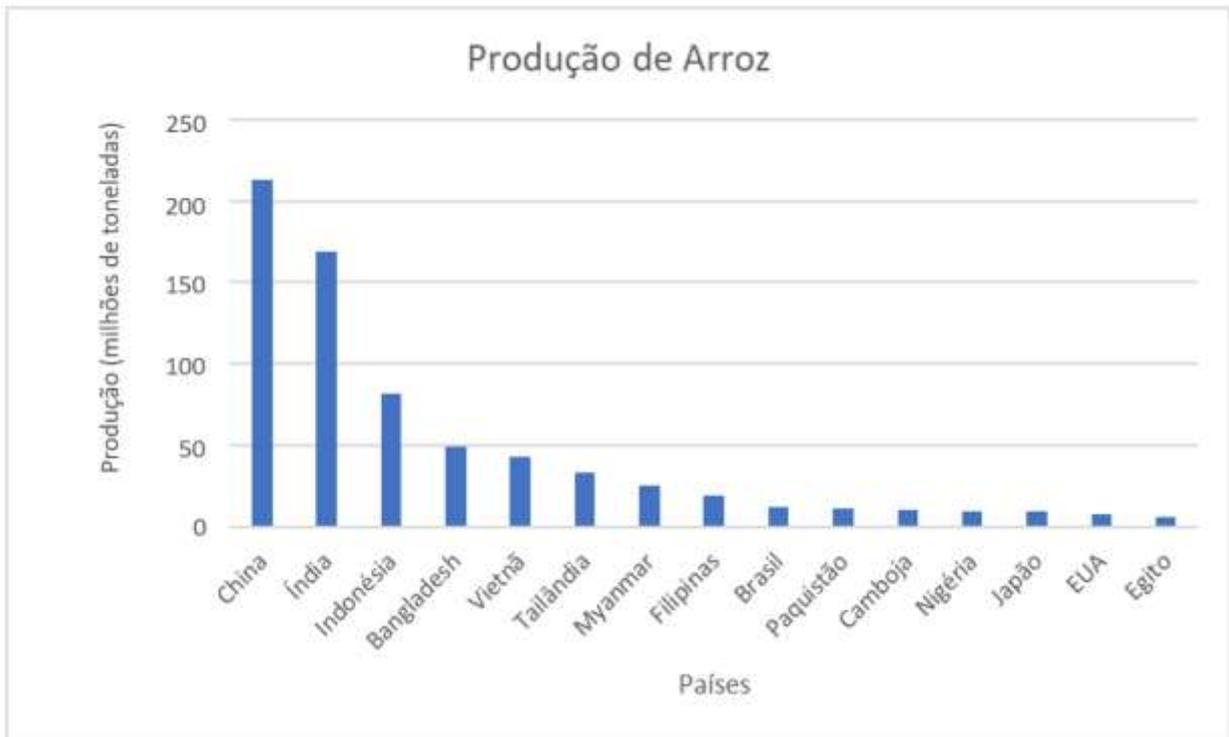


Fonte: FAO.

Esses valores de produção do arroz são significativos a nível mundial, sendo que o Brasil está entre os 10 maiores produtores dessa commodity⁶. De acordo com dados da FAO (Food and Agriculture Organization of the United States) apresentados na Figura 2, o Brasil está à frente de países como os Estados Unidos da América e Japão (que tem o arroz como sua principal commodity produzida no país).

⁶ São produtos que funcionam como matéria-prima, produzidos em escala e que podem ser estocados sem perda de qualidade.

Figura 2 - Principais países produtores de arroz no ano de 2017



Fonte: FAO.

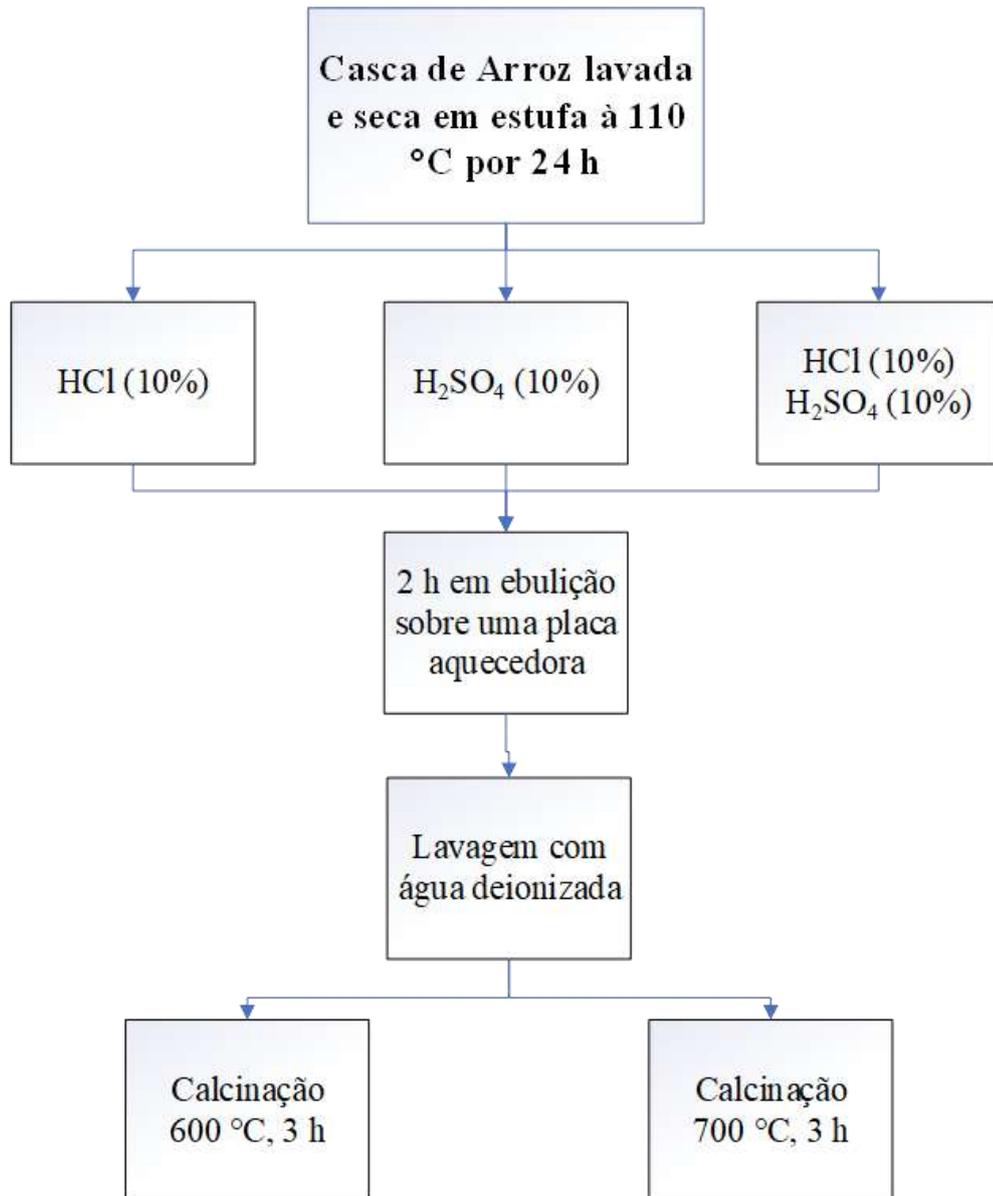
De acordo com Della; Kühn e Hotza (2002), a beneficição do arroz acaba gerando como subproduto cerca de 23% de cascas de arroz em relação ao seu peso inicial. As cascas, quando queimadas, produzem um teor de cinzas variando de 13 a 29%, que muda de acordo com as condições do local onde o arroz foi plantado e em relação às suas variedades (KRISHNARAO et al., 2001). A composição da cinza que provém da casca de arroz é constituída por cerca de 87 a 97% de sílica, sendo o restante pequenas quantidades de sais inorgânicos (LANNING, 1963 apud KRISHNARAO et al., 2001).

2.3 PRODUÇÃO DE SÍLICA

Conforme Della et al. (2006), foram reportadas maneiras de obter-se a sílica. Uma através da lixiviação⁷ ácida da casca de arroz e a outra a partir de tratamento térmico da cinza de casca de arroz. Um processo realizado para a obtenção da sílica a partir da casca de arroz é apresentado no fluxograma simplificado apresentado na Figura 3.

⁷ Retirada de íons alcalinos e alcalinos terrosos presentes na casca.

Figura 3 - Fluxograma do processo de extração da sílica por lixiviação ácida da casca de arroz



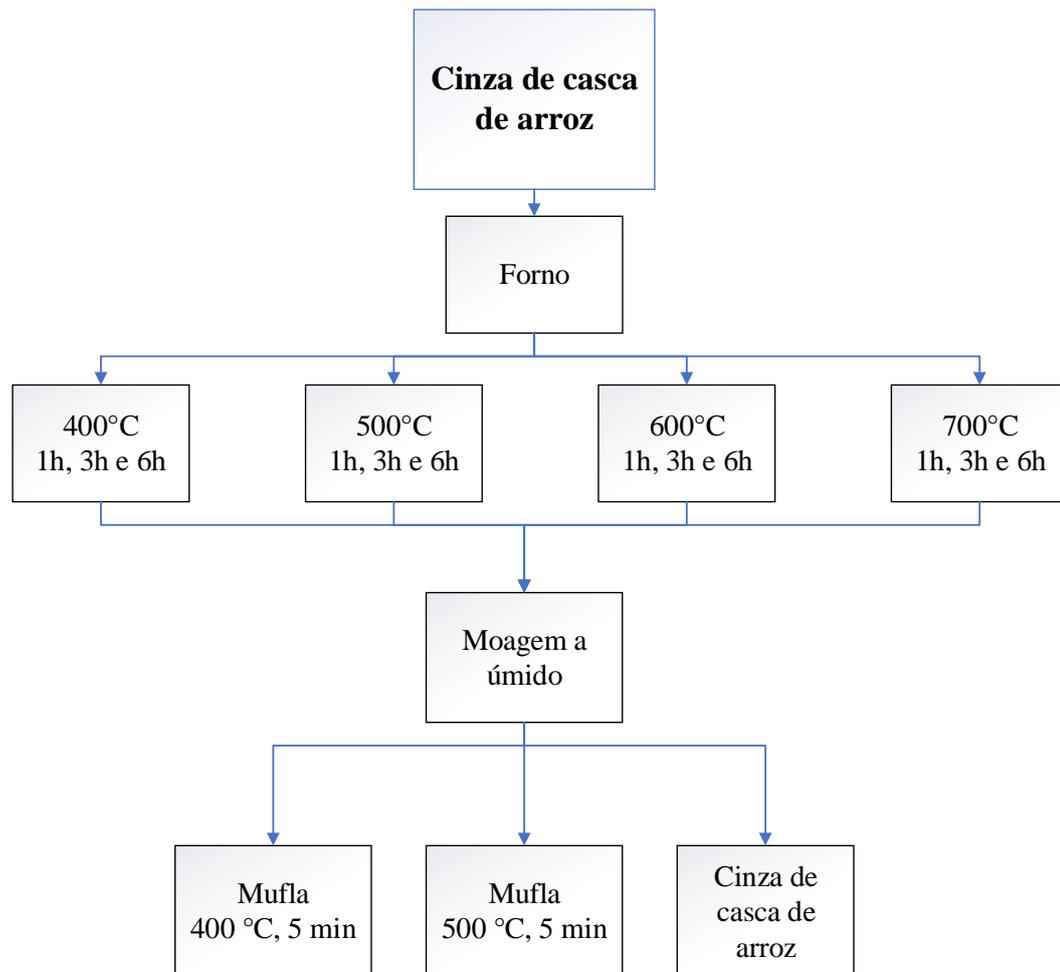
Fonte: Autor.

Primeiramente, a casca é limpa e seca em estufa à 110°C durante 24 h. Logo após, inicia-se o processo de lixívia, sendo utilizado 30 g de casca de arroz para cada 500 mL de solução. Três soluções foram utilizadas: HCl (10%), H₂SO₄ (10%) e mistura de HCl (10%) com H₂SO₄ (10%). Os béqueres contendo as soluções ácidas e as cascas de arroz lavadas são colocados sobre uma placa aquecedora durante 2 h em ebulição. A casca já lixiviada é lavada novamente com água deionizada para obter um pH entre 5 e 6 e então é submetida à secagem. A segunda etapa refere-se à submissão da casca ao processo de calcinação⁸ durante 3 horas a 600°C e a

⁸ É um procedimento endotérmico realizado a fim de remover compostos voláteis e matéria orgânica da amostra.

700°C (DELLA et al., 2006). A outra maneira que Della et al. (2006) exemplificaram foi a partir do tratamento térmico das cinzas de casca de arroz. Este tratamento é apresentado no fluxograma simplificado da Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do processo de extração da sílica por tratamento térmico da cinza de casca de arroz



Fonte: Autor.

Nesse processo não há nenhum tipo de tratamento prévio. As amostras são submetidas a ciclos térmicos em forno da marca Schaly, onde cada uma fica em uma temperatura e um período diferente das demais, sendo temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C e períodos de 1, 3 e 6 horas. Na sequência, as amostras são submetidas ao processo de moagem por períodos de 10 minutos, 40 minutos e 80 minutos (DELLA et al., 2006).

Em relação aos resultados obtidos por Della et al. (2006), a porcentagem da composição de sílica da amostra de casca de arroz foi de 96,91%, enquanto a porcentagem da composição de sílica da amostra de cinzas de casca de arroz foi de 94,95%. De acordo com a Tabela 1,

percebe-se muitas impurezas na amostra de cinzas de casca de arroz, apresentando menor perda ao fogo e, em consequência disso, possuindo coloração mais acinzentada devido ao carbono presente. Já no processo de lixívia da amostra de casca de arroz, as impurezas metálicas são removidas durante a lavagem e o carbono é liberado durante a calcinação, resultando em pureza maior da sílica.

Tabela 1 - Composição química das cinzas obtidas após tratamento da casca de arroz e da cinza

Compostos/características	Composição da sílica de casca de arroz (% em massa)	Composição da sílica de cinzas de casca de arroz (% em massa)
SiO₂	96,91	94,95
Al₂O₃	0,43	0,39
Fe₂O₃	0,02	0,26
CaO	0,07	0,54
MgO	0,05	0,90
K₂O	<0,01	0,94
Na₂O	0,07	0,25
MnO	0,01	0,16
TiO₂	0,01	0,02
P₂O₅	0,02	0,74
Perda ao fogo	2,43	0,85

Fonte: Adaptação de Della et al. (2006).

Outro método experimental para obtenção de sílica, realizado por Fernandes; Sabino e Rossetto (2014) foi utilizado com cascas de arroz natural (in natura). O método consiste em realizar a lavagem das cascas com ácido cítrico 10% para a remoção de íons inorgânicos (cálcio, sódio, potássio, alumínio, ferro e magnésio), onde a razão mássica de casca/solução deve ser de 1/9. Posteriormente, a amostra deve ser posta em autoclave durante 1 hora a 127°C. Lava-se então a amostra com água potável até neutralizar a suspensão⁹, sendo com água destilada a última lavagem. Após esse processo, retira-se a umidade em estufa a 100°C com variação de $\pm 5^\circ\text{C}$ durante um período de 12 horas. Repete-se esse processo, desde a lavagem com ácido cítrico, mais duas vezes para diminuir ainda mais o nível de impurezas, até a amostra passar

⁹ É um tipo de mistura formada por uma ou mais fases (mistura heterogênea).

pela calcinação em forno mufla por 2 horas a 600°C. A massa resultante é submetida a um processo de moagem em um moinho de bolas em um meio líquido de álcool isopropílico, com dispersante¹⁰ durante 21 horas. Como resultado, pode-se obter sílica de alta pureza. De acordo com Fernandes et al. (2014), foi obtida sílica com pureza de 99,96%. As impurezas na composição química da amostra são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das amostras obtidas a partir da casca de arroz utilizando ácido cítrico

Óxidos	Composição química das amostras de sílica (% de massa)
SiO₂	99,96
Al₂O₃	0,0127
Fe₂O₃	0,0040
CaO	0,0099
K₂O	0,0044
Na₂O	0,0061
MnO	0,0024

Fonte: Adaptação de Fernandes; Sabino e Rossetto (2014).

A partir desse processo foi possível analisar que a estrutura morfológica da sílica obtida, são aglomerados de partículas com dimensões entre 50 e 60 nm (FERNANDES et al., 2014).

2.3.1 Nanosílica

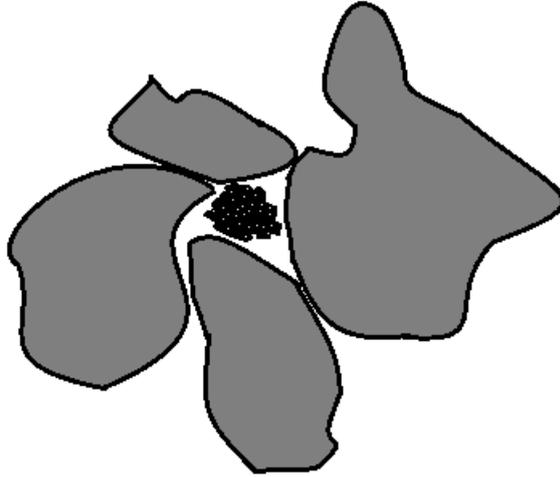
A nanosílica refere-se a partículas de sílica em escala nanométrica que, de acordo com resultados de Li et al. (2015), onde foram incorporadas em diferentes proporções, substituindo parcialmente a massa de cimento, têm efeito de material de preenchimento, reduzindo as áreas porosas e acelerando o processo de hidratação do cimento pelo efeito pozolânico. Podem favorecer maior formação de silicato de cálcio hidratado¹¹ (SENF et al., 2010). Por consequência disso, o cimento pode possuir uma característica mais densa de sua matriz, atingindo maior resistência e durabilidade em concretos ou argamassas. A Figura 5 demonstra

¹⁰ Adicionado a uma suspensão, promove a separação uniforme de partículas sólidas extremamente finas.

¹¹ Principal fase proveniente da hidratação do cimento Portland, que tem grande influência na maioria das propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios.

como as partículas de nanosílica preenchem os espaços intersticiais entre as partículas de cimento.

Figura 5 - Ilustração do preenchimento da nanosílica entre partículas de cimento

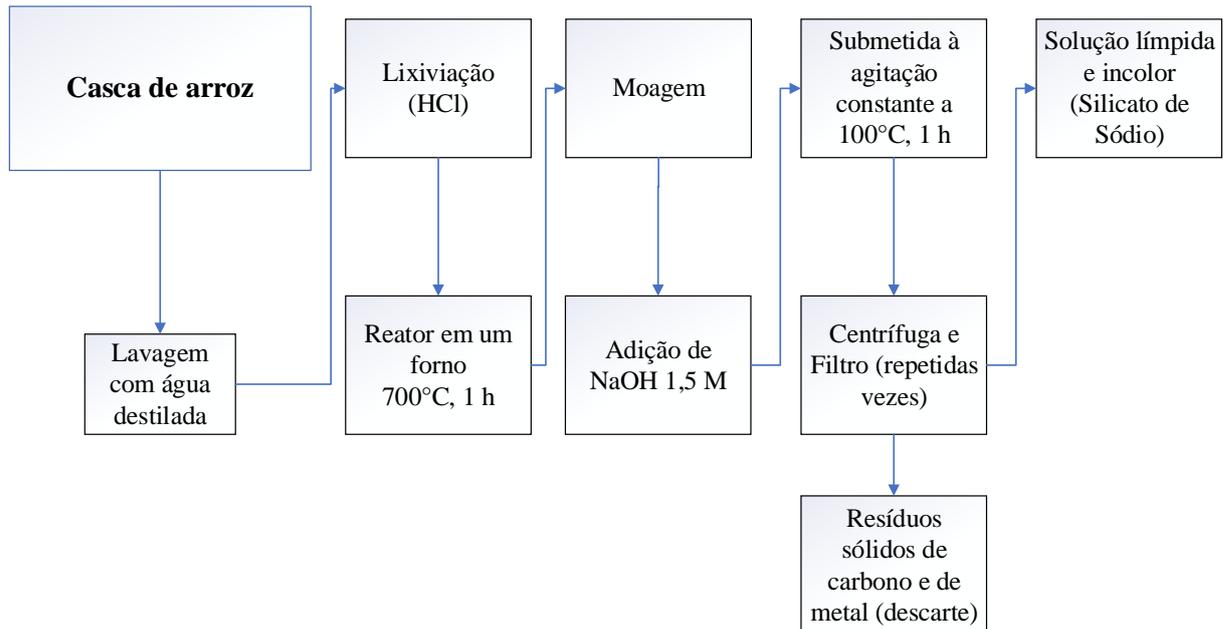


Fonte: Autor.

Existe um limite de teores de nanosílica que podem substituir o cimento, no qual a resistência à compressão e resistência à flexão aumentam enquanto estão tendendo a esse limite. Porém, a partir do momento em que o teor ultrapassa o valor limite, os valores de resistência começam a diminuir (LI et al., 2015).

De acordo com estudo de Liou e Yang (2011), o qual serviu de base para os processos realizados neste Trabalho de Conclusão de Curso, foi produzida nanosílica a partir de cinza de casca de arroz. As etapas do pré-tratamento são apresentadas na Figura 6.

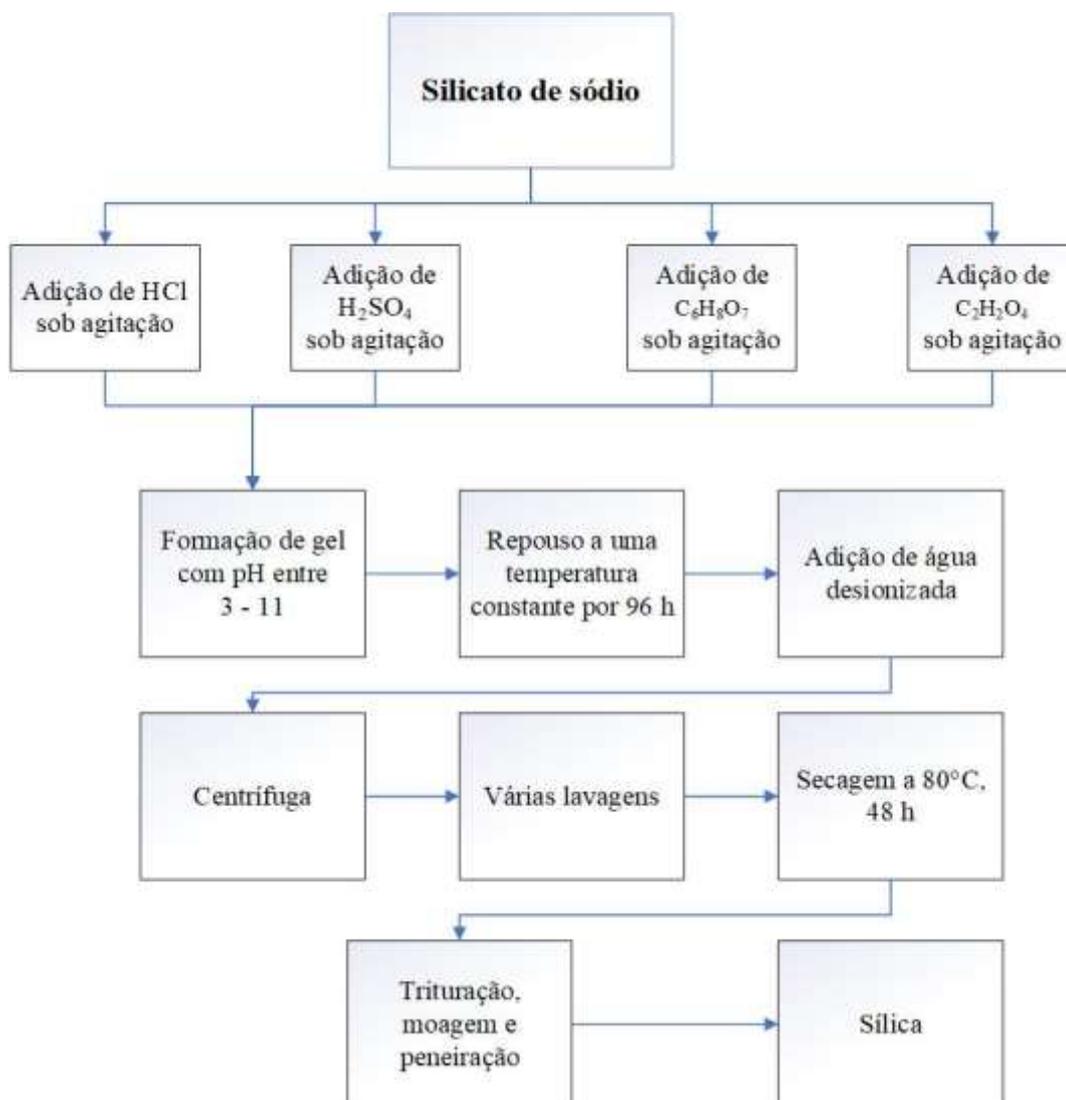
Figura 6 - Fluxograma do pré-tratamento de amostras de casca de arroz



Fonte: Autor.

Amostras de casca de arroz usadas no estudo desenvolvido por Liou e Yang (2011) foram obtidas de uma fábrica de arroz. As amostras foram lavadas com água destilada para remoção do solo aderente e pó. Posteriormente, as amostras passaram por um processo de lixiviação com HCl para remover as impurezas metálicas das amostras. A casca de arroz lixiviada foi inserida em um reator tubular de quartzo. Gás nitrogênio altamente purificado foi usado como gás inerte. O reator foi inserido em um forno e aquecido a 700°C por 1 hora. Após, retirou-se a amostra de sílica/carbono que foi moída para torná-la um pó. Adicionou-se essa amostra em um balão contendo uma solução de NaOH 1,5M. A amostra foi fervida a 100°C durante 1 hora sob constante agitação, ocasionando na conversão da sílica em uma solução de silicato de sódio. Essa solução foi centrifugada para remover sólidos de carbono e filtrada para remover pequenas quantidades de resíduos de metal e carbono. Repetiu-se várias vezes o processo de filtração para obter uma solução límpida e incolor. A nanosílica foi produzida por silicato de sódio neutralizante com HCl, H₂SO₄, ácido cítrico (C₆H₈O₇) e ácido oxálico (C₂H₂O₄). A Figura 7 apresenta as etapas para produção de nanosílica.

Figura 7 - Fluxograma das etapas para produção de nanopartículas de sílica



Fonte: Autor.

Os ácidos foram lentamente adicionados na solução de silicato de sódio controlando as variações do pH durante a formação do gel de sílica sob agitação da mistura a uma velocidade constante. Após a acidificação, as amostras foram inseridas em frascos de plástico fechados e deixados a uma temperatura constante durante 96 horas. Após esse período, água deionizada foi adicionada aos géis, que então foram centrifugados para a remoção de sais de soluto. A etapa de lavagem foi repetida várias vezes, posteriormente os sólidos coletados foram secos em estufa a 80°C por 48 horas. Os sólidos foram triturados e moídos em pó com o auxílio de um almofariz e pistilo e peneirados através de uma peneira de malha 200 para obter nanosílica. As amostras com pH 4 resultaram em 99,48% de pureza e as amostras com pH 3 apresentaram as condições ideais para produção de sílica, com uma concentração de silicato de 0,15M com uma temperatura de agitação de 50°C em um período de 12h. (LIOU e YANG, 2011).

2.4 APLICAÇÃO/USO DA SÍLICA

A extração da sílica a partir das cinzas de cascas de arroz tem como objetivo obter um material com grande potencial para novas aplicações tecnológicas em grandes indústrias da economia nacional. Além da aplicação da sílica em matrizes cimentícias, resultando no aumento de valores de resistência, de acordo com Fernandes et al. (2014), alguns setores nacionais importantes podem ser alvo de aplicações da sílica extraída da casca do arroz. Um dos exemplos é na própria agricultura, sendo utilizada para fabricar silicatos de potássio. Além disso, nas indústrias de cosméticos ou para higiene pessoal, pode ser utilizada em loções e cremes para controle de consistência e, devido à elevada capacidade de adsorção de óleos, a sílica pode estar em formulações de protetores solares, apresentando um apelo sustentável. Outro setor importante é o de indústrias de bebidas, aplicando xerogel¹² de sílica como um auxiliar de clarificação de cerveja com alto desempenho, possuindo alta capacidade de filtração. Na indústria farmacêutica, a sílica também tem sua aplicabilidade, estando presente como excipiente¹³ ou como matéria-prima para obtenção de sílica gel. De acordo com Ribeiro et al. (2007), um alto teor de sílica presente em sistemas cerâmicos, como nas próteses dentárias de porcelana feldspática, apresentam bons resultados de resistência mecânica e resistência à restauração, favorecendo a longevidade dos trabalhos protéticos.

A indústria fotovoltaica utiliza o silício, que é um dos componentes da sílica, em células solares (DAVIES et al., 2018). É utilizada na tecnologia de filmes finos, que consiste na utilização de finíssimas camadas de material com espessura menor que 0,1 mm (MARKVART; CASTANER, 2005 apud DAVIES et al., 2018).

Algumas patentes publicadas no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), demonstram exemplos de como a sílica pode ser aplicada. Auxiliar de clarificação de cerveja com base em sílica xerogel com alta capacidade de filtração (LÜERS et al., 2013), sílica natural proveniente da casca de arroz aplicada em cimentação de poços de petróleo (FREITAS et al., 2015) e revestimento de nanosílica para retardamento da formação de orvalho (JING et al., 2013) são alguns exemplos de patentes registradas no Brasil para aplicações da sílica ou nanopartículas de sílica.

¹² Substância sólida com poros e capilares, na qual os fenômenos de adsorção são importantes, podendo assim ser um adsorvente.

¹³ Substância inerte incorporada como meio líquido, no qual o princípio ativo está disperso, a certos medicamentos.

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DE CASCAS DE ARROZ

Para este estudo, foram utilizadas cascas de arroz provenientes de um processamento prévio de hidrólise. Neste caso, a produção de sílica em escala micrométrica refere-se a um processo integrado com o objetivo de aumentar a gama de produtos/materiais obtidos desta biomassa agrícola usando o conceito de biorrefinaria.

A hidrólise subcrítica foi realizada em diferentes razões de água/sólidos e em diferentes temperaturas, conforme estudos previamente realizados e reportados na literatura científica (ABAIDE et al., 2019). A fração de sólidos resultante da hidrólise foi seca em estufa e armazenada em tubos do tipo Falcon até os estudos seguintes. A codificação das amostras é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Codificação dos coprodutos usados para a precipitação de sílica submetidos previamente à hidrólise

Coproduto	Temperatura de hidrólise (°C)	Razão água/sólidos (g água/g sólidos)
Casca de Arroz In natura	-	-
Casca de Arroz Transiente	25-300	ND
Casca de Arroz 180/10A	180	30
Casca de Arroz 260/10A	260	30
Casca de Arroz 300/10A	300	30

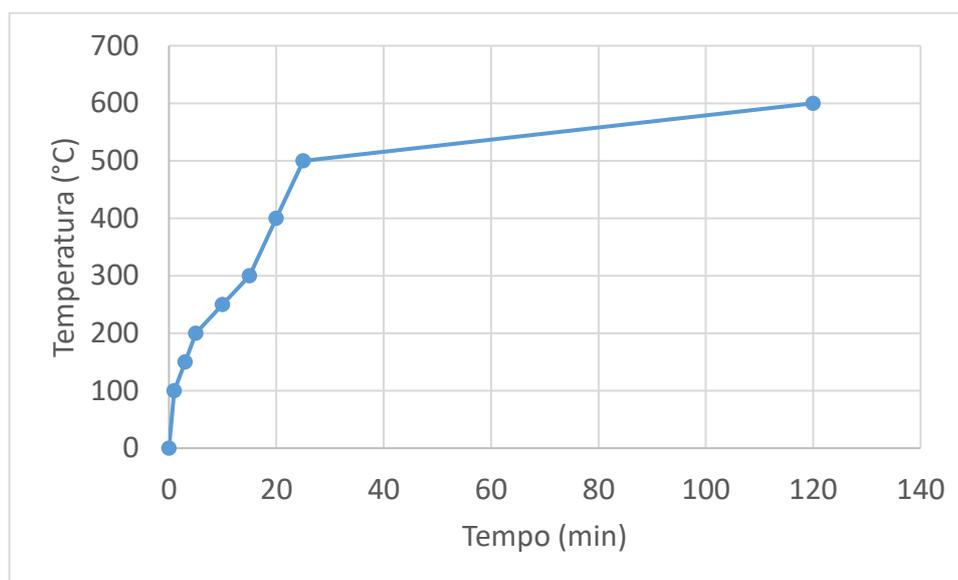
ND: Não determinado.

Fonte: Autor.

3.2 PRODUÇÃO DA SÍLICA

No processo de produção da sílica, inicialmente as amostras de casca de arroz previamente hidrolisadas (denominadas coprodutos) foram colocadas em cadinhos e então pesadas para obter o valor de suas massas. Posteriormente, as amostras foram levadas a um forno mufla para serem queimadas e resultar na cinza de casca de arroz. Nesse processo de queima, aconteceu o aumento gradativo da temperatura, como demonstra a Figura 8, para um lento aquecimento das amostras, evitando sua queima repentina.

Figura 8 – Aumento gradativo de temperatura da mufla para a queima das cascas de arroz



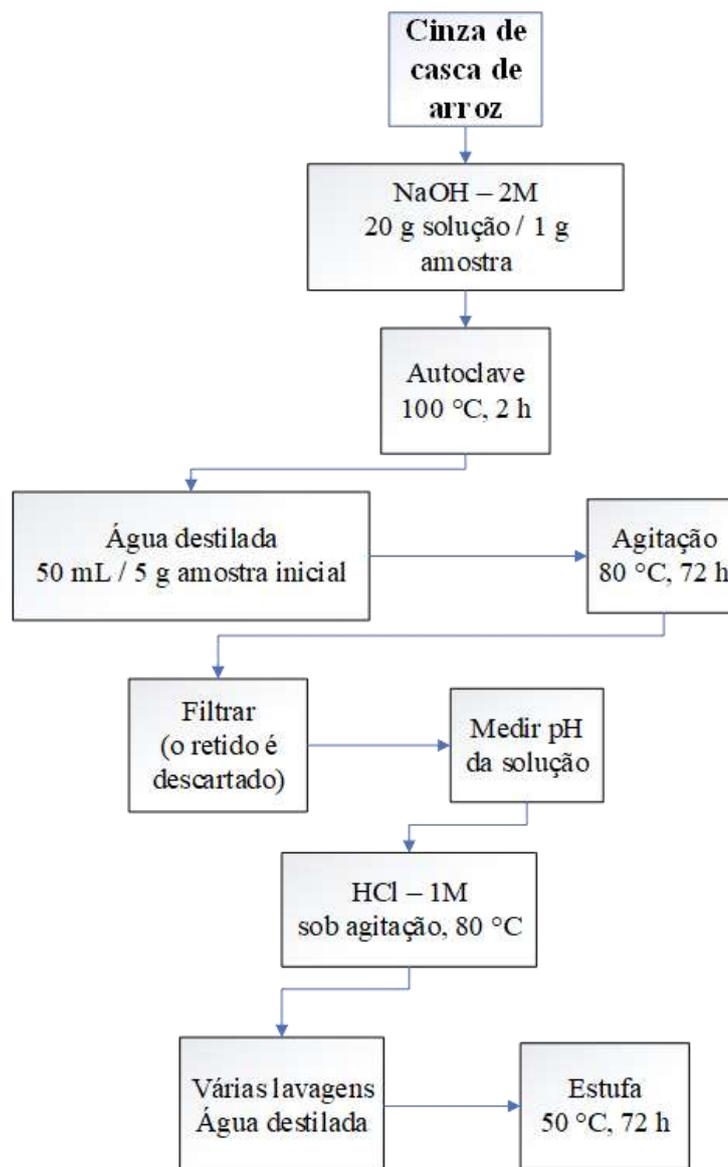
Fonte: Autor.

A Figura 9 demonstra um fluxograma simplificado das etapas do processo de obtenção da sílica após a queima, o resfriamento à temperatura ambiente e uma nova pesagem das amostras.

Uma solução de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 2\text{M}$) foi adicionada em uma proporção de 20 g de solução para cada 1 g das amostras de cinzas em um Erlenmeyer e em seguida foi posto em autoclave à 100°C durante 2 h. Na Figura 10 são apresentadas imagens de algumas etapas onde a amostra está contida no balão de Erlenmeyer. Após o período de 2 h, adicionou-se água destilada em cada amostra, em uma proporção de 50 mL para cada 5 g de amostra inicial de casca de arroz e então submetida à agitação por meio de um agitador magnético, em uma temperatura constante de 80°C durante 72 h ininterruptas (Figura 10(a)).

Sucessivamente, após retirar as amostras do agitador magnético e o seu esfriamento, a solução foi filtrada com papel filtro e medido o valor do pH. Com auxílio de uma bureta foi adicionada lentamente solução de ácido clorídrico ($\text{HCl} - 1\text{M}$) nas amostras filtradas, apresentada na Figura 10(b) até o momento em que se forma uma nuvem branca, como na Figura 10(c), dentro do balão de Erlenmeyer. Neste momento foi possível observar a sílica misturada na solução pela diferença de fase. A Tabela 4 apresenta a quantidade de solução de HCl que foi adicionada em cada amostra até ocorrer a precipitação.

Figura 9 - Fluxograma das etapas do processo de obtenção da sílica a partir das cinzas de casca de arroz



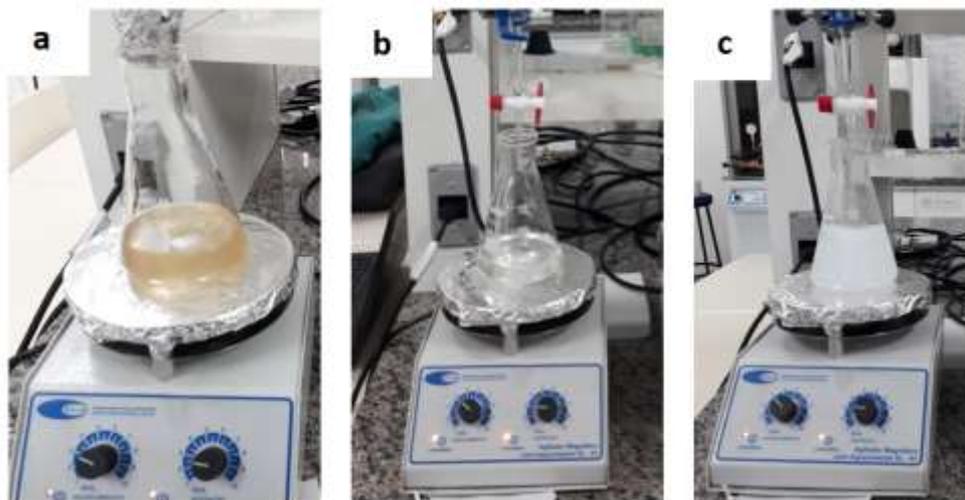
Fonte: Autor.

Tabela 4 - Quantidade de solução de HCl adicionada nas diferentes amostras

Coproducto	Quantidade de HCl adicionado (mL)
Casca de Arroz In natura	112,5
Casca de Arroz Transiente	22,3
Casca de Arroz 180/10A	89,1
Casca de Arroz 260/10A	225,6
Casca de Arroz 300/10A	235,5

Fonte: Autor.

Figura 10 - Amostra sob agitação à 80°C: (a) Após adicionado NaOH; (b) Após ser filtrado, adicionando HCl; (c) Após formar uma nuvem branca e interromper a adição de HCl



Fonte: Autor.

Após esta etapa, foi realizada a lavagem com água destilada para eliminar os sais presentes no líquido. Com o uso de uma pipeta foi retirada a água destilada que havia sido inserida durante cada ciclo de lavagem, devendo ser feito no mínimo 5 vezes para um melhor resultado na lavagem da sílica. Por fim, as amostras foram inseridas em um almofariz de porcelana dentro de uma estufa à 50°C para a secagem de toda a água, durante 72 h, e então as amostras resultantes foram maceradas com o auxílio de um pistilo de porcelana para obter-se o pó da sílica.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA

A caracterização das cascas de arroz processada e da sílica resultante de cada amostra para a determinação de características estruturais e dos grupos funcionais foi obtida através do emprego de técnicas de difração de raios-X em difratômetro, de espectrômetro infravermelho de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica e sua derivada (TGA e DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme metodologias apresentadas em Dela et al. (2006) e Liou e Yang (2011).

3.3.1 Análise Termogravimétrica e Derivada Termogravimétrica

As amostras foram analisadas a partir de um equipamento de análise termogravimétrica (PerkinElmer Pyris, EUA) em uma faixa de temperatura de 25°C a 850°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas amostras variando de 7,252 mg a 16,307 mg e em atmosfera de nitrogênio.

3.3.2 Difração de Raios-X

As amostras foram analisadas utilizando um difratômetro (Shimadzu, Japão) operado a 30 kV e 10 mA com filtro de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As amostras foram analisadas na faixa de 5° a 99° com passo de 0,03°.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises foram realizadas com um equipamento espectrofotômetro de Infravermelho (Shimadzu, IR Prestige, Japão). Os espectros foram obtidos com resolução nominal de 4 cm^{-1} e com faixa espectral de 450 a 4500 cm^{-1} .

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras foi analisada no Departamento de Engenharia Química da UFSM (DEQ/UFSM) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (VEGA3, TESCAN, República Tcheca) operando a 10 kV. Para esta análise, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para metalização.

4 RESULTADOS

4.1 SÍLICA

4.1.1 Rendimento

Os valores obtidos do pH de cada amostra após a etapa de adição de NaOH, de autoclave e de filtragem são apresentadas a seguir na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores obtidos do pH da solução da amostra com NaOH após autoclavagem

Coproducto	pH medido após autoclavagem
Casca de Arroz In natura	13,50
Casca de Arroz Transiente	13,50
Casca de Arroz 180/10A	12,90
Casca de Arroz 260/10A	13,65
Casca de Arroz 300/10A	13,50

Fonte: Autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos de cada amostra de casca de arroz e sua respectiva massa de cinza e de sílica obtida. Foi possível observar que as amostras tiveram um rendimento da massa obtida de sílica com relação às cinzas de casca de arroz em torno de 52% para a casca de arroz 300/10A até 56,04% para a casca de arroz 180/10A, com exceção da casca de arroz 260/10A que ficou com um rendimento abaixo da média obtida pelas demais amostras, com um valor de 24,63%.

A Figura 11 apresenta o pó de sílica de duas diferentes amostras resultantes do processo de precipitação a partir da casca de arroz.

Tabela 6 - Resultados obtidos em relação aos diferentes coprodutos utilizados

Coproducto	Casca inicial (g)	Cinza (g)	Sílica produzida (g)	Razão sílica / cinza (g/100 g)
Casca de Arroz In natura	22,90	4,108	2,219	54,01
Casca de Arroz Transiente	5,00	1,23	0,66	53,66
Casca de Arroz 180/10A	5,00	0,91	0,51	56,04
Casca de Arroz 260/10A	5,00	1,34	0,33	24,63
Casca de Arroz 300/10A	2,65	1,02	0,53	52,96

Fonte: Autor.

Figura 11 - Pó de sílica de duas diferentes amostras obtidas a partir da casca de arroz



Fonte: Autor.

4.1.2 Análise Termogravimétrica e Derivada Termogravimétrica

A Figura 12 apresenta os resultados das análises termogravimétricas e suas derivadas. A partir da variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo em uma programação controlada de aquecimento, é possível conhecer as alterações que o aumento da temperatura pode provocar na massa de substâncias (CANEVALORO, 2004).

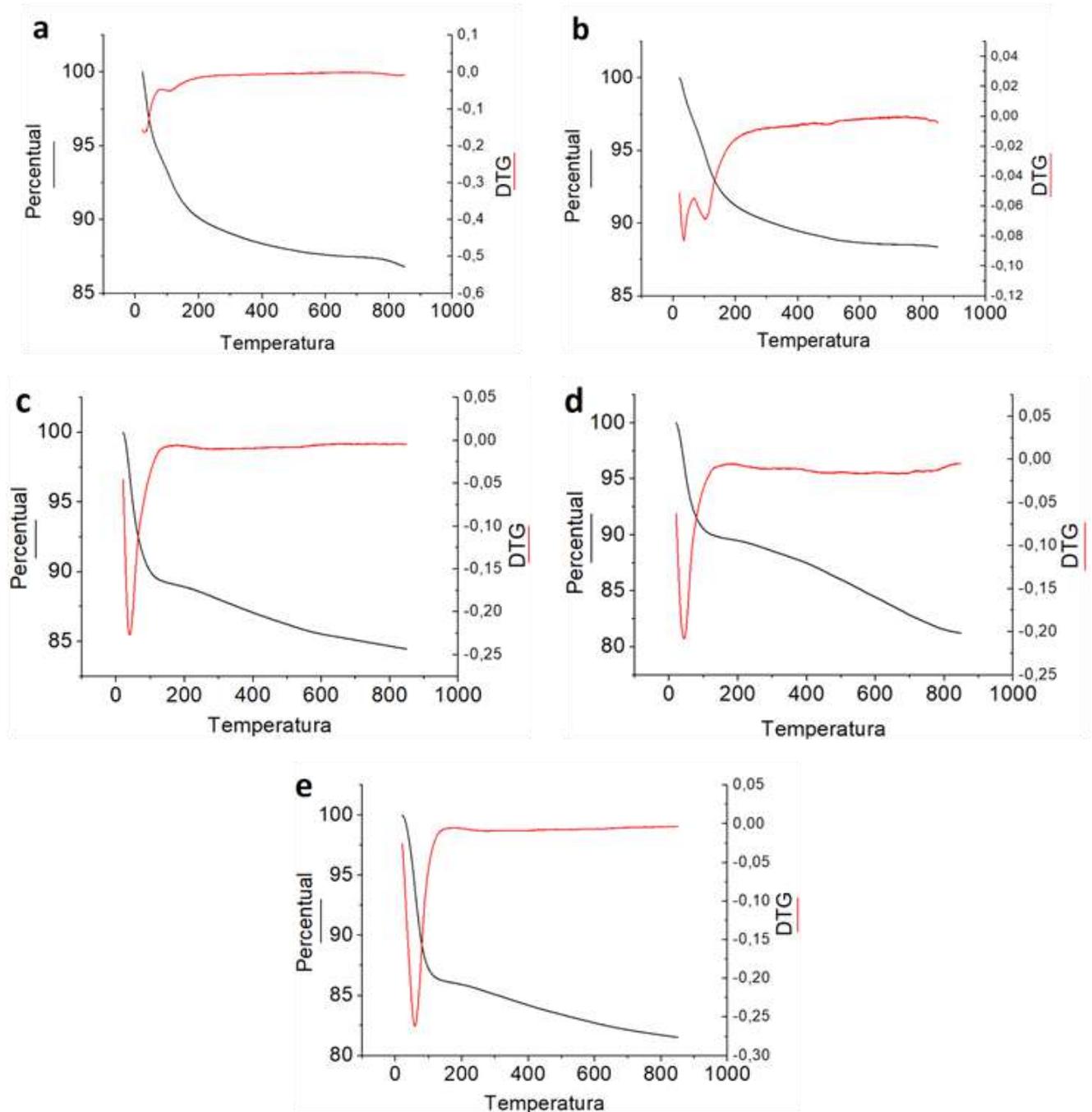
A perda de massa que ocorre até cerca de 120°C é ocasionada devido à vaporização de moléculas de água que estão ligadas nos géis. Percebe-se que em algumas amostras ocorre uma inflexão na curva, aproximadamente em 800°C, devido a possuírem certa quantidade de sal em sua composição, sabendo que o ponto de fusão do NaCl é de 801°C (LIOU E YANG, 2011). Nesse caso, pode ter ocorrido uma lavagem insuficiente das amostras.

Com a curva de DTG é possível identificar em quantas etapas ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa. Na Figura 12(a), a linha vermelha que representa

a curva DTG é correspondente à uma reação que ocorreu em duas etapas mais lentas, devido aos picos mais suaves. Na Figura 12(b) ocorre uma reação que se assemelha à primeira. Já nas Figuras 12(c), (d) e (e), pode-se perceber que ocorre reação em uma única etapa e mais rapidamente. Nas amostras de cascas de arroz in natura e cascas de arroz processada em regime transiente, a massa tende a ficar constante com um percentual de perda menor do que as amostras de CA 300/10A, CA 260/10A e CA 180/10A, resultando em um percentual, em relação à massa inicial, de 87 a 90% e de 80 a 85%, respectivamente.

Na Figura 13 estão representadas todas as amostras, para fim de comparação da análise de TGA entre elas.

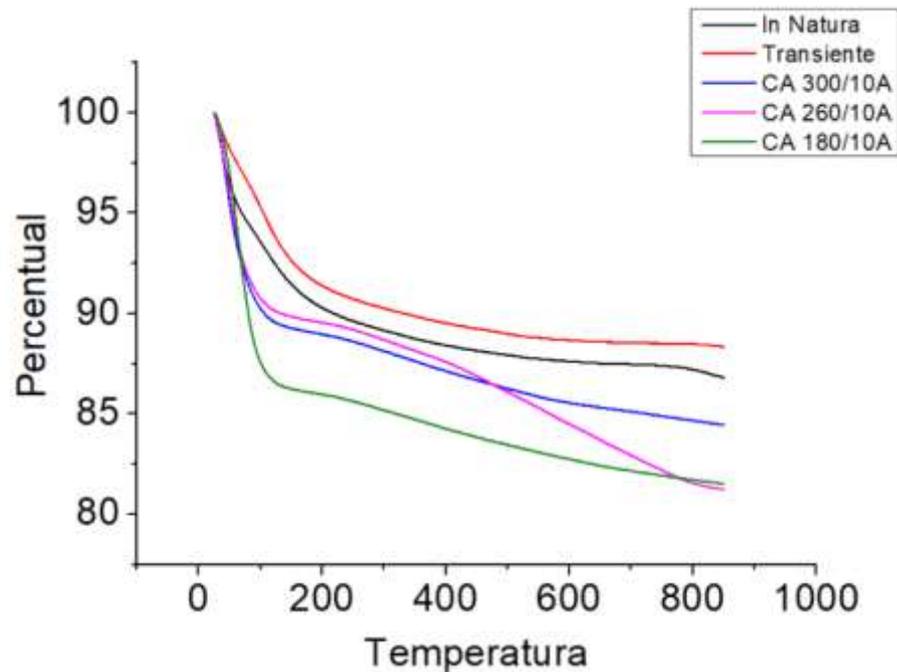
Figura 12 - Gráficos de análise termogravimétrica (linha preta) e sua respectiva derivada (linha vermelha) das amostras com cascas de arroz (a) in natura, (b) transiente, (c) 300/10A, (d) 260/10A, (e) 180/10A.



Fonte: Autor.

De acordo com Lanning (1963, apud KRISHNARAO et al., 2001), a pureza da sílica obtida a partir das cascas de arroz está entre 87 a 97%. Portanto os valores resultantes das amostras apresentam valores bem próximos do esperado, estando entre 80 e 90%.

Figura 13 - Gráfico da análise termogravimétrica das amostras.



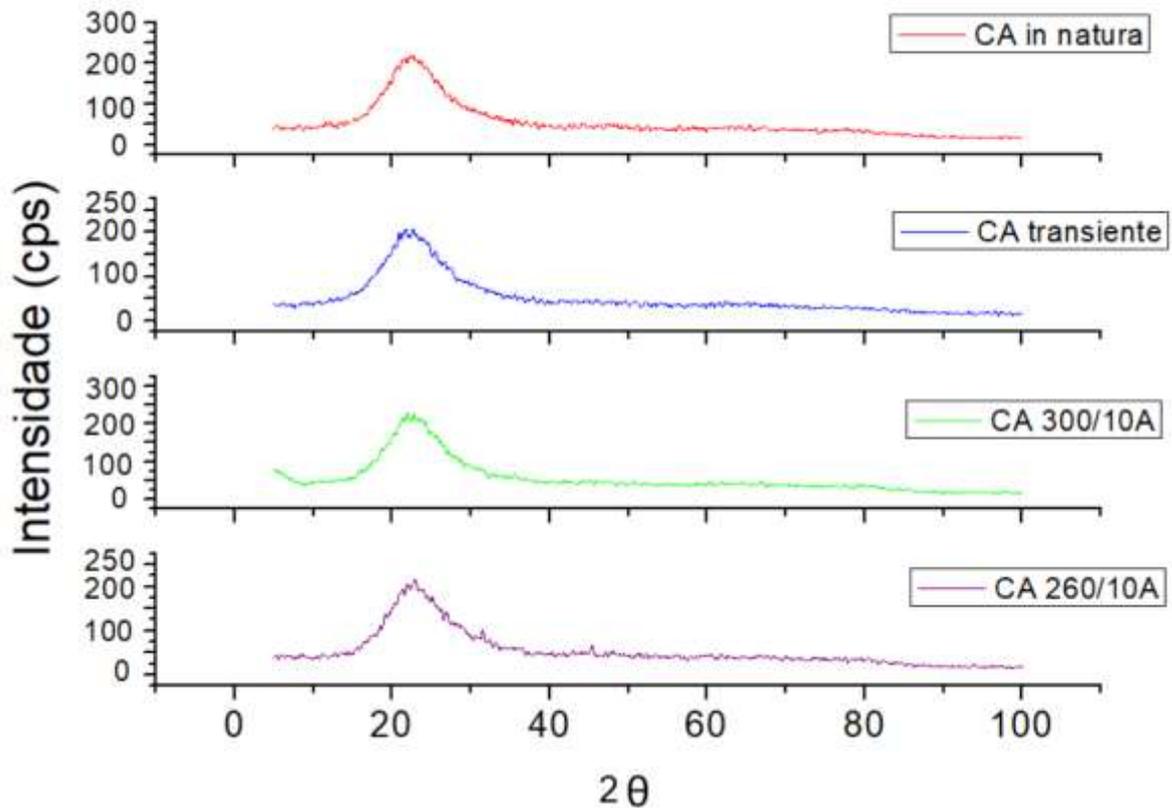
Fonte: Autor.

4.1.3 Difração de Raios-X

De acordo com Della et al. (2001), a sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) está relacionada à temperatura e método em que a sílica é obtida a partir da cinza. Quando o tempo em que a amostra é exposta a altas temperaturas é pequeno ou a temperatura de queima da cinza é baixa, a sílica proveniente tem característica amorfa. Na Figura 14 são apresentados os resultados da análise das amostras de sílica no DRX. O pico no ângulo de 2θ entre 15 e 30°, em todas as amostras, representa que a sílica proveniente das cinzas de cascas de arroz é predominantemente amorfa (SIMUNDI, 2017).

Contudo, não foi percebida nenhuma característica relevante que pudesse ser diferenciada ou classificada devido à influência da temperatura ou do processo de hidrólise que foram submetidas às cascas de arroz antes do processo de obtenção da sílica. É importante ressaltar que, para a difração de raios-X, assim como na espectrometria de Fourier e na microscopia eletrônica de varredura, não havia mais amostras suficientes de casca de arroz 180/10A para realizar as análises.

Figura 14 - Difratoograma das amostras de sílica.



Fonte: Autor.

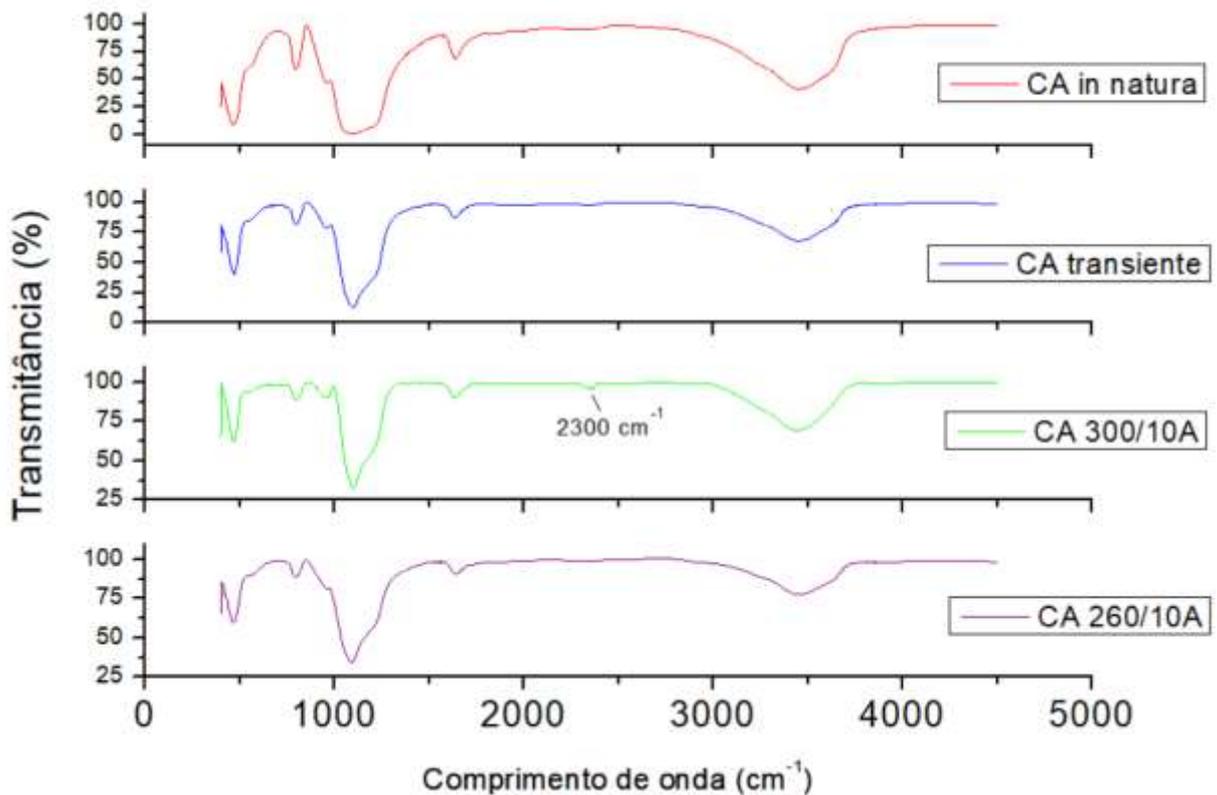
4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Conforme as análises do espectro de FTIR, comparadas com a literatura, segundo Zaroni et al. (2019), as bandas de vibração são características de sílica. Em 450 cm^{-1} , essas vibrações estão associadas à deformação angular de Si-O-Si. As vibrações em 950 e 790 cm^{-1} são deformações assimétricas fora do plano de grupo silanol (Si-OH). Em 1640 cm^{-1} são vibrações de deformação angular de -OH de moléculas de água adsorvidas na superfície da partícula micrométrica e em 1090 cm^{-1} é o estiramento assimétrico de Si-O-Si. Em 3450 cm^{-1} a vibração está associada ao grupo -OH, podendo ser decorrente da ligação H-OH ou do grupo silanol Si-OH. Por fim, é importante ressaltar o pico em torno de 2300 cm^{-1} , mais evidente na amostra de CA 300/10A, que está associado a impurezas da cinza da casca de arroz (PINEDA et al., (2012)).

A casca de arroz previamente hidrolisada a uma temperatura de 300°C obteve um percentual de rendimento maior do que o esperado. Esse fato pode ser explicado observando as análises de espectro de infravermelho, no qual é possível observar o pico de vibração em torno de 2300 cm^{-1} , havendo a possibilidade de ter presença de NaCl, que é formado durante o

processo de obtenção da sílica quando se usa HCl e NaOH e que acabou não sendo totalmente retirado na etapa de lavagem. Também é possível observar que na amostra de casca de arroz in natura o pico de vibração decorrente das deformações assimétricas fora do plano de grupo silanol (Si-OH), que corresponde ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem, é maior que as demais.

Figura 15 - Espectro de infravermelho das amostras.



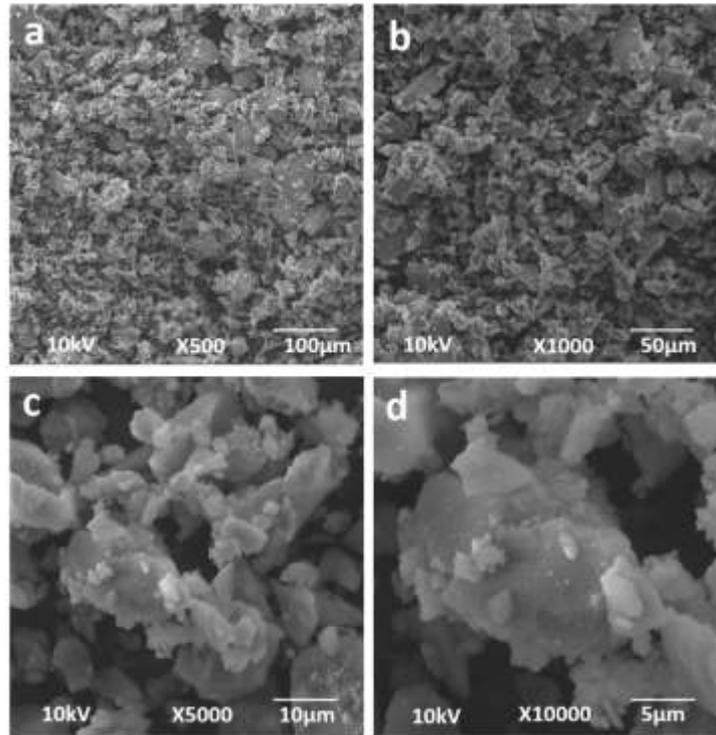
Fonte: Autor.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de sílica precipitadas das cascas de arroz in natura, processadas em regime transiente, 300/10A e 260/10A, respectivamente. É possível perceber que as amostras obtidas são partículas em escala micrométrica, com alguns pontos cristalinos devido aos sais que estão presentes. Porém, na amostra da casca de arroz transiente é possível observar, pela sua aparência, que pode ser formada por aglomerados de partículas menores que micrométricas.

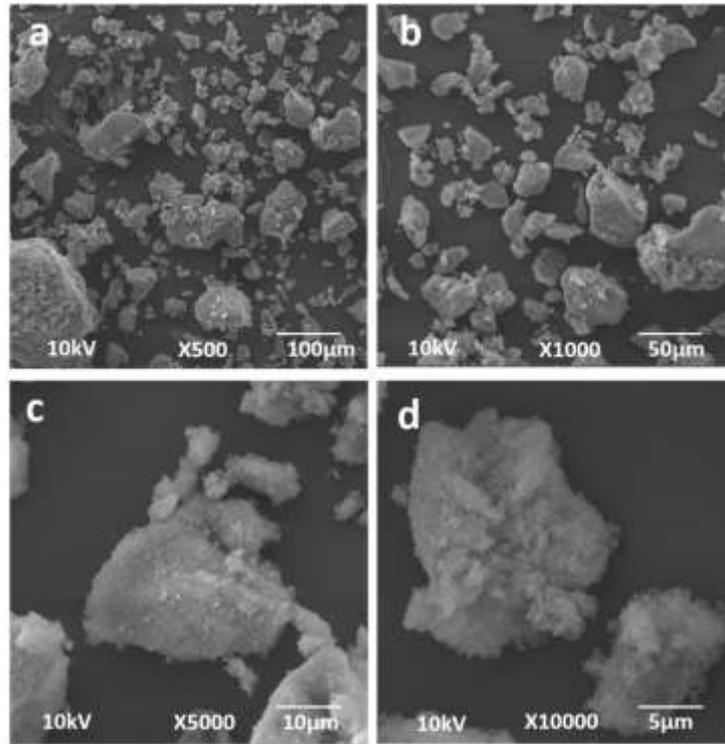
Para melhor análise de tal resultado, seria preciso de uma microscopia com maior aproximação, bem como uma análise específica de distribuição de tamanho de partículas.

Figura 16 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz in natura, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.



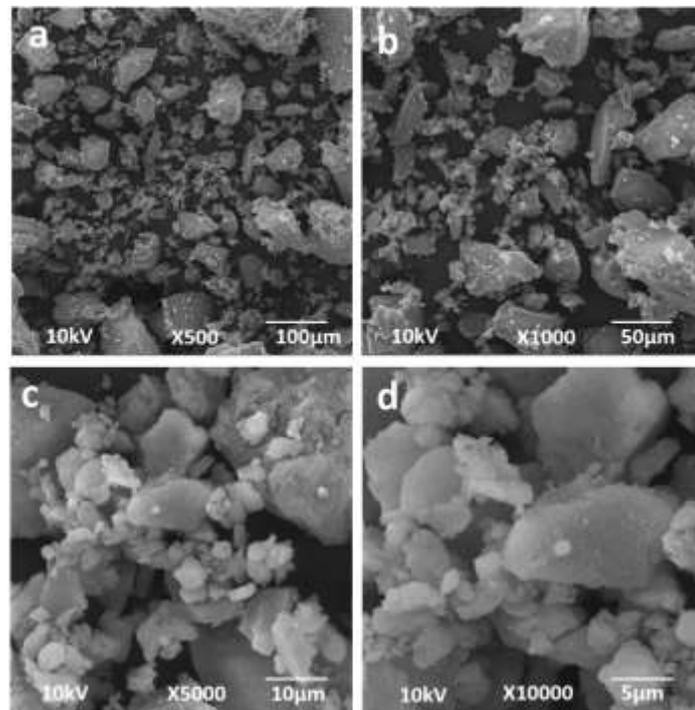
Fonte: Autor.

Figura 17 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz obtidas em regime transiente, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.



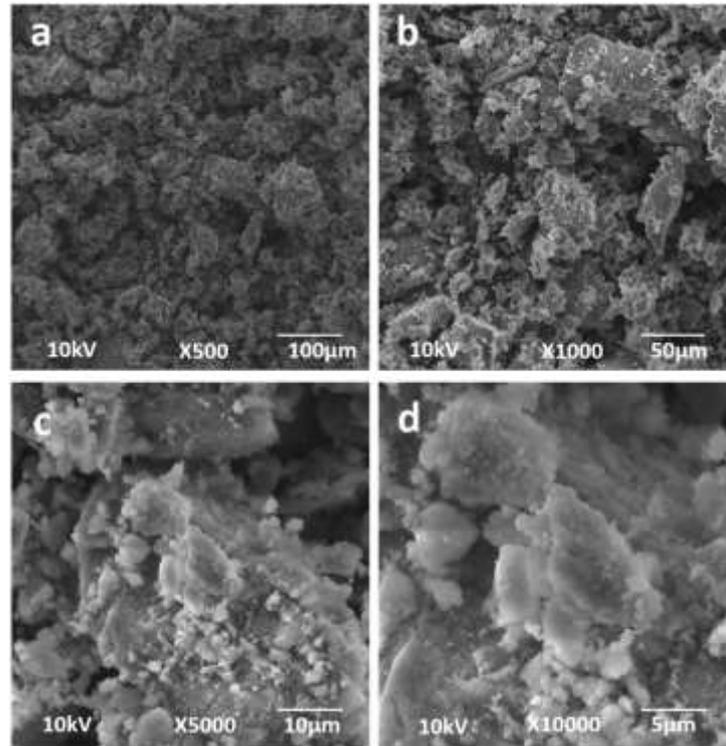
Fonte: Autor.

Figura 18 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz 300/10A, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.



Fonte: Autor.

Figura 19 - Micrografias eletrônicas das amostras de sílica precipitadas de casca de arroz 260/10A, com aumento de (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados, é possível afirmar que o método utilizado no processo para obtenção da sílica precipitada de cascas de arroz é eficiente. Porém, há alguns cuidados que podem ser melhorados em estudos futuros, principalmente em relação ao método utilizado para a lavagem das amostras. Com um método mais eficiente, espera-se que seja possível obter amostras sílica com maior grau de pureza, representando uma alternativa viável e pró-ambiental. Além disso, não foi possível reconhecer, em uma avaliação integrada, qual das diferentes amostras de cascas de arroz é mais adequada em relação à qualidade, aplicabilidade ou rendimento. Mesmo assim, o objetivo de avaliar e caracterizar as amostras foi realizado com êxito.

6 TRABALHOS FUTUROS

Fica como sugestão para futuros trabalhos, a realização do processo de obtenção da sílica para fim de comparação com os resultados obtidos no presente trabalho. Um fator importante é a realização das lavagens das amostras após a formação do gel de sílica de maneira mais eficiente, com o auxílio de uma centrífuga de bancada, por exemplo, obtendo uma sílica com menor teor de impurezas.

Fica como sugestão para a caracterização das amostras, uma análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), para obter imagens com melhor resolução, identificando melhor as características e composição da amostra, assim como uma análise de área superficial específica (BET), que permite uma análise muito mais precisa em relação ao tamanho de partículas e uniformidade e porosidade do material.

REFERÊNCIAS

ABAIDE, Ederson R.; UGALDE, Gustavo; LUCCIO, Marco Di; MOREIRA, Regina de F. P. M.; TRES, Marcus V.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A. **Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode**. Elsevier, Bioresource Technology, p. 510-520, 2019.

CANEVALORO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, 2004.

DAVIES, F. S.; FRISSE, G. L.; BRANDÃO, M. V. **A utilização do silício nacional para a fabricação de placas solares: uma reflexão das dificuldades tecnológica e financeira**. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 2018, Gramado, RS. [S. l.: s. n.], 2018.

DELLA, V. P.; HOTZA, Dachamir; JUNKES, Janaina A.; OLIVEIRA, Antonio P. N. de. **Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz**. Quim. Nova, [S. l.], p. 1175-1179, 2006.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para Uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica**. Quim. Nova, Florianópolis, SC, p. 778-782, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Rice husk ash as an alternate source for active silica production**. Materials Letters, [S. l.], p. 818-821, 2002.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Statistic Division. 2017.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. **Método de extração de sílica da casca do arroz**. Cerâmica, São Carlos, SP, p. 160-163, 2014.

FREITAS, Julio Cezar de Oliveira. **Sílica natural proveniente da casca de arroz aplicada em cimentação de poços de petróleo**. Depositante: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (BR/RN). BR 10 2015 002882 2 A2. Depósito: 23 jan. 2015. Concessão: 2 ago. 2016.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA. 2018.

JING, Naiyong; STRERATH, Christiane; JOST, Michael. **Revestimento de nanosilica para retardamento da formação de orvalho**. Depositante: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US). BR 11 2014 031059 9 A2. Depósito: 30 maio 2013. Concessão: 27 jun. 2017.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. **Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash**. Journal of the European Ceramic Society, [S.l.], p. 99-104, 2001.

LI, Wengui; HUANG, Zhengyu; CAO, Fangliang; SUN, Zhihui; SHAH, Surendra P. **Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix**. Construction and Building Materials, [S. l.], p. 366-374, 2015.

LIMA, S. A.; ROSSIGNOLO, J. A. **Estudo das características químicas e físicas da cinza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios**. Acta Scientiarum. Technology, [s.l.], v. 32, n. 4, p.383-389, 3 dez. 2010.

LIU, Tzong-Horng; YANG, Chun-Chen. **Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash**. Materials Science and Engineering, [S. l.], p. 521-529, 2011.

LÜERS, George. **Auxiliar de clarificação de cerveja com base em sílica xerogel com alta capacidade de filtragem**. Depositante: GRACE GMBH (DE). PI 0715390-2 B1. Depósito: 27 jul. 2007. Concessão: 22 mar. 2016.

PADILHA, A. C. M.; EBERTS, M.; MATTOS, P; MIRITZ, L. D.; RODRIGUES, R. C. **Resíduos gerados em atividades agropecuárias e de turismo rural: uma investigação na Fazenda Tropeiro Camponês**. In: SOBER, 2010, Campo Grande, MS. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural [...]. [S. l.: s. n.], 2010.

PAULA, Marcos O. de; TINÔCO, Ilda de F. F.; RODRIGUES, Conrado de S.; SILVA, Elizabeth N. da; SOUZA, Cecília de F. **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, p. 353-357, 2008.

PINEDA, T.; HOTZA, D.; SOARES, C. H. L.; CASAS, A.; RAMIREZ, M.; CORTÉS, V. **Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante Fusarium oxysporum**. Revista Matéria, [s. l.], p. 946-954, 2012.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E. **Avaliação da Viabilidade do Uso de Resíduos na Agricultura**. Circular Técnica, Jaguariúna, SP, 2008.

RIBEIRO, C. M. B.; LOPES, M. W. F.; FARIAS, A. B. L.; CABRAL, B. L. A. L.; GUERRA, C. M. F. **Cimentação em prótese: Procedimentos convencionais e adesivos**. International Journal of Dentistry, Recife, p. 58-62, 2007.

SANKAR, S.; SHARMA, S. K.; KAUR, N.; LEE, B.; KIM, D. Y.; LEE, S.; JUNG, H. **Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method**. Ceramics International, [S. l.], p. 4875-4885, 2016.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. **Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanosílica e dispersante policarboxílico**. Revista Matéria, [S. l.], p. 012-020, 2010.

SIMUNDI, FELIPE SOEIRO MEYRER. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2017.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C.; ALCALDE, C. R.; GONÇALVES, G. D.; SILVA, D. C.; SILVA, K. T.; FAUSTINO, J. O. **Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos**. Acta Scientiarum, Maringá, PR, p. 937-943, 2001.

ZANONI, E. T.; SAVI, G. D.; VALADARES, M. F.; ANGIOLETTO, E. **Síntese e avaliação de nanopartículas de sílica mesoporosas na liberação controlada de feromônios repelentes de abelha**. Cerâmica 65, [s. l.], p. 200-206, 2019.