

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**JADERSON LUIS DOS SANTOS GONÇALVES**

**FABRICAÇÃO DE VIDROS UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CINZA DA  
CASCA DE ARROZ**

**Alegrete  
2019**

**JADERSON LUIS DOS SANTOS GONÇALVES**

**FABRICAÇÃO DE VIDROS UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CINZA DA  
CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes

**Alegrete**

**2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

G635f Gonçalves, Jaderson Luis dos Santos  
Fabricação de vidros utilizando a sílica proveniente da  
cinza da casca de arroz / Jaderson Luis dos Santos Gonçalves.  
65 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2019.

"Orientação: Jacson Weber Menezes".

1. Casca de arroz. 2. Vidros. 3. Microesferas de vidro. I.  
Título.


**JADERSON GONÇALVES**

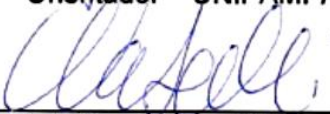
**FABRICAÇÃO DE VIDROS UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CINZA DA  
CASCA DE ARROZ**

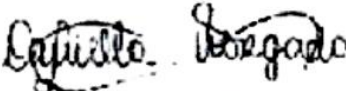
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais


Dissertação defendida e aprovada em: 19 de novembro de 2019.

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes  
Orientador – UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Chiara Valsecchi  
Examinador – UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Daniella Lury Morgado  
Examinador – UNILA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas  
Examinador – UNIPAMPA

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pelo merecimento ao dom da vida;

Aos meus pais Adão (*in memoriam*) e Neuza por todo o amor, carinho e apoio incondicional em todos os momentos de minha vida;

A meu irmão Jefferson, que mesmo distante na maior parte do tempo, sempre esteve do meu lado torcendo por mim;

Ao meu orientador e professor e como não dizer amigo o Dr. Jacson Weber de Menezes, por me orientar, me ensinar e me acompanhar em todos os momentos da elaboração dessa dissertação, serei eternamente grato pela ajuda e oportunidade a mim concedida;

Aos professores Dra. Chiara Valsecchi e Dr. Luis Enrique Gomez Armas pelo apoio, pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho;

Aos colegas, técnicos e professores que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento deste trabalho;

Aos laços de amizade que foram construídos durante todo esse período;

A Universidade Federal do Pampa por me proporcionar uma formação de qualidade;

Meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

A presente pesquisa teve como intuito avaliar a utilização das cinzas da casca de arroz na produção de vidros e posteriormente a produção de microesferas, contribuindo para uma destinação mais adequada para este resíduo. Dentre os diversos tipos de vidros existentes, foi escolhido fabricar vidros sódico-cálcicos que são utilizados em diversas aplicações, incluindo a produção de microesferas. No processo de produção, foram aplicados tratamentos químicos e térmicos na casca de arroz com a finalidade de se obter uma sílica com menor grau de impurezas metálicas, particularmente íons de ferro e manganês, elementos conhecidos por dar cor ao vidro, permitindo assim a produção de vidros com máxima transparência na região visível do espectro eletromagnético. Os tratamentos químicos foram aplicados com dois tipos de soluções aquosas ácidas, ácido clorídrico e sulfúrico, em duas diferentes concentrações, 4 e 10% m/m. Associado ao tratamento químico, o tratamento térmico foi realizado em duas temperaturas distintas, 600 e 800 °C. A composição da cinza foi avaliada através de medidas de Fluorescência de Raios X e a transparência dos vidros produzidos foi medida através da espectrofotometria Uv-Vis. Os resultados mostraram que o tratamento químico utilizando os ácidos  $H_2SO_4$  e HCl diminuíram o percentual de íons metálicos. Especificamente para o caso de tratamento químico utilizando 10% de HCl, os espectros de transmitância se aproximaram muito da amostra de referência: vidro fabricado utilizando areia como fonte de sílica. Por outro lado, ambos os tratamentos químicos melhoraram significativamente a transparência dos vidros quando comparados com amostras sem tratamento. Com as amostras otimizadas em termos de transparência, foi realizado o processo de produção de microesferas através do método de esferoidização por chama. Na produção de microesferas obteve-se sucesso para partículas com diâmetro médio em torno de 125 micrômetros. Os resultados apresentados mostram que o tratamento químico é eficiente na remoção de impurezas que causam cor nos vidros e que esses vidros podem ser utilizados na produção de microesferas.

**Palavras-Chave:** Casca de arroz, vidros, microesferas de vidro.

## ABSTRACT

This research aimed to evaluate the use of rice husk ash in the production of glass and later the production of glass microspheres, contributing to a more appropriate destination for this residue. Among the various types of glasses composition, it was chosen to produce soda-lime glasses that are used in a lot of applications, including the production of glass microspheres. During the production process, chemical and thermal treatments were applied to the rice husk in order to obtain a silica with lower metallic impurities, particularly iron and manganese ions, elements known to color the glass, thus allowing the production of glasses with maximum transparency in the visible region of the electromagnetic spectrum. The chemical treatments were applied with two types of acid aqueous solutions, hydrochloric and sulfuric, in two different concentrations, 4 and 10% m/m. Associated with the chemical treatment, the heat treatment was carried out at two different temperatures, 600 and 800° C. Ash composition was evaluated by X-ray Fluorescence measurements and the transparency of the produced glasses was measured by Uv-Vis spectrophotometry. The results showed that the chemical treatment using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl acids decreased the percentage of metal ions. Specifically, for the case of chemical treatment using 10% of HCl, the measured transmittance spectra were very close to the reference sample: glass made using sand as a source of silica. On the other hand, both chemical treatments significantly improved glass transparency when compared to untreated samples. With the samples optimized in terms of transparency, the production process of microspheres was performed by the flame spheroidization method. In the production of microspheres, it was successful for particles with average diameter around 125 micrometers. The presented results show that the chemical treatment is efficient in the removal of impurities that cause color in the glasses and that these glasses can be used in the production of microspheres.

**Keywords:** rice husk, soda lime glasses, glass microspheres

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Casca de Arroz utilizada para os diversos testes e produção dos vidros.	27
Figura 2 – Estufa para secagem da CA.	28
Figura 3 - Forno FE 1300/7E.	29
Figura 4 - Forno EDG 1800.	29
Figura 5 – Equipamento de Termogravimetria – TA Instruments SDT600.	31
Figura 6 – Equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios-X – Bruker – Turbo SD.	32
Figura 7 – Equipamento de Espectrometria de infravermelho – Bruker -Vertex 70.	33
Figura 8 – Equipamento de espectrofotometria – Bel Photonics.	34
Figura 9 – Microscópio Óptico – Carl Zeiss.	34
Figura 10 - Esquema geral do Programa Experimental	35
Figura 11 – Organograma da Etapa I.	36
Figura 12 – Organograma da Etapa II.	38
Figura 13 – Etapa do tratamento químico realizado na CA.	40
Figura 14 - CCA após a calcinação.	40
Figura 15 - Aparato experimental para obtenção de microesferas.	42
Figura 16 - TG/DTG da CA sem tratamento.	45
Figura 17 - Espectros de Transmitância da solução ácida de HCl 4 e 10%, antes e após o tratamento da CA	48
Figura 18 - Espectros de Transmitância da solução ácida de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 e 10%; antes e após o tratamento da CA	49
Figura 19 -. Espectro FTIR da CCA, amostras sem e com tratamento químico calcinadas a 600 °C.	50
Figura 20 - Espectro FTIR da CCA, amostras sem e com tratamento químico calcinadas a 800 °C.	51
Figura 21 – Imagem dos vidros produzidos utilizando CCA, com e sem tratamento químico bem como o vidro fabricado utilizando areia como fonte de sílica	52
Figura 22 - Espectros de Transmitância dos vidros produzidos utilizando dois diferentes ácidos com diferentes concentrações com temperatura de calcinação de 600 °C, bem como a amostra de referência	53



Figura 23 - Espectros de Transmitância dos vidros produzidos utilizando dois diferentes ácidos com diferentes concentrações com temperatura de calcinação de 800 °C, bem como a amostra de referência .....	54
Figura 24 – (a) Partículas irregulares antes da passagem pela chama, (b) Esferas após o processo de esferoidização, (c) apresenta a microesferas produzidas pelo método de chama.....	55
Figura 25 – Distribuição granulométrica de 200 partículas esféricas obtida por microscopia óptica.....	56
Figura 26 – Microscopia óptica mostrando a tentativa de geração de Microesferas com diâmetro médio de 400 um.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Oferta mundial de arroz.....	17
Tabela 2 – Produtividade regionalizada do arroz no Brasil. ....	18
Tabela 3 – Produção arroz, estimativa de CA gerada, empregada e excedente no Rio Grande do Sul. ....	18
Tabela 4 – Composição química da CA. ....	19
Tabela 5 - Composição química da CCA, segundo vários autores. ....	21
Tabela 6 – Procedimentos Etapa 1 .....	39
Tabela 7 - Procedimentos Etapa 2 .....	41
Tabela 8 – Tipos de tratamento e nomenclatura utilizada na pesquisa.....	43
Tabela 9 – Composição química por fluorescência de raios-X da CCA obtida da CA por calcinação a 600 e 800 °C .....	47

## **LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

CA – Casca de arroz

CCA – Cinzas da casca de arroz

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz

mi ton. – Milhões de toneladas

GEE – Geração de energia elétrica

SiO<sub>2</sub> – Dióxido de silício

µm – Micrometro

TG/DTG – Análise termogravimétrica e térmica diferencial

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de raios-X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

UV/Vis – Espectrofotometria na regia do Ultravioleta/Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	Motivação .....	14
1.2	Objetivos.....	15
1.2.1	Objetivo geral .....	15
1.2.2	Objetivos específicos.....	15
1.3	Estrutura do trabalho .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1	Arroz e a casca de arroz.....	17
2.2	Utilização da Casca de Arroz .....	19
2.3	Cinzas da casca de arroz (CCA) .....	20
2.3.1	Características da CCA .....	20
2.3.2	Aplicações das CCA.....	22
2.3.3	Microesferas de vidro .....	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1	Materiais e equipamentos empregados.....	27
3.2	Técnicas de Caracterização .....	30
3.2.1	Análise termogravimétrica e térmica diferencial – TG/DTG.....	30
3.2.2	Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – FRX .....	31
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho - FTIR.....	32
3.2.4	Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – UV/Vis .....	33
3.2.5	Microscopia óptica.....	34
3.3	Programa experimental .....	35
3.3.1	Parte I – Tratamentos propostos: Aplicação e Avaliação .....	35
3.3.2	Parte II – Produção e avaliação dos vidros com CCA .....	37
3.4	Procedimentos.....	39
3.4.1	Etapa I .....	39
3.4.2	Etapa II.....	41
3.4.3	Processo de Esferoidização.....	42
<b>4</b>	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS.....</b>	<b>44</b>
4.1	Análise Termogravimétrica .....	44
4.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	46

4.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	50
4.4	Espectrofotometria de UV-Vis .....	51
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>58</b>
5.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	58
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

A presença de vidros no nosso cotidiano é tão comum que raramente nos impressionamos com sua beleza e pelo fato da maioria deles serem transparentes à luz. Desde os tempos mais remotos o homem faz uso destes materiais e, atualmente, a importância comercial e tecnológica dos vidros possui um valor inestimável para a sociedade atual.

Dentre os diversos tipos de vidros existentes, 90% da produção mundial consiste de vidros sódico-cálcicos, que são bastante utilizados na produção de vidraças para janelas, garrafas recipientes, lâmpadas, etc. (BANSAL; DOREMUS, 1986; SCHAEFFER, 1998). As matérias primas utilizadas na produção deste tipo de vidro são a sílica, proveniente de areias de quartzo mineradas e os óxidos de cálcio e sódio, obtidos a partir da mineração de calcário (essencialmente carbonato de cálcio) e da barrilha (constituída em maior parte de carbonato de sódio) (SCHAEFFER, 1998). Outros minerais e em particular dolomitas e feldspatos, que são fontes de MgO, K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também são utilizados para a produção desses vidros. Estes minerais atuam como modificadores, alterando algumas propriedades como a temperatura de fusão e a viscosidade (SCHAEFFER, 1998).

No Brasil existem grandes reservas naturais de areias de quartzo, que são importantes matérias primas em vários segmentos industriais, com destaque para a produção de vidros. No entanto, a extração desse mineral contribui de forma significativa para a degradação do meio ambiente, envolvendo a remoção da vegetação nativa, erosão e assoreamento de cursos de água (MAIA *et al.*, 2017). Neste sentido, a procura por materiais alternativos que contenham alto percentual de sílica para a produção de vidros vem sendo considerada nos últimos anos (KAEWKHAO; LIMSUWAN, 2012). Dentre os materiais alternativos, a cinza proveniente da queima casca de arroz (CA) pode ser considerada um potencial substituto da sílica proveniente da areia uma vez que, além de ser um material renovável, é possível produzir cinzas da casca de arroz (CCA) com percentuais de sílica em torno de 90% através de tratamentos térmicos e químicos. Além disso, a reutilização deste resíduo sólido em outros processos permite não apenas minimizar

os impactos ambientais, mas também permite uma valorização e comercialização desses materiais no mercado como fonte de matéria prima.

Estudos fazendo uso da sílica contida na CA para a produção de vidros tem sido relatado na literatura (MAIA *et al.*, 2017; RUENGSRI *et al.*, 2015). Neste sentido, esta dissertação teve como foco a produção de vidros utilizando a sílica proveniente da CA em substituição a sílica convencional. Além disso, foram realizados tratamentos térmicos e químicos na casca com objetivo de produzir vidros transparentes para a região visível do espectro eletromagnético. Com os vidros produzidos, foram preparadas, a partir de partículas vítreas com formas irregulares, microesferas pelo método de esfeirodização por chama, onde a conformação das partículas se dá pela redução da viscosidade do vidro em função do aumento da temperatura. Estas microesferas encontram variadas aplicações em diversas áreas, incluindo materiais militares, aeroespaciais, sinalização rodoviária, petróleo e gás, biomedicina, entre outros (WATKINS; PRADO, 2015).

Diante destas considerações, este trabalho se justifica por dar uma aplicabilidade a um material sustentável, considerado de baixo valor agregado e que normalmente é descartado na natureza. A sua utilização na produção de vidros e na geração de microesferas agrega valor comercial a estes resíduos.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de vidros fazendo uso da sílica advinda da casca de arroz como principal componente e, como aplicação dos vidros, propõe-se a produção de microesferas pelo método de chama.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a CCA obtida através processos térmicos e sua influência no percentual de sílica e impurezas presentes na CA;
- Avaliar o efeito de tratamentos químicos no percentual de sílica e nos íons metálicos presentes na CA;

- Determinar a composição química da CCA com a finalidade de produzir vidros sódico-cálcicos;
- Realizar a caracterização óptica dos vidros produzidos;
- Obter microesferas de vidro através do método de chama.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos, sendo eles - além da Introdução, a Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Análise dos Resultados e Conclusões.

O Capítulo 2 compreende a Revisão Bibliográfica, na qual conceitua os materiais utilizados e são apresentados resultados obtidos em outros trabalhos que envolvem a CA e CCA e serviram como fonte para o desenvolvimento desta pesquisa.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia adotada e descrição da parte experimental, abordando os materiais utilizados e suas características, métodos de dosagem dos materiais que compõem o vidro e sua mistura, além de conceituar e descrever o procedimento técnico para condução dos ensaios realizados.

No Capítulo 4 são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos tanto do ponto de vista da fabricação bem como a caracterização dos materiais produzidos.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo busca-se apresentar conceitos fundamentais oriundos da literatura, a fim de nortear o desenvolvimento do presente trabalho.

### 2.1 Arroz e a casca de arroz

O arroz é o segundo alimento mais consumido em todo o mundo depois do milho (FAO, 2017). O Brasil participa com aproximadamente 1,7% da produção mundial, com uma estimativa de produção de 12 milhões de toneladas para a safra 2017/2018 (CONAB, 2018). A Tabela 1, apresenta os dados da produção mundial de arroz nas safras 2015 – 2016 e 2016 – 2017 juntamente com a estimativa de produção para a safra 2017 – 2018.

Tabela 1 – Oferta mundial de arroz.

País/ Região	Produção (mi de ton.)		Estimativa (mi de ton.)
	2015 – 2016	2016 – 2017	2017 - 2018
<b>Mundo</b>	743,2	745,1	752,9
<b>China</b>	207,7	208,7	208,1
<b>Índia</b>	158,3	164,5	169,5
<b>Indonésia</b>	71,7	72,6	74,5
<b>Vietnã</b>	44,7	43,2	44,2
<b>Tailândia</b>	31,9	32,4	34,5
<b>Brasil</b>	10,6	12,3	12,1
<b>Paquistão</b>	10,3	10,3	11,3
<b>Estados Unidos</b>	9,2	10,6	9,2

Fonte: Adaptado de FAO, 2017; CONAB, 2018.

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se ressaltar que o Brasil encontra-se entre os 10 maiores produtores mundiais. No Brasil, dentre os principais estados produtores, destaca-se o Rio Grande do Sul, com uma produção estimada em 8,5 milhões de toneladas (CONAB, 2018). No beneficiamento do grão são gerados alguns subprodutos (farelo, quirera, etc.), nos quais pode-se destacar a casca de arroz

(MEHTA; PITT, 1976; HOFFMANN, 1999). A casca de arroz é o revestimento de proteção formada durante o crescimento do grão e, dentre várias características, tem uma baixa densidade e elevado volume (JAMES; SUBBARAO, 1986). A casca do arroz representa em média 20% do peso do grão, o que significa, na produção brasileira, a aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de resíduos sendo gerada a cada ano. Na Tabela 2, são mostrados os dados comparativos da produtividade regionalizada no Brasil.

Tabela 2 – Produtividade regionalizada do arroz no Brasil.

Região/UF	Produção (em mil ton.)	
	Safra 2016 – 2017	Safra 2017 – 2018
<b>Norte</b>	1.085,8	1.065,7
<b>Nordeste</b>	437,3	532,7
<b>Centro-oeste</b>	732,3	676,5
<b>Sudeste</b>	54,7	53,0
<b>Sul</b>	10.017,7	9.743,1
<b>Brasil</b>	12.327,8	12.071,0

Fonte: Adaptado de CONAB, 2018.

Na Tabela 3 são apresentados os dados da utilização da CA bem com a CA excedente no Rio Grande do Sul.

Tabela 3 – Produção arroz, estimativa de CA gerada, empregada e excedente no Rio Grande do Sul.

Safra 2017–2018	Produção	CA	CA para GEE	CA para secagem	CA excedente
<b>Total</b>	8.474.392	1.694.878	254.232	423.719	1.016.927

Fonte: Adaptado de IRGA, 2018.

A Tabela 3 mostra que o Rio Grande do Sul utiliza cerca de 3% do total de CA produzida para a geração de energia elétrica (GEE) e, aproximadamente 5% na secagem do grão, gerando assim um grande excedente de CA (IRGA, 2018). Como a CA, em princípio, não tem valor comercial, o seu descarte é considerado um problema ambiental. A composição química da CA é semelhante à de muitas fibras orgânicas comuns. Na Tabela 4 são apresentados os dados da composição da CA (MEHTA; PITT, 1976).

Tabela 4 – Composição química da CA.

<b>Casca de arroz</b>	<b>Varição (%)</b>
<b>Celulose</b>	40 – 50
<b>Lignina</b>	25 – 35
<b>Inorgânicos (60 a 95% SiO<sub>2</sub>)</b>	15 – 20
<b>Umidade</b>	8 – 15

Fonte: Adaptado de MEHTA; PITT, 1976.

A celulose e a lignina (maiores constituintes da CA) conferem a casca um material com alto poder calorífico. Por outro lado, considerando somente a parte inorgânica, aproximadamente 60 a 95% consiste de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Devido à alta concentração de fibras e SiO<sub>2</sub>, a CA não apresenta valor nutritivo, não permitindo assim o emprego na alimentação humana ou animal (HOFFMANN, 1999).

## 2.2 Utilização da Casca de Arroz

A casca de arroz vem sendo aproveitada em diferentes áreas do conhecimento. Abaixo são resumidas brevemente algumas dessas aplicações, visando mostrar quão amplas são as possibilidades de aproveitamento para este resíduo.

Na construção civil, sua utilização associada à argila permite a fabricação de tijolos, painéis e telhas com bom isolamento de calor e ainda concretos de baixa densidade, sendo aplicados, por exemplo, em produtos pré-moldados (GOVINDARAO, 1980; ISAIA, 1987).

Na agropecuária, ainda que a CA apresente um valor fertilizante baixo, pode ser empregada no tratamento dos solos como corretivo (CORRÊA, 1998). Além disso, a CA é utilizada como cama na criação de animais confinados e posteriormente é misturada ao solo, agora com um valor fertilizante mais elevado devido a incorporação dos nutrientes provenientes dos dejetos dos animais (MORÉS, 2000).

Pela característica de possuir um alto poder calorífico, a CA apresenta-se de forma natural como combustível alternativo nas próprias indústrias de beneficiamento de arroz, em substituição à lenha, com um custo praticamente nulo, contribuindo para eliminar volumosas quantidades de descarte desse material. O poder calorífico muda

de acordo com as condições da plantação e umidade da CA, podendo variar de 13000 a 15000 kJ/kg (HOFFMANN, 1999; AGOPYAN, 1991).

### **2.3 Cinzas da casca de arroz (CCA)**

Como resultado da queima da CA na geração de energia, o resíduo final corresponde a CCA, formada no processo de transformação termoquímica da CA. O seu emprego direto ou indireto em algum fim comercial completaria o ciclo da industrialização do arroz permitindo o total aproveitamento da matéria-prima originada no cultivo do arroz. (FOLETTTO; HOFFMANN *et al.*, 2005)

#### **2.3.1 Características da CCA**

A CCA é um material leve, volumoso e altamente poroso, que equivale a cerca de 20% da casca *in natura*, podendo ser reduzido a um pó fino com um consumo de energia relativamente baixo (SILVEIRA; DAL MOLIN, 1995). As CCA obtidas a partir da CA de diferentes origens, mesmo que calcinadas com controle de combustão e respeitando o mesmo método, apresentam características diferentes, já que isso irá depender da variedade da planta, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica (GOVINDARAO, 1980). Por outro lado, a composição química das CCA sempre apresenta elevados teores de sílica (60 a 95%), somada com pequenas quantidades de elementos alcalinos e outros (JAMES; SUBBARAO, 1986; GOVINDARAO, 1980). A Tabela 5 mostra a composição química da CCA de acordo com vários autores (SILVEIRA, 1996).

Tabela 5 - Composição química da CCA, segundo vários autores.

<b>Composição Química (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>PF</b>
<b>Cook (1997)</b>	93,00	0,60	0,15	Nd	0,42	0,43	0,04	1,05	Nd	2,77
<b>Guedert (1989)</b>	93,11	0,92	0,40	Nd	0,85	0,52	0,12	1,12	Nd	Nd
<b>Farias (1990)</b>	91,78	0,60	0,34	Nd	0,52	0,50	0,11	1,30	Nd	Nd
<b>Sugita (1992)</b>	90,00	0,10	0,40	Nd	0,30	0,40	0,06	2,41	Nd	4,20
<b>Isaia (1995)</b>	78,60	2,30	2,30	Nd	0,80	1,00	0,01	0,56	Nd	11,80
<b>Fonseca (1999)</b>	83,68	0,17	0,17	0,66	nd	1,03	nd	3,65	1,34	8,54
<b>Della (2001)</b>	72,10	0,30	0,15	0,15	0,70	0,43	0,50	0,72	0,60	24,30
<b>Qingge (2005)</b>	92,40	0,30	0,40	0,11	0,30	0,70	0,07	2,54	0,11	2,31

PF – Perda ao fogo      nd – não determinado

Fonte: Adaptado de SILVEIRA, 1996, p.40.

De acordo com a tabela pode-se observar que existe um alto grau de sílica na composição da CCA. Por outro lado, a presença de outros elementos na composição tais como óxido de ferro e óxido de manganês podem afetar a sua utilização para determinadas aplicações.

Hamad; Khattab (1981), em seu trabalho, realizaram o estudo do efeito do processo de combustão na estrutura da sílica da CCA. Para isso, eles utilizaram a CA originária do Egito e a queima foi feita para temperaturas que variaram entre 500° e 1150°C. Analisando seus resultados, perceberam que as cinzas produzidas a temperaturas relativamente baixas, 500 a 600°C, apresentaram sílica em estado amorfo. Já para temperaturas em torno de 800°C foi detectada cristobalita e a 1150°C cristobalita e tridimita.

A CCA tende a ter a cor preta devido à presença de carbono residual, mas, dependendo das impurezas presentes e condições de queima, (SILVEIRA; DAL MOLIN, 1995), ela também pode ser cinza, purpura ou branca. James; Subbarao (1986), em seus experimentos, definiram que, para obter CCA brancas é necessário queimar a CA a uma temperatura mínima de 400°C por um período de 12 horas. Com combinações de temperaturas mais elevadas e tempos menores, as cinzas são coloridas por conterem matrizes orgânicas decompostas parcialmente ou carbono não oxidado.

Banhos químicos na casca, preferencialmente com a utilização de ácidos, e posterior tratamento térmico tem como objetivo extrair sílica com um nível reduzido de

impurezas. O ataque químico solubiliza estes elementos, que são removidos durante a lavagem, o que propicia a obtenção de um percentual mais elevado de sílica na calcinação da casca.

A CA contém uma quantidade significativa de  $K_2O$ , que pode ser dissociado a baixas temperaturas para formar potássio elementar. Este fenômeno provoca a fusão da superfície aprisionando o carbono neste derretimento (KRISHNARAO *et al.*, 2001). O carbono não oxidado no processo de queima não será removido se a CCA for submetida a um novo processo de queima, ainda que a temperaturas mais elevadas ( $>700^\circ C$ ), uma vez que este fica incorporado à sílica (CHANDRASEKHAR; PRAMADA; MAJEED, 2006).

### 2.3.2 Aplicações das CCA

A utilização da cinza da casca de arroz apresenta um vasto campo de aplicações que vem sendo estudados por vários autores. Abaixo são resumidos trabalhos da literatura que abordam o emprego deste material, visando mostrar quão ampla são as possibilidades de aproveitamento para este resíduo.

A aplicabilidade da CCA depende principalmente da sua composição química e predominantemente do teor de sílica. Por exemplo, Kumar *et al.* (2012), destacaram a importância da utilização da casca de arroz e de suas cinzas para a fabricação de novos materiais contribuindo para a destinação e redução de custos no descarte de resíduos. Eles destacaram a utilização da CA como combustível, adubo, substrato e também sua utilização na produção de carvão ativado e na obtenção de sílica e compostos de silício. Destacaram também que a CCA podem ser utilizadas na indústria do aço, do cimento e indústria da construção, bem como adsorvente de metais pesados de águas residuais. Ressaltam que múltiplos benefícios podem ser alcançados com o desenvolvimento em pesquisas fornecendo um impulso ao desenvolvimento sustentável.

Nagrale; Hajare, Modak (2012), destacaram em seu trabalho que a Índia, um dos maiores produtores mundiais de arroz conforme descrito na Tabela 1, produz anualmente cerca de 20 milhões de toneladas de cinzas da casca de arroz, originárias principalmente da queima como combustível em caldeiras no processamento do arroz. Segundo os autores, a CCA gerada é um grande problema ao meio ambiente,

causando danos ao local e a área circundante onde esse material é depositado. Com este problema exposto, avaliaram a utilização das cinzas como material substituto do cimento no concreto (15% a 25% em massa), com a finalidade de verificar o que diferentes teores de CCA influenciavam nas propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova.

Neste sentido, várias pesquisas foram e vem sendo realizadas sobre o uso de sílica na fabricação de produtos para indústria de construção civil. As CCA foram estudadas nas áreas de fabricação de blocos de construção de baixo custo, na produção de cimento de alta qualidade, entre outras. De forma geral, a CCA é utilizada como um aditivo mineral para melhorar o desempenho do concreto. Os resultados indicam a CCA como uma pozolana altamente reativa (KUMAR *et al.*, 2012).

Na indústria siderúrgica, a CCA é empregada como agente intermediário na produção de aços planos de alta qualidade. Ela é usada como material isolante que advém de algumas de suas características mais importantes como a baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão e alta porosidade. Essas características propiciam uma alta capacidade de restringir a perda de calor ao ambiente, sendo utilizada no recipiente do *tundish* na forma de pó, a fim de reduzir a transferência de calor (TIWARI; PRADHAN, 2017).

Haque *et al.* (2016), realizaram a fabricação de um compósito com matriz metálica da liga A-356.2 reforçada com partículas de CCA, com adição de 2,4 e 8,0% em peso de partículas de CCA. Seus resultados mostraram que a dureza de uma liga de alumínio diminui com o aumento das frações de CCA, onde foi verificado um aumento da ductilidade dos compósitos. O material produzido mostrou-se promissor como substituto da liga de alumínio bruto por apresentar uma boa resistência mecânica, baixo custo, fácil disponibilidade e diminuição no peso do compósito produzido.

Na indústria cerâmica, a utilização da CCA é feita na fabricação de tijolos refratários devido as suas propriedades isolantes. Neste caso, a CCA tem sido usada como fonte de sílica para a produção de cordierita, um silicato de alumínio e magnésio. A substituição de caulinita por CCA na composição da mistura permite uma alta produção de cordierita, com menor temperatura de cristalização e diminuição na energia de ativação da cristalização (KUMAR *et al.*, 2012).

Na indústria da borracha, a CCA é classificada como um material de enchimento inerte. Independente do teor de carbono presente na CCA, quando incorporada a borracha, ela confere ao composto uma baixa viscosidade e vulcanização mais rápida devido à presença de óxidos metálicos. O módulo de dureza dos vulcanizados preenchidos com CCA são comparáveis aos vulcanizados preenchidos com outras cargas inertes comerciais (MEHTA; PITT, 1976). No Brasil a empresa Pirelli detém uma patente pioneira no país desde 2009 onde utiliza a sílica da CA em substituição ao negro de fumo na composição de um pneu. A empresa ressalta que adição das CCA confere aos pneus maior resistência às lacerações e menor resistência ao rolamento, conseqüentemente menor consumo de combustível, sem perder as outras características (PIRELLI, 2015).

Danewalia *et al.* (2016), utilizaram em seu trabalho cinzas residuais de cana de açúcar e cinzas de casca de arroz com objetivo de sintetizar novos vidros e vitrocerâmicas. Esses materiais foram preparados e caracterizados usando várias técnicas para que as suas propriedades estruturais fossem adequadas para aplicações em microeletrônica. Como resultado, foram obtidos materiais com baixa permissividade dielétrica, devido a porosidade do material produzido, indicando que estes materiais podem ser utilizados em dispositivos microeletrônicos e outras aplicações que utilizam materiais dielétricos.

Tuscharoen *et al.*, (2012), utilizando vidros contendo óxido de bário e CCA, investigaram as propriedades ópticas e a proteção contra radiação gama. Foram produzidos vidros com concentrações  $x\text{BaO} : (80-x) \text{B}_2\text{O}_3 : 20\text{CCA}$  (onde  $x = 45, 50, 55, 60, 65$  e  $70\%$  de massa BaO). As amostras foram fundidas a uma temperatura de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora e as propriedades estruturais foram mostradas a partir dos dados de densidade e volume molar. As propriedades ópticas foram investigadas utilizando espectrofotometria UV-visível. A transmitância dos vidros foi superior a 50% na região do visível. A atenuação de massa dos fótons com energia na faixa de raios gama (662 keV) também foi aumentada quando se aumenta a concentração de BaO. Seus dados mostraram potencialidades para aplicações em proteção de raios gama.

Maia *et al.*, (2017), em seus estudos, fizeram uso de resíduos de casca de ovos e conchas de ostras como fontes de óxido de cálcio e cinzas de casca de arroz como fonte de sílica, para a produção de vidros sódico-cálcicos. Eles prepararam diferentes proporções destes resíduos e demais matérias primas complementares utilizando a



composição (70 – 73% SiO<sub>2</sub>, 14 – 15% Na<sub>2</sub>O, 8 – 12% CaO) que foram fundidas a uma temperatura de 1550 °C durante 2 horas para a produção das amostras de vidros. Também realizaram caracterizações quanto às propriedades físicas, químicas e térmicas, obtendo vidros transparentes e de coloração âmbar com propriedades similares àquelas de vidros comerciais de mesma natureza química.

Como a CCA apresenta impurezas que podem alterar a coloração dos vidros produzidos, nesta dissertação avaliou-se os efeitos de tratamentos químicos na casca, utilizando preferencialmente ácidos clorídrico e sulfúrico e, posteriormente, tratamento térmico buscando reduzir o nível destas impurezas. Neste sentido, Amick (1982), em seu trabalho, comparou os percentuais de impurezas em quatro amostras de CA preparadas com diferentes tratamentos: 1) em estado natural, 2) lavadas somente com água, 3) em banho com solução aquosa com duas diferentes concentrações, 1:3 de HCl e 1:1 de HCl. O autor constatou que, empregando a solução aquosa de 1:1 de HCl, foi possível reduzir o nível de impurezas metálicas de 5% para 0,15% do peso.

Hunt; Dismukes; Amick (1984), analisaram amostras de CA de diferentes partes do mundo, não notando diferenças significativas nas concentrações de impurezas entre elas. Para a redução das impurezas, eles empregaram banhos com solução de HCl nas concentrações de 1:1 e 1:3. Também foi testada a razão de 1:10 com fervura de 15 min; esta concentração, embora mais baixa, obteve tanta efetividade na purificação da sílica quanto as soluções de maior concentração.

Chakraverty; Mishra; Banerjee (1985), fizeram uso de banho em solução de HCl, com posterior tratamento térmico obtendo cinza branca com 98% de sílica, com a temperatura de queima inferior a 500°C. A lixiviação foi realizada em solução moderadamente aquecida (50° a 60°) por 2 horas, onde foi possível a remoção das impurezas

Chakraverty; Mishra; Banerjee (1988), realizam o estudo do tratamento ácido na CA para remoção dos componentes metálicos e a combustão em diferentes temperaturas. A lixiviação, realizada com solução de 1N HCl, mostrou uma maior eficiência na remoção dos óxidos metálicos com a finalidade de se obter uma CCA completamente branca. A combustão da CA variou de 500° C (tempo de permanência de 5h) a 700° C (1,5h). O tratamento ácido não teve efeito sobre a característica amorfa da sílica. A CCA tratada com ácidos apresentou uma característica de

coloração totalmente branca, diferente da CA submetida a condições semelhantes, mas sem tratamento ácido, que resultaram em uma coloração marrom claro.

### 2.3.3 Microesferas de vidro

As microesferas de vidro encontram uma ampla variedade de aplicações em várias áreas, desde a indústria petrolífera e aeronáutica até na medicina com aplicações como no tratamento do câncer (WATKINS; PRADO, 2015). Um dos objetivos dessa dissertação corresponde a dar uma aplicabilidade ao vidro produzido com a CCA. Diante disso, a produção de microesferas de vidro foi feita a partir da transformação de material particulado com formato irregular para esferas por meio do método de esferoidização por chama. O processo de produção dos vidros leva seus formadores ao derretimento atribuindo características de líquidos. Quando partículas vítreas irregulares passam por uma zona com uma temperatura alta o suficiente, estas partículas começam a se comportar como líquido devido a redução da viscosidade e se tornam esféricas antes da solidificação. Este fato se explica pela ação das forças de tensão superficial (SHELBY, 2005). Portanto, a passagem de partículas irregulares de vidro através de uma zona de temperatura elevada favorece a esferoidização das partículas. O processo de esferoidização e os fenômenos que ocorrem foram descritos por Barros Filho (2012).

Lee *et al.* (2017), apresentaram a produção de microesferas de vidro utilizando o processo de chama térmica vertical, considerando partículas irregulares de vidros convencionais com tamanhos na faixa de 90 a 125  $\mu\text{m}$ . Os resultados apresentados mostraram que as partículas que foram submetidas a duas passagens pela chama apresentaram a forma mais esférica em comparação com as de uma única passagem.

Com o objetivo de aplicação no tratamento de radioterapia localizada, Sene; Martinelli; Okuno (2008) utilizaram partículas irregulares de vidro com diferentes composições, com tamanho variando entre 20 e 30  $\mu\text{m}$ , e produziram microesferas de vidro utilizando dois diferentes métodos: o método de chama e o método de queda gravitacional em forno tubular, como resultados obtiveram microesferas de vidro com diferentes composições, resistentes a cristalização com formato e tamanho adequados às aplicações de braquiterapia.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, além do Programa Experimental, os equipamentos, e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1 Materiais e equipamentos empregados

A casca do arroz utilizada neste estudo advém da área de plantio da região de Itaqui – Rio Grande do Sul, doadas pela Indústria CERGRAL LTDA. O material foi acondicionado em sacos de polipropileno, armazenados em local seco e arejado. No preparo de cada amostra foram utilizados 100 gramas de casca de arroz. Na Figura 4 pode-se visualizar a casca de arroz utilizada.

Figura 1 - Casca de Arroz utilizada para os diversos testes e produção dos vidros.



Fonte: Elaboração Própria

Para a retirada de umidade das CA, as mesmas foram acomodadas em bandejas de aço inox e foram secas em estufa da marca BIOPAR EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS modelo S80AD, a temperatura de 100 °C durante 24 horas. A Figura 2 ilustra o processo de secagem.

Figura 2 – Estufa para secagem da CA.



Fonte: Elaboração Própria

Para o tratamento químico da CA, foram utilizadas as seguintes soluções ácidas: Ácido Clorídrico 37% PA/ACS (NEON) e Ácido Sulfúrico 1N (Synth).

Na produção dos vidros foram utilizados os seguintes reagentes químicos: Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que foram doados pela Empresa VERALLIA localizada em Campo Bom no Rio Grande do Sul.

O processo de calcinação se deu através da utilização de um forno mufla da marca Fornos Inti, modelo FE 1300/7E, no Laboratório de Química, na Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete, ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Forno FE 1300/7E.



Fonte: Elaboração Própria

A etapa de fusão dos componentes para formação dos vidros foi realizada em um forno EDG modelo 1800 °C Sinter 10P, no Laboratório de Vidros Especiais – LaVie - do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – Campus Araraquara, SP. A Figura 4, mostra uma imagem do forno utilizado.

Figura 4 - Forno EDG 1800.



Fonte: Elaboração Própria

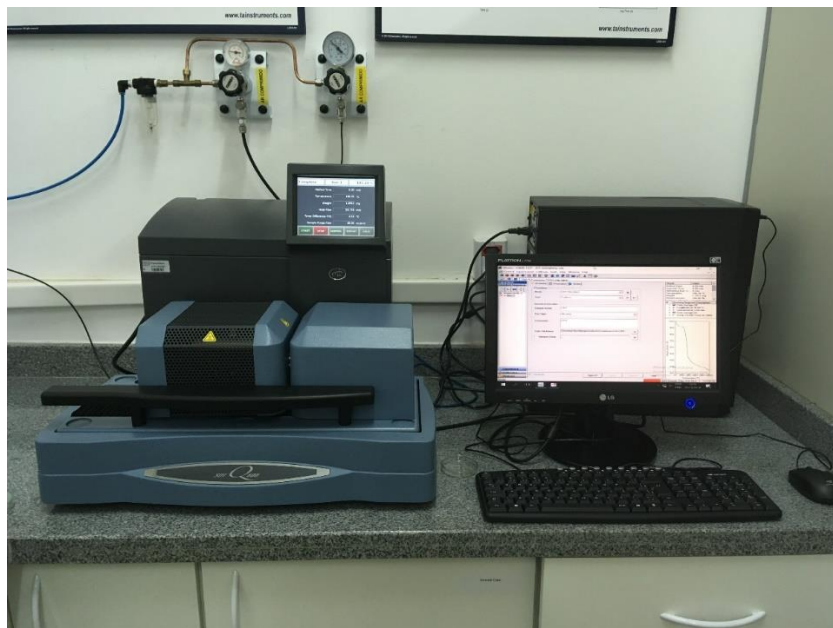
## **3.2 Técnicas de Caracterização**

Neste tópico serão abordadas as técnicas empregadas na caracterização das amostras de casca de arroz, cinza da casca de arroz, vidros e microesferas de vidro desenvolvidos neste trabalho.

### **3.2.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial – TG/DTG**

Esta é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A técnica revela alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, bem como a temperatura em que começam a se decompor. Permite também acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, mudanças de fase e reações químicas acompanhadas de efeitos endotérmicos e exotérmicos (GABBOTT, 2008; BROWN, 2001). Para utilizar esta técnica, foram pesadas aproximadamente 8,0 mg de amostra em um porta amostras, sendo a análise realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub>, tendo um fluxo de gás de 100 mL.min<sup>-1</sup>, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O intervalo de temperatura foi de 30 a 1000 °C. Os ensaios foram realizados em um equipamento de análise térmica simultânea marca TA INSTRUMENTS, modelo SDT 600, mostrado na Figura 5. As análises foram realizadas no BioPolMat – Laboratório de Biopolímeros e Biomateriais da UNIARA, em Araraquara, SP.

Figura 5 – Equipamento de Termogravimetria – TA Instruments SDT600.



Fonte: Elaboração Própria

### 3.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – FRX

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica (não destrutiva) que permite identificar elementos com número atômico geralmente maior que 12. Nesta técnica, um feixe de Raios X interage com os átomos da amostra a ser analisada provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos. O preenchimento destas camadas por elétrons de níveis energéticos superiores gera a emissão de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem o material em estudo. Através de comparação das medidas com amostras padrão e da correção de efeito matriz, é possível determinar o teor dos elementos presentes (MARGUI; VAN GRIEKEN, 2013).

Para análise dos elementos foi utilizado um equipamento da marca BRUKER, modelo Turbo SD, mostrado na Figura 7. Os ensaios foram realizados no LATRAM – Laboratório de Lavra e Tratamento de Minérios na Universidade Federal do Pampa – Campus Caçapava do Sul.

Figura 6 – Equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios-X – Bruker – Turbo SD.



Fonte: Elaboração Própria

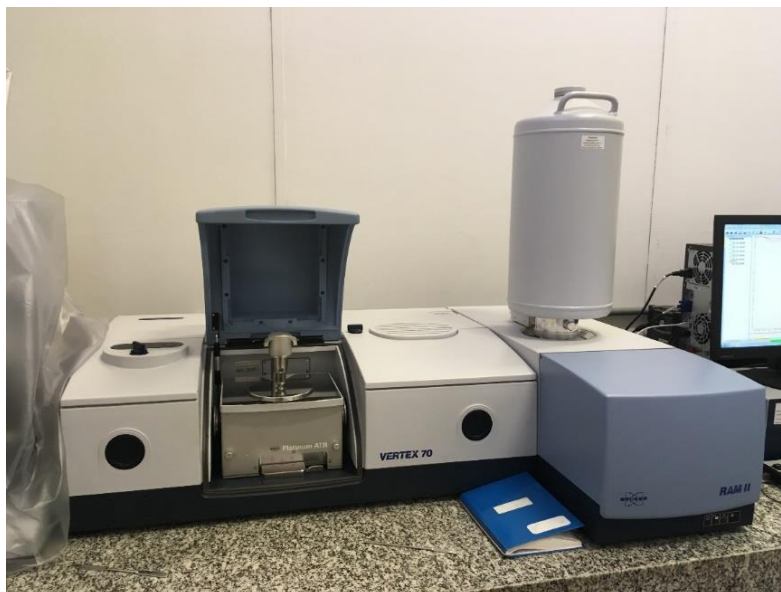
### 3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

A espectroscopia de infravermelho (IR) estuda as energias de vibração dos átomos ou moléculas quando radiação IR incide sobre estes. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de infravermelho através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida em uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte de moléculas específicas da amostra (COATES, 2006). A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform InfraRed*, é o método de espectroscopia infravermelho de elevada sensibilidade e resolução, baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando em um interferograma, que é o registro do sinal produzido pela combinação de múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático utilizando transformadas de Fourier (SMITH, 2011).



Os ensaios foram realizados utilizando um equipamento da marca BRUKER, modelo Vertex 70, com acessório ATR (refletância total atenuada) (Figura 6), na faixa de 400 a 4500 nm. As Análises foram realizadas no Instituto de Química, da Universidade Paulista – Campus Araraquara.

Figura 7 – Equipamento de Espectrometria de infravermelho – Bruker -Vertex 70

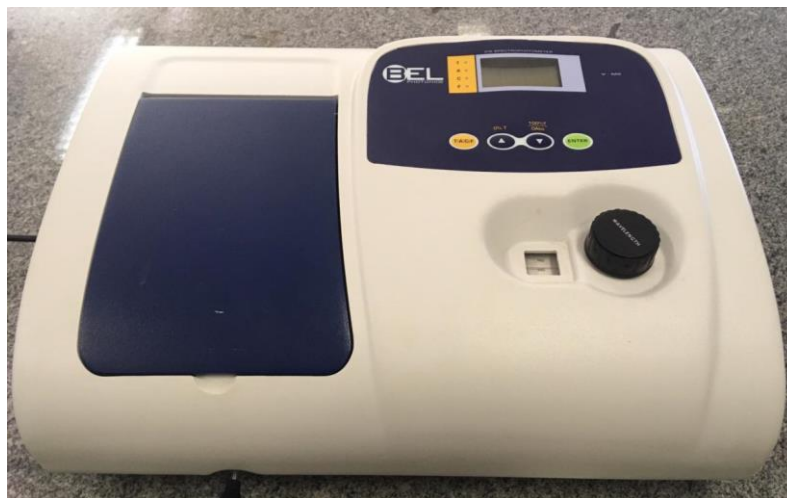


Fonte: Elaboração Própria

### 3.2.4 Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – UV/Vis

A espectrofotometria é uma técnica de caracterização de amostras que permite obter o espectro de transmissão em função do comprimento de onda. Com este espectro é possível determinar parâmetros como transmitância e absorbância das amostras analisadas (PERKAMPUS, 2013). Na realização da técnica de espectrofotometria foi utilizado o equipamento da marca BEL PHOTONICS modelo UV-M51, mostrado na Figura 8, para o comprimento de onda visível na região de 400 a 680 nm.

Figura 8 – Equipamento de espectrofotometria – Bel Photonics.



Fonte: Elaboração Própria

### 3.2.5 Microscopia óptica

A microscopia óptica permite a observação morfológica bidimensional das estruturas como uma extensão natural da observação a olho nu. As observações de microscopia óptica foram realizadas utilizando um equipamento da marca CARL ZEISS modelo AXIOSCOPE, equipado com uma câmera digital, conforme Figura 9.

Figura 9 – Microscópio Óptico – Carl Zeiss.

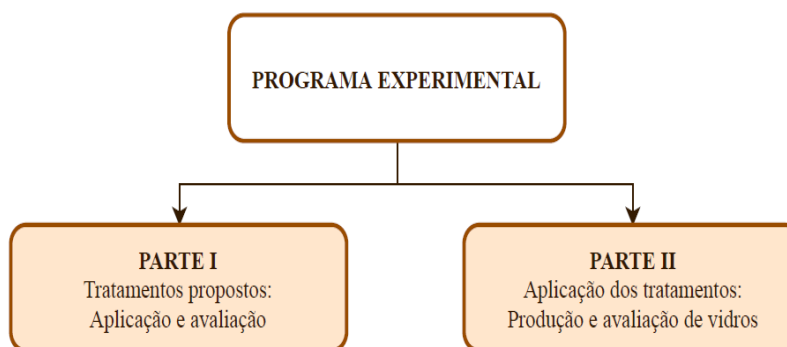


Fonte: Elaboração Própria

### 3.3 Programa experimental

O Programa Experimental deste trabalho foi dividido em duas etapas, sendo o esquema geral apresentado na Figura 10. A primeira parte é um estudo que aborda a aplicação de diferentes tipos de tratamentos (químicos e térmicos) e os respectivos resultados nas características da CCA. A segunda parte constitui-se na produção e avaliação dos vidros confeccionados utilizando as CCA. Juntamente com a descrição de cada uma das etapas, são apresentados os respectivos objetivos.

Figura 10 - Esquema geral do Programa Experimental



Fonte: Elaboração Própria

#### 3.3.1 Parte I – Tratamentos propostos: Aplicação e Avaliação

Nesta parte do Programa Experimental, foram testados diferentes tipos de tratamentos em amostras de casca de arroz:

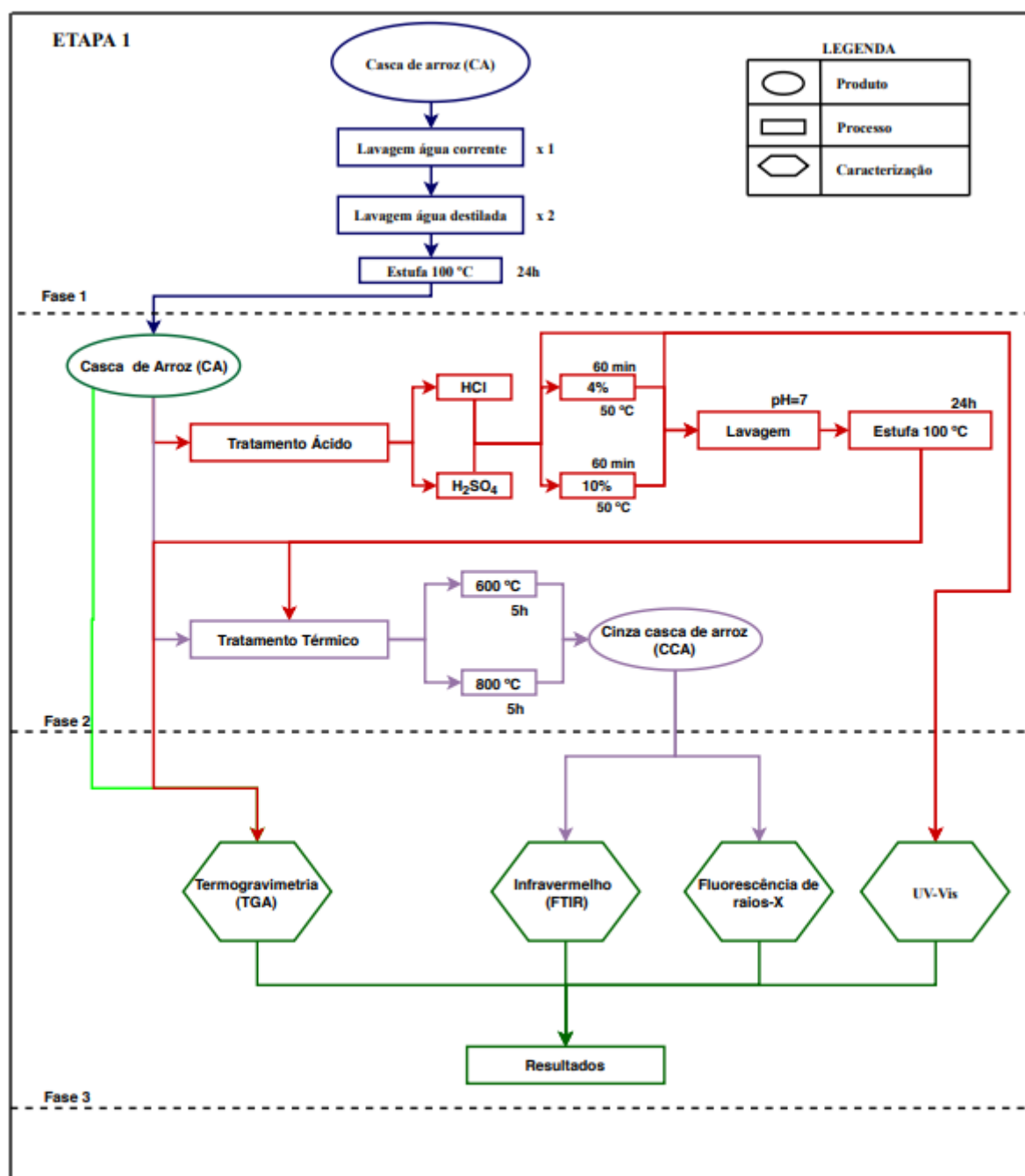
- Tratamento térmico: queima das cascas de arroz para diferentes temperaturas;
- Tratamento químico: banho em solução ácida seguido de tratamento térmico.

Tratamento Térmico – As diferentes temperaturas e o tempo propostos objetivaram atingir todos ou algum dos seguintes objetivos: clarear a cinzas através da redução do teor de carbono e outras impurezas, aumentando o percentual de sílica.

Tratamento Químico – Neste caso, os objetivos se confundem com os do tratamento térmico. No entanto, a presença do banho químico teve como objetivo avaliar os resultados obtidos em relação à cor e percentual de sílica, principalmente eliminando impurezas residuais presentes em formas de óxidos através de sua reação

com os ácidos e a matéria orgânica pela calcinação. Para tanto, foi proposto uma combinação de operações unitárias, ou seja, banho em solução química seguido de tratamento térmico. Foram testados banhos de solução ácida, empregando dois tipos diferentes de ácidos. A Figura 11, mostra o organograma para a etapa 1, onde são realizados os tratamentos térmicos e químicos e também a avaliação do material obtido.

Figura 11 – Organograma da Etapa I



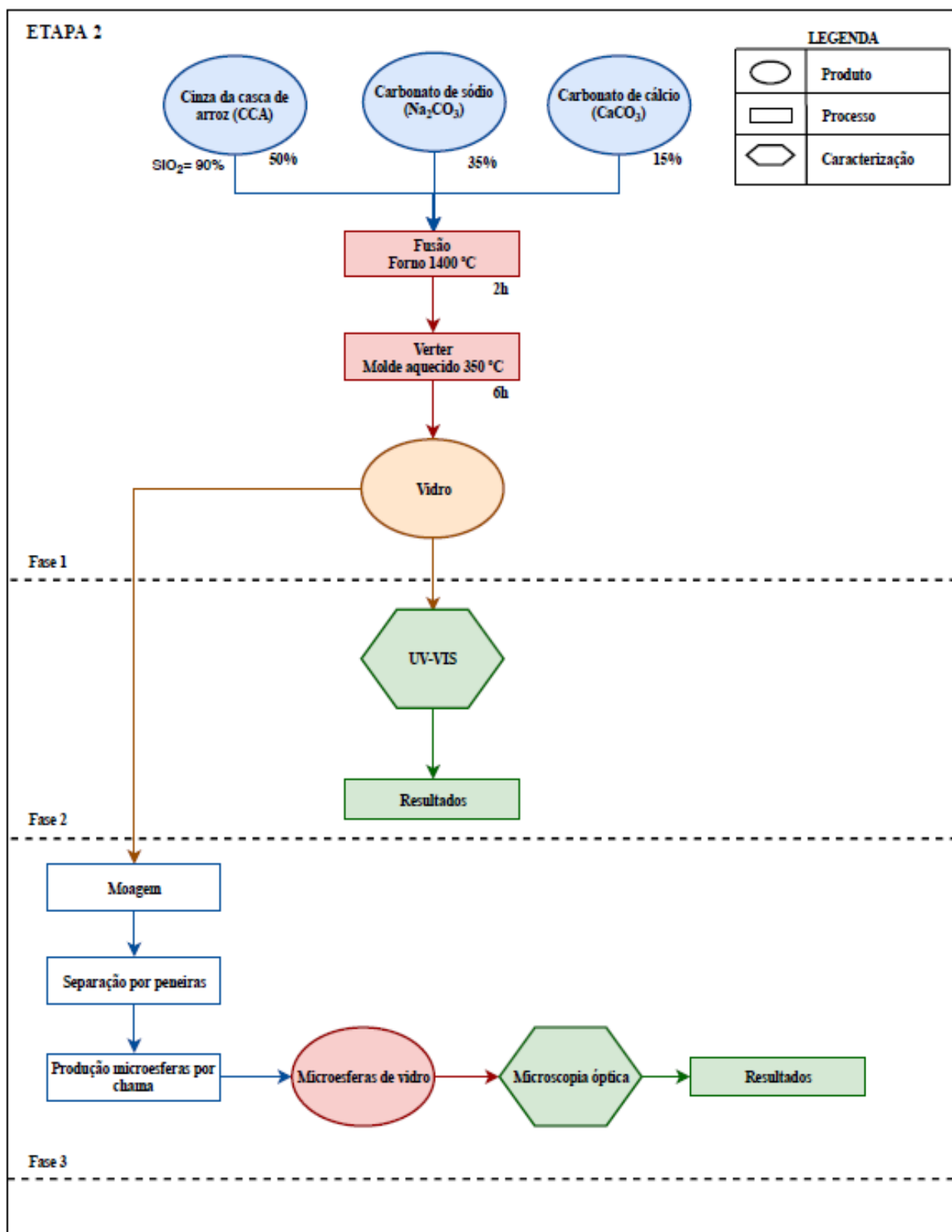
Fonte: Elaboração Própria

### 3.3.2 Parte II – Produção e avaliação dos vidros com CCA

Nesta parte do Programa Experimental foram produzidos os vidros fazendo uso das CCA produzidas na Parte I. Os percentuais utilizados, em massa, empregados na produção dos vidros foram de 50% de  $\text{SiO}_2$ , oriundos das CCA, 35% de óxido de sódio, provenientes do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 15% de óxido de cálcio, derivados do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). A avaliação dos vidros na forma de *bulk* foi feita através de caracterizações ópticas.

Posteriormente os vidros foram submetidos a um tratamento físico, ou seja, moagem, separação granulométrica com uso de peneiras para então serem submetidos ao processo de esfeirodização por chama. A morfologia final das esferas, bem como o diâmetro médio das esferas geradas foram avaliados com a utilização do microscópio óptico. Na Figura 12, apresenta-se o organograma da etapa 2, onde são produzidos vidros utilizando a CCA como precursora de  $\text{SiO}_2$ .

Figura 12 – Organograma da Etapa II



Fonte: Elaboração Própria

### 3.4 Procedimentos

#### 3.4.1 Etapa I

A primeira etapa teve como objetivo a obtenção das cinzas da casca de arroz (CCA), que apresentassem o melhor resultado em termos de concentração de dióxido de silício e também uma maior redução dos óxidos metálicos presentes na CA. Na Tabela 3 são apresentados de forma resumida os procedimentos da Etapa 1.

Tabela 6 – Procedimentos Etapa 1

	Fase	Processo
Etapa 1	1	Lavagem e seleção da CA
	2	Tratamento ácido e térmico, produção da CCA
	3	Caracterização das CA e CCA

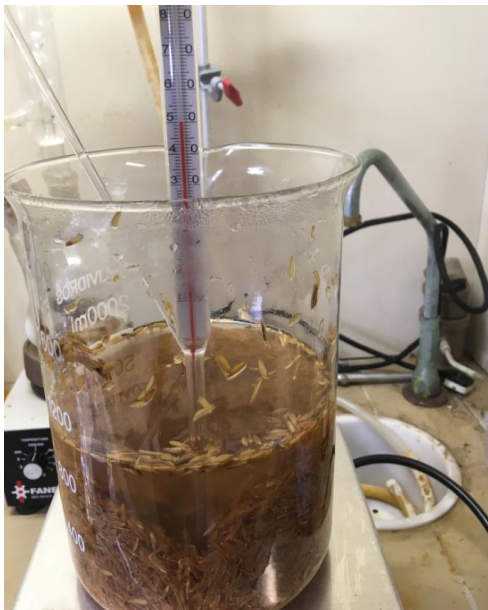
Fonte: Elaboração Própria

A CA foi lavada em água corrente por duas vezes e uma terceira lavagem foi realizada utilizando água destilada, com a finalidade da remoção de poeira e impurezas presentes. Após a lavagem, as CA foram levadas a estufa para secagem.

Para o tratamento térmico pesou-se 100 g de casca do arroz (CA) previamente seca em estufa. Em seguida, a casca foi diretamente calcinada a 600 e 800 °C por 5 horas, para remover a matéria orgânica e resultar em dióxido de silício, além de outros óxidos em menor teor, tais como ferro, magnésio, manganês, sódio e potássio.

Para as amostras com tratamento químico foram utilizados 100 g de CA, seguidos dos seguintes procedimentos: lavagem em meio ácido, em soluções aquosas a 10% e 4% (massa/massa) de ácidos clorídrico e sulfúrico. A lavagem foi realizada em um béquer com relação entre massa de casca e solução ácida constante de 1:9 (massa/massa); as suspensões foram levadas isoladamente para uma chapa onde foram aquecidas à 50 °C por 1 hora. Na sequência, realizou-se a filtragem das CA e o filtrado foi retido para análise de UV/Vis. Após a filtragem, as CA foram lavadas com água corrente até a total neutralização, sendo a última lavagem com água destilada. A CA foi colocada em estufa a 100°C durante 24 horas para retirada da umidade. Uma das etapas do tratamento químico está mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Etapa do tratamento químico realizado na CA



Fonte: Elaboração Própria

Posteriormente, a casca seca foi calcinada em um forno mufla nas temperaturas de 600 e 800 °C por 5 horas. As amostras permaneceram na mufla até o total resfriamento. Na sequência, foi realizada a moagem da CCA utilizando pistilo e almofariz. A Figura 14 mostra as CCA após a calcinação, preparadas para realização da moagem.

Figura 14 - CCA após a calcinação



Fonte: Elaboração Própria



### 3.4.2 Etapa II

Nesta segunda etapa, utilizando as CCA obtidas na etapa anterior, foram produzidas amostras de vidro com as CCA tratadas e não tratadas quimicamente. Na Tabela 4, estão descritos, de forma resumida, os procedimentos adotados na Etapa 2.

Tabela 7 - Procedimentos Etapa 2

	Fase	Processo
<b>Etapa 2</b>	1	Produção de vidros utilizando CCA
	2	Caracterização dos vidros
	3	Produção de microesferas a partir dos vidros de CCA

Fonte: Elaboração Própria

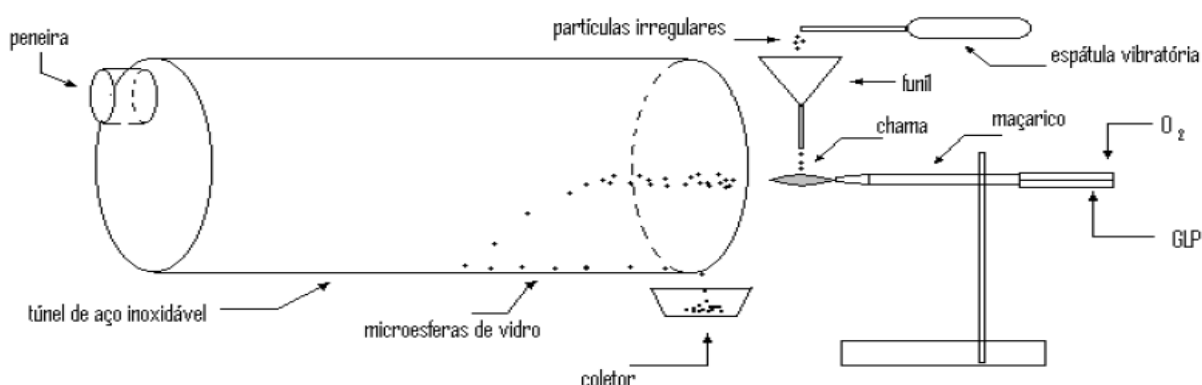
Com objetivo de demonstrar a viabilidade na utilização de resíduos do beneficiamento do arroz, as amostras de vidro foram produzidas respeitando a seguinte proporção em massa: (50% SiO<sub>2</sub>: 35% Na<sub>2</sub>O: 15% CaO) onde, como precursores dos óxidos, foram utilizados as CCA, carbonato de sódio e carbonato de cálcio, respectivamente. Essa proporção foi escolhida de modo a se obter composições semelhantes as condições de produção na indústria.

Os reagentes, misturados e devidamente homogeneizados com auxílio de um pistilo e almofariz, foram colocados em um cadinho de platina e a fusão realizada em um forno elétrico (Forno EDG 1800) com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1400 °C. O material foi mantido nesta temperatura durante 2 horas para homogeneização e afinagem. O material fundido foi vertido em moldes de latão obtendo vidros com dimensões de 15x15x10 mm<sup>3</sup>. Estes vidros foram recozidos à temperatura de 350°C durante 6 horas para o alívio das tensões. Os vidros permaneceram no forno até o resfriamento a temperatura ambiente. Posteriormente os vidros foram cortados, lixados, polidos e avaliados quanto as suas propriedades ópticas utilizando espectrofotometria Uv-Vis. Após estas avaliações, os vidros foram macerados e moídos para produção das microesferas.

### 3.4.3 Processo de Esferoidização

A esferoidização consiste em um processo onde partículas de formas irregulares, aspergidas em uma chama que aquece os vidros acima da temperatura *liquidus*, sob a ação da tensão superficial, tomam a forma esférica. Para a realização desta etapa os vidros foram quebrados em pequenos pedaços e, em seguida pulverizados utilizando pistilo e almofariz, utilizando peneiras de aço inox com aberturas de 75 e 180  $\mu\text{m}$  para separação granulométrica do pó. Para aumentar a quantidade de pó obtido com a fração desejada, o vidro com dimensões ainda grandes foi moído e passado pela peneira novamente. Assim, as partículas com granulometria superior a 180  $\mu\text{m}$  foram moídas e separadas repetidamente até que o pó tivesse passado pela malha desejada. Com o pó obtido, foi realizada a etapa de esferoidização por chama. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Química localizado na Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete. A Figura 15, ilustra o aparato experimental para obtenção das microesferas.

Figura 15 - Aparato experimental para obtenção de microesferas



Fonte: Elaboração Própria

A determinação da distribuição do tamanho de partícula foi avaliada através de microscopia óptica considerando aproximadamente 2000 microesferas produzidas.

Para fins de classificação das condições de tratamento aos quais foram submetidas as amostras e na produção de vidros, na Tabela 8, são mostrados os processos aplicados juntamente com a nomenclatura de identificação das amostras.

Tabela 8 – Tipos de tratamento e nomenclatura utilizada na pesquisa

<b>Material</b>	<b>Tratamento químico</b>	<b>Nomenclatura da amostra</b>	<b>Tratamento térmico (°C)</b>	<b>Nomenclatura da amostra</b>	
<b>Areia</b>	ST	ST	ST	A0	
	ST	A1	600	A1-T1	
			800	A1-T2	
	HCl 4%	A2	600	A2-T1	
			800	A2-T2	
	<b>CA</b>	HCl 10%	A3	600	A3-T1
				800	A3-T2
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4%	A4	600	A4-T1
				800	A4-T2
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	A5	600	A5-T1
800				A5-T2	

ST – Sem tratamento

Fonte: Elaboração Própria

As amostras foram identificadas conforme mostra a Tabela 8, sendo:

- A1: Amostras que não sofreram tratamentos químicos;
- A2: Amostras tratadas quimicamente com HCl 4%;
- A3: Amostras tratadas quimicamente com HCl 10%;
- A4: Amostras tratadas quimicamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4%;
- A5: Amostras tratadas quimicamente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%;

Após o tratamento térmico todas as amostras foram renomeadas, sendo acrescida a seguinte terminologia:

- T1 para a temperatura de tratamento à 600°C e,
- T2 para a temperatura de tratamento à 800°C.

## 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

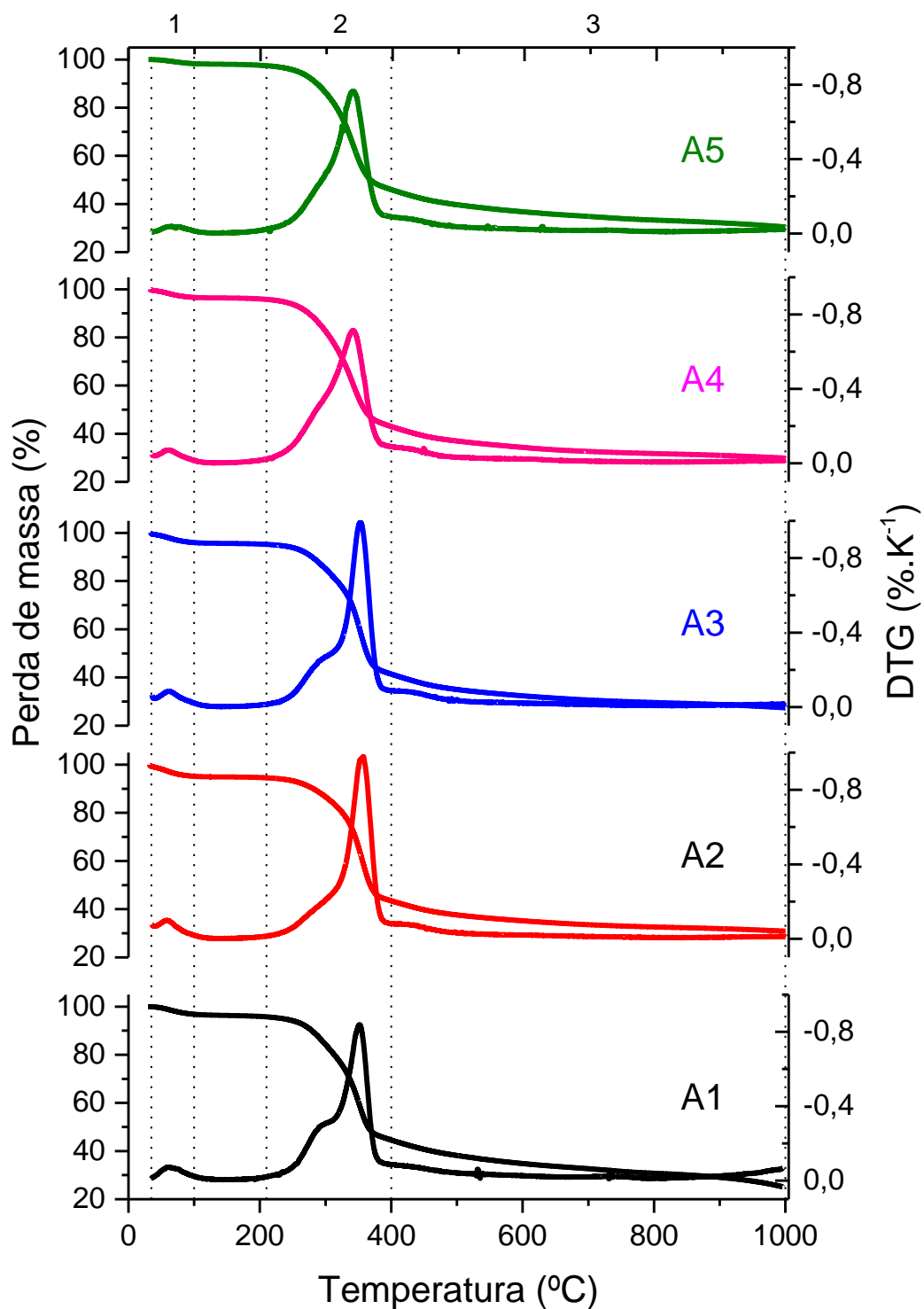
Neste capítulo estão apresentados os resultados e análises dos ensaios realizados, buscando avaliar a produção de vidros utilizando CCA e também sua aplicação na produção de microesferas de vidro.

### 4.1 Análise Termogravimétrica

O entendimento do comportamento da decomposição térmica das amostras de casca de arroz sem tratamento e tratadas quimicamente é fundamental para a conversão termoquímica de biomassa. A estabilidade térmica das amostras antes e após o tratamento ácido foi investigada através da TG/DTG.

As curvas de TG/DTG para as cascas de arroz não tratadas e tratadas com diferentes ácidos (HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à diferentes concentrações (4 e 10%), no intervalo de 30 a 1000 °C, são mostrados na Figura 16. Como pode ser observado, tanto as cascas de arroz não tratadas como as amostras que passaram por tratamento químico apresentaram uma perda de massa em três estágios diferentes para todas as amostras.

Figura 16 - TG/DTG da CA sem tratamento



Fonte: Elaboração Própria

No primeiro estágio (representado pela região pontilhada 1) existe uma perda aproximada de 3% de massa entre 35 °C até 100 °C. Esta perda é atribuída a eliminação de umidade adsorvida presente no material e corresponde ao processo de

desidratação física e outras substâncias voláteis (BAKAR *et al.*, 2016). O segundo estágio (representado pela região 2) é caracterizado por uma diminuição brusca de massa, aproximadamente 65%, dentro do intervalo de temperatura de 210 até 400 °C, e corresponde ao processo de decomposição da celulose, lignina e hemicelulose, componentes majoritárias da casca de arroz. Esta decomposição ocorre através de uma série de reações químicas, conforme relatado em alguns trabalhos (BAKAR *et al.*, 2016; ANTAL, 1983). O processo de decomposição da hemicelulose acontece em torno de 150 a 350 °C, que é o componente menos estável termicamente da casca de arroz, a celulose tem seu processo em temperaturas mais elevadas, entre 270 e 350 °C (BAKAR *et al.*, 2016; ANTAL, 1983).

O terceiro estágio tem início a partir de 400 °C e segue até 1000 °C, com uma taxa de degradação média de 15% da massa, onde se observa uma mudança de inclinação na curva devido ao início de outro processo de decomposição, envolvendo a degradação final das matrizes lignocelulósicas. Pode-se destacar ainda que, na temperatura de 850 a 1000 °C, a amostra não tratada quimicamente (A1), apresentou uma maior decomposição quando comparada com as amostras tratadas quimicamente. Isso se deve a hidrólise ácida da hemicelulose e celulose, deixando-as mais facilmente termo degradáveis. Os perfis termogravimétricos apresentados são semelhantes entre si e similares ao da celulose e de outros lignocelulósicos reportados na literatura, tanto em número de eventos, como em faixas de temperaturas observadas (BAKAR *et al.*, 2016; ANTAL, 1983; CHAKRAVERTY *et al.*, 1985; FERNANDES *et al.*, 2014).

## **4.2 Fluorescência de raios-X (FRX)**

Com o intuito de observar se o tratamento ácido foi eficiente em termos de redução de óxidos metálicos, foram realizadas medidas de FRX na CCA. A Tabela 9 mostra os resultados destas medidas sendo que os dados correspondem a uma média aritmética de 3 medidas de cada amostra, que foram obtidas da CA calcinadas a 600 e 800 °C durante 5 horas.

Tabela 9 – Composição química por fluorescência de raios-X da CCA obtida da CA por calcinação a 600 e 800 °C

Amostras (%)	Composição							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	K <sub>2</sub> O	CaO
A1-T1	69,58	0,87	0,11	0,02	1,27	0,46	1,21	0,71
A1-T2	73,68	0,94	0,10	0,03	1,54	0,36	1,30	0,87
A2-T1	72,53	0,44	0,03	0,00	0,44	0,01	0,02	0,00
A2-T2	79,60	0,61	0,02	0,00	0,48	0,01	0,00	0,00
A3-T1	74,43	0,35	0,03	0,00	0,38	0,01	0,03	0,00
A3-T2	81,17	0,23	0,04	0,00	0,43	0,01	0,02	0,00
A4-T1	71,37	0,72	0,04	0,00	0,72	0,01	0,01	0,00
A4-T2	73,07	0,74	0,04	0,00	0,55	0,02	0,02	0,01
A5-T1	73,10	0,74	0,03	0,00	0,50	0,01	0,01	0,00
A5-T2	79,30	0,69	0,02	0,00	0,75	0,01	0,01	0,00

Fonte: Elaboração Própria

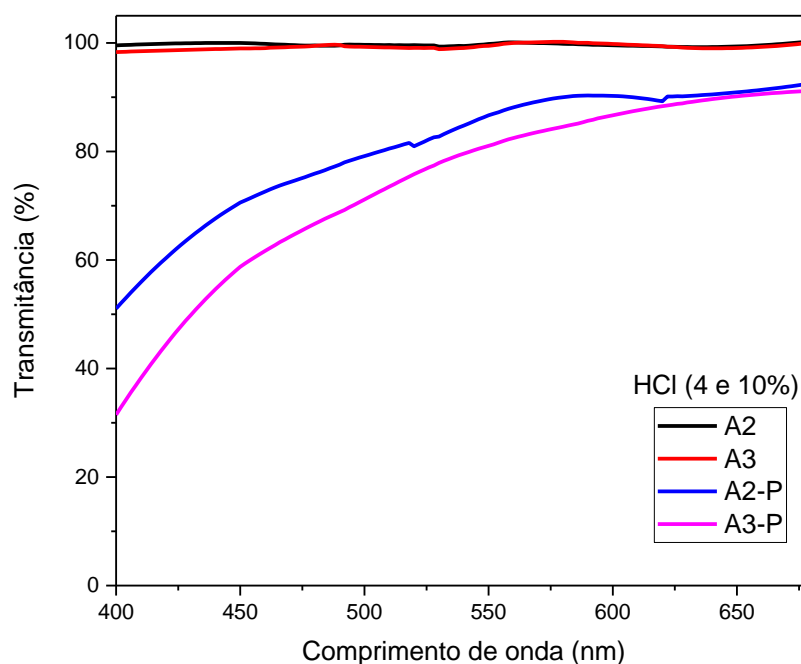
Em geral, como pode ser observado na Tabela 9, os resultados mostram que SiO<sub>2</sub> é o principal componente constituinte na CCA. Pode-se observar ainda que o percentual de sílica aumenta ligeiramente quando se utilizam ambos os tratamentos químicos bem como aumenta com o aumento da temperatura de queima (800°C). Este ligeiro aumento pode ser atribuído a redução de parte orgânica com o tratamento ácido e ao tratamento térmico a uma temperatura mais elevada.

De forma mais interessante, observa-se que existe uma grande redução de vários óxidos quando as amostras são tratadas com os dois ácidos, podendo ser evidenciado o caso do óxido de ferro (III) (redução média de 4 vezes) e óxido de manganês (II), (redução média de 46 vezes). A remoção ou diminuição destes óxidos metálicos com o tratamento ácido foi relatada por Srisittipokakun, Kedkaew, *et al.*, (2010) e Thiemsorn, Keowkamnerd, *et al.*, (2008), em seus trabalhos. Esta diminuição se torna desejável já que ferro e manganês formam complexos metálicos que dão cor na produção de vidros. Neste sentido, a diminuição destas impurezas permite fabricar vidros que tendem a ter uma alta transparência na região visível do espectro

eletromagnético. Especificamente, observa-se da Tabela 9 que para o caso do MnO, que possui uma alta absorção em torno de 480 nm (SRISITTIPOKAKUN *et al.*, 2010; THIEMSORN *et al.*, 2008), o tratamento químico com ambos os ácidos removeu quase que a totalidade deste óxido, o que sugere que os vidros produzidos diminuam a absorção nesta faixa do espectro.

Com a finalidade de avaliar opticamente a eficácia do tratamento químico na CA, medidas de Uv-Vis também foram realizadas nas soluções ácidas utilizadas neste trabalho, antes e após a hidrólise realizada na CA. A Figura 17 mostra os espectros, na região visível do espectro eletromagnético, da solução de HCl (4 e 10%), juntamente com os espectros da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 e 10%) na Figura 18. Mais especificamente, A2 e A3 representam os espectros das soluções de HCl 4 e 10% puros, ou seja, antes da lavagem da casca enquanto que A2-P e A3-P correspondem às soluções de HCl 4 e 10% após a lavagem, respectivamente. Da mesma forma, A4 e A5 correspondem aos espectros das soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 e 10% enquanto que A4-P e A5-P representam às soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 e 10% após a lavagem, respectivamente.

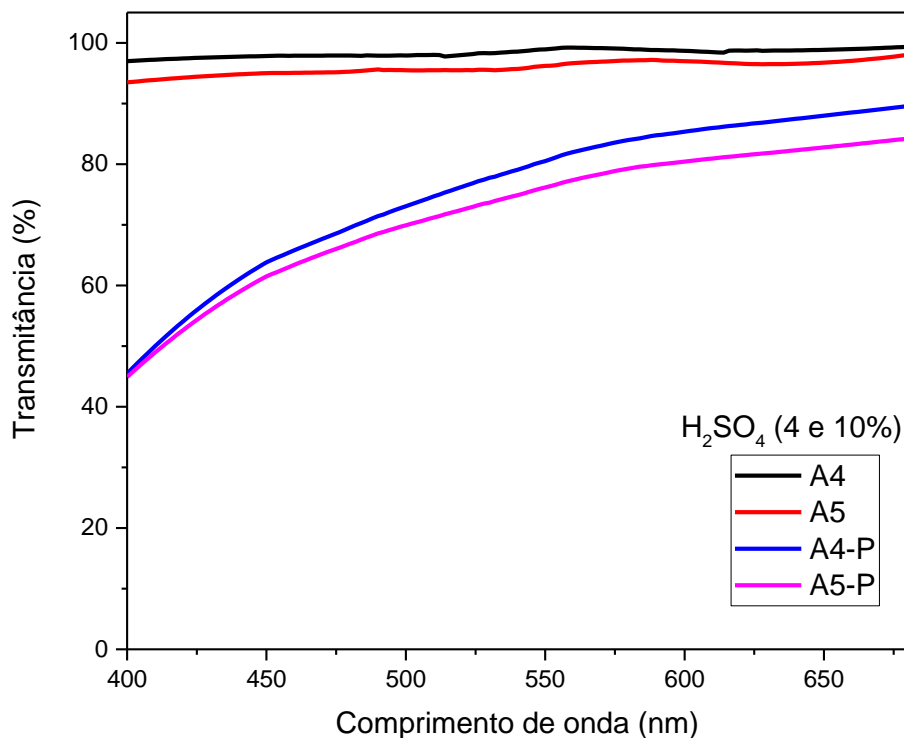
Figura 17 - Espectros de Transmitância da solução ácida de HCl 4 e 10%, antes e após o tratamento da CA



Fonte: Elaboração Própria



Figura 18 - Espectros de Transmitância da solução ácida de  $H_2SO_4$  4 e 10%; antes e após o tratamento da CA



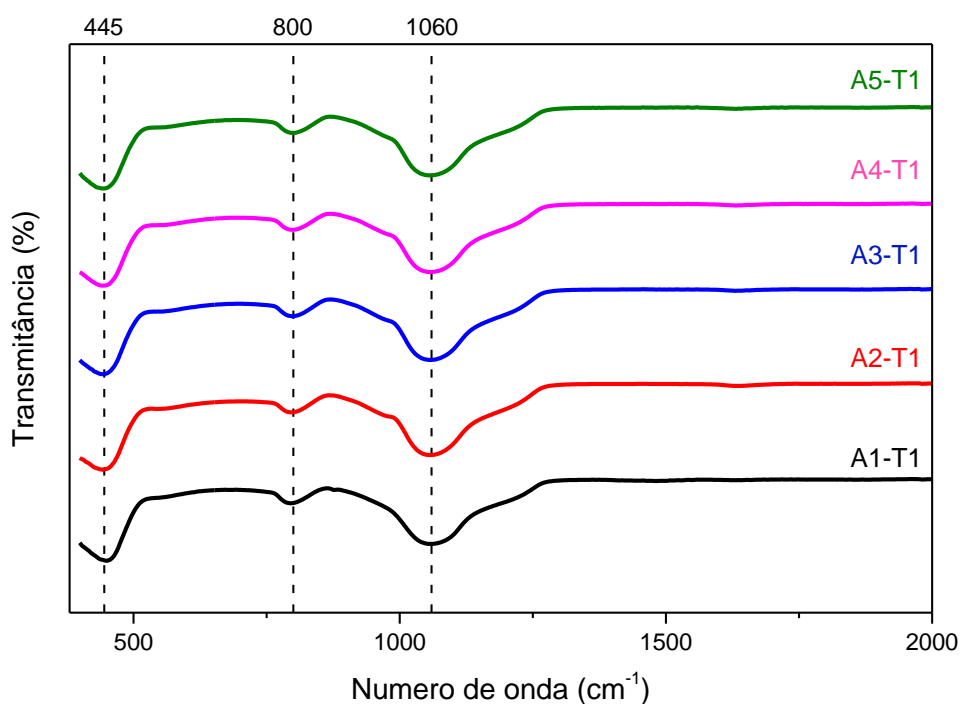
Fonte: Elaboração Própria

Observando os espectros das amostras (A2), (A3), (A4) e (A5), observa-se uma alta transmitância, próxima a 100%, ao longo de toda a região analisada. Já os espectros para as soluções após a realização do tratamento da CA mostram uma redução na transmitância, principalmente na região de 400 a 580 nm, região típica de absorção de óxidos metálicos tais como MnO e  $Fe_2O_3$ , conforme relatado em Srisittipokakun *et al.* (2010); Thiemsorn *et al.* (2008). Estes resultados reforçam o fato de que os ácidos reagiram com estes óxidos metálicos, diminuindo os percentuais destes na casca de arroz, fazendo com que os vidros produzidos com o tratamento químico se tornassem mais transparentes. Pode-se observar ainda na Figura 17, que a maior absorção ocorre para a solução de HCl 10%, indicando que esta reagiu de forma mais eficiente com os óxidos metálicos, o que reforça os resultados mostrados nas medidas de FRX descritas na Tabela 9, as quais mostram uma redução dos óxidos metálicos MnO e  $Fe_2O_3$  na CCA com o tratamento químico.

### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

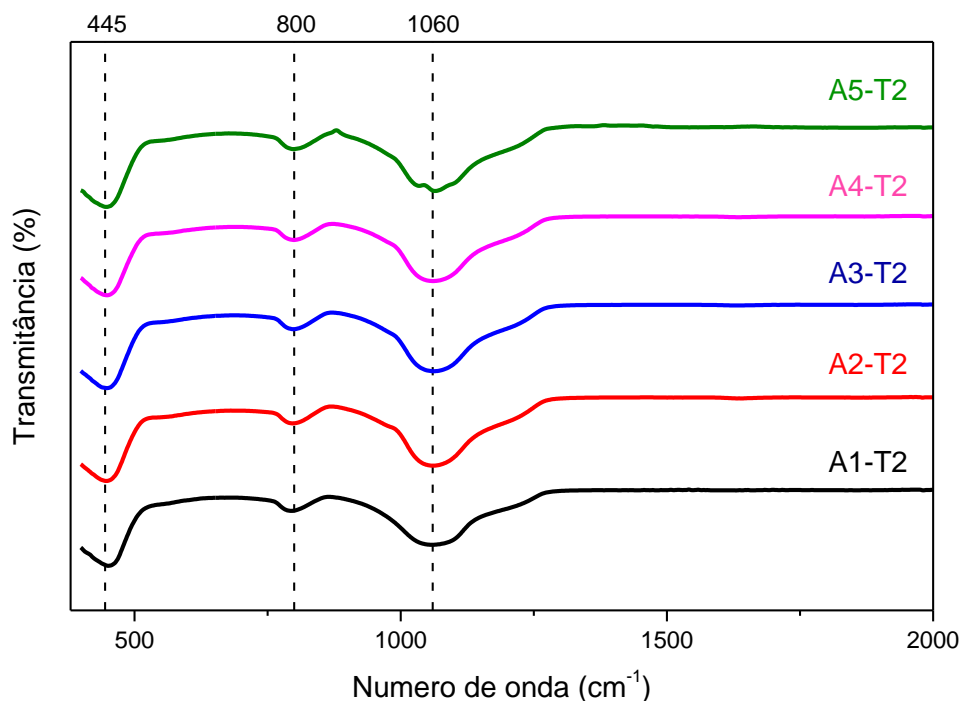
As CCA foram caracterizadas por FTIR. As Figuras 19 e 20 mostram os espectros na região do infravermelho para as amostras tratadas térmica e quimicamente.

Figura 19 -. Espectro FTIR da CCA, amostras sem e com tratamento químico calcinadas a 600 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 20 - Espectro FTIR da CCA, amostras sem e com tratamento químico calcinadas a 800 °C



Fonte: Elaboração Própria

De acordo com a literatura (LIOU; YANG, 2011; ESTEVEZ *et al.*, 2009), os picos que aparecem na região de 450 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  são típicos de amostras de sílica. De forma geral, os espectros mostram que, em todas as amostras, os picos mais pronunciados são aqueles característicos da sílica, mostrando que esta corresponde a principal componente da CCA, o que reforça os dados mostrados por FRX na Tabela 9.

Mais especificamente pode-se observar através dos espectros que na região de 450  $\text{cm}^{-1}$  o pico de absorção é devido à vibração de flexão da ligação siloxano (Si-O-Si). Já as bandas vibracionais na região de 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento do grupo Si-H, significando que há variação da distância entre os átomos. Nas bandas compreendidas na região de 1060  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se picos atribuídos ao estiramento axial simétrico da Si-O (LIOU; YANG, 2011; ESTEVEZ *et al.*, 2009).

#### 4.4 Espectrofotometria de UV-Vis

De posse das informações reveladas pelas técnicas de FRX e FTIR, foram produzidos os vidros utilizando as amostras de CCA com e sem tratamento químico. A Figura 21 mostra imagens dos vidros produzidos. Como referência, foi produzida uma amostra denominada A0, utilizando areia como fonte de sílica. Como pode ser observado na Figura 21, esta amostra de referência tem alta transparência quando comparada com as outras amostras. Observa-se ainda que a amostra A1 (nomenclatura descrita na página 42), sem tratamento químico, possui uma coloração avermelhada/âmbar, cor característica de vidros que possuem a presença de íons metálicos, como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Todas as outras amostras tratadas tiveram uma tendência de aumento de transparência a olho nu, o que sugere que o ácido efetivamente removeu os íons metálicos, o que concorda com os resultados das medidas de FRX (tabela 9). Em particular, a amostra A3 (HCl 10%) foi a que mais se aproximou da amostra de referência em termos de transparência, o que sugere que o tratamento com HCl é o mais efetivo em termos de remoção dos íons metálicos.

Figura 21 – Imagem dos vidros produzidos utilizando CCA, com e sem tratamento químico bem como o vidro fabricado utilizando areia como fonte de sílica

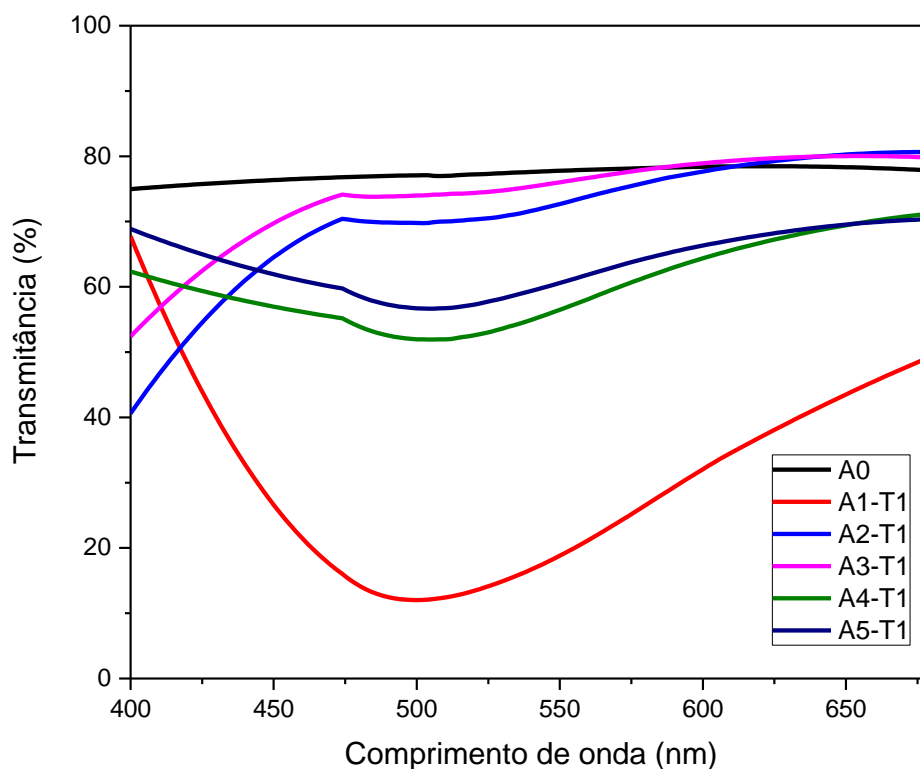


Fonte: Elaboração Própria

Para avaliar o grau de transparência das amostras fabricadas, na faixa visível do espectro eletromagnético, os espectros de transmitância foram coletados utilizando

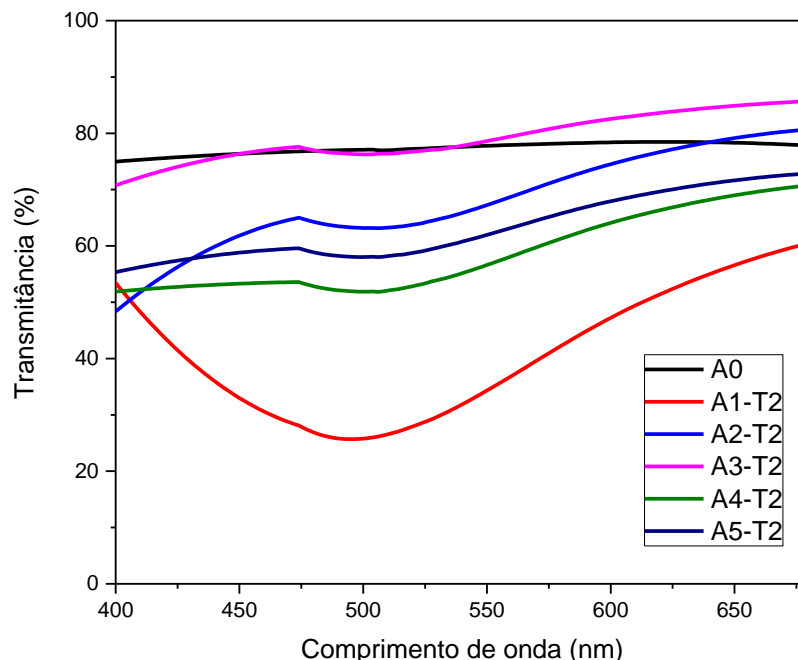
espectrofotometria Uv-Vis e estão mostrados nas Figuras 22 (600°) e 23 (800°). Para a construção dos espectros foram realizadas três medidas de espessura para cada amostra, onde estas foram desbastadas utilizando lixas sendo sucessivamente polidas. As medidas de espessura foram realizadas através de um micrômetro. Desta forma foi possível encontrar o coeficiente de absorção em função do comprimento de onda de cada amostra e conseqüentemente o espectro de transmitância considerando uma espessura constante (2,5 mm) para todos os casos.

Figura 22 - Espectros de Transmitância dos vidros produzidos utilizando dois diferentes ácidos com diferentes concentrações com temperatura de calcinação de 600 °C, bem como a amostra de referência



Fonte: Elaboração Própria

Figura 23 - Espectros de Transmitância dos vidros produzidos utilizando dois diferentes ácidos com diferentes concentrações com temperatura de calcinação de 800 °C, bem como a amostra de referência



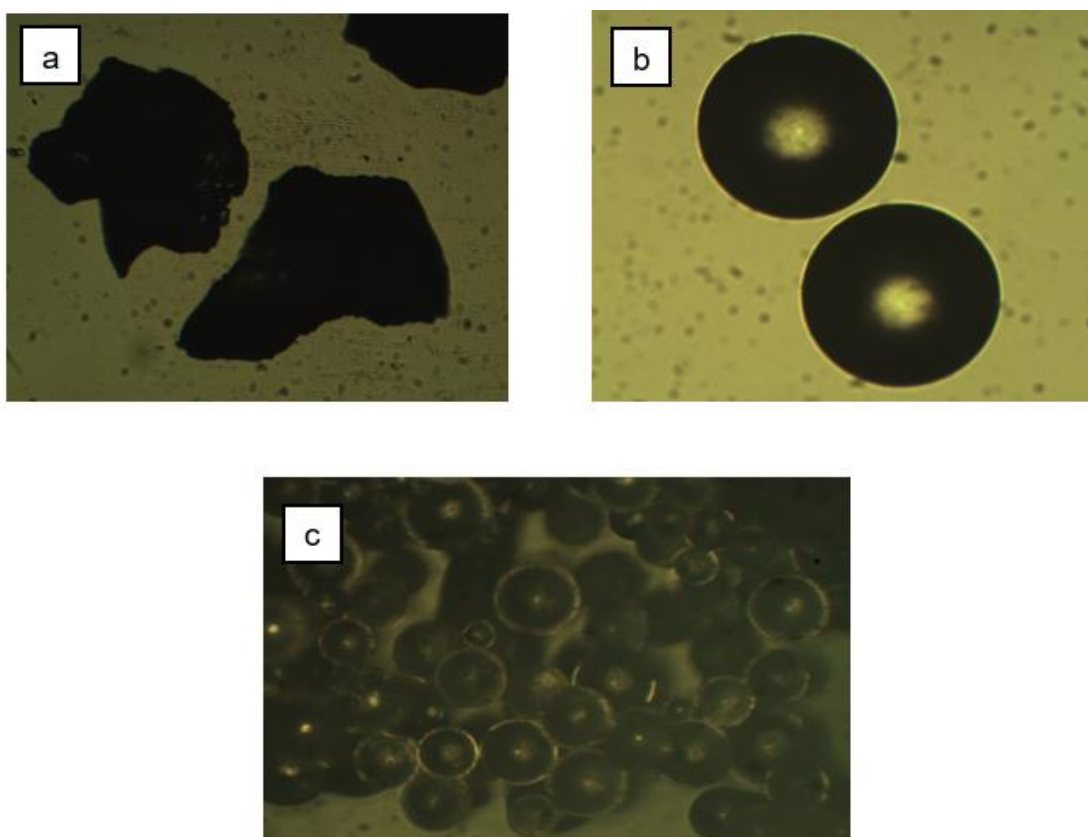
Fonte: Elaboração Própria

Como pode ser observado nas Figuras 22 e 23, o espectro correspondente ao vidro produzido utilizando areia como fonte de sílica, A0, tem um grau de transparência ao longo de todo o espectro analisado, próximo de 77% para a espessura de 2,5 mm, maior que todos os vidros fabricados com CCA. Entretanto observa-se que o tratamento químico através da utilização de ácidos aumenta fortemente o grau de transparência, principalmente quando comparada com as amostras não tratadas. Ambos os tratamentos químicos utilizando HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melhoram a transmitância do vidro produzido, tendendo ao espectro onde foi utilizado areia na medida que se aumenta a concentração do ácido. Quando comparamos a influência do tratamento térmico para as temperaturas T1 e T2, podemos observar que a temperatura T2 contribui para a produção dos vidros com uma maior transparência devido a uma maior redução da material orgânica (aumento percentual de SiO<sub>2</sub>) presente na CA. Pode-se observar também que o tratamento com HCl é mais efetivo em termos de transparência das amostras que o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na maior parte do espectro visível. As amostras (A3-T1 e A3-T2) mostraram os melhores resultados de transmitância no espectro eletromagnético, destacando-se a amostra (A3-T2), que

mais se aproxima da amostra referência, (A0), o que também foi observado nas imagens mostradas na Figura 21.

Uma vez otimizado o vidro com CCA em termos de transparência, este foi passado por um processo de moagem e as partículas resultantes foram separadas utilizando peneiras com aberturas de 75 a 180  $\mu\text{m}$  e foram levadas para o processo de esferoidização por chama. A Figura 24 (a) mostra uma imagem do vidro antes de ser levada à chama. Como pode ser observado, as partículas resultantes possuem uma forma completamente irregular. A Figura 24 (b) mostra uma imagem destas mesmas partículas após o processo de esferoidização. A Figura 24 (c) mostra que o método tem uma alta eficiência na produção das microesferas produzidas pelo método de chama.

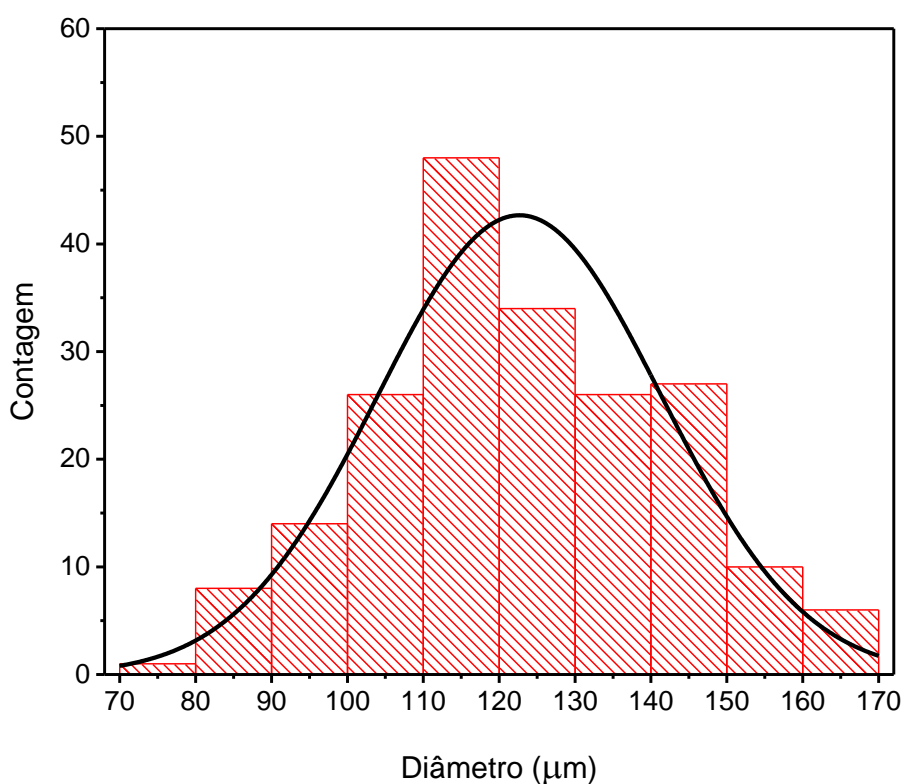
Figura 24 – (a) Partículas irregulares antes da passagem pela chama, (b) Esferas após o processo de esferoidização, (c) apresenta a microesferas produzidas pelo método de chama



Fonte: Elaboração Própria

A distribuição do diâmetro das partículas esféricas foi medida através de micrografias obtidas por microscopia óptica, utilizando o próprio software do microscópio, considerando aproximadamente 200 microesferas. A Figura 25 mostra o histograma de barras verticais (azul) e a curva da distribuição normal correspondente ao conjunto de dados (laranja) do tamanho das microesferas produzidas.

Figura 25 – Distribuição granulométrica de 200 partículas esféricas obtida por microscopia óptica.



Fonte: Elaboração Própria

De acordo com o histograma pode-se observar que as microesferas obtidas apresentaram um diâmetro médio de  $123 \pm 18 \mu\text{m}$ . Testes foram feitos com o objetivo de gerar microesferas com diâmetro maior que  $180 \mu\text{m}$ , porém o processo de esferoidização não foi completo ou percentualmente a quantidade de esferas geradas, após a passagem pela chama, foi muito baixa. A Figura 26 mostra uma imagem de microscopia óptica da tentativa de processo de esferoidização de partículas de diâmetro médio de  $400 \mu\text{m}$ . Embora exista um pequeno arredondamento das bordas, o processo não teve sucesso.



Figura 26 – Microscopia óptica mostrando a tentativa de geração de Microesferas com diâmetro médio de 400  $\mu\text{m}$



Fonte: Elaboração Própria

Isto pode ser explicado pelo volume e massa maior de cada partícula que, quando comparado com as partículas abaixo de 180  $\mu\text{m}$  de dimensões, tem um tempo menor de permanência na chama, não havendo energia suficiente para mudar a viscosidade e conseqüentemente não sendo possível tomar a forma esférica. De qualquer forma, como pode ser observado na imagem da Figura 24 (b), o processo mostrou-se promissor na produção de microesferas de vidro utilizando como matéria prima CCA.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta dissertação mostraram que vidros podem ser fabricados utilizando a cinza proveniente da casca de arroz como substituta da sílica proveniente da areia. Além disso, foi verificado que a transparência dos vidros produzidos aumenta quando a casca de arroz passa por um processo de lavagem em solução ácida bem como a utilização de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, 600 e 800°C. Mais especificamente foi mostrado através de medidas de FRX que o tratamento químico reduz drasticamente a quantidade de íons metálicos, o que propiciou gerar vidros transparentes na região visível do espectro eletromagnético. Esta diminuição foi observada também através dos espectros Uv-Vis das soluções ácidas após a lavagem da CA. O grau de transparência foi quantificado através de medidas de espectrofotometria Uv-Vis na faixa entre 400 e 680 nm e foi verificado que o tratamento químico com HCl 10% permitiu gerar amostras com um espectro semelhante as amostras feitas utilizando sílica convencional (amostra de referência). Uma vez otimizado a produção de vidros em termos de transparência, como aplicação, foram fabricados microesferas pelo método de chamas. Neste sentido foram fabricados com sucesso microesferas com diâmetro médio em torno de 125 um. Desta forma, a utilização da CCA no processo de produção de vidros e conseqüentemente a geração de microesferas permitiu dar uma aplicabilidade a um material sustentável agregando valor a este resíduo.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar a produção de vidros utilizando a CCA sem tratamento químico, com a adição de outros óxidos com a finalidade de avaliar a influência desses óxidos na cor dos vidros;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos vidros produzidos com CCA quando comparados aos vidros comercialmente produzidos;
- Otimizar o processo de produção de microesferas, a fim de se obter microesferas de diâmetros mais variados;

- Realizar a produção de microesferas retro refletivas utilizando CCA, estudando suas propriedades comparadas as microesferas comerciais e avaliar possíveis aplicações

## REFERÊNCIAS

AGOPYAN, Vahan. **Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: uso de fibras vegetais**. Tese de Livredocência. Departamento de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo. p. 99. 1991. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/000734511>. Acesso em: maio 2018.

AMICK, James A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, n. 4, p. 864-866, 1982. Disponível em: <http://jes.ecsdl.org/content/129/4/864.short>. Acesso em: maio 2018.

ANTAL, Michael Jerry. Biomass pyrolysis: a review of the literature part 1 carbohydrate pyrolysis. **Advances in solar energy**. Boston, MA: Springer. 1983. p. 61 - 111. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-8992-7\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-8992-7_3). Acesso em: março 2018.

BAKAR, Rohani Abu; YAHYA, Rosiyah; GAN, Seng Neon. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189 - 195, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619616001388>. Acesso em: março 2018.

BANSAL, Narottam P.; DOREMUS, Robert H. **Handbook of Glass Properties**. New York: Academic Press, 1986. Disponível em: <https://mail.google.com/mail/u/0/?tab=wm&ogbl#inbox/FFNDWNXjpJDJVbBCdvmQKrXrkgPpZLCS?projector=1&messagePartId=0.1>. Acesso em: março 2018.

BARROS FILHO, Eraldo Cordeiro. Estudo do Processo de Esferoidização de Partículas Vítreas Visando à aplicação em Radioterapia interna Seletiva. p. 29 - 32. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eraldo%20Cordeiro%20Barros%20Filho\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eraldo%20Cordeiro%20Barros%20Filho_M.pdf). Acesso em: março 2018.

BROWN, Michael Ewart. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Springer Science & Business Media, 2001. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt+BR&lr=&id=pIDCYVQBvQ4C&oi=fnd&pg=PR9&dq=Introduction+to+thermal+analysis:+techniques+and+applications&ots=q6Gow3O44N&sig=VvXLeureJAHrKug3RPKC1vSser8#v=onepage&q=Introduction%20to%20thermal%20analysis%3A%20techniques%20and%20applications&f=false>. Acesso em: março 2018.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of thermal decomposition of rice husk. **Thermochimica acta**, v. 94, p. 267 - 275, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040603185852709>. Acesso em: abril 2018.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 21 - 24, 1988. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01174029>. Acesso em: março 2018.

CHANDRASEKHAR, Sathy; PRAMADA, P. N.; MAJEED, Jisha. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **Journal Materials Science**, v. 41, n 23, p. 7926 - 7933, 2006. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-0859-0>. Acesso em: maio 2018.

COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation**. p. 10815 - 10837, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a5606>. Acesso em: maio 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Safra 2017/18. n.12 p. 25 - 32. 2018. <http://www.agricultura.gov.br/noticias/safra-de-graos-podera-atingir-227-9-milhoes-de-toneladas-em-2017->

2018/AcompanhamentodaSafraBrasileiradeGros4Levantamento20172018.pdf.  
Acesso em: março 2018.

CORRÊA, E. K. **Avaliação de Diferentes Tipos de Cama na Criação de Suínos em Crescimento e Terminação**. Dissertação Mestrado. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, p. 91. 1998. Disponível em:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_nlinks&ref=000066&pid=S0103-8478200800080003300004&lng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000066&pid=S0103-8478200800080003300004&lng=en). Acesso em: março 2018.

DANEWALIA, Satwinder Singh. et al. Agricultural wastes as a resource of raw materials for developing low-dielectric glass-ceramics. **Scientific Reports**, v. 6, p. 24617, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep24617>. Acesso em: abril 2018.

ESTEVEZ, M. et al. Silica nano-particles produced by worms through a bio-digestion process of rice husk. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 844 - 850, 2009. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309309001434>. Acesso em: março 2018.

DATABASES, FAO. **FAO Statistical databases**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 10 outubro 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/statistics/en/>. Acesso em: abril 2018.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETO, H. L. Método de extração de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v. 60, p. 160 - 163, 2014. Disponível em:  
<http://www.scielo.br/pdf/ce/v60n353/22.pdf>. Acesso em: março 2018.

FOLETTTO, Edson Luiz et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28 n. 6, p. 1055-1060, 2005. Disponível em:  
[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000600021&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000600021&script=sci_arttext). Acesso em: maio 2018.

GABBOTT, Paul (Ed.). **Principles and applications of thermal analysis**. John Wiley & Sons, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt->

BR&lr=&id=1u4v\_tGUEQoC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Principles+and+applications+of+thermal+analysis&ots=IJNrbTFSmT&sig=3s4c\_jaXkFjbmckAt4OnJKeZ0JI#v=onepage&q=Principles%20and%20applications%20of%20thermal%20analysis&f=false.

Acesso em: março 2018.

GOVINDARAO, V. M. H. Utilization of rice husk - A preliminary analysis. **J. Sci. Ind. Res**, n. 39, p. 495 - 515, 1980. Disponível em:

<https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6742193>. Acesso em: maio 2018.

HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochimica Acta**, v. 48, p. 343 - 349, 1981. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040603181802559>. Acesso em: abril 2018.

HAQUE, Md Hasibul et al. Fabrication, Reinforcement and Characterization of Metal Matrix Composites (MMCs) using Rice Husk Ash and Aluminium Alloy (A-356.2).

**International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, n. 3, p. 28 - 35, 2016. Disponível em:

<https://pdfs.semanticscholar.org/3cde/36cc870c068e1db7eb739637f783afce7c20.pdf>. Acesso em: junho 2018.

HOFFMANN, Ronaldo. Metodo avaliativo da geração regionalizada de energia, em potências inferiores a 1MW, a partir da gestão dos resíduos de biomassa - o caso da casca de arroz. Tese de Doutorado em Engenharia - UFRGS, Porto Alegre, 1999.

Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/11967>. Acesso em: maio 2018.

HUNT, L. P.; DISMUKES, J. P.; AMICK, J. A. Rice Hulls as a Raw Material for Producing Silicon. **J. Electrochem Soc.**, v. 131, p. 1683 - 1686, 1984. Disponível em: <http://jes.ecsdl.org/content/131/7/1683.short>. Acesso em: abril 2018.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. Boletim de Resultados da Lavoura de Arroz - Safra 2017/18. Porto Alegre. 2018. Disponível em: <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf>. Acesso em: maio 2018.

ISAIA, Geraldo Cechella. **Dosagem de concreto com casca de arroz para produtos pré-moldados**. XXIV Jornadas Sul-Americanas de Engenharia Estrutural, II Simpósio do Grupo Latino-Americano da RILEM sobre Tecnologia dos Materiais e VIII Simpósio Panamericano de Estruturas. Porto Alegre, p. 206 - 216.1987. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/74664>. Acesso em: maio 2018.

JAMES, J.; SUBBARAO, M. Characterization of Silica in Rice Husk Ash. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, p. 1177 - 1180, 1986. Disponível em: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=7908359>. Acesso em: abril 2018.

KAEWKHAO, J.; LIMSUWAN, P. Utilization of rice husk fly ash in the color glass production. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 670 – 675, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812013744>. Acesso em: março 2018.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR T. JAGADISH, Studies os the Formation of Black Particles in Rice Husk Silica Ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, n.1, p. 99 - 104, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221900001709>. Acesso em: março 2018.

KUMAR, Ajay. et al. Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, p. 86 - 90, 2012. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/511b/caed12ce0bc484adb83d795f2345cdf66e55.pdf>. Acesso em: junho 2018.

KUMAR, S. et al. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review. **Research Journal of Chemical and Environmental Sciences**, v. 1, n. 5, p. 126 - 129, 2013. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/281943845\\_Utilization\\_of\\_Rice\\_Husk\\_Ash\\_for\\_Sustainable\\_Construction\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/281943845_Utilization_of_Rice_Husk_Ash_for_Sustainable_Construction_A_Review). Acesso em: maio 2018.

LEE, May Yan et al. A Comparative Study of Production of Glass Microspheres by using Thermal Process. In: **IOP Conference Series: Materials Science and**



**Engineering**. IOP Publishing, p. 12022, 2017. Disponível em:  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/205/1/012022/meta>. Acesso em:  
março 2018.

LIOU, Tzong-Horng; YANG, Chun-Chen. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, n. 7, p. 521 - 529, 2011. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510711000237>. Acesso em:  
março 2018.

MAIA, Bianca Goulart de Oliveira et al. Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos. **Cerâmica Industrial**, v. 22, n 2, p. 32 - 39, 2017. Disponível em:  
<https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/doi/10.4322/cerind.2017.013>. Acesso em: março 2018.

MARGUI, Eva; VAN GRIEKEN, Rene. X-ray fluorescence spectrometry and related techniques: an introduction. Momentum press, 2013. Disponível em:  
[https://www.researchgate.net/publication/235735919\\_X-ray\\_fluorescence\\_spectrometry\\_and\\_related\\_techniques\\_an\\_introduction](https://www.researchgate.net/publication/235735919_X-ray_fluorescence_spectrometry_and_related_techniques_an_introduction). Acesso em: maio 2018.

MEHTA, P. K.; PITT, N. Energy and industrial materials from crop residues. **Resource Recovery and Conservation**, v. 2, n. 1, p. 23-38, 1976. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304396776900159>. Acesso em: junho 2018.

MORÉS, Nelson. Produção de Suínos em Cama Sobreposta (Deep Bedding): Aspectos Sanitários. **Seminário Internacional de Suinocultura**, v. 5 p. 101 - 107, 2000. Disponível em:  
[http://docsagencia.cnptia.embrapa.br/suino/anais/anais0009\\_mores.pdf](http://docsagencia.cnptia.embrapa.br/suino/anais/anais0009_mores.pdf). Acesso em: julho 2018.

NAGRALE, S. D.; HAJARE, Hemant; MODAK, Pankaj R. Utilization Of Rice Husk Ash. **International Journal of Engineering Research and Applications**, v. 2, p. 01 - 05, 2012. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/profile/Hemant\\_Hajare/publication/268200448\\_Utilizati\\_on\\_Of\\_Rice\\_Husk\\_Ash/links/56cff77308ae059e3759806d.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Hemant_Hajare/publication/268200448_Utilizati_on_Of_Rice_Husk_Ash/links/56cff77308ae059e3759806d.pdf). Acesso em: julho 2018.

PERKAMPUS, Heinz-Helmut. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em:

[https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=6ejwCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=UVVIS+Spectroscopy+and+its+Applications&ots=bOQUos0OSR&sig=i\\_Zgc\\_YQAWDK2EesehRKtNBoOtg#v=onepage&q=UVVIS%20Spectroscopy%20and%20its%20Applications&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=6ejwCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=UVVIS+Spectroscopy+and+its+Applications&ots=bOQUos0OSR&sig=i_Zgc_YQAWDK2EesehRKtNBoOtg#v=onepage&q=UVVIS%20Spectroscopy%20and%20its%20Applications&f=false). Acesso em: janeiro 2019.

PIRELLI, Brasil. **Pirelli & C. S.p.A. - Pirelli Tyre S.p.A**, 2015. Disponível em:

<<https://www.pirelli.com/tyre/br/pt/news/2015/01/29/pirelli-comemora-mais-de-um-milhao-de-pneus/>>. Acesso em: setembro 2019.

RUENGSRI, S. et al. Development of barium borosilicate glasses for radiation shielding materials using rice husk ash as a silica source. **Progress in Nuclear Energy**, v. 83, p. 99 - 104, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0149197015000712>. Acesso em: maio 2018.

SCHAEFFER, Helmut A. Scientific and technological challenges of industrial glass melting. **Solid State Ionics**, v. 105, n. 1-4, p. 265 - 270, 1998. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273897004785>. Acesso em: abril 2018.

SENE, Frank. F.; MARTINELLI, José R.; OKUNO, Emico. Synthesis and characterization of phosphate glass microspheres for radiotherapy applications.

**Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4887 - 4893, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309308005218>. Acesso em: abril 2018.

SHELBY, James E. **Introduction to Glass Science and Technology**. The Royal Chemistry, 2005. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=ZeF\\_QLW6xsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=+Introduction+to+Glass+Science+and+Technology&ots=RvExujVoHQ&sig=oxo1BjAKcULXJGi4jYk2uplQOos#v=onep](https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=ZeF_QLW6xsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=+Introduction+to+Glass+Science+and+Technology&ots=RvExujVoHQ&sig=oxo1BjAKcULXJGi4jYk2uplQOos#v=onep)

age&q=Introduction%20to%20Glass%20Science%20and%20Technology&f=false.  
Acesso em: julho 2018.

SILVEIRA, Adriana Augustin. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos: estudo de ataque por sulfatos.** Dissertação Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 35 - 139. 1996. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3468>. Acesso em: maio 2018.

SILVEIRA, Adriana Augustin; DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. **A Influência do Tratamento Térmico da Cinza de Casca de Arroz na pozolanicidade e na Resistência à Compressão de Argamassas.** I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Goiânia, v. 16, n. 17, 1995. p. 15 - 24, 1995. Disponível em: <https://www.gtargamassas.org.br/eventos/file/1-a-influencia-do-tratamento-termico-da-cinza-da-casaca-de-arroz-na-pozolanicidade-e-a-resistencia-a-compressao-de-argamassas>. Acesso em: junho 2018.

SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy.* CRC press, 2011. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?id=LR9HkK2cP\\_0C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs\\_atb#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?id=LR9HkK2cP_0C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false). Acesso em: junho 2018.

SRISITTIPOKAKUN, N. et al. Coloration in Soda-Lime-Silicate Glass System Containing Manganese. **Advanced Materials Research**, v. 93 - 94, p. 206 - 209, 2010. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.93-94.206>. Acesso em: junho 2018.

THIEMSORN, W. et al. Influence of glass basicity on redox interactions of iron-manganese-copper ion pairs in soda-lime-silica glass. **Glass Physics and Chemistry**, v. 34, n.1, p. 19-29, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1087659608010033>. Acesso em: junho 2018.

TIWARI, Srikant; PRADHAN, M. K. Effect of rice husk ash on properties of aluminium alloys: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 486 - 495, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317300494>. Acesso em: maio 2018.

TUSCHAROEN, S. et al. Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rice Husk Ash Glasses. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 734 – 739, 2012. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/82479901.pdf>. Acesso em: maio 2018.

WATKINS, Ignacio Gana; PRADO, Miguel. Mechanical Properties of Glass Microspheres. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 1057 - 1065, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001698>. Acesso em: maio 2018.