

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DE EXTRAÇÃO DE
SÍLICA (SIO₂) PRESENTE NA CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA) E
CARACTERIAÇÃO DO EFLUENTE GERADO PELO PROCESSO

Bolsista: Bianca de Andrade Feitosa, FAPEAM

MANAUS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0093/2013

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DE EXTRAÇÃO DE
SÍLICA (SIO₂) PRESENTE NA CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA) E
CARACTERIAÇÃO DO EFLUENTE GERADO PELO PROCESSO

Bolsista: Bianca de Andrade Feitosa, FAPEAM

Orientadora: Prof.^aDr^a Virginia Mansanares Giacon

MANAUS

2014

RESUMO

O arroz está entre os cereais mais consumidos do mundo, com a produção nacional em torno de 11 milhões de toneladas/ano, seu beneficiamento gera entre 19 e 25% em massa da casca do arroz, utilizada como biomassa. Esse processo gera outro resíduo (cinzas da casca do arroz (CCA)), cuja composição é de aproximadamente 80 a 90% de sílica que poderia ser utilizada na produção de filmes poliméricos, em argamassas, entre outras. Porém o processo de extração, conhecido como Hidrotérmico, apresenta baixo rendimento. Nesse sentido o presente trabalho teve como finalidade estudar variáveis do processo Hidrotérmico como (temperatura e tempo de extração), com o intuito de elevar o rendimento de extração da sílica, assim como caracterizar o efluente gerado pelo processo. Observou-se que alterando as variáveis de processo, houve uma variação de apenas 5% em relação ao processo convencional. Esta variação foi acompanhada de redução no teor de sílica presente na amostra, fator este fundamental para certas aplicações. Já o efluente apresentou caráter ácido, sendo necessária aplicação de um tratamento no mesmo para posterior descarte. A baixa diferença entre os rendimentos dos processos pode ser corrigida em estudos futuros onde se altere a concentração do reagente utilizado para a extração.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Cenário Nacional	6
2.2. Cinzas da Casca do Arroz (CCA).....	6
2.3. Sílica.....	7
2.3.1. Sílica Gel e processo sol-gel	8
2.3.2. Emprego da sílica gel.....	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1. Materiais Utilizados.....	10
3.2. Métodos.....	11
3.2.1. Preparo da CCA.....	11
3.2.2. Método de extração da sílica presente na CCA.....	11
3.2.3. Caracterização da CCA e sílica extraída pelo método convencional.	13
3.2.4. Caracterização da Sílica extraída alterando as variáveis do processo.	13
3.2.5. Caracterização do efluente.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	15
4.1. Caracterização da CCA	15
4.2. Caracterização da sílica extraída usando o processo convencional.....	17
4.2.1. Rendimento dos processos	19
4.2.2. Teor de SiO ₂ das sílicas a diferentes processos.....	21
4.3. Caracterização do efluente	22
4.3.1. pH	22
4.3.2. Turbidez	22
4.3.3. Cor	23
4.3.4. Densidade	24
5. CONCLUSÕES.....	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo. Sua produção, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2010), estima-se que esteja em torno de 11 milhões de toneladas/ano. De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (2005), seu processo tradicional de beneficiamento gera entre 19 e 25 % de casca do arroz.

A dificuldade em destinar essas cascas a um descarte adequado levou várias empresas a utilizá-las como biomassa, como mencionado por Ferreira (2005), sendo que as principais consumidoras são as próprias empresas de beneficiamento do arroz, que as reaproveitam como combustível no processo de secagem e parboilização do cereal. Porém, esse processo gera outro resíduo, ou seja, as cinzas da casca do arroz (CCA).

Esta CCA geralmente apresenta entre 80 e 90% de dióxido de silício (SiO_2), que poderia ser utilizada na produção de filmes poliméricos, aplicação em pastas cimentícias, síntese de catalizadores, entre outros. Para a extração dessa sílica utiliza-se o método hidrotérmico desenvolvido por Kalapathy *et al* (2000), que utiliza uma quantidade menor de energia mecânica e térmica para sua extração e resulta em uma sílica de elevada pureza em forma de gel.

Porém, de acordo com estudo realizado por Lima (2009), utilizando o método Kalapathy *et al* (2000) modificado, constatou-se que o rendimento esteja em torno de 35% da sílica presente na CCA. Nesse contexto, o presente estudo visa estudar as variáveis de processo com o intuito de aumentar o rendimento do processo de extração, bem como caracterizar a sílica extraída.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cenário Nacional

As crescentes discussões a respeito da crise do abastecimento de energia trouxe à tona a necessidade de encontrar novas fontes de energia primária. Uma das mais singulares é a utilização da biomassa. Está utiliza resíduos de um processo para produção de energia, sendo que a mais utilizada é a combustão direta (FERREIRA, 2005; FOLETTO *et al*, 2005).

Do ponto de vista ambiental, sua utilização torna-se favorável, visto que o CO₂ gerado pela queima é novamente absorvido no processo de fotossíntese das plantas, (FOLETTO *et al*, 2005). Avaliando o cenário nacional observamos que o Brasil dispõe de uma grande quantidade desse produto, como por exemplo, as casca do arroz. Estima-se que anualmente sejam produzidas 11 milhões de toneladas de arroz, sendo que desse total cerca de 19 a 25% corresponde a casca, EMBRAPA.

Suas propriedades como, difícil decomposição, constituição altamente fenólica, aliado a grande quantidade produzida anualmente tornam o resíduo de difícil descarte. Por outro lado, estas possuem alto poder calorífico (aproximadamente 15MJ/Kg), fator que a torna uma boa alternativa para geração de energia, (LIMA, 2009).

2.2. Cinzas da Casca do Arroz (CCA)

Segundo DELLA *et al* (2001), do total de arroz colido 23% corresponde à casca e 4% a cinzas. Essas cinzas geralmente não possuem um processo de aproveitamento, sendo muitas vezes descartadas em cursos d'água ou em aterros ocasionando poluição e contaminação de fontes próximas (LIMA, 2009). Encontrar um destino comercial para a CCA encerraria o ciclo produtivo do arroz, visto que os outros produtos provenientes do cultivo do arroz já possuem um destino no mercado (FERREIRA, 2005).

Diversos estudos tem sido realizados para o aproveitamento desse resíduo (FOLETTO *et al*, 2005), dentre os quais podemos mencionar:

- Pré-concentração do ouro;
- Obtenção de diferentes tipos de silicatos;
- Utilização como cargas em matrizes poliméricas;
- Síntese de zeólitas e muitas;
- Produção de carvão de silício;
- Produção de cimento e uso em concreto;
- Suporte em catalizadores de níquel;
- Produção de sílica pura;

2.3. Sílica

O dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , também conhecido como sílica é o composto mais abundante da crosta terrestre. A unidade estrutural da sílica é o tetraedro (SiO_4) no qual o átomo de silício encontra-se na posição central ligado aos quatro átomos de oxigênio, permitindo a formação de uma estrutura tridimensional onde os oxigênios tetraédricos são compartilhados com os grupos vizinhos(CHAVES, 2008).

A sílica tende naturalmente a apresentar estrutura cristalina, mas quando os tetraedros encontram-se organizados aleatoriamente ocorre a formação da sílica amorfa. Sua classificação pode ser observada na figura 1.



Figura 1 – Classificação das sílicas. Fonte: CHAVES, 2008.

Toda sílica produzida por organismos vivos é denominada como sílica biogênica ou biossíllica. Está é caracterizada por apresentar estrutura do tipo gel, constituída a partir da agregação de partículas pequenas (CHAVES, 2008).

A sílica pura ou em forma mineral é amplamente utilizada na indústria inorgânica. Por apresentar um teor de 90% de sílica, a CCA torna-se um resíduo valorizado desde que apresente tamanho e pureza de partícula, bem como alta área superficial específica (FERREIRA, 2005), sendo um grande desperdício de matéria-prima o seu descarte.

Muitos trabalhos foram realizados para elaborar um processo de extração dessa sílica, que pode ser feita através de via térmica, envolvendo um controle de tempo, temperatura e atmosfera de combustão. Mesmo a extração via térmica sendo simples, o produto final apresenta propriedades muito variadas devido a dificuldade de controle sobre o processo (CHAVES, 2008).

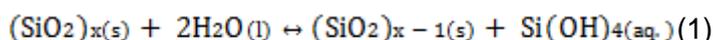
Uma alternativa para o processo via térmica é sua substituição por um processamento químico que permitirá obter a sílica gel. Assim a sílica que compõe a CCA é

retirada quase que totalmente em forma de silicato de sódio para posteriormente ser titulada com um ácido e convertida em gel (KALAPARTY *et al*, 2000)

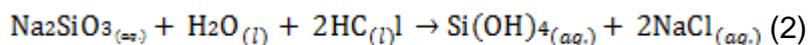
2.3.1. Sílica Gel e processo sol-gel

A sílica gel é um polímero orgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si em seu interior e grupos silanóis, Si-OH na superfície (AIROLD, 2000). A partir dos estudos realizados por Chaves (2008) e Kalapathy *et al* (1999, 2000, 2002) a formação da sílica gel a partir da CCA ocorre da seguinte forma:

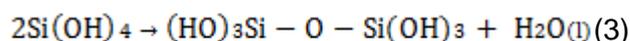
A sílica amorfa tem sua solubilidade aumentada em pH maior que 10, portanto é possível solubilizar a sílica presente na CCA, quando está é colocada em contato com tal solução (LIMA, 2009). Quando solubilizada, a sílica apresenta-se na forma monomérica do ácido silícico Si(OH)_4 , conforme a equação 1.



Um dos meios de se obter o ácido silícico é através da acidificação do silicato de sódio. Este quando acidificado forma uma solução supersaturada de monômeros de Si(OH)_4 , equação 2.



O ácido silícico, em concentrações menores que 2mmol/l permanece como monômero. Já em soluções concentradas tende a polimerizar formando ácido polissilícico, evoluindo até a formação de partículas coloidais, equação 3(CHAVES, 2008).



Com relação à obtenção de sílica utilizando via úmida, um sol é definido como uma dispersão das partículas coloidais em meio líquido, caso o sol não esteja em condições estabilizadas, ocorre um processo de agregação. As partículas coloidais se ligam formando cadeias ramificadas, que resultam em uma rede tridimensional sólida que retém líquido nos capilares.

O gel pode ser seco para utilização em fins específicos, na sílica xerogel a água foi retirada, a estrutura foi comprimida e a porosidade reduzida pelas forças de tensão de superfície quando o líquido é retirado. O aerogel é um tipo especial de xerogel do qual o líquido foi afastado de tal modo que previna qualquer colapso ou mude a estrutura devido ao afastamento do líquido. No aquagel os poros da sílica estão preenchidos por fase aquosa.

2.3.2. Emprego da sílica gel

Por ser estável térmica, mecânica e quimicamente, conservando sua estrutura, além de prestar grande resistência ao meio reacional, podendo ser recuperada para uso futuro,

torna a sílica gel um polímero inorgânico largamente utilizado na química de superfície (AIROLDI, 2000).

Chaves (2008) preparou uma sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz com capacidade adsorvente de íons, modificando a superfície da partícula e utilizando o processo hidrotérmico para a obtenção da sílica gel. Neste estudo, uma sílica xerogel mesoporosa foi obtida e o processo foi considerado de baixa energia elétrica e térmica.

Lima (2009) aplicou a sílica gel na produção de pastas cimentícias. Outros campos de aplicação da sílica gel, segundo Bergna e Robert (2006) *apud* Lima (2009), são listados abaixo:

- Isolamento: géis que contém 5 % de sílica por volume e o restante de ar são excelentes isolantes sonoros e térmicos;
- Dessecante: absorve a umidade do ambiente, apresentando vantagens em relação a outros dessecantes pelo fato da sílica gel continuar sólida, após atingir seu limite de capacidade de absorver a água;
- Sorvente: em cromatografia, no processo no qual acontece a separação dos constituintes de uma solução que passa por uma coluna empacotada, por adsorção seletiva, a sílica gel geralmente é utilizada. A presença de sílica gel em fios, fitas, filamentos, filmes feitos a base de acetato de celulose ou de outros derivados orgânicos de celulose tornou possível a pintura com tintas que não tem afinidade natural com derivados de celulose;
- Preenchimento: reforço para borrachas naturais e sintéticas, veículo para fungicidas, inseticidas e para uma variedade de preparações medicinais;
- Farmacêuticos: como veículo em pastas de dente e preparações farmacêuticas de cosméticos, pomadas, etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para o presente trabalho foram:

Cinzas da casca do arroz (CCA): a CCA mostrada na figura 2, foram doadas gentilmente pela empresa Urbano Agroindustrial LTDA.



Figura 2 – Cinzas da casca do arroz

Reagentes utilizados: os reagentes adotados foram ácido clorídrico (HCl) à 37% e hidróxido de sódio (NaOH) em lentilhase são de uso analítico da marca Nuclear.

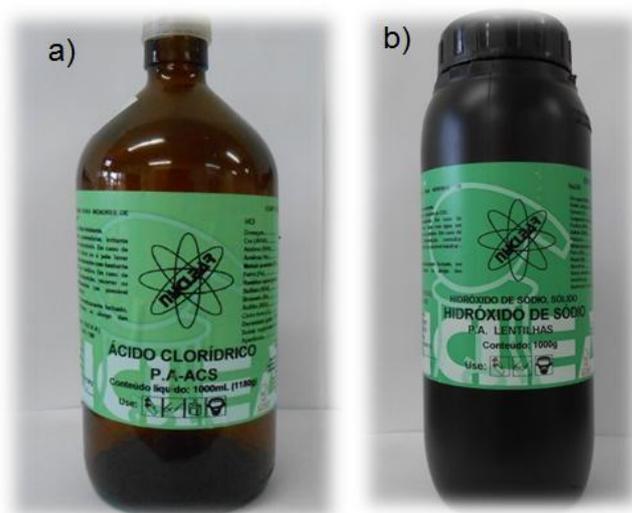


Figura 3 – Reagentes usados para a extração: a) Ácido clorídrico; b) Hidróxido de sódio.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo da CCA

Antes da extração, a CCA passou por um processo de redução de tamanho em moinho de bolas rotativo, figura 4 a fim de aumentar sua área superficial bem como a superfície de contato com os reagentes durante o processo de extração.

O moinho utilizado para a moagem possui capacidade de 5 L e gira sob roletes. Em cada batelada foram utilizados 1,25 L de cinzas e 2,5 L de corpos moedores de alumina com os diâmetros de 20 mm, 30 mm e 45 mm durante os tempos de 30 min e 60 min.



Figura 4 – Moinho utilizado para moagem da CCA

3.2.2. Método de extração da sílica presente na CCA

O método empregado para extração da sílica presente na CCA consiste em cinco etapas (figura 5): limpeza da CCA, extração da sílica, gelificação, limpeza e secagem da sílica.

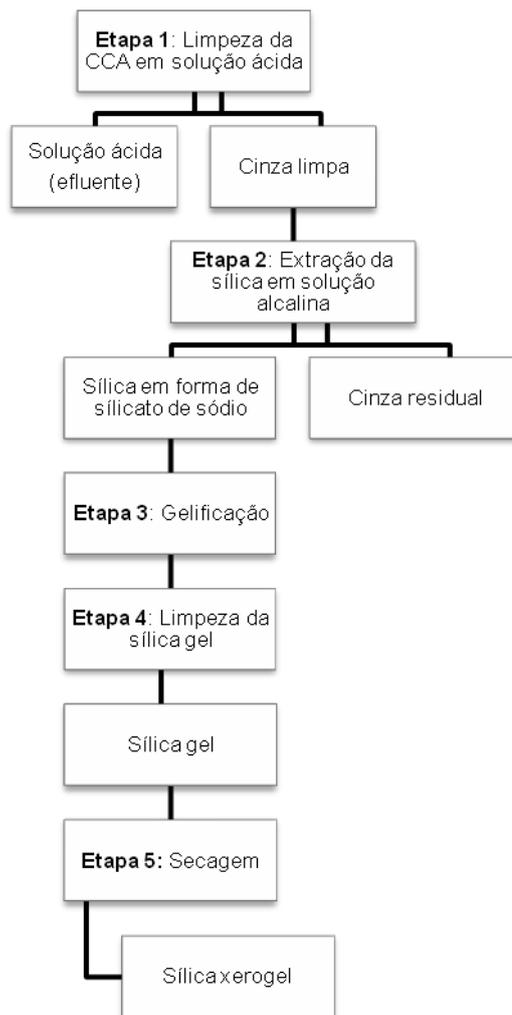


Figura 5 – Fluxograma do processo de extração da sílica presente na CCA.

Etapa 1 - Limpeza da CCA: primeiramente a CCA foi submetida a uma lavagem em solução ácida a 100°C sob agitação contínua em agitador magnético, para diminuir o nível de impurezas na amostra. Foram utilizados 50,5g de CCA, 500 ml de água, e 15 ml de HCl. A cinza é separada da mistura resultante através de um processo de filtragem para posterior extração, o efluente resultante dessa etapa foi armazenado para caracterização.

Etapa 2 - Extração da sílica em forma de silicato de sódio: No processo convencional de extração usado por Lima (2009), a cinza após a limpeza é colocada em contato com 500 ml de uma solução alcalina de NaOH a 1 M durante 2 horas a 100°C. Essas condições foram utilizadas no presente trabalho, além de outras amostras produzidas variando o tempo (2, 2,5 e 3 horas) e a temperatura (60, 80 e 100°C). Obtém-se através dessa etapa aproximadamente 500 ml de silicato de sólido (Na_2SiO_3), sendo o mesmo separado das partículas sólidas (cinza residual do processo), através de filtragem.

Etapa 3 - Gelificação: O Na_2SiO_3 apresentara caráter básico, o mesmo é reagido com 30 ml HCl, ocorrendo a neutralização da solução, onde seu produto é o dióxido de silício na forma de gel juntamente com cloreto de sódio (NaCl).

Etapa 4 - Limpeza da sílica gel: A presença do NaCl na sílica extraída é considerada como uma impureza, mas a mesma pode ser removida submetendo o gel a sucessivas lavagens em água, sendo estabelecidas 5 lavagens o suficiente para remover o cloreto de sódio contido na amostra.

Etapa 5 – Secagem: o gel após livre do NaCl foi seco em estufa a 100°C, durante 24 horas, obtendo-se a sílica na forma xerogel.

3.2.3. Caracterização da CCA e sílica extraída pelo método convencional.

Foram realizados ensaios de caracterização tanto para a CCA quanto para a sílica extraída. A granulometria a laser foi realizada em equipamento Mastersizer 2000, da MalvernInstrumentos; composição química no equipamento de fluorescência de raios-x EDX-720 (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva) Shimadzu; análise térmica realizada em atmosfera inerte utilizando o gás nitrogênio (N₂) a 100 ml/min, variando a temperatura de 25° até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. realizada no Equipamento de Análise Térmica Simultânea DSC-TGA, modelo SDT-Q600, da TA Instrumentos. Para massa específica utilizou-se o picnômetro a gás, modelo Accupyc (Micromeritics) que utiliza o gás hélio. Todos os ensaios foram realizados na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Laboratório de Estruturas (LABEST).

3.2.4. Caracterização da Sílica extraída alterando as variáveis do processo.

A sílica extraída alterando as variáveis tempo e temperatura foi caracterizada utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-x por dispersão de energia (EDXRF), modelo Epsilon3-XL, da marca PANalytical. Tal ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaios Físico-químicos da Universidade Federal do Amazonas.

Rendimento dos processos: o rendimento dos processos foi calculado utilizando as equações 4 e 5:

$$m_{SiO_2} = \frac{m_{CCA} * \%SiO_2}{100\%} \quad (4)$$

Onde:

m_{SiO_2} = massa de sílica presente na CCA

m_{CCA} = massa de CCA utilizada para a extração

$\%SiO_2$ = percentual de sílica presente na CCA antes da extração

$$R_{\%} = \frac{m_{(SiO_2)seco}}{m_{SiO_2}} * 100\% \quad (5)$$

Onde:

$R_{\%}$ = rendimento em %

$m_{(SiO_2)seco}$ = massa do gel após seco

m_{SiO_2} = massa de sílica presente na CCA

3.2.5. Caracterização do efluente

O pH do efluente foi determinado utilizando o pH metro microprocessado, modelo Q400MT da marca Quimis. A turbidez foi realizada no turbidímetro de bancada, modelo TB1000 da marca MsTecnoyon Instrumentação, no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Amazonas, tal ensaio tem o intuito de determinar a resistência da solução a passagem de luz por conta de material fino em suspensão na solução. A cor do efluente foi determinada comparando-se a uma solução padrão, a qual foi utilizada água deionizada. Para padrão, os resultados foram comparados com a Resolução nº 430/2011 (CONAMA), que estabelece os padrões e condições de lançamentos de efluente.

Para densidade foi utilizada uma balança de quatro dígitos, onde foi pesado um volume conhecido do efluente e posteriormente encontrado a razão entre a massa e o volume, conforme a equação 6.

$$d = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Onde:

d=densidade em g/ml

m=massa em gramas

V= volume em ml

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da CCA

Granulometria a laser: a cinza utilizada apresentou um tamanho médio de partículas (D_{50}) de 30,572 μm , D_{10} de 7,042 μm e D_{90} igual a 70,701 μm , conforme a figura 6.

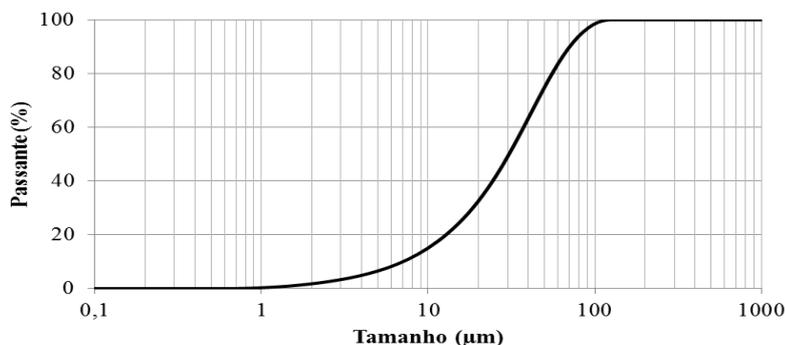


Figura 6 – Distribuição granulométrica para CCA.

Os valores encontrados por Lima (2009) para distribuição granulométrica foram de: D_{50} igual a 16,537 μm , D_{10} de 3,306 μm e D_{90} igual a 46,677 μm . Essas divergências são devido à diferença nos métodos de moagem utilizados, onde o tempo de moagem bem como o tamanho dos corpos moedores empregados foram diferentes.

Massa específica: Para o ensaio de massa específica foram utilizadas 3,8384g da amostra CCA, a mesma apresentou massa específica de $2,3180 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$.

Composição química: a composição química encontrada para a amostra de CCA é indicada no Quadro 1. A composição química da cinza varia de acordo com o tipo de arroz cultivado, o tipo de solo onde foi plantado, além dos tipos e teores de fertilizantes empregados.

O percentual de sílica encontrada nas cinzas da casca do arroz varia de 80 a 90% de acordo com Ferreira (2005). O teor de dióxido de silício encontrado nas amostras foi compatível com os encontrados na literatura, sendo que esse percentual varia de acordo com as condições de queima da amostra. Já as impurezas na amostra, como K_2O e o P_2O_5 , são oriundas do uso de fertilizantes. Os compostos CaO , MnO , Al_2O_3 , são provenientes de nutrientes do solo e o SO_3 é proveniente da matéria orgânica da CCA. Os compostos Fe_2O_3 , Rb_2O , ZnO , SrO , Y_2O_3 encontrados são provenientes de contaminação durante manipulação das amostras.

Substância	%
SiO ₂	92,393
P ₂ O ₅	2,162
Al ₂ O ₃	1,945
K ₂ O	1,421
SO ₃	1,098
CaO	0,457
MnO	0,330
Fe ₂ O ₃	0,168
Rb ₂ O	0,013
ZnO	0,008
SrO	0,004
Y ₂ O ₃	0,001
Total %	100,000

Quadro 1 – Composição química CCA

Análise térmica: na análise termogravimétrica, a cinza apresentou uma leve perda de massa até 100°C. Segundo Bezerra (2010), esse fato é devido à presença de água absorvida superficialmente pela amostra. A perda de massa mais acentuada ocorreu na faixa de 600° a 800°C, conforme a Figura 7. A amostra da CCA apresentou perda de massa total de 3,45%.

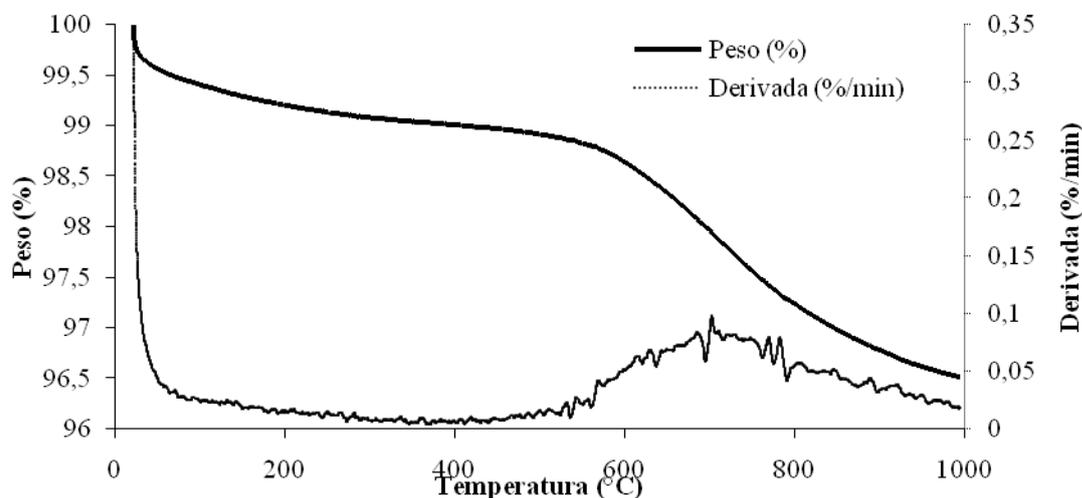


Figura 7 –Análise térmica da CCA

4.2. Caracterização da sílica extraída usando o processo convencional

A sílica obtida no processo de extração a partir da CCA, nas condições de 2 horas e 100 °C encontrava-se no estado de gel e esta foi levada à estufa até que a água presente na amostra evaporasse restando apenas a sílica extraída. Esta após seca apresentava o aspecto de pequenos grãos opacos. Para redução do tamanho dos grãos a sílica obtida passou por um processo de moagem em moinho de bolas a diferentes tempos.

Granulometria a laser: A sílica obtida passou por processos de moagem de 30 min, 60 min e 120 min, em moinho de bolas de 10 litros.

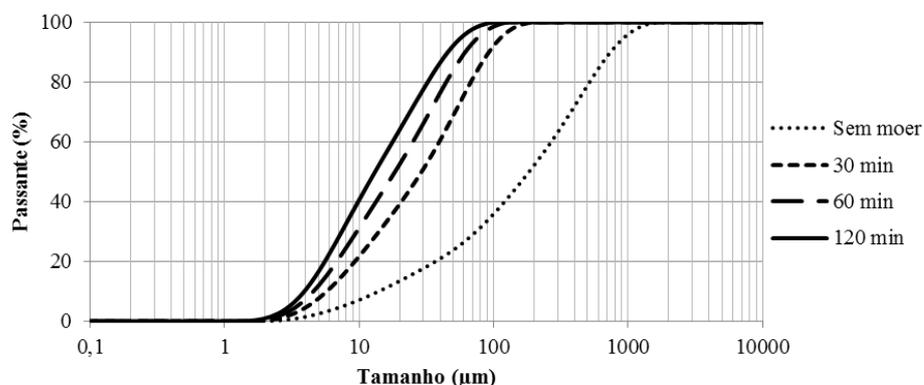


Figura 8 – Granulometria da sílica para diferentes tempos de moagem

A sílica antes do processo de moagem apresentou uma distribuição granulométrica cujo o tamanho médio de partículas (D_{50}) de 183,787 µm, D_{10} igual a 13,933 µm e um D_{90} de

739,901 μm . O processo de 120 min de moagem foi o que resultou em uma melhor diminuição dos tamanhos de partícula, apresentando D_{50} após a moagem de 13,848 μm , D_{10} de 3,945 μm e D_{90} igual a 49,149 μm . Os valores encontrados para o tamanho médio foram satisfatórios, sendo que essa sílica poderia ser utilizada como material pozolânico altamente reativo, de acordo com o trabalho realizado por Cordeiro (2001).

Massa específica: a amostra de sílica apresentou massa específica de $2,1711 \pm 0,0024 \text{ g/cm}^3$, valor de acordo com o estabelecido por Chaves (2008), bem como o encontrado por Menezes *et al* (2008).

Composição química: a análise química da amostra apresentou alto teor de dióxido de silício (SiO_2), conforme apresentado na Quadro2.

Substância	%
SiO_2	97,090
SO_3	1,623
P_2O_5	0,715
CaO	0,303
K_2O	0,258
CuO	0,011
Total %	100,000

Quadro 2 – Composição química da sílica

A presença de óxido de enxofre é derivada da matéria orgânica da casca do arroz de acordo com Lima (2009) e a presença de cobre é resíduo de contaminação devido a manipulação durante a moagem.

Análise Térmica: a variação observada até 200°C é correspondente à perda de água absorvida pela amostra, a partir desse ponto, na Figura 9, não se observa a presença de pico exceto por alguns presentes em 700°C e 900°C , sendo estes referentes a alguma das impurezas encontradas no ensaio de composição química.

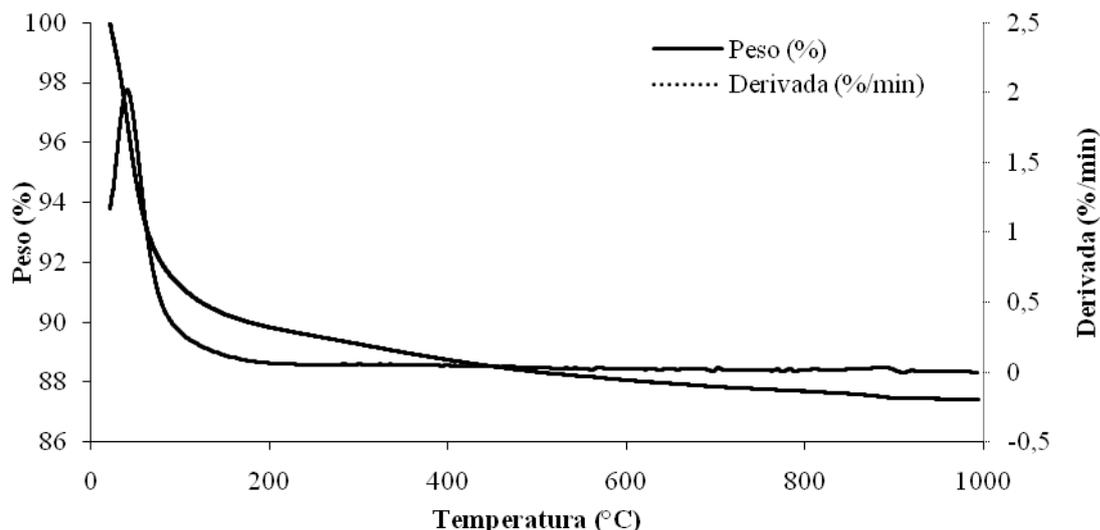


Figura 9 – Análise térmica da sílica

4.2.1. Rendimento dos processos

Os rendimentos dos processos são listados na tabela 1. Como observado o processo que resultou no maior rendimento foi o de 3 horas a 100°C, apresentando um rendimento de 61,36% em relação a quantidade inicial de CCA utilizada. Isso, provavelmente, ocorreu devido ao fato da cinza ter permanecido mais tempo em contato com a solução de hidróxido de sódio, responsável pela extração, quando comparado ao processo convencional. De acordo com Ferreira (2005), quanto mais tempo à amostra permanecia em contato com a solução alcalina, maior era o rendimento do processo observado.

Amostra		R%SiO ₂	R%CCA
Tempo (h)	Temperatura (°C)		
2	60	29,80	27,50
2	100	61,43	56,75
2,5	80	48,55 ± 4,40	45,07 ± 3,80
3	60	33,23	30,70
3	100	66,41	61,36

Tabela 1 – Cálculo dos rendimentos

$R\%SiO_2$ = rendimento em relação a quantidade, em massa, de sílica presente inicialmente na CCA utilizada para o processo.

$R\%CCA$ = rendimento em relação a quantidade, em massa, de CCA utilizada para o processo.

As amostras que foram submetidas a 2 e 3 horas, ambas a $60^\circ C$ foram as que apresentaram os menores rendimentos, muito provavelmente devido a temperatura adotada, pois na maioria dos estudos realizados admite-se para a etapa de extração que a solução esteja em ebulição, fato que ocorre próximo a $100^\circ C$. Segundo Ferreira (2005), a quantidade de sílica extraída aumenta em função da concentração de solução e do tempo de extração.

Já as que apresentaram os maiores rendimentos foram as de 2 e 3 horas a $100^\circ C$, sendo que a diferença entre ambas é de aproximadamente 5%, esta não foi muito expressiva, podendo a concentração da solução de NaOH ser o limitante da extração.

Observou-se que tanto os silicatos quanto as sílicas obtidas ao final do processo possuíam coloração diferentes. Amostras a $60^\circ C$ possuíam um tom próximo ao rosa claro, enquanto as extraídas a $100^\circ C$ eram alvas. Já em temperatura de $80^\circ C$, as amostras apresentaram-se com coloração intermediária, figura 10.

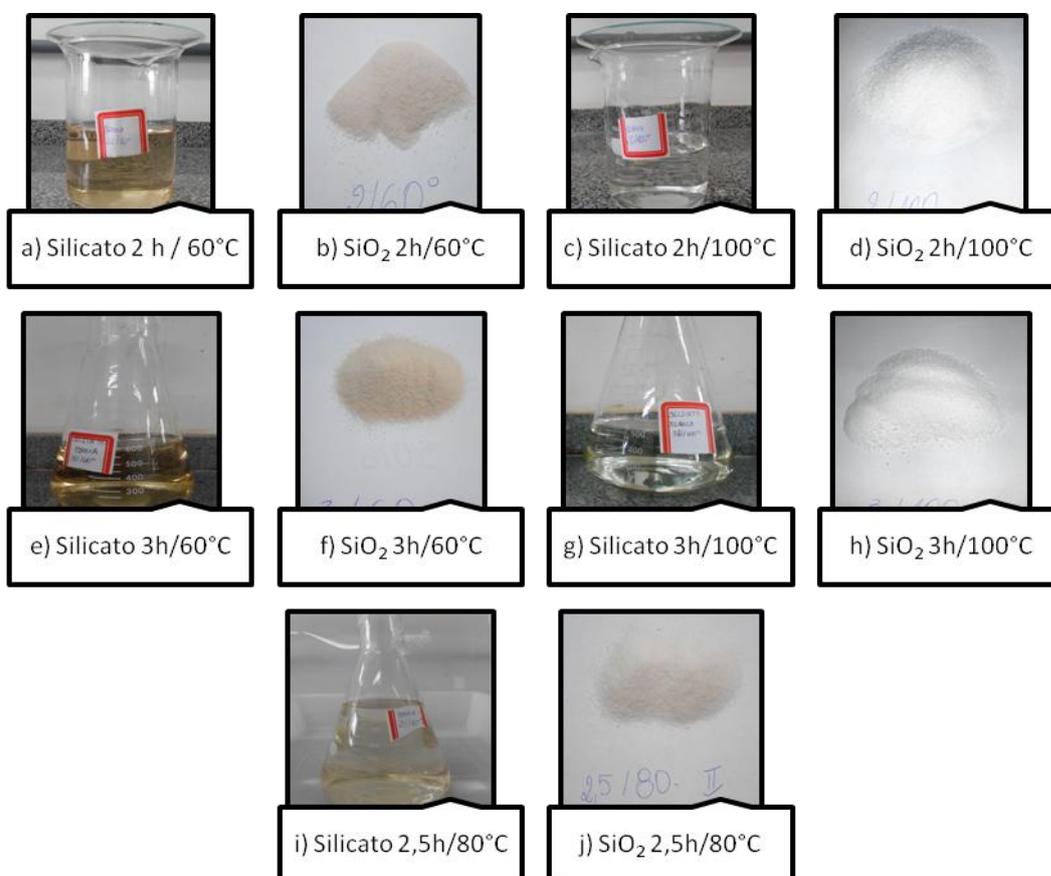


Figura 10 – Silicatos e sílicas extraídos.

O indicado era que a gelificação ocorresse logo após a extração, pois com o envelhecimento dos silicatos ocorre a oxidação da matéria orgânica. O mesmo fato foi observado no trabalho de Lima (2009). O efeito foi mais visível na amostra feita há 2 horas e 60°C, figura 11.



Figura 11 – Silicato oxidado extraído durante 2 horas a 60°C

O rendimento da amostra obtida pelo método convencional foi superior ao encontrado por Lima (2009), fato que ocorreu devido ao método de secagem adotado. A partir do gráfico de análise térmica da mesma (figura 9), observa-se que a sílica apresenta um pico referente a perda de água que segue até 200°C. Sendo que na metodologia adotada no presente trabalho, o gel foi deixado na estufa durante 24 horas a 100°C, ocorrendo à formação de grãos aparentemente secos, mas que ainda apresentavam água presa em seu interior.

Um dos modos de se prevenir esse fato é misturando-se álcool juntamente com a sílica e a água presa no gel que facilitando sua evaporação, por apresentar um ponto de ebulição inferior ao da água, além de deixar a amostra secando em uma estufa a 200°C.

4.2.2. Teor de SiO₂ das sílicas a diferentes processos.

O percentual de sílica encontrado nas amostras é indicado na tabela 2.

Amostra		% SiO ₂
Tempo (h)	Temperatura (°C)	
2	60	94,042
2	100	97,090
2,5	80	93,521 ± 1,032
3	60	94,050
3	100	92,347

Tabela 2 – Percentual de SiO₂ presente nas amostras extraídas.

Mesmo apresentando maior rendimento, tabela 1, a sílica extraída a 3 horas a 100°C apresentou percentual de sílica inferior às amostras produzidas em outras condições de processo. Analisando esses resultados observa-se que o método convencional (2 horas a 100°C), ainda apresenta maior eficiência quando o fator pureza é analisado.

4.3. Caracterização do efluente

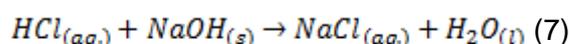
4.3.1. pH

Os resultados para o ensaio de pH do efluente podem ser observados na tabela 3.

Amostra	pH ± 0,044
1	0,476
2	0,477
3	0,604
4	0,570
5	0,504
6	0,518
7	0,516
Média	0,524

Tabela 3 – pH dos efluentes

Observa-se que as amostras de efluentes apresentam caráter ácido. A Resolução nº 430/2011 (CONAMA) o pH do efluente deve estar entre 5 e 9, sendo que este um fator que desqualifica o seu descarte no meio ambiente. Pelo fato de se ter utilizado ácido clorídrico (HCl) na etapa de limpeza da CCA – etapa que compõe o efluente – podemos neutralizar a solução utilizando hidróxido de sódio (NaOH), onde teríamos como produto desta reação, equação 7, água e cloreto de sódio (NaCl), conhecido como sal de cozinha.



4.3.2. Turbidez

Os resultados para o ensaio de turbidez estão indicados na tabela 4.

Amostra	Turbidez $\pm 0,067$ (NTU)
1	0,226
2	0,121
3	0,240
4	0,089
5	0,186
6	0,045
7	0,123
Média	0,147

Tabela 4 – Turbidez.

Podemos observar que o efluente apresentou uma turbidez média de $0,147 \pm 0,067$ (NTU), indicando que o efluente apresenta pouca matéria em suspensão. Esse valor é inferior ao valor especificado ($< 1,0$ (NTU)) para água potável na Portaria 518 de 25 de março de 2014.

4.3.3. Cor

A cor dos efluentes foi comparada com a apresentada pela água deionizada. Visualmente as amostras não apresentaram diferenças de coloração. Também é possível verificar a ausência de sólidos em suspensos. As amostras comparadas com a água podem ser visualizadas na figura 12, onde a água se encontra na bureta da esquerda e amostra na da direita.

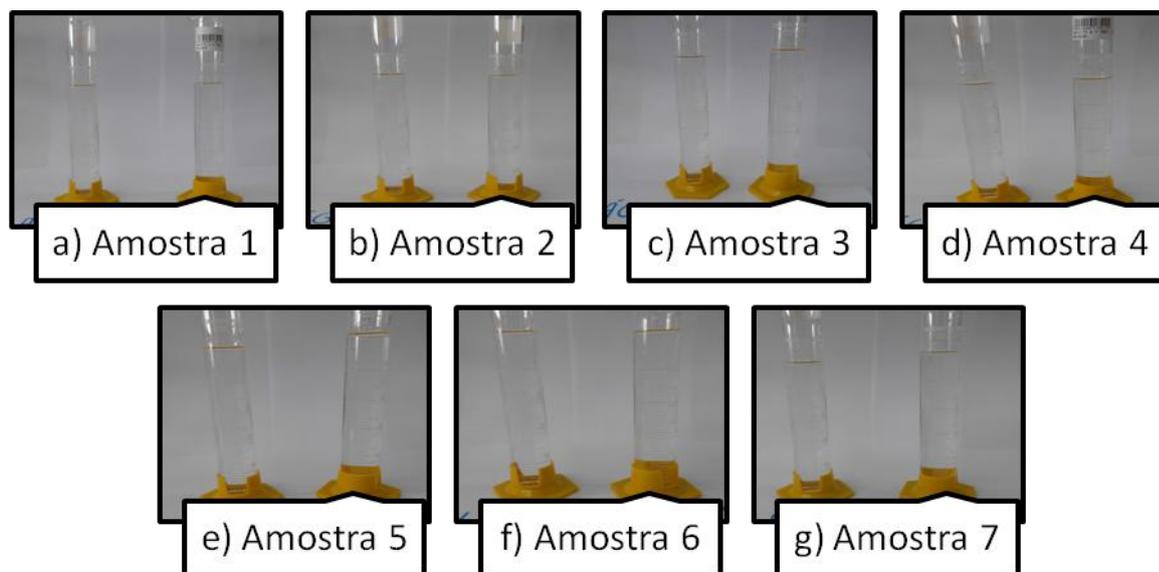


Figura 12 – Comparação padrão - amostra

4.3.4. Densidade

As densidades das amostras analisadas estão demonstradas na tabela 5.

Amostra	Densidade $\pm 0,0010(\text{g/ml})$
1	1,0058
2	1,0038
3	1,0060
4	1,0053
5	1,0074
6	1,0051
7	1,0054
Média	1,0055

Tabela 5 – Densidade.

A densidade dos efluentes apresentou um valor médio de $1,0055 \pm 0,0010$ (g/ml), próximo ao apresentado pela água, Isso deve-se ao fato da mesma ser o solvente utilizado na etapa que gerou o efluente.

Além destes, outros ensaios são indicados pela Resolução nº 430/2011 (CONAMA), mas por não fazerem parte do escopo do presente trabalho não foram realizados, podendo serem realizados em estudos futuros.

5. CONCLUSÕES

A sílica extraída apresentou características semelhantes a encontradas por outros autores, sendo assim possível sua aplicação nos mais diversos estudos.

O método hidrotérmico mostrou-se simples e de fácil aplicabilidade. Através do mesmo verificou-se que é possível extrair a sílica presente na CCA. Para tal processo o tempo e temperatura demonstraram-se serem fatores importantes, que viriam a influenciar no teor de sílica bem como no rendimento final da amostra, sendo o primeiro um fator importante para comercialização da sílica extraída.

Aumentando-se o tempo de extração, é possível obter um maior rendimento, porém observa-se que o mesmo não ocorre com a pureza da sílica extraída. Ou seja, no processo convencional ainda é possível obter sílica com maior pureza.

Observou-se que quanto maior o tempo e temperatura adotadas, maiores eram os rendimentos. No entanto, a variável concentração de reagentes deve-se em estudada em trabalhos futuros, uma vez que tempo é um fator economicamente limitante em processo industriais.

O efluente gerado pelo processo apresentou caráter ácido, sendo necessária sua neutralização para posterior descarte em meio ambiente, é possível verificar ainda que o efluente possui turbidez, cor e densidade próxima da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso da sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Revista Química Nova*, vol. 23, n.4, 2000.
- BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. Coloidal sílica: Fundamentals and Applications. *Surfactant Science Series*, vol. 131, 2006.
- BEZERRA, I. M. T. Cinza da casca do arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.
- CHAVES, M. R. de M. Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca do arroz, com capacidade absorvente de íons metálicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CONSELHO NACIONAL do MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de maio de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.
- CORDEIRO, G. C. Concreto de alto desempenho com metacaulinita. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2001.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza da casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Revista Química Nova*, vol. 24, no.6, p 778 – 782, 2001.
- FERREIRA, C. S. Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca do arroz. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FOLETTTO, E. L., et al. Aplicabilidade das cinzas da casca do arroz. *Revista Química Nova*, vol. 28, no. 6, p 1055 – 1060, 2005.
- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Produção Agrícola Municipal: Culturas Temporárias e Permanentes. Rio de Janeiro, vol. 37, p 49, 2010.
- KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure sílica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, vol 73, p 257 – 262, 1999.
- _____. Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and sílica concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 75, p 464 – 468, 2000.
- _____. An improved method for production of sílica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, vol. 85, p 285 – 289, 2002.
- LIMA, S. P. B. Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel

proveniente das cinzas da casca do arroz. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.

MENEZES, R. R. *et al.* Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca do arroz e do acetato de alumínio. *Cerâmica*, vol. 54, p 245 – 252, 2008.

CRONOGRAMA EXECUTADO

Nº	Descrição	Ago 2013	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2014	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão bibliográfica	X	X	X									
2	Aquisição e seleção dos materiais	X	X	X									
3	Extração da Sílica da CCA alterando as variáveis do processo		X	X	X	X	X						
4	Caracterização da Sílica obtida				X	X	X	X					
5	Caracterização dos efluentes gerados							X	X	X			
6	Análise dos resultados									X	X		
7	- Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória) - Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)										X	X	X