



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Otimização do processo de obtenção da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de elevada pureza a partir da casca de arroz**

**STÉFANY SENAS FIGUEIREDO**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Sonia Regina Homem de Mello  
Castanho**

**São Paulo  
2021**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Otimização do processo de obtenção da sílica (SiO<sub>2</sub>) de  
elevada pureza a partir da casca de arroz**

Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN

**STÉFANY SENAS FIGUEIREDO**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Sonia Regina Homem de  
Mello Castanho**

São Paulo

2021

Fonte de Financiamento: CNPq (Processo Nº 170322/2018-1)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

FIGUEIREDO, S. S. **Otimização do processo de obtenção da sílica (SiO<sub>2</sub>) de elevada pureza a partir da casca de arroz**. 2021. 77 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Figueiredo, Stéfany Senas  
Otimização do processo de obtenção da sílica (SiO<sub>2</sub>) de elevada pureza a partir da casca de arroz / Stéfany Senas Figueiredo; orientadora Sonia Regina Homem de Mello Castanho. -- São Paulo, 2021.  
77 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Sílica. 2. Resíduo agrícola. 3. Casca de arroz. 4. Lixiviação ácida. I. Castanho, Sonia Regina Homem de Mello, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: FIGUEIREDO, Stéfany Senas

Título: Otimização do processo de obtenção da sílica (SiO<sub>2</sub>) de elevada pureza a partir da casca de arroz.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 16/06/2021

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Sonia Regina Homem de Mello Castanho

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra.: Ana Maria Bastos Costa Segadães

Instituição: Universidade de Aveiro (Portugal)

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Thomaz Augusto Guisard Restivo

Instituição: Universidade de Sorocaba

Julgamento: Aprovada

*À minha mãe Lucia, pelo amor incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CECTM) por todo o espaço e infraestrutura cedidos durante a realização deste mestrado.

Agradeço à Prof. Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho pela oportunidade concedida, atenção e paciência ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço à Ruston Alimentos pela gentileza de ceder a casca de arroz para o desenvolvimento deste mestrado.

À Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho por ter me apresentado à Prof. Dra. Sonia e pelo incentivo desde sempre.

Ao Dr. Eguiberto Galego pelas inúmeras análises de Espectrometria por Fluorescência de raios X realizadas ao longo desse período. Ao Alexander do Centro de Tecnologia das Radiações pela atenção e disposição com as medidas de tamanho médio de partículas. Ao Jorge Coleti e a Isabela do Departamento de Engenharia Química (PQI) pelo auxílio com as análises de Espectroscopia na região do Infravermelho e pelas medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. Ao processo 95/05172-4 pelo equipamento utilizado nas caracterizações térmicas.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP pela disponibilidade com as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e por toda atenção de sempre. Ao Josivanir Câmara pelo auxílio com os gráficos e por todo o carinho no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva (in memoriam) pelas observações e contribuições realizadas desde o início do trabalho.

Agradeço à minha família por todo o amor, suporte e confiança, os quais me fizeram chegar até aqui.

Aos meus amigos Gabriel, Zé Mario, Paula, Danilo e Reinaldo por estarem sempre dispostos a ajudar. Em especial, a Mariana por todo o auxílio e carinho desde os primeiros momentos. À “Karinete”, Joni, Leila e Nati pelo incentivo e momentos de descontração.

Agradeço ao CNPQ pela bolsa de mestrado concedida (Processo 170322/2018-1).

Agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho. A todos vocês muito obrigada!

“Sonho que se sonha só,  
é só um sonho que se sonha só,  
mas sonho que se sonha junto é realidade.”

Raul Seixas

## RESUMO

FIGUEIREDO, S. S. Otimização do processo de obtenção da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de elevada pureza a partir da casca de arroz. 2021. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Uma possibilidade para minimizar os impactos ambientais é o reaproveitamento de resíduos da agroindústria, em particular, dado o volume gerado, o do setor orizícola. Entre estes resíduos, a casca de arroz (CA), resultado da etapa de beneficiamento do arroz, apresenta grande potencial como fonte alternativa para a obtenção da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de elevada pureza. Nos últimos anos, muitos trabalhos reportaram diferentes métodos de extração e potenciais aplicações para a sílica obtida da CA, mas são poucos os estudos que buscam otimizar o processo de obtenção, contribuindo para um ciclo produtivo ambientalmente amigável e economicamente viável. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo principal a extração da sílica da CA utilizando-se a rota termoquímica que compreende as etapas de lixiviação ácida e tratamento térmico. Na etapa química foi estudado a influência da concentração molar do ácido na remoção dos componentes metálicos, a fim de otimizar a quantidade de reagente necessário para obter um material com alto teor de  $\text{SiO}_2$ . Também foi proposta uma metodologia simples para a obtenção das nanopartículas a partir das etapas de dissolução em meio básico e precipitação em meio ácido. Durante a primeira etapa foi avaliado a influência da proporção molar  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  em função do tamanho médio das partículas e da área de superfície específica (ASE) dos materiais obtidos. O procedimento experimental foi iniciado com um processo de redução e classificação granulométrica da CA. Em seguida, foi submetida a lixiviação sob diferentes concentrações molares de ácido clorídrico (HCl) e tratadas termicamente. O material obtido foi então dissolvido em hidróxido de sódio, resultando em uma solução de silicato de sódio que foi, posteriormente, precipitada com HCl. As amostras foram caracterizadas com relação a composição química e mineralógica, morfologia, tamanho médio de partículas e ASE. Os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que foi possível otimizar a quantidade de ácido no tratamento químico e obter uma sílica com pureza superior a 99,9%. O material apresentou caráter amorfo, elevado grau de aglomeração e identificou-se partículas na faixa de 100 nm, com ASE de  $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Também foi observado que o tamanho médio das partículas após a etapa de

precipitação é diretamente proporcional a razão  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  adotada na dissolução. Os resultados experimentais indicam que a metodologia utilizada é promissora para a obtenção de uma sílica de elevada pureza, que pode ser uma alternativa economicamente viável aos precursores sintéticos de  $\text{SiO}_2$  para aplicações nos setores de tecnologia e inovação.

Palavras-chaves: Sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Casca de arroz. Resíduo agrícola. Lixiviação ácida.

## ABSTRACT

FIGUEIREDO, S. S. Optimization of the process for obtaining high purity silica ( $\text{SiO}_2$ ) from rice husk. 2021. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

One possibility to minimize environmental impacts is the reuse of agroindustrial residues namely, given the volume generated, those of the rice sector. Among these residues, rice husk (RH), the result of the rice processing step, has great potential as an alternative source to obtain high purity silica ( $\text{SiO}_2$ ). In recent years, many studies have reported different extraction methods and potential applications for silica obtained from RH, but there are few studies that seek to optimize the production process, contributing to an environmentally friendly and economically viable production cycle. Thus, this work has as main objective the extraction of silica from RH using the thermochemical route that comprises the stages of acid leaching and heat treatment. In the chemical step, the influence of the molar concentration of the acid on the removal of metallic impurities was studied, to optimize the amount of reagent needed to obtain a material with a high  $\text{SiO}_2$  content. A simple methodology was also proposed to obtain nanoparticles from the stages of dissolution in basic medium and precipitation in acid medium. During the first stage, the influence of the molar ratio  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  was evaluated as a function of the average particle size and the specific surface area (SSA) of the materials obtained. The experimental procedure was initiated with a process of reduction and granulometric classification of RH. Then, they were subjected to leaching under different molar concentrations of hydrochloric acid (HCl) and heat treated. The material obtained was then dissolved in sodium hydroxide, resulting in a solution of sodium silicate which was subsequently precipitated with HCl. The samples were characterized with respect to chemical composition and mineralogical, morphology, average particle size and SSA. The results obtained were satisfactory since it was possible to optimize the amount of acid in the chemical treatment and obtain a silica with purity better than 99.9%. The material presented an amorphous character, a high degree of agglomeration and it was possible to identify particles in the 100 nm range, with an SSA of  $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . It was also observed that the average particle size after the precipitation step is directly proportional to the  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  ratio adopted in the dissolution. The experimental results indicate that the methodology

used is promising to obtain a high purity silica, which can be an economically viable alternative to synthetic SiO<sub>2</sub> precursors for applications in the technology and innovation sectors.

Keywords: Silica (SiO<sub>2</sub>). Rice husk. Agricultural residue. Acid leaching.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Aplicações da sílica biogênica obtida a partir da casca de arroz. ....	36
Tabela 3.1 – Identificação da casca de arroz após o tratamento químico (CATQ) de acordo com a concentração ácida utilizada.....	40
Tabela 3.2 – Identificação das soluções após a etapa de dissolução de acordo com a quantidade em mol utilizada.....	41
Tabela 3.3 – Nomenclatura das amostras após as etapas de dissolução e precipitação de acordo com a razão molar de $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ utilizada. ....	42
Tabela 4.1 – Composição química expressa em óxidos da amostra CAN obtida por FRX.....	51
Tabela 4.2 – Principais frequências de vibração associados às ligações químicas identificadas no espectro de FTIR da Figura 4.3.....	53
Tabela 4.3 – Composição química da casca de arroz sem tratamento químico (CASTQ) e das amostras tratadas química e termicamente (CATQT).....	57
Tabela 4.4 – Composição química por FRX das amostras nanopartículas de sílica 1 (NP1), nanopartículas de sílica 2 (NP2) e nanopartículas de sílica 3 (NP3). ....	59
Tabela 4.5 - Tamanho das partículas na distribuição cumulativa para 10% ( $d_{10}$ ), 50% ( $d_{50}$ ) e 90% ( $d_{90}$ ) da amostra casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3). ....	66
Tabela 4.6 – Propriedades texturais da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3). ....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação do período de plantio e colheita do arroz no Brasil. ....	21
Figura 2.2 – Os dez maiores produtores de arroz no mundo. ....	22
Figura 2.3 – Representação da unidade estrutural da sílica com dois tetraedros ligados. ....	24
Figura 2.4 – Grupos silanóis e siloxanos na estrutura da sílica. ....	26
Figura 2.5 – Representação dos principais processos de reação e transformação que influenciam nas concentrações de Si no solo. ....	32
Figura 2.6 – Representação da distribuição da sílica na casca de arroz. ....	33
Figura 2.7 – Representação esquemática da obtenção da sílica a partir da casca de arroz após o tratamento térmico. ....	34
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado. ....	38
Figura 3.2 – Representação do sistema utilizado para dissolução e precipitação das partículas de sílica. ....	42
Figura 4.1 – Termogramas das análises de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). ....	49
Figura 4.2 – Macrografia da amostra CATQT [0,25] obtida após tratamento térmico a 700 °C por 2h, com taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	51
Figura 4.3 – Espectro de FTIR da casca de arroz natural (CAN). ....	52
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X para a amostra CAN. ....	54
Figura 4.5 – Micrografia de MEV da amostra CAN. ....	55
Figura 4.6 – Espectro de EDS da amostra CAN. ....	56
Figura 4.7 – Representação esquemática do processo de lixiviação ácida na casca de arroz. ....	58
Figura 4.8 – Espectro de FTIR da amostra obtida após o processo termoquímico (CATQT [0,25]), e das nanopartículas preparadas com as razões molares SiO <sub>2</sub> :NaOH de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3). ....	60
Figura 4.9 – Difratoogramas da amostra obtida após o processo termoquímico (CATQT [0,25]), e das nanopartículas preparadas com as razões molares SiO <sub>2</sub> :NaOH de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3). ....	61
Figura 4.10 – Micrografias de MEV das amostras: (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]); nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e	

precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).....	62
Figura 4.11 – Espectros de EDS das amostras (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e (b) nanopartícula de sílica obtida após dissolução e precipitação na razão molar $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1).....	63
Figura 4.12 – Distribuição de tamanho de partículas da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).....	64
Figura 4.13 – Representação esquemática das etapas de dissolução e precipitação. ....	65
Figura 4.14 – Isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$ para a amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica após dissolução e precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).....	67
Figura 4.15 – Distribuição de tamanho de poros da amostra da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$ de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área de superfície específica
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise de termogravimetria
BCA	Bagaço da cana-de-açúcar
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CA	Casca de arroz
CAN	Casca de arroz natural
CATQ	Casca de arroz quimicamente tratada
CATQT	Casca de arroz tratada química e termicamente
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectrômetro por energia dispersiva
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NP	Nanopartículas
RPM	Rotação por minuto
SM	Sabugo de milho
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMOS	Tetrametilortossilicato
WDS	Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	Objetivo geral	19
1.2	Objetivos específicos	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>21</b>
2.1	Casca de arroz	21
2.2	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	24
2.2.1	Síntese de sílica	26
2.2.2	Obtenção da sílica a partir de resíduos agrícolas	29
2.3	Aplicação da sílica obtida a partir da casca de arroz	35
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1	Materiais de partida	37
3.2	Procedimento experimental	37
3.2.1	Preparação do material de partida – casca de arroz (CA)	39
3.2.2	Lixiviação ácida	39
3.2.3	Tratamento térmico	40
3.2.4	Obtenção de nanopartículas de sílica	40
3.3	Técnicas de caracterização	43
3.3.1	Análise térmica diferencial e termogravimetria	43
3.3.2	Espectrometria por fluorescência de raios X	43
3.3.3	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier	44
3.3.4	Caracterização estrutural por difração de raios X	45
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura	46
3.3.6	Determinação da distribuição de tamanho de partículas	46
3.3.7	Determinação da área de superfície específica (BET) e distribuição de tamanho de poros	47
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>49</b>
4.1	Caracterização da casca de arroz natural	49
4.1.1	Comportamento térmico por análises térmicas diferenciais e gravimétricas	49
4.1.2	Composição química e estrutural do material de partida (CAN)	51
4.2	Casca de arroz tratada pela rota termoquímica	56

4.2.1	Otimização da concentração de ácido na etapa de lixiviação .....	56
<b>4.3</b>	<b>Desenvolvimento do processo de obtenção de nanopartículas de sílica</b>	<b>58</b>
4.3.1	Influência das etapas de dissolução e precipitação na distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica (BET) .....	63
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O arroz é tradicionalmente um dos produtos alimentícios mais consumidos no Brasil e no mundo, sendo o continente asiático responsável por 90% da produção mundial, segundo dados disponibilizados pela FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*). Ainda segundo a FAO, o Brasil é o décimo maior produtor desse cereal, com uma produção média anual superior a 11 milhões de toneladas.<sup>1</sup>

O arroz para consumo passa por um processo de beneficiamento que compreende as seguintes etapas: limpeza, descascamento, separação pela câmara de palha, separação de marinheiro (grãos com casca), brunição (eliminação do farelo), homogeneização e classificação. Após essas etapas, o grão está pronto para comercialização e consumo.<sup>2</sup>

Dessa forma, após o beneficiamento há um grande volume de resíduos gerados, principalmente após o descascamento onde é produzida a casca de arroz (CA). Esse passivo ambiental é geralmente utilizado como fonte de energia a partir da sua queima, mas pode resultar em materiais de difícil degradabilidade.

A CA tem potencial para ser utilizada como fonte alternativa na obtenção da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), um dos materiais mais empregados no setor industrial e tecnológico. Esse composto apresenta propriedades interessantes que o torna essencial na indústria cerâmica, metalúrgica e vidreira. Além disso, é muito utilizado na área de tecnologia para fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos (tintas e pigmentos) e em biomateriais.<sup>3</sup>

A possibilidade de utilizar resíduos da agroindústria para obter uma matéria-prima amplamente necessária em setores estratégicos da economia tem sido pesquisada com frequência. Por isso, muitos trabalhos são publicados reportando metodologias de extração e potenciais aplicações para a sílica obtida da CA.

Os procedimentos mais empregados na obtenção da  $\text{SiO}_2$  a partir dos resíduos da agroindústria é o tratamento térmico e a dissolução alcalina seguida da precipitação ácida. No tratamento térmico a CA é submetida a temperatura elevada (> 400 °C) durante um determinado período para remoção dos compostos orgânicos, obtendo-se a parte inorgânica, constituída principalmente por  $\text{SiO}_2$ .<sup>4</sup>

Para extrair uma sílica de elevada pureza uma etapa de pré-tratamento com ácido pode ser realizada, conhecida como lixiviação ácida. Nesse procedimento, a casca de arroz é colocada em um recipiente contendo uma solução de ácido diluído e a operação pode ser realizada em condições ambientes ou sob pressão e temperatura elevada, obtendo-se um pó de coloração branca e com alto teor de  $\text{SiO}_2$ . Durante esse procedimento, os constituintes metálicos são solubilizados e os compostos orgânicos parcialmente hidrolisados, sendo removidos completamente da casca após o tratamento térmico.<sup>4-6</sup>

Alguns autores estudaram a eficiência de diferentes ácidos na lixiviação, como os ácidos cítrico, acético e oxálico,<sup>7</sup> ácido nítrico,<sup>8</sup> ácidos sulfúrico e clorídrico simultaneamente<sup>9</sup> e o ácido clorídrico,<sup>10-12</sup> que é amplamente utilizado e apresenta resultados promissores para a obtenção de  $\text{SiO}_2$  com alta pureza e elevada área de superfície específica.

A obtenção da  $\text{SiO}_2$  a partir da dissolução alcalina e precipitação ácida é possível devido à alta solubilidade da sílica amorfa em soluções com pH acima de 10 e baixa em valores de pH menores.<sup>4</sup> Dessa forma, ocorre a dissolução da  $\text{SiO}_2$  em condições básicas e a mesma é precipitada em meio ácido, onde é possível a obtenção de partículas monodispersas na faixa nanométrica.

Além disso, esses procedimentos podem ser combinados para a extração de uma sílica com propriedades diferenciadas e potencial para aplicações na área de nanotecnologia. Ou seja, ao realizar a lixiviação ácida, o tratamento térmico e as etapas de dissolução e precipitação, as partículas obtidas podem apresentar alta pureza, estrutura amorfa, diâmetro na ordem de nanômetros e elevada área de superfície específica.

## **1.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo principal a extração da sílica a partir da casca de arroz pela rota termoquímica que compreende as etapas de lixiviação ácida e tratamento térmico. Também é proposto a obtenção de nanopartículas pelas etapas de dissolução e precipitação em meio básico e ácido, respectivamente.

## 1.2 Objetivos específicos

Como objetivo específico destaca-se o estudo da otimização da etapa de lixiviação ácida sob diferentes concentrações de ácido clorídrico em função do teor de sílica alcançado, uma vez que esse procedimento pode contribuir para um ciclo de produção da  $\text{SiO}_2$  mais amigável ambientalmente e não é explorado nos artigos publicados até o momento. Verificou-se também a influência da proporção molar  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  na etapa de dissolução no tamanho das partículas e na área de superfície do material obtido.

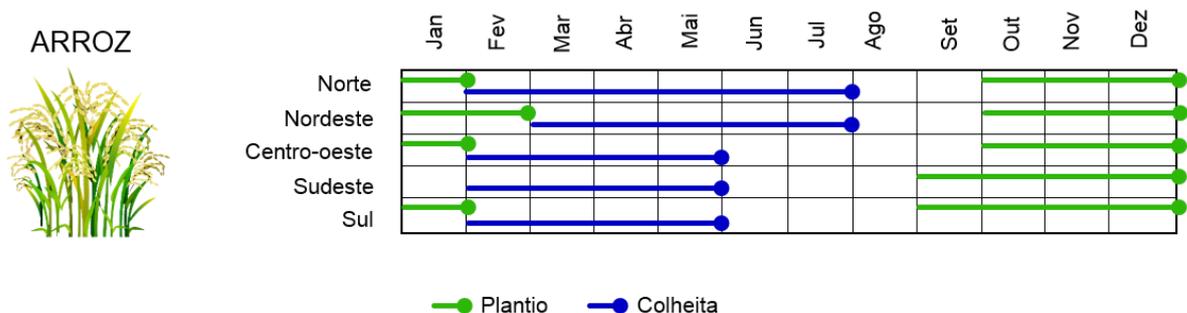
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Casca de arroz

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo. A sua planta de origem pertence ao gênero *Oryza*, tribo *Oryzeae* e família *Gramineae*. Atualmente, existem mais de 20 espécies de planta desse cereal, mas apenas duas são cultivadas para consumo: *Oryza sativa* e *Oryza glaberrima*. A primeira é a espécie dominante e foi originada no sudoeste da Ásia, cultivada em solos de várzea. A espécie *Oryza glaberrima* teve sua origem na África e seu cultivo acontecia em regiões montanhosas.<sup>13</sup>

O cultivo do arroz pode ser feito em diferentes condições climáticas, de solo e hidrológicas e pode ter seu ciclo produtivo anual ou por períodos mais longos, dependendo das condições ambientais. O seu crescimento ocorre entre 2 a 8 meses, dependendo da espécie e das condições locais.<sup>13</sup> Na Figura 2.1 observa-se o período de plantio e colheita do arroz nas diferentes regiões do Brasil.

Figura 2.1 – Representação do período de plantio e colheita do arroz no Brasil.



Fonte: Adaptada de Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, (2020).

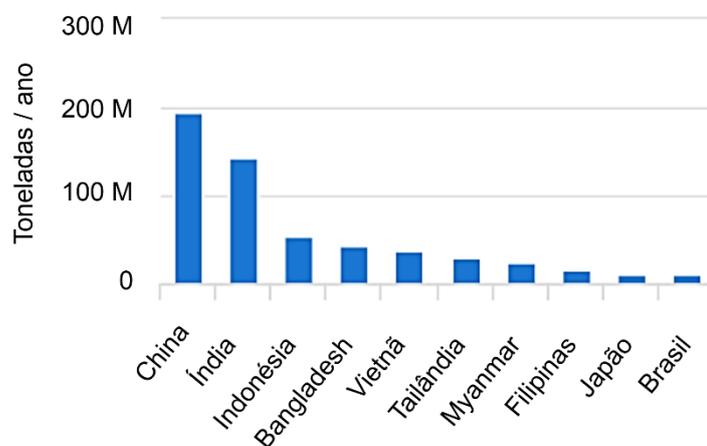
No Brasil, a primeira lavoura empresarial desse cereal (da espécie *Oryza sativa*) surgiu nos primeiros anos do século XX, no estado do Rio Grande do Sul,<sup>14</sup> que até hoje é o estado com a maior produção.

De acordo com levantamento de maio/2020 da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento), a produção de arroz no território brasileiro foi superior a 10 milhões de toneladas na safra 2019/20, sendo a região Sul, especialmente o Rio Grande do

Sul, a responsável por mais de 80% da oferta nacional.<sup>15</sup> E segundo o levantamento de dezembro/2020, a produção foi de 10,9 milhões de toneladas, sendo 10 milhões de toneladas de cultivo irrigado e 0,9 milhões de toneladas de cultivo cerqueiro.<sup>16</sup>

O maior produtor desse cereal no mundo é a China com uma produção média anual de 193,8 milhões de toneladas, seguida da Índia com 142,4 milhões de toneladas e a Indonésia com 54,9 milhões de toneladas. O Brasil ocupa a décima posição, conforme o gráfico da Figura 2.2.

Figura 2.2 – Os dez maiores produtores de arroz no mundo.



Fonte: Adaptado de *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, (2020).

O arroz cultivado pode ser classificado de duas maneiras: arroz em casca natural e o arroz beneficiado. O primeiro não passa por qualquer processo industrial ou tecnológico e o segundo é submetido ao processo de beneficiamento, no qual é desprovido, no mínimo, da sua casca.<sup>14</sup>

Dessa forma, a casca de arroz (CA) pode ser considerada um resíduo do setor orizícola, representando cerca de 20% em massa de todo o arroz bruto (isto é, arroz em casca). A casca recobre as sementes de arroz, tendo como função fornecer nutrientes e outros compostos importantes para o desenvolvimento do grão, além de proteger as sementes de danos físicos e ataques de patógenos, insetos e pragas.<sup>4</sup>

Esse material contém cerca de 80% em massa de substâncias orgânicas, principalmente celulose, hemicelulose e lignina. Os outros 20% são referentes a substâncias inorgânicas, principalmente sílica (SiO<sub>2</sub>) amorfa encontrada na parte mais

externa da casca, além de outros compostos metálicos em menores concentrações.<sup>4,17</sup>

A CA é um resíduo de grande volume dado a quantidade de arroz produzido e consumido no mundo. Por isso, vem sendo muito estudada visto a necessidade de se encontrar alternativas para minimizar os impactos ambientais ocasionados pela deposição incorreta no meio, respeitando as legislações ambientais cada vez mais rigorosas.

Uma das aplicações para esse material é a sua utilização na geração de vapor para fins de aquecimento e geração de eletricidade, em consequência do seu alto poder calorífico (13–16 MJ/kg).<sup>18</sup> As cinzas da casca de arroz obtidas como subproduto de processos caloríficos podem ser utilizadas como fonte alternativa de sílica para produção de vidros silicatos destinados ao setor de embalagens.<sup>19</sup>

No entanto, o processo de combustão das cascas produz uma grande quantidade de cinzas, de difícil degradabilidade e alto valor residual, que quando em contato com o ecossistema causa poluição do ar e do solo. Nos seres humanos essas cinzas podem originar problemas respiratórios, como falta de ar e síndrome de fadiga.<sup>18</sup>

Como o Brasil é um dos maiores produtores de arroz, há uma grande quantidade desse resíduo disponível da qual é possível extrair a sílica e utilizá-la de forma estratégica em diferentes setores importantes da economia como por exemplo na fabricação de silicato de potássio para utilização na agricultura. Na indústria de bebidas, que demanda de uma sílica com elevada pureza e área de superfície específica para os processos de clarificação. No setor sucro-alcooleiro, onde a  $\text{SiO}_2$  é utilizada para obtenção de peneiras moleculares, que transformam o álcool etílico hidratado (96%) em álcool etílico anidro (99,6%), adicionado à gasolina e muito utilizado na indústria farmacêutica.<sup>7</sup>

Apesar das diferentes aplicações possíveis para a reutilização desse subproduto, as empresas responsáveis pela extração da sílica da CA em escala industrial normalmente obtêm um material com baixo valor agregado em consequência do processo térmico aplicado, resultando em um material com baixa pureza e área de superfície específica, não despertando o interesse de setores de inovação e tecnologia.<sup>7</sup>

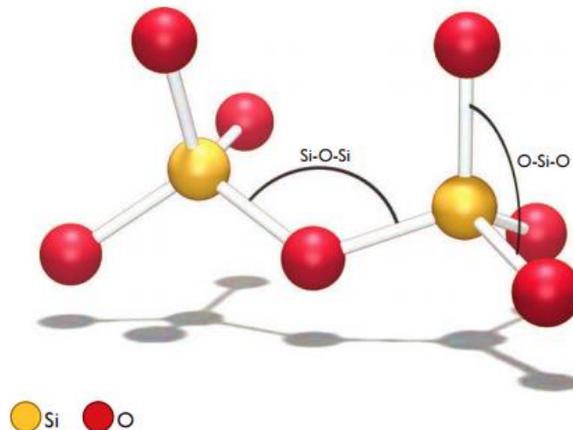
No entanto, torna-se atraente ao mercado de concreto de alto desempenho, visto que a pureza e a natureza amorfa da sílica obtida da CA é mais interessante quando comparada a sílica (quartzo) geralmente utilizada nesse setor.<sup>7</sup>

## 2.2 Sílica (SiO<sub>2</sub>)

A sílica (SiO<sub>2</sub>), também denominada como dióxido de silício, é encontrada na natureza com baixo teor de pureza. Pode ser extraída de rochas de quartzo, areia, arenitos, quartzitos e em minerais, que em conjunto com outros elementos podem originar o feldspato, argilominerais e silicatos.<sup>20</sup>

Esse composto tem como unidade estrutural básica o tetraedro de silício (SiO<sub>4</sub>), com quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício, como observado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Representação da unidade estrutural da sílica com dois tetraedros ligados.



Fonte: Figueiredo, S. S., (2018).

Além disso, a sílica pode ser encontrada sob a forma cristalina ou amorfa. A sílica cristalina apresenta três formas principais: quartzo, cristobalita e tridimita, onde os átomos de oxigênio e silício apresentam um padrão regular de longo alcance em toda a sua estrutura.<sup>21</sup>

A sílica amorfa não apresenta um padrão regular e pode ser encontrada na natureza sob a forma de terras diatomáceas (pó proveniente de algas fossilizadas) e sílicas biogênicas (produzidas em organismos vivos). A sílica vítrea também apresenta estrutura amorfa, visto que é, geralmente, produzida a partir da fusão da

sílica cristalina e resfriada rapidamente, sem que haja tempo para uma organização de longo alcance.<sup>21</sup>

Além de ser encontrada na natureza, a sílica pode ser sintetizada em laboratório utilizando precursores como o tetraetilortossilicato (TEOS), tetrametilortossilicato (TMOS), silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ou ainda o tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ). Dependendo do reagente de partida e do método de síntese utilizado, o material resultante pode apresentar muitas outras propriedades interessantes, como elevada área de superfície específica, partículas com tamanho na faixa de nanômetros, estrutura de poros altamente organizada e morfologia uniforme.<sup>22</sup>

A sílica é amplamente utilizada em vários setores industriais e tecnológicos devido as suas propriedades diferenciadas como elevada temperatura de fusão, alta inércia química, baixo coeficiente de expansão térmica, propriedades piezoelétricas, isolamento térmico e elétrico, transparência óptica, entre outras.<sup>20</sup>

As aplicações que envolvem adsorção, adesão química e catálise dependem das propriedades químicas e geométricas da superfície desse composto. Por isso, a química de superfície do  $\text{SiO}_2$  é intensamente estudada.<sup>3</sup>

A superfície da sílica apresenta dois tipos de grupos funcionais: silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) e siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ). Os grupos siloxanos podem ser formados pela condensação do grupo silanol e são encontrados em maior concentração na estrutura interna do composto. Os grupos silanóis são formados na superfície da sílica no decorrer de sua síntese durante a etapa de condensação-polimerização de  $\text{Si(OH)}_4$  ou como resultado da rehidroxilação da sílica termicamente desidroxilada quando tratada com água ou soluções aquosas.<sup>3</sup>

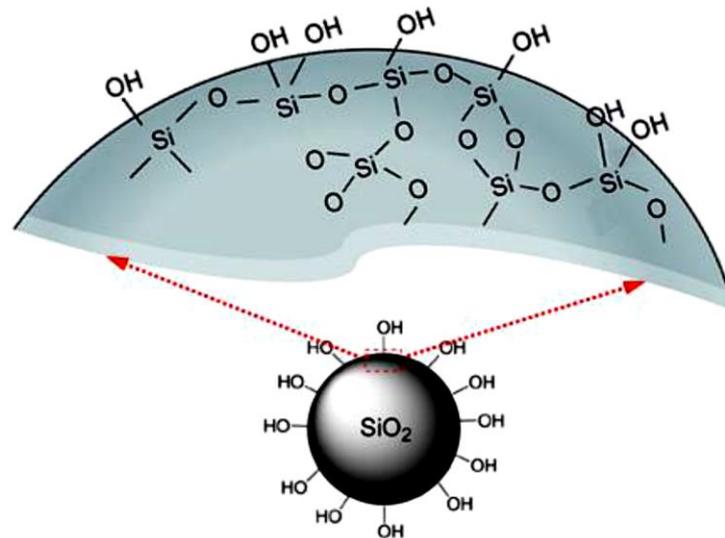
O grupo silanol também pode ser encontrado na estrutura interna das partículas de  $\text{SiO}_2$  e são denominados como silanóis internos, sendo considerados em alguns casos, água estruturalmente ligada ao átomo de silício (Si).<sup>3</sup> Os grupos siloxanos e silanóis podem ser observados na Figura 2.4.

Os grupos hidroxila (OH) da superfície da sílica são os principais centros de adsorção de moléculas de água. Por isso, a presença desses grupos possibilita a modificação da mesma para determinadas aplicações como métodos de separação e purificação em processos industriais, sensores eletroquímicos, suporte para catalisadores e superfícies hidrofóbicas.<sup>21</sup>

Impurezas como íons de sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ) ou alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) podem ser captadas durante a síntese em meio alcalino e serem vedados dentro das

partículas coloidais durante a síntese, formando tetraedros isomórficos com uma valência negativa na estrutura da partícula (no caso dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ) ou substituindo as hidroxilas do grupo silanol (no caso dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ).<sup>3</sup>

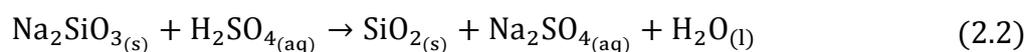
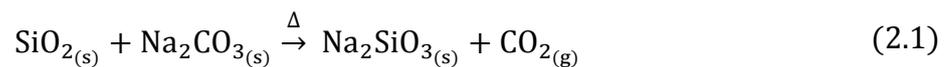
Figura 2.4 – Grupos silanóis e siloxanos na estrutura da sílica.



Fonte: Figueiredo, S. S., (2018).

### 2.2.1 Síntese de sílica

Em escala industrial, a sílica de elevada pureza pode ser obtida a partir da reação química entre o quartzo, proveniente da mineração, e o pó de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sob altas temperaturas (1300–1500 °C), resultando em silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Este último reage com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para precipitar o pó de sílica.<sup>4</sup> As reações 2.1 e 2.2 representam as reações químicas envolvidas nesse processo.



Esse método é potencialmente poluente, uma vez que gera grandes quantidades de efluentes líquidos e gases de efeito estufa. Por exemplo, para produzir uma tonelada de  $\text{SiO}_2$  são necessárias 1,63 toneladas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,77 toneladas de

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , resultando em 0,73 tonelada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), 2,37 toneladas de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e 0,3 tonelada de água residual ( $\text{H}_2\text{O}$ ), considerando as reações estequiométricas 2.1 e 2.2. Em adição, necessita de elevado consumo energético, comparado as sínteses utilizando precursores sintéticos.<sup>4</sup>

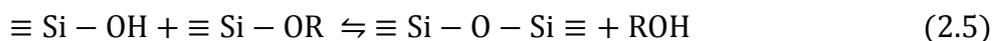
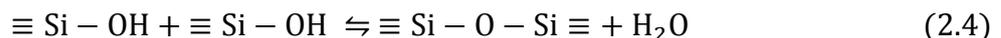
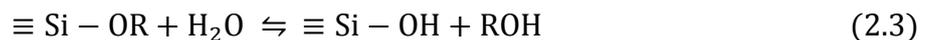
Por outro lado, a sílica pode ser produzida por diferentes métodos como o processamento sol-gel, síntese hidrotérmica, sonoquímica, síntese por plasma, por combustão e por microemulsão reversa.

A síntese via sol-gel da sílica consiste em transformar as espécies contendo Si-OR e Si-OH em compostos siloxanos (Si-O-Si) por reações de hidrólise e condensação. Este método foi descrito pela primeira vez por Ebelman, em 1846, que observou que os alcóxidos hidrolisavam lentamente na presença de umidade, originando a sílica hidratada.<sup>23,24</sup>

Esta rota de síntese, para a obtenção de materiais óxidos, tem como vantagem a utilização de menores temperaturas, quando comparadas com os processos por reações em estado sólido. Além disso, em função dos precursores e das condições da síntese, esta rota permite a obtenção de materiais com elevada pureza, homogeneidade química e microestrutura uniforme.<sup>24</sup>

Para a obtenção da sílica via rota sol-gel, os precursores mais utilizados são as soluções aquosas de silicatos  $\text{M}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) e os alcóxidos de silício  $\text{M}(\text{OR})_x$  onde R é um grupo alquil (por exemplo metil, etil, propil). O TEOS e o TMOS são os mais empregados nesse tipo de síntese.<sup>23</sup>

A síntese da  $\text{SiO}_2$  é baseada nas reações de hidrólise e condensação. Na hidrólise há a formação dos grupos reativos silanol,<sup>23</sup> conforme reação 2.3. E nas reações de condensação ocorre a formação de pontes de oxigênios, originando os grupos siloxanos,<sup>23</sup> como apresentado nas reações 2.4 e 2.5.



Para a obtenção de um gel estável, as ligações do grupo siloxanos devem ser maximizadas e, conseqüentemente, os grupos silanol e alcóxidos (Si-OR) devem ser minimizados.<sup>23</sup>

Partículas de sílica na ordem de nanômetros podem ser sintetizadas pela rota sol-gel, pelo método de Stöber. Esse método, desenvolvido em 1968, consiste na preparação de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> esféricas e monodispersas pela hidrólise do TEOS seguida das reações de condensação em meio alcoólico com a presença de catalisadores básicos ou ácidos, como o hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e o ácido clorídrico (HCl), respectivamente.<sup>25</sup>

Esse método é muito empregado na obtenção de nanopartículas por ser considerado simples e eficiente. Porém, as variáveis de processo (concentração dos reagentes, temperatura e taxa de agitação, por exemplo) podem ter influência na morfologia e no tamanho das partículas obtidas.<sup>25</sup>

Outro método empregado para a produção de sílica é a síntese por microemulsão reversa. Neste processo, o surfactante é dissolvido em um solvente orgânico originando micelas, que sob a presença de água, os grupos polares se organizam e formam microcavidades, com água em seu interior. Essas estruturas são denominadas micelas reversas e é onde as partículas de SiO<sub>2</sub> são formadas a partir da adição dos precursores e, possivelmente, dos catalisadores.<sup>26</sup>

Neste procedimento, empregado no trabalho de Bagwe,<sup>27</sup> foi utilizado o TEOS como precursor da sílica, o triton X-100 como surfactante, o hexano e o ciclohexano como solvente orgânico e uma solução aquosa de amônia como catalisador.

Neste caso, a formação da SiO<sub>2</sub> foi iniciada com as reações de hidrólise do precursor alcóxido em meio aquoso, originando os grupos silanóis. Esses grupos reagiram com a parte polar do surfactante formando as micelas reversas, que também atuaram como estabilizantes para a formação das nanopartículas. Dentro dessas micelas ocorrem as reações de condensação que resultam na formação dos grupos siloxanos, no qual é possível a obtenção de sílica com tamanho médio de partícula entre 80 e 100 nm.<sup>27</sup>

Utilizando os reagentes de partida mencionados anteriormente, pode-se sintetizar SiO<sub>2</sub> pelos métodos hidrotérmico e sonoquímico. O primeiro ocorre em meio ácido ou básico, sob agitação constante, com etapa de envelhecimento sob condições ambientes ou temperaturas mais elevadas (em torno de 100 °C) e, em seguida, o material é colocado em uma autoclave para a obtenção de partículas esféricas, monodispersas e nanométricas. A rota sonoquímica consiste na exposição dos reagentes, em suspensão, a ondas ultrassônicas, permitindo a obtenção de materiais com alta homogeneidade química e morfológica.<sup>28</sup>

Partículas de sílica com dimensões nanométricas podem ser obtidas pelo processo de plasma térmico de radiofrequência. Esse método envolve fenômenos de transporte, termodinâmica e cinética química, combinando modelos teóricos com condições experimentais para a obtenção de nanopartículas de materiais cerâmicos e metálicos.<sup>29</sup>

Nesse processo, utiliza-se partículas de SiO<sub>2</sub> com diâmetro na ordem de 2–5 µm como material de alimentação no reator. Essas partículas são pulverizadas e misturadas com os gases de plasma, formando uma nuvem de vapor. Durante essa etapa, as nanopartículas são obtidas a partir do contato rápido entre os núcleos formados e a região mais fria do reator. Em seguida, o sistema partícula–gás é transferido para um separador ciclone, onde as nanopartículas são coletadas.<sup>29</sup>

Uma das principais vantagens desse método é a baixa produção de resíduo e a não utilização de combustível fóssil ou outras substâncias nocivas ao meio ambiente. Por outro lado, tem um alto consumo energético.

Há outros métodos para a síntese da sílica, onde é possível obter partículas com diferentes características. E é importante ressaltar que o controle das variáveis de processo (como reagentes utilizados, temperatura e tempo de síntese) devem ser ajustados para as condições otimizadas de acordo com as propriedades e aplicações desejadas para o material obtido.

### 2.2.2 Obtenção da sílica a partir de resíduos agrícolas

Os resíduos agrícolas podem ser uma fonte alternativa, econômica e ambientalmente amigável para a obtenção da sílica. Este composto pode ser extraído da casca de arroz, do bagaço da cana-de-açúcar, do sabugo de milho, do trigo e da cevada, por exemplo. Porém, concentrações maiores de SiO<sub>2</sub> são encontradas nas plantas do tipo acumuladoras de silício (Si), como é o caso do arroz e da cana-de-açúcar, onde a absorção de Si pode exceder os teores de macronutrientes.<sup>30</sup>

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma erva perene (ciclos produtivos longos) constituída, basicamente, por caules e folhas. No caule concentra-se o caldo que é extraído para a produção de açúcar e álcool. Nesses processos são originados o resíduo sólido conhecido como bagaço da cana-de-açúcar (BCA), que é normalmente utilizado para produção de energia ou material de reforço na indústria da construção civil.<sup>31</sup>

Nos últimos anos, buscou-se novas alternativas para a deposição desse resíduo, evitando o descarte incorreto e a poluição do meio ambiente. Por apresentar um teor de SiO<sub>2</sub> variando entre 70–90%, após processos de tratamento térmico,<sup>31</sup> o BCA pode ser utilizado como fonte para obtenção da sílica e ser uma alternativa ao uso dos precursores sintéticos.

No trabalho de Vaibhav<sup>32</sup> foi reportado a extração da SiO<sub>2</sub> a partir do BCA através de um tratamento térmico a 900 °C por um período de 7h. As cinzas obtidas foram submetidas ao processo de dissolução, a partir de uma solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH) e posterior precipitação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O precipitado foi centrifugado, lavado com água quente e seco a 80 °C por 24h. Esse procedimento resultou em partículas com diâmetro de 20–40 nm e uma pureza superior a 52%.

A aplicação da sílica obtida a partir do BCA como material adsorvente foi estudada por Rovani.<sup>33</sup> Nesse trabalho, a SiO<sub>2</sub> foi dissolvida em NaOH e precipitada em um sistema bifásico, formado pelo ácido e um catalisador catiônico para controlar o tamanho das partículas e evitar aglomeração. Após as reações, o gel obtido foi centrifugado para obtenção das nanopartículas. Os resultados das caracterizações mostraram que o pó obtido era formado por partículas menores que 20 nm e área de superfície específica de 131 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os testes de eficiência indicaram que a SiO<sub>2</sub> tinha grande capacidade de adsorção, com possibilidade de reaproveitamento podendo ser aplicada como material adsorvente.<sup>33</sup>

O sabugo de milho (SM) também pode ser uma fonte alternativa para obtenção da sílica, visto que 60% dos constituintes inorgânicos é SiO<sub>2</sub>. Dessa forma, Velmurugan<sup>34</sup> propôs a síntese da sílica pelo método sol-gel, utilizando as cinzas do SM para obtenção do silicato de sódio, utilizado como precursor. As partículas obtidas apresentaram tamanho médio de 50 nm, elevada pureza e resultados promissores para aplicação como material com atividade catalítica.<sup>34</sup>

Convém ressaltar que a concentração de sílica nas plantas depende de vários fatores como a localização geográfica, quantidade desse composto no solo, tipo de solo, condições de irrigação, fertilizantes utilizados, condições climáticas e até do genótipo das espécies.<sup>4,30</sup>

Além disso, as propriedades da SiO<sub>2</sub> obtida a partir das fontes alternativas são influenciadas pelas condições de extração e síntese, como o equipamento de queima, tempo, taxa de aquecimento, etapas de beneficiamento e pré-tratamento, reagentes e concentrações utilizadas, método de síntese empregado e outros.<sup>4</sup>

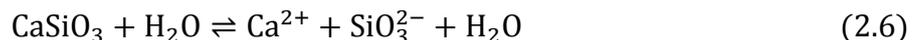
### 2.2.2.1 Sílica obtida a partir do resíduo agrícola casca de arroz

Dentre os resíduos mais utilizados como fonte alternativa para a obtenção da sílica, os do setor orizícola são destaque, dado a grande quantidade desse composto disponível na palha, na casca e nas cinzas desses resíduos.

A sílica encontrada nas plantas, em geral, é denominada biogênica e é caracterizada por apresentar estrutura amorfa, semelhante a um gel e com número variável de grupos hidroxilas (OH) na superfície. São formadas por partículas extremamente pequenas (menores que 5 nm) agregadas, que formam de uma estrutura contínua.<sup>35</sup>

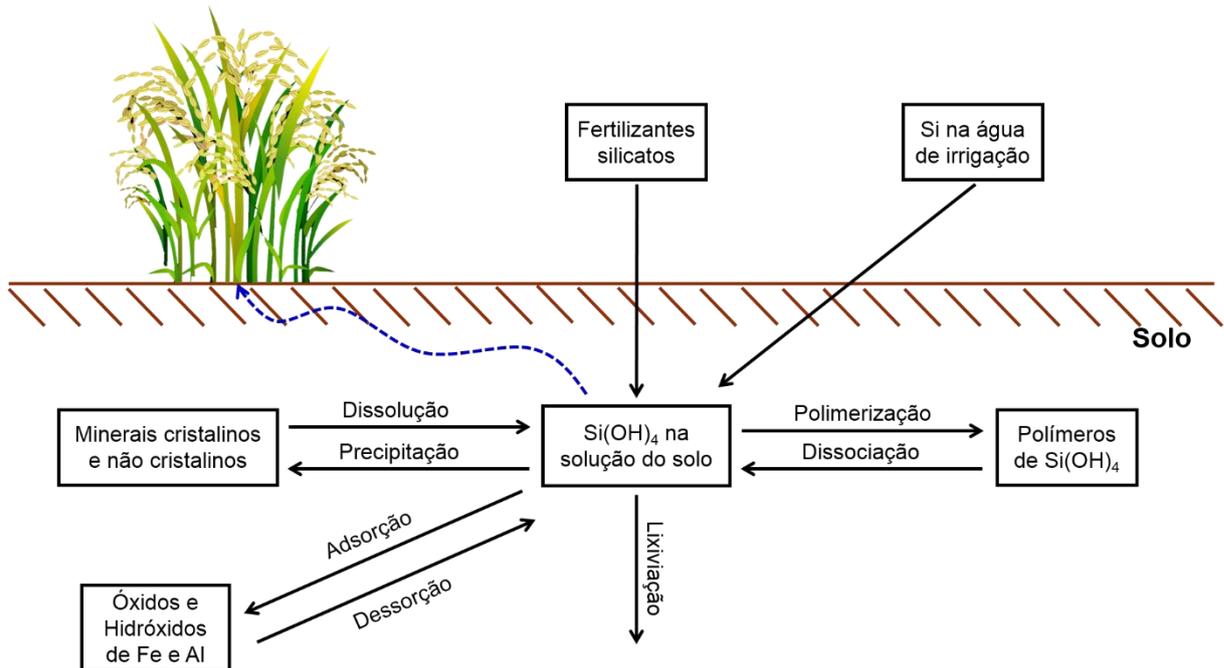
O silício (Si) presente no solo é resultado da decomposição de resíduos vegetais, liberação do Si a partir de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e de alumínio (Al), dissolução de minerais, adição de fertilizantes silicatos, dissociação das moléculas de ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) e água de irrigação, como representado na Figura 2.5.<sup>36</sup>

Os fertilizantes de Si são normalmente neutros ou ligeiramente alcalinos e o efeito neutralizante, promovido por silicatos, na acidez do solo ocorre através das reações 2.6, 2.7 e 2.8, resultando nas moléculas de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .<sup>36</sup>



Na Figura 2.5 também é possível observar os principais processos de reação e transformação que influenciam nas concentrações de silício presente no solo e, conseqüentemente, absorvido pelas plantas.

Figura 2.5 – Representação dos principais processos de reação e transformação que influenciam nas concentrações de Si no solo.

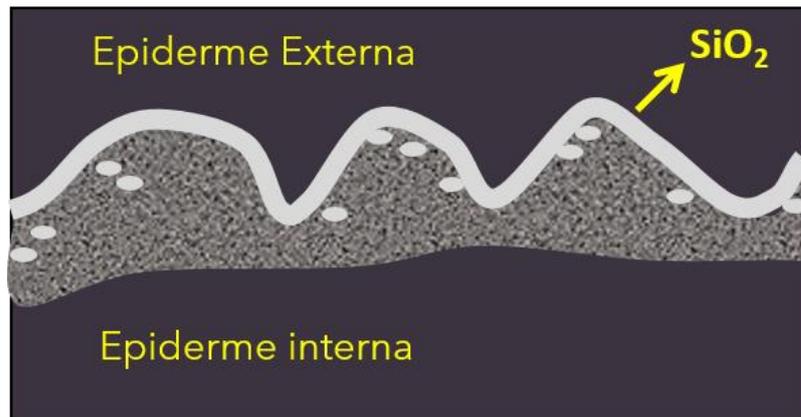


Fonte: Adaptado de Filho, Oscar F. L., (1999).

A produção de sílica se dá pela absorção do silício do solo pelas raízes das plantas na forma de uma molécula não dissociada de ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). Por meio do processo de transpiração, essa molécula é levada até a epiderme externa, juntamente com o vapor de transpiração, se concentrando nessas regiões sob a forma de sílica gel ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),<sup>21,22,30</sup> como observado na representação da Figura 2.6.

Esse procedimento acontece em consequência da saturação do ácido monossilícico no solo, que sofre reações de policondensação produzindo partículas coloidais de sílica hidratada. O processo pode ser dividido em três etapas principais: a) polimerização das unidades monoméricas para formar núcleos estáveis; b) crescimento dos núcleos para formar partículas esféricas; e c) formação de aglomerados de partículas dando origem às estruturas ramificadas.<sup>30,35</sup>

Figura 2.6 – Representação da distribuição da sílica na casca de arroz.



Fonte: Autora.

A sílica por ser inerte, aumenta a resistência contra fungos e patógenos, visto que o acúmulo deste na epiderme externa forma uma espécie de barreira física para a planta, dificultando a penetração de fungos e oferecendo proteção a condições adversas do meio. Além disso, melhora o processo de fotossíntese da planta, uma vez que o silício promove o fortalecimento da parede celular das folhas e dos caules, deixando as mesmas mais eretas e com uma área de exposição maior ao sol.<sup>37,38</sup>

Em virtude da grande quantidade de sílica presente na CA, muitos trabalhos foram publicados apresentando diferentes métodos de extração desse composto, sendo o mesmo uma alternativa como matéria-prima para diferentes aplicações.

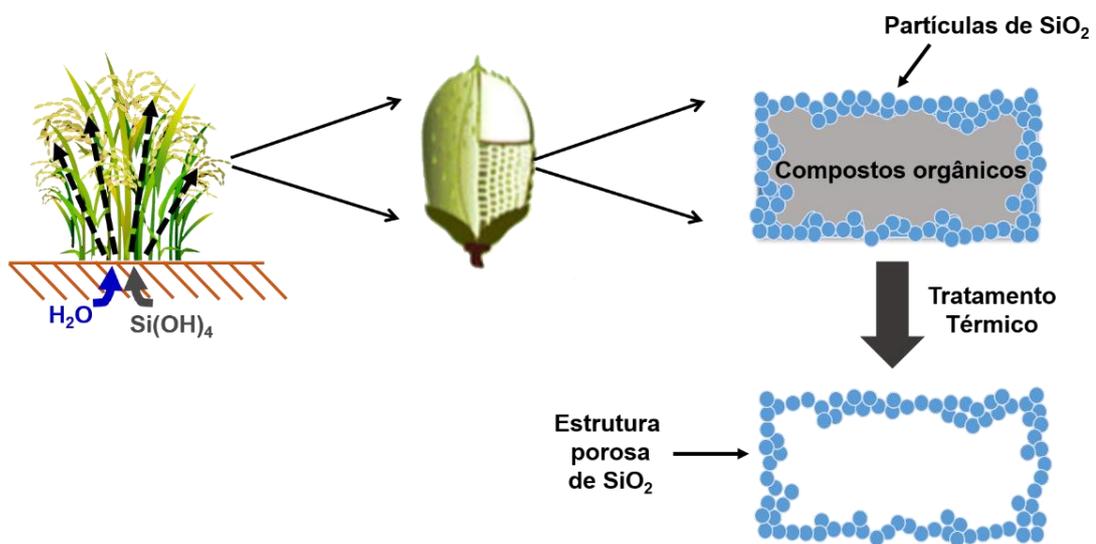
Nos trabalhos publicados, é comum observar uma etapa inicial de lavagem com soluções ácidas, a fim de se obter um composto com maior grau de pureza. A partir desse procedimento é possível solubilizar algumas impurezas metálicas presentes na casca de arroz natural, como o sódio, magnésio, potássio e alumínio, e hidrolisar parcialmente as substâncias orgânicas.<sup>4-7</sup> Esse procedimento é conhecido como lixiviação ácida.

Após a lavagem ácida, o material segue para o tratamento térmico com o objetivo de remover os compostos orgânicos. Alguns autores estudaram a influência do tempo e da temperatura nesta etapa, como por exemplo Athinarayanan<sup>12</sup> que constatou que o tratamento térmico a 700 °C por 1h foi suficiente para produzir sílica de alta pureza e estrutura amorfa, com potencial para aplicações fotoluminescentes e medicinais.

O trabalho de Bakar<sup>9</sup> reportou a obtenção da sílica da CA com pureza de, aproximadamente, 99%, estrutura amorfa e tamanho de partícula de 0,52  $\mu\text{m}$  após tratamento inicial com surfactante, seguida das etapas de lixiviação ácida e tratamento térmico a 600  $^{\circ}\text{C}$  por 2h.

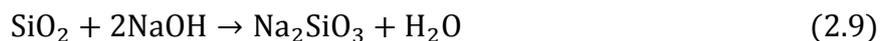
Na Figura 2.7 observa-se a representação esquemática de um processo de obtenção da sílica amorfa depositada na parede celular da casca de arroz.

Figura 2.7 – Representação esquemática da obtenção da sílica a partir da casca de arroz após o tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de Shen, Yafei., (2017).

Outra forma de obtenção da sílica é a partir da solubilização das cinzas da casca de arroz em uma solução concentrada de  $\text{NaOH}$ , visto a alta solubilidade da  $\text{SiO}_2$  em valores de pH acima de 10. Este método de extração permite a obtenção de uma sílica gel com alto teor de pureza, solubilizando-a em condições alcalinas e precipitando-a em condições ácidas,<sup>4</sup> conforme as reações 2.9 e 2.10.



Nesse processo, a  $\text{SiO}_2$  é formada pela reação de condensação da solução com alto teor de sílica gel, formada a partir da acidificação do silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).<sup>4</sup> Esse processo pode ser dividido em três fases:

- polimerização do monômero para formar as partículas;
- crescimento das partículas; e
- aglomeração das partículas em cadeias ramificadas que se estendem por todo o sistema.

Esse método de precipitação pode ser combinado com os métodos de lixiviação ácida e tratamento térmico para a obtenção de uma sílica de elevada pureza e tamanho de partícula na faixa de nanômetros.

No trabalho de Rafiee<sup>8</sup> foi estudado a extração da sílica da casca de arroz pelo processo químico de lixiviação ácida e tratamento térmico. As nanopartículas foram obtidas pelas etapas de dissolução e precipitação. Após esse procedimento, o material apresentou diâmetro médio de 60 nm e alta área de superfície específica.

Neste trabalho, seguindo os processos apresentados por Song et al.,<sup>5</sup> será adotada a rota termoquímica tendo como principais etapas a lixiviação ácida e o tratamento térmico. A primeira etapa é realizada com o objetivo de solubilizar os componentes metálicos presentes na casca de arroz. Esse procedimento realizado sob diferentes concentrações de ácido, visa encontrar o valor mínimo com máximo rendimento de extração da SiO<sub>2</sub>. Em seguida, a CA é submetida a etapa de aquecimento para remoção dos compostos orgânicos e obtenção da sílica amorfa.

Uma nova metodologia de dissolução e precipitação após o tratamento térmico para obtenção de nanopartículas de sílica é proposta, tendo em vista a reprodutibilidade e o controle das características finais, buscando-se um procedimento simples, de fácil execução e que contribua para um ciclo de produção ambientalmente mais amigável.

### **2.3 Aplicação da sílica obtida a partir da casca de arroz**

A utilização de resíduos agrícolas como fonte alternativa de sílica vem sendo muito explorada nos últimos anos devido à versatilidade que esse material apresenta. Sendo a casca de arroz um dos passivos ambientais com maior teor de SiO<sub>2</sub>, alguns autores estudaram a viabilidade de se utilizar a sílica biogênica em diferentes áreas, como destacado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Aplicações da sílica biogênica obtida a partir da casca de arroz.

Aplicação	Processo	Especificações	Referência
Catalisadores heterogêneos	Lixiviação ácida e tratamento térmico.	Estrutura porosa com alta área de superfície específica	Adam, F. Appaturi, J. N. Iqbal, A. <sup>39</sup>
Liberação de fármacos	Tratamento térmico seguido pelas etapas de dissolução e precipitação, com surfactantes.	Partículas com alta pureza e tamanho médio na faixa de nanômetros; estrutura porosa com alta área de superfície e tamanho de poro.	Rajanna, S. K. et al. <sup>40</sup>
Reconstrução de tecido humano	Lixiviação ácida sob condições hidrotérmicas seguida por tratamento térmico.	Partículas com alta pureza, estrutura amorfa e tamanho médio na faixa de nanômetros.	Alshatwi, A. A. Athinarayanan, J. Periasamy, V. S. <sup>41</sup>
Baterias de íon-lítio	Tratamento térmico seguido por redução magnesiotérmica.	Nanopartículas; Morfologia regular; Ampla área de superfície específica e volume de poro.	Sekar, S. <sup>42</sup>

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção apresenta o desenvolvimento experimental realizado neste trabalho e as principais técnicas de caracterização utilizadas.

#### 3.1 Materiais de partida

Neste trabalho, a casca de arroz (CA) utilizada como fonte para extração da sílica foi procedente do arroz tipo branco agulhinha, da espécie *Oryza sativa*, cultivado no município de Uruguaiana, estado do Rio Grande do Sul. Esse resíduo foi fornecido após as etapas de beneficiamento do arroz, pela empresa Ruston Alimentos Ltda.

Para obtenção da sílica a partir da CA utilizou-se ácido clorídrico (HCl) 37% P.A da Merck e hidróxido de sódio (NaOH) P.A da Synth.

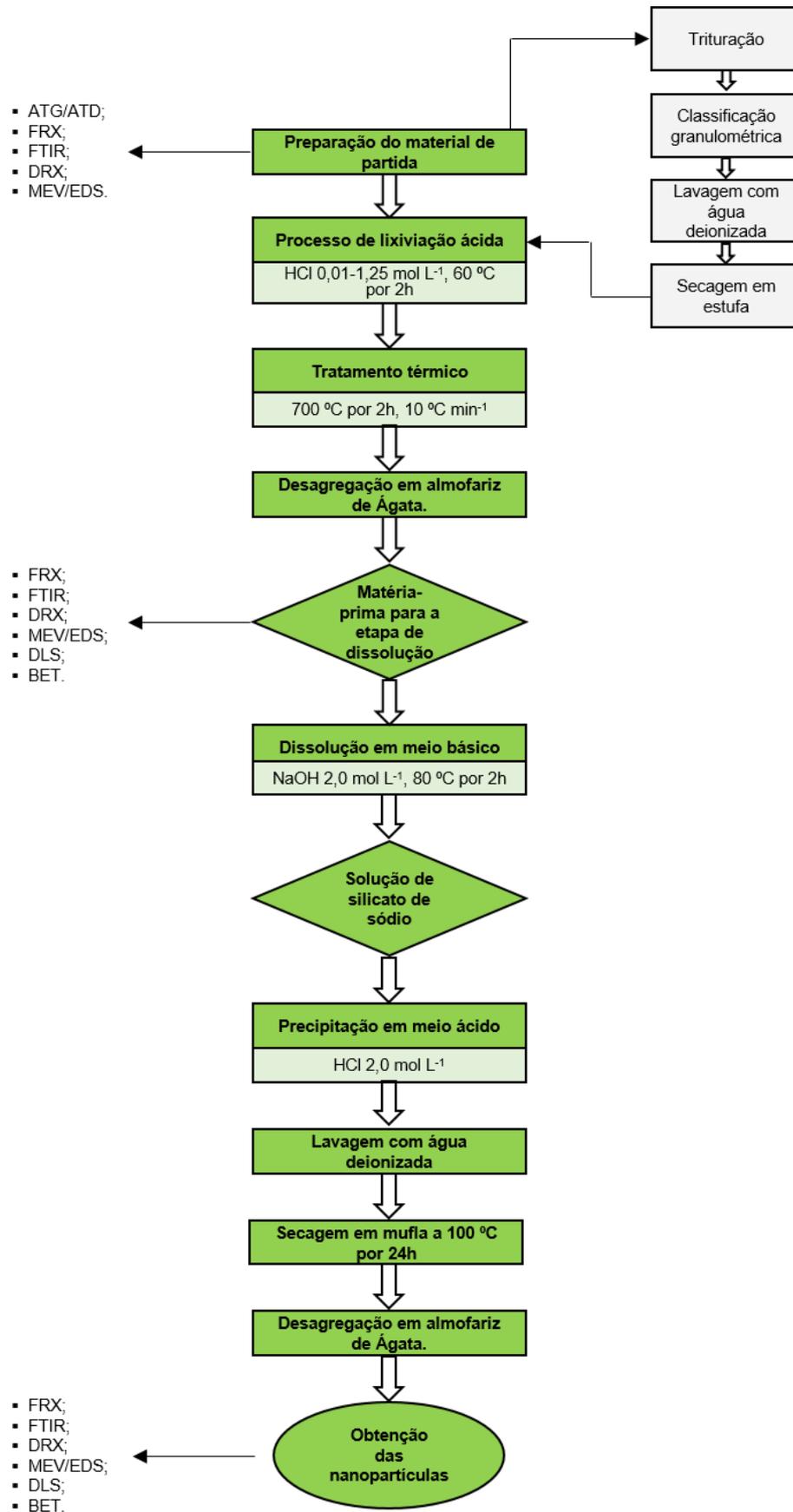
#### 3.2 Procedimento experimental

Considerando que a casca de arroz contém cerca de 20% em massa de sílica ( $\text{SiO}_2$ ),<sup>4</sup> escolheu-se para a extração desse composto a rota termoquímica de lixiviação ácida seguida da etapa de tratamento térmico. O tratamento químico foi realizado com o objetivo de remover os componentes metálicos presentes na casca de arroz e o térmico para eliminar os compostos orgânicos, a fim de obter um material com predomínio de  $\text{SiO}_2$ .

Visto a importância tecnológica da sílica em dimensões nanométricas (Tabela 2.1), também foi proposta uma rota química para permitir a obtenção de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  utilizando as etapas de dissolução em meio básico e precipitação em meio ácido.<sup>4</sup>

Nesta etapa se estuda a influência da proporção molar entre o material precursor e a solução de dissolução em função do tamanho de partículas resultante ao final do procedimento, visto que essa condição é uma variável importante e pode influenciar diretamente na distribuição de tamanho e área de superfície do material obtido.<sup>5</sup> É importante ressaltar que a proposta é se utilizar apenas os reagentes NaOH e HCl na obtenção das nanopartículas, sem a adição de estabilizantes ou qualquer outro reagente. As principais etapas do procedimento experimental realizado podem ser observadas no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotado.



Fonte: Autora.

### 3.2.1 Preparação do material de partida – casca de arroz (CA)

Inicialmente, as CA foram submetidas a uma etapa de seleção e limpeza, para retirar impurezas grosseiras tais como caules, folhas e outros elementos que podem permanecer até o final como impureza na sílica. Em seguida, as CA foram trituradas em um triturador de facas (Philco), com velocidade de rotação controlada e submetidas a uma classificação granulométrica por peneiramento, separando para este estudo o material com tamanho médio entre 75  $\mu\text{m}$  (200 mesh) e 125  $\mu\text{m}$  (115 mesh). Essa etapa foi realizada com o objetivo de melhorar a homogeneidade de interação da CA com a solução ácida durante o tratamento químico. Na sequência, o material obtido foi lavado com água deionizada até pH 7 e mantido na estufa na temperatura de 80 °C por 24h. O material foi armazenado em sacos plásticos selado.

Após a realização destas etapas, o produto resultante, nomeado aqui como casca de arroz natural (CAN), foi analisado para determinação da composição química por fluorescência de raios X (FRX), estabilidade térmica por meio da análise de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), composição mineralógica através da difração de raios X (DRX) e morfologia utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3.2.2 Lixiviação ácida

A etapa de lixiviação ácida foi realizada utilizando soluções de diferentes concentrações de HCl, visando encontrar a concentração mínima que resultasse em uma alta eficiência na remoção das impurezas metálicas. Dessa forma, foram preparadas soluções com concentração variando de 0,01 mol L<sup>-1</sup> e 1,25 mol L<sup>-1</sup>.

Em um béquer foram adicionadas 50 mL de solução ácida e 10 g da amostra CAN. Esse sistema foi mantido sob agitação mecânica (IKA – RW20D), na temperatura de 60 °C por 2h, fazendo-se uma adaptação do trabalho de Song et al.<sup>5</sup>

O material lixiviado foi lavado sucessivamente com água deionizada (DI) até pH 7 e seco em estufa a 100 °C por 24h.

Após esta etapa, a casca de arroz quimicamente tratada (CATQ) foi classificada e nomeada de acordo com as condições de tratamento descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Identificação da casca de arroz após o tratamento químico (CATQ) de acordo com a concentração ácida utilizada.

Nomenclatura das amostras	Concentração da solução de HCl
CATQ [0,01]	0,01 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [0,10]	0,10 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [0,25]	0,25 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [0,50]	0,50 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [0,75]	0,75 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [1,00]	1,00 mol L <sup>-1</sup>
CATQ [1,25]	1,25 mol L <sup>-1</sup>

Fonte: Autora.

### 3.2.3 Tratamento térmico

Após a lixiviação ácida, as amostras CATQ foram submetidas ao tratamento térmico para remoção dos compostos orgânicos. Esse procedimento foi realizado em forno tipo mufla, marca EDG, modelo f3000.

Os parâmetros do tratamento térmico empregado neste trabalho foram previamente estudados por meio das análises de ATG e ATD.

O material obtido foi desagregado manualmente em um almofariz de ágata e denominado casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT). As amostras foram caracterizadas determinando-se a composição química e estrutura por FRX e FTIR respectivamente, composição mineralógica (DRX), morfologia (MEV), distribuição granulométrica (DLS), área de superfície específica e tamanho médio de poros pela análise de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (BET).

### 3.2.4 Obtenção de nanopartículas de sílica

O material obtido anteriormente (CATQT) foi utilizado como matéria-prima para a etapa de dissolução alcalina com solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> (equação 2.9). A massa variando de 300 a 900 mg, isto é, de 0,005 a 0,015 mol de SiO<sub>2</sub>, foi adicionada em um balão de fundo chato juntamente a 9 mL da solução básica, correspondendo a 0,018 mol de NaOH. A dissolução ocorreu sob agitação magnética e aquecimento a 80 °C (El Labor Ltda), por um período de 2h, conforme adaptação de Song et al.<sup>5</sup> No sistema

foi acoplado um condensador de bolas evitando a evaporação da solução com o tempo, como observado na Figura 3.2 (a).

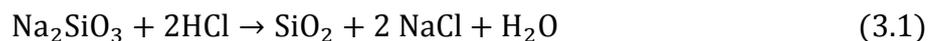
Após essa etapa, as soluções resultantes foram nomeadas de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Identificação das soluções após a etapa de dissolução de acordo com a quantidade em mol utilizada.

Amostra CATQT (mol de SiO <sub>2</sub> )	Identificação
0,005	S1
0,010	S2
0,015	S3

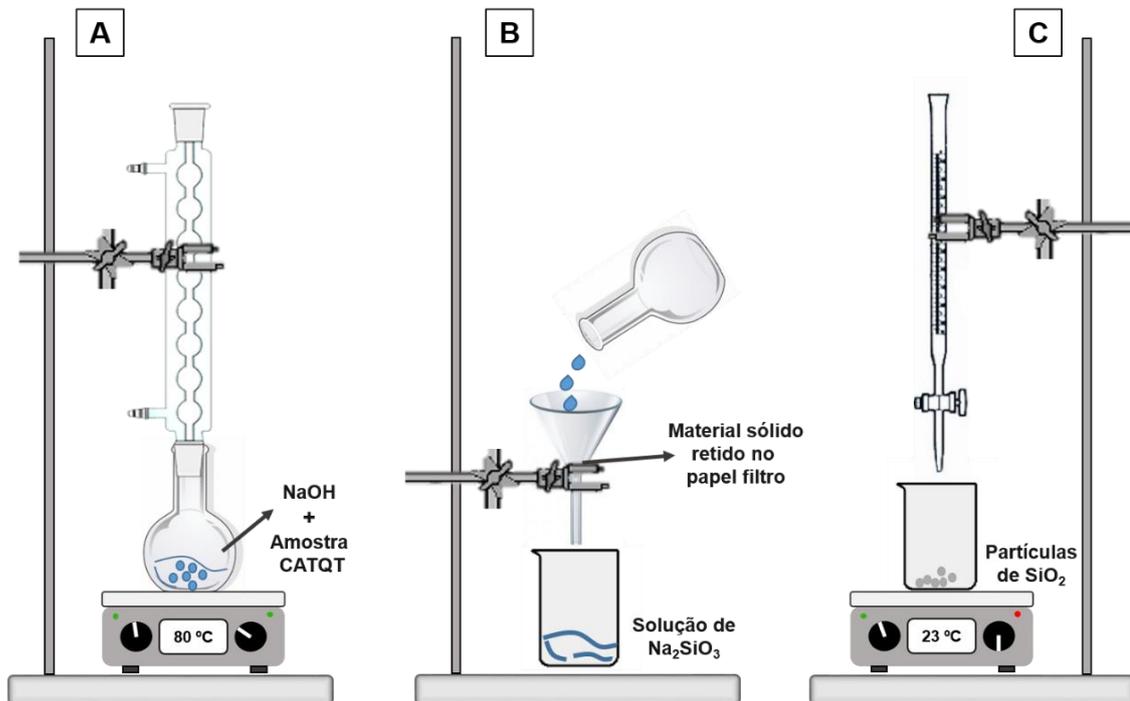
Fonte: Autora.

As soluções resultantes (S1, S2 e S3) foram resfriadas até temperatura ambiente e submetida ao processo de filtração para remoção das partículas que, eventualmente, não foram dissolvidas, como mostrado no esquema da Figura 3.2 (b). Em seguida, a amostra foi submetida a etapa de precipitação com uma solução de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, que foi mantida sob agitação até a formação de um gel, conforme Figura 3.2 (c). A equação 3.1 exibe a reação de precipitação.



As equações 2.9 e 3.1 mostram que são necessários 2 moles de NaOH para cada mol de SiO<sub>2</sub>. Por isso, em princípio, 9 ml de solução de NaOH 2 mol<sup>-1</sup>, que correspondem a 0,018 mol, reagem com no máximo 0,009 mol (540 mg) de SiO<sub>2</sub>. Dessa forma, considerando a estequiometria da reação, foram analisadas três condições diferentes: com quantidade excedente de NaOH, próxima da condição estequiométrica e com quantidade limitante de NaOH para verificar a sua influência na distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica do material obtido.

Figura 3.2 – Representação do sistema utilizado para dissolução e precipitação das partículas de sílica.



Fonte: Autora.

O gel obtido foi transferido para tubos de centrifugação, completados com água DI e submetidos ao processo de centrifugação a 4000 rpm por 5 min, descartando-se a fase sobrenadante. Essa etapa foi realizada com o objetivo de eliminar as impurezas solúveis formadas durante a etapa de precipitação. Por isso, foi realizada diversas vezes.

Em seguida, o produto obtido foi colocado na estufa na temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24h para eliminação da água e, após esse período, foi desagregado manualmente em almofariz de ágata e foram denominadas nanopartículas de sílica (NP) de acordo com as condições experimentais, conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Nomenclatura das amostras após as etapas de dissolução e precipitação de acordo com a razão molar de  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  utilizada.

Nomenclatura das amostras	Razão molar ( $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$ )
NP1	5:18
NP2	10:18
NP3	15:18

Fonte: Autora.

As amostras foram caracterizadas determinando-se a composição química e estrutura por FRX e FTIR respectivamente, composição mineralógica (DRX), morfologia (MEV), distribuição granulométrica (DLS), área de superfície específica e tamanho médio de poros pela análise de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (BET).

### 3.3 Técnicas de caracterização

Amostras da casca de arroz natural (CAN) e do material obtido após os tratamentos (CATQT e NP) foram caracterizadas utilizando as técnicas apresentadas a seguir.

#### 3.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria

A análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada para acompanhar a variação da massa da amostra casca de arroz natural (CAN) com o aumento da temperatura.

A análise térmica diferencial (ATD) foi realizada para identificar possíveis mudanças estruturais da amostra CAN em função do aumento da temperatura e as condições de decomposição dos seus constituintes orgânicos.<sup>43</sup> Essa técnica determina a diferença entre as temperaturas da amostra analisada e de um material de referência termicamente inerte. Ambas são colocadas em cadinhos idênticos e posicionadas no equipamento que contém termopares. À medida que são aquecidos linearmente, a diferença de temperatura entre eles é registrada ( $\Delta T = T_{\text{referência}} - T_{\text{amostra}}$ ) e as alterações estruturais são identificadas por picos exotérmicos pela liberação de energia térmica ou endotérmicos por absorção de calor.<sup>44,45</sup>

As termoanálises foram conduzidas em um analisador térmico da marca Netzsch, modelo STA-409. O intervalo de temperatura utilizado foi de 25 °C a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera normal.

#### 3.3.2 Espectrometria por fluorescência de raios X

A análise de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica utilizada para determinar os elementos presentes em um material a partir de uma amostra (percentuais em massa). A FRX é baseada na excitação de átomos do material por um feixe de raios X, onde as emissões fluorescentes secundárias são

detectadas e são diretamente dependentes do tipo e da concentração de cada elemento presente na amostra.<sup>44</sup>

Existem dois tipos de espectrômetros que utilizam a técnica de detecção de radiação fluorescente: espectrometria por energia dispersiva (EDS) e o espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS). No EDS a detecção dos elementos é feita a partir da energia das emissões características de raios X das espécies excitadas presentes na amostra. No WDS a detecção ocorre pela seleção dos diferentes comprimentos de onda correspondentes aos elementos analisados.<sup>44</sup>

A análise por fluorescência de raios X permite detectar elementos com concentração a partir de 10 ppm e peso atômico maior que 11, sendo possível analisar amostras em estado líquido ou sólido.<sup>45</sup>

As amostras CAN, CATQT e NP foram submetidas a essa análise em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-EDS), modelo EDX-720 da Shimadzu. As medidas foram realizadas sob vácuo, com tempo de leitura de 30 segundos, aproximadamente.

### 3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para identificar ligações químicas e grupos funcionais da amostra analisada e é baseada no modo vibracional das ligações específicas entre os átomos que constituem o material.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está entre o visível e o micro-ondas, com comprimentos de onda na faixa de 0,7–1000  $\mu\text{m}$ , onde a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos pode absorver a radiação e ser excitado. A frequência com que as moléculas vibram depende das massas dos átomos e da rigidez das suas ligações.<sup>46</sup>

Mediante a absorção de energia por essas moléculas, são gerados espectros de absorção que podem ser interpretados a partir da comparação com bandas teóricas reportadas na literatura, identificando-se os grupos funcionais e ligações químicas da amostra analisada.

Os espectros de FTIR podem ser obtidos em diferentes condições experimentais. As mais utilizadas são: a transmissão, a transflexão e a reflexão total atenuada (ATR). No modo de transmissão a amostra é depositada em um substrato

transparente à radiação infravermelha (brometo de potássio – KBr, por exemplo) e os espectros são formados a partir da radiação não absorvida pela amostra (radiação transmitida). No modo de transflexão o material a ser analisado é depositado sob um substrato refletor, de maneira a que a radiação incidente interaja com a amostra e seja refletida pelo substrato de volta para a mesma. O material mais utilizado como substrato é a lâmina de vidro recoberta com uma camada de Ag/SnO<sub>2</sub>, devido a sua baixa emissividade.<sup>47</sup>

No modo reflexão total atenuada (ATR) a amostra é colocada diretamente sobre um material de reflexão interna com alto índice de refração como, por exemplo, cristais de diamante, germânio, seleneto de zinco e silício. A radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Se a amostra absorver determinado comprimento de onda dessa onda evanescente, ocorre uma atenuação do feixe cujo comprimento de onda corresponde às bandas de absorção no infravermelho, formando o espectro. Esse método tem a vantagem de não precisar de substrato específico e nem preparo especial da amostra para a análise.<sup>47</sup>

Para analisar os grupos funcionais e as ligações químicas das amostras CAN, CATQT e NP foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo Tensor 27, com o arranjo experimental do modo ATR dentro de um intervalo de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.4 Caracterização estrutural por difração de raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada para identificar fases cristalinas e obter informações estruturais do material analisado.<sup>45</sup> Essa técnica é baseada no fenômeno de difração, onde os feixes de raios X interagem com a amostra e produzem um padrão de interferência construtiva. A intensidade da difração é medida pelo movimento do detector em diferentes ângulos, formando um difratograma com a intensidade em função do ângulo de incidência. A partir desses dados é possível calcular e analisar as distâncias entre planos cristalinos característicos de cada material, sendo possível analisar a cristalinidade pelos picos formados.<sup>46</sup>

Os materiais que não apresentam picos de cristalinidade podem ser considerados amorfos, onde é identificado um padrão amplo de difração.

Dessa forma, essa técnica foi utilizada para identificar a estrutura da amostra CAN e possíveis alterações nas amostras CATQT e NP, uma vez que as condições de processamento e síntese poderiam interferir na estrutura do material obtido. As

análises foram realizadas no difratômetro Rigaku – Miniflex, usando radiação Cu-K $\alpha$ , com intervalo de medida entre 15° e 60° e passo de 0,5° s<sup>-1</sup>.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para analisar a partir de imagens a morfologia, tamanho de partícula e características microestruturais dos materiais. As imagens são formadas pela interação de um feixe de elétrons focalizado na amostra. Essa interação pode ocasionar espalhamentos múltiplos de elétrons, gerando diferentes tipos de sinais, que são detectados e convertidos em imagens de escala cinza com alta definição.<sup>48</sup>

As imagens podem ser formadas por elétrons secundários e retroespalhados, principalmente. Os elétrons secundários, gerados em todo o volume de interação com o feixe primário, são sensíveis à topologia da amostra devido a sua baixa energia. Os elétrons restroespalhados apresentam alta energia e fornecem informações de contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra.<sup>48</sup>

Também é possível realizar análises qualitativas de elementos químicos presentes na amostra quando se tem um EDS acoplado ao MEV. Após a interação com o feixe incidente, fótons com energia características podem ser liberados e detectados, indicando a presença dos respectivos elementos químicos. Os resultados obtidos são espectros de intensidade em função da energia dos elementos químicos.<sup>44</sup>

A microestrutura das amostras CAN, CATQT e NP foram analisadas utilizando-se um microscópio de bancada modelo TM 3000 da Hitachi, com EDS acoplado para análise de composição química superficial e um microscópio de bancada modelo JCM-6000 da JEOL.

As amostras particuladas foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas com o auxílio de uma pipeta em um suporte metálico recoberto com fita de carbono e colocadas sobre o porta amostra. As amostras de casca de arroz natural (CAN) foram posicionadas diretamente sobre o suporte com fita de carbono.

### 3.3.6 Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Essa técnica é baseada no espalhamento de

luz causado pelas partículas em suspensão, onde estão em constante movimento (movimento Browniano). A velocidade com que elas se movimentam depende do seu tamanho: partículas menores se movimentam mais rápido comparado às partículas maiores.<sup>49</sup>

O laser que incide na amostra é espalhado e detectado diversas vezes durante a análise. Nesse registro é observado a velocidade com que as partículas se movem em um determinado período. A partir dessas informações o tamanho médio e a distribuição de tamanho das partículas podem ser calculados.<sup>49</sup>

Dessa forma, as amostras particuladas (CATQT e NP) foram dispersas por ultrassom em água deionizada, onde alíquotas de aproximadamente, 2 mL foram transferidas para uma cubeta de quartzo e posicionadas no equipamento para análise. Para todos os ensaios utilizou-se uma massa de 0,15 mg/mL do material a ser estudado.

Essas medidas foram realizadas no equipamento Litesizer™ 500 da Anton Paar.

### 3.3.7 Determinação da área de superfície específica (BET) e distribuição de tamanho de poros

A área de superfície específica pode ser determinada pelo método desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, conhecido como método BET.<sup>50</sup>

Essa medida consiste na adsorção de um gás inerte (como por exemplo o nitrogênio – N<sub>2</sub>) sob pressão na superfície da amostra, formando ligações de van der Waals ou de hidrogênio. Essas ligações podem ser fracas e de longo alcance, tornando o processo reversível, ou seja, ocorre a dessorção.<sup>50</sup>

Nesse sistema, são formados isotermas de adsorção-dessorção que são resultados gráficos determinados pelo volume de gás adsorvido em função da pressão relativa ( $p/p^0$ ). As isotermas são classificadas em seis modelos padronizados pela IUPAC, conhecida como classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), onde cada modelo oferece informações específicas do material.<sup>51</sup>

A área de superfície específica pode ser determinada a partir do preenchimento da superfície da amostra com as moléculas de N<sub>2</sub>, quando é formada a monocamada. Essa relação pode ser feita a partir da seguinte equação:

$$ASE_{BET} = \frac{N_A V_m A_m}{V_{mol} M} \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} \quad (3.1)$$

Onde:  $ASE_{BET}$  = Área de superfície específica por unidade de massa ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ );

$N_A$  = Número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  átomos);

$V_m$  = Volume da molécula de gás adsorvida ( $\text{m}^3$ );

$A_m$  = área ocupada por uma molécula de gás adsorvido ( $16,2 \times 10^{20} \text{m}^2$  para  $\text{N}_2$ );

$V_{mol}$  = Volume de 1 mol de gás a temperatura ambiente ( $\text{m}^3$ );

$M$  = massa da amostra (g).

Outras informações texturais das amostras analisadas podem ser obtidas com base nas isotermas de adsorção. Para materiais mesoporosos (poros na faixa de 2–50 nm) a distribuição de tamanho de poro, por exemplo, pode ser determinada pelo método BJH, desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda em 1951. Esse método é baseado na equação de Kelvin e considera os dados de adsorção em multicamadas. Geralmente é calculado automaticamente pelo software que acompanha o equipamento de adsorção.<sup>52</sup>

Para determinar a área de superfície específica e o tamanho médio de poros, as amostras foram, primeiramente, submetidas a uma desgaseificação, em um sistema de vácuo a uma temperatura de 200 °C, aproximadamente, para eliminar a água ou outras substâncias adsorvidas na superfície das amostras por 24h.

As medidas foram realizadas em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Após a obtenção das isotermas de adsorção-dessorção determinou-se a área de superfície específica pelo método BET. A distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir dos dados de adsorção e analisada pelo método BJH.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

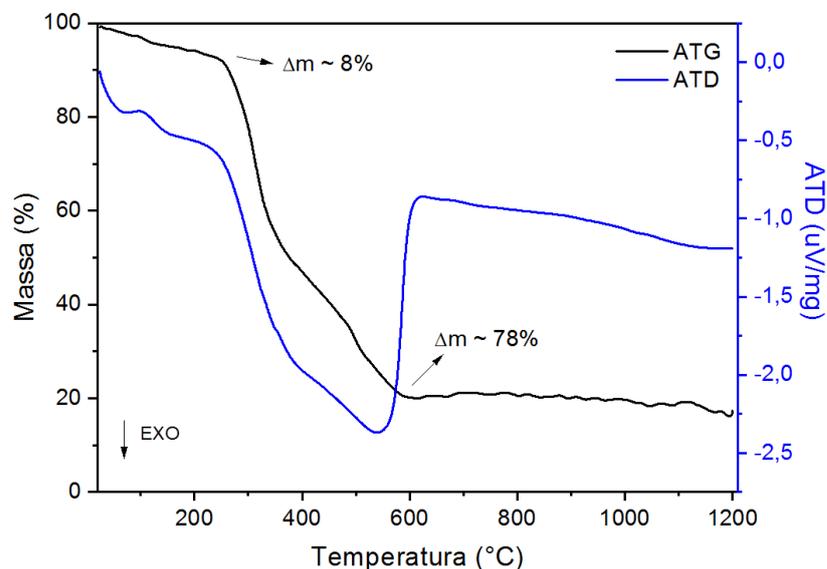
### 4.1 Caracterização da casca de arroz natural

A caracterização da casca de arroz natural (CAN) teve como objetivo conhecer o material de partida utilizado como fonte de obtenção da sílica, a fim de adaptar e acompanhar as mudanças ocorridas após os tratamentos propostos no desenvolvimento experimental.

#### 4.1.1 Comportamento térmico por análises térmicas diferenciais e gravimétricas

A casca de arroz natural (CAN) foi submetida a análise de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Termogramas das análises de termogravimetria (ATG) e análise térmica diferencial (ATD).



Fonte: Autora.

A curva de ATG (representada com a cor preta) mostra um primeiro estágio de perda de massa na faixa de 25–250 °C. Essa perda corresponde a eliminação da água adsorvida na amostra. Esse fato é confirmado pela presença de um pico endotérmico

próximo de 100 °C na curva DTA (representada com a cor azul), visto que a energia é absorvida pelas moléculas de água para a sua vaporização.

A perda de massa também pode ser relacionada a reorganização interna da estrutura, em consequência da liberação de H<sub>2</sub>O, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outras substâncias voláteis presentes na casca de arroz.<sup>53-55</sup>

O segundo estágio de perda de massa, compreendido na faixa de 250–600 °C, apresentou uma rápida e elevada redução de massa. Essa perda é mais significativa porque está associada a combustão da hemicelulose e celulose, que ocorre entre 150–350 °C e 275–350 °C, respectivamente. Esses compostos são encontrados na casca de arroz em abundância, justificando a elevada redução de massa nesse estágio.<sup>9</sup> Segundo Said et al.,<sup>56</sup> essa região é conhecida como zona de volatilização, no qual ocorrem quebra de ligações e desidratação de compostos orgânicos.

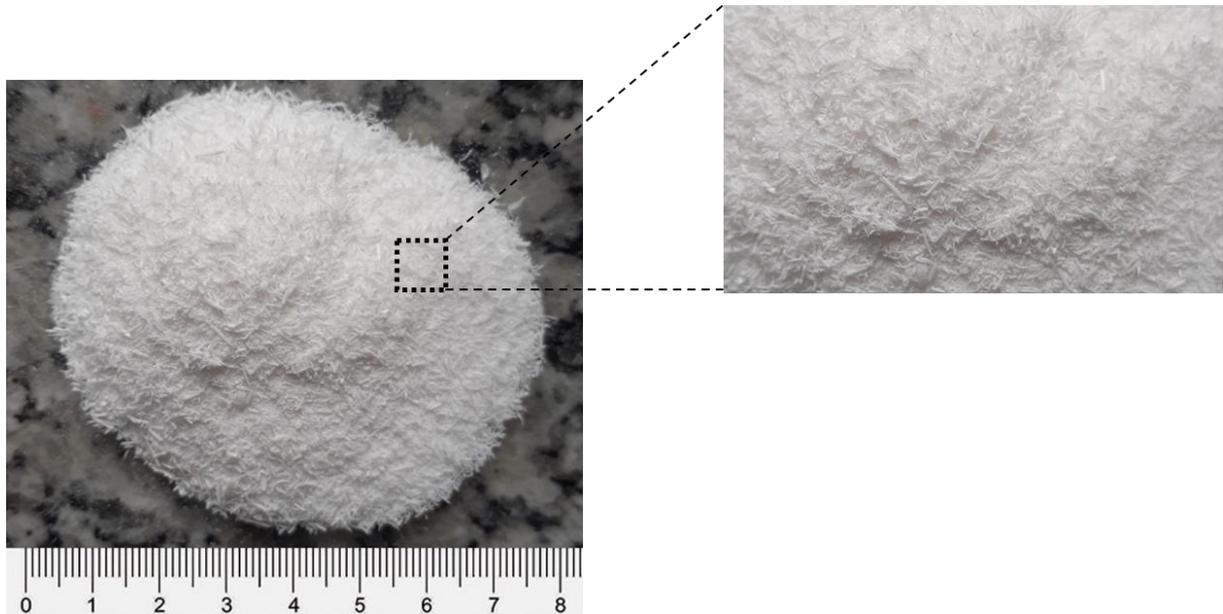
A terceira etapa (600 °C–1200 °C) mostra uma perda de massa acumulada, de cerca, de 78% que pode estar associado à lignina, um composto aromático termicamente mais estável, quando comparado a hemicelulose e celulose. A combustão desse composto ocorre no intervalo entre 370 e 600 °C, apresentando seu pico exotérmico em, aproximadamente, 540 °C.<sup>9</sup>

Após a temperatura de 600 °C, a massa permaneceu relativamente estável e nenhuma modificação significativa no comportamento térmico foi observada até a temperatura de 1200 °C. Esses resultados indicam que um tratamento térmico a 700 °C por um período de 2h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> é eficiente para a remoção dos compostos orgânicos. Dessa forma, esta foi a condição escolhida para ser realizada neste trabalho.

O material obtido após essa etapa apresentou um aspecto fibroso, como mostrado na macrografia da Figura 4.2, para a amostra CATQT [0,25]. Observou-se que esse material apresentou coloração branca, indicando a ausência de compostos orgânicos, que, quando presentes, geralmente conferem às amostras um tom acinzentado mesmo quando são removidos parcialmente.

Ainda, esse material foi facilmente desagregado em um almofariz de ágata, apresentando baixa resistência mecânica, visto que a estrutura fibrosa foi prontamente transformada em um material particulado.

Figura 4.2 – Macrografia da amostra CATQT [0,25] obtida após tratamento térmico a 700 °C por 2h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autora.

#### 4.1.2 Composição química e estrutural do material de partida (CAN)

A composição química da amostra CAN, analisada por FRX e apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química expressa em óxidos da amostra CAN obtida por FRX.

Amostra	Composição (% em massa)									
	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	Perda ao fogo
CAN	18,43	0,66	0,58	0,35	0,24	0,15	0,10	0,03	0,01	79,45

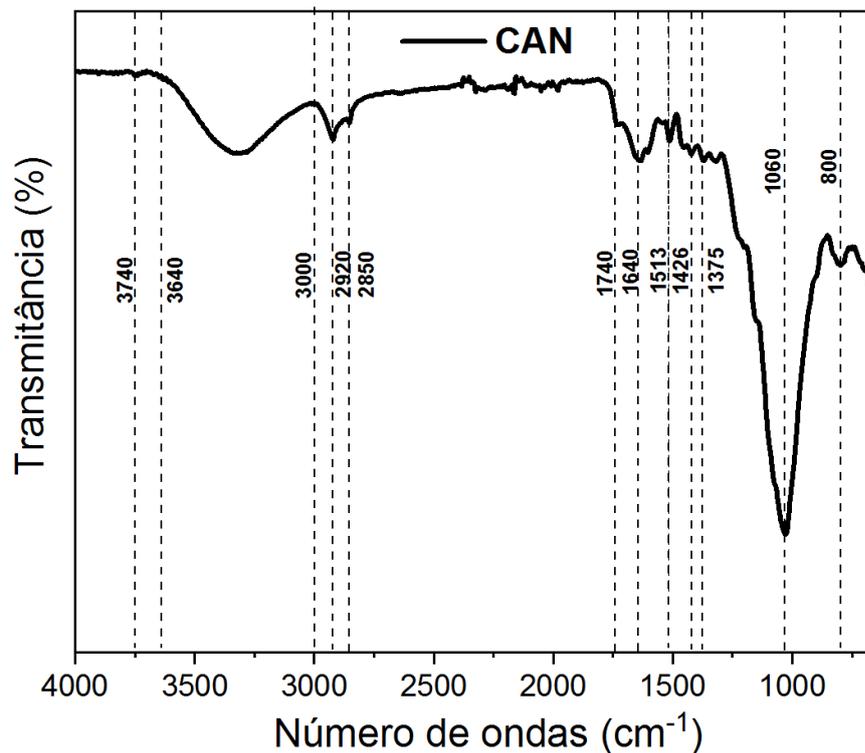
Fonte: Autora.

Nos resultados da Tabela 4.1 observa-se que a sílica é o composto inorgânico em maior porcentagem na casca de arroz, seguida por constituintes metálico e não metálico com concentrações significativamente menores. É importante ressaltar que a composição química da CA pode variar de acordo com o ambiente onde o arroz é plantado e cultivado, em consequência da composição química do solo, tipo de fertilizante utilizando durante a plantação, água de irrigação e da maturidade da planta

no momento da colheita.<sup>17</sup> Por isso, é importante analisar o material recebido antes de submetê-lo a qualquer processo.

As análises de FTIR reportam informações sobre o ambiente químico dos grupos funcionais presentes na casca de arroz natural (CAN) e o espectro obtido é exibido na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Espectro de FTIR da casca de arroz natural (CAN).



Fonte: Autora.

As principais frequências de vibração dos grupos funcionais identificados no espectro de absorção da Figura 4.3 são resumidas na Tabela 4.2 para auxiliar a interpretação e a compreensão dos resultados obtidos.

Tabela 4.2 – Principais frequências de vibração associados às ligações químicas identificadas no espectro de FTIR da Figura 4.3.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Ligação química	Referências
3740	Si–OH	57
3640 – 3000	Si–OH e H–OH	5
2920	C–H	6
2852	C–H	58
1426	C–H	6
1375	C–H	6
1740	C=O	6
1640	H–OH	58
1510	C=C	6
1060	Si–O–Si	12,58
800	Si–O–Si	12,58

Fonte: Autora.

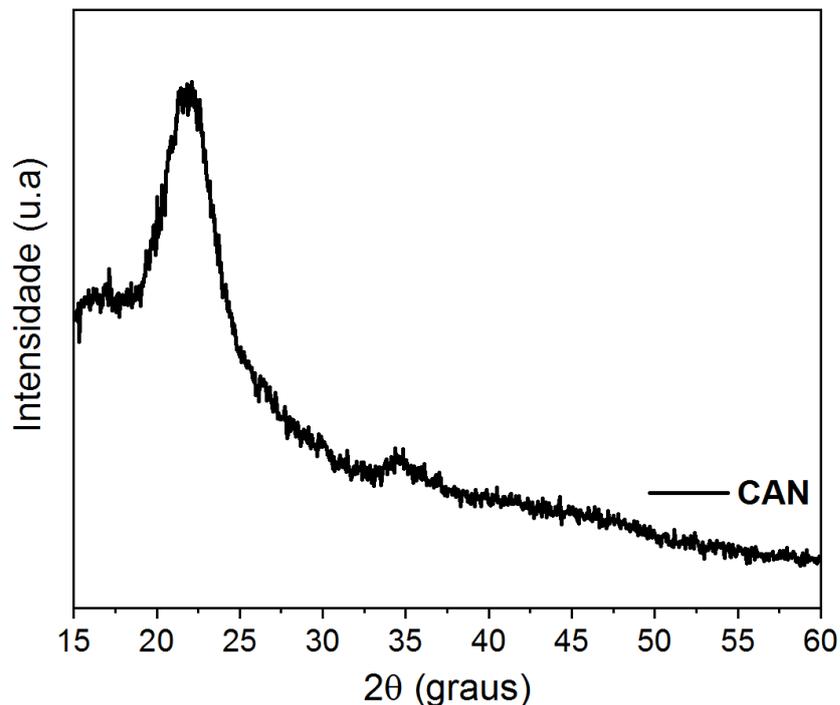
No espectro da Figura 4.3 é observado uma pequena banda em 3740 cm<sup>-1</sup> que é atribuída aos grupos silanóis (Si–OH) presentes na superfície da amostra.<sup>57</sup> A banda larga localizada entre 3640 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup> é referente a presença da ligação O–H no grupo silanol e a água remanescente adsorvida na superfície da amostra.<sup>5</sup> As bandas observadas próximo de 2920 cm<sup>-1</sup> e 2852 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao alongamento e vibração da ligação C–H em decorrência dos compostos alifáticos saturados presentes na celulose e hemicelulose. A pequena banda observada em torno de 1740 cm<sup>-1</sup> está relacionada aos grupos acetil (-COCH<sub>3</sub>) e éster (R–COOR') com a ligação C=O na hemicelulose e no ácido carboxílico dos componentes ferúlico da lignina.<sup>6</sup> A banda identificada em 1640 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração da ligação H–OH, referente as moléculas de água presentes na sílica biogênica.<sup>58</sup> A banda próximo de 1510 cm<sup>-1</sup> é característica da lignina e representa as vibrações esqueléticas aromáticas C=C. A banda localizada em 1426 cm<sup>-1</sup> é atribuída a deformação assimétrica da ligação C–H de vibrações aromáticas e as próximas de 1350-1375 cm<sup>-1</sup> são referentes a deformação dessa ligação em alcanos.<sup>6</sup>

A maioria das bandas de absorção citadas acima são referentes às ligações químicas e grupos funcionais de compostos orgânicos, que são os constituintes em maior concentração na casca de arroz, representando cerca de 80% em massa desse resíduo.<sup>4,17</sup>

A banda observada em  $1060\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico do grupo siloxano (Si–O–Si) e em  $800\text{ cm}^{-1}$  ao modo de vibração da ligação Si–O, referente ao grupo Si–O–Si da sílica.<sup>12,58</sup> Esses dados confirmam a presença desse composto na casca de arroz.

A estrutura mineralógica da amostra casca de arroz natural (CAN) pode ser verificada no espectro de raios X apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Difratoograma de raios X para a amostra CAN.



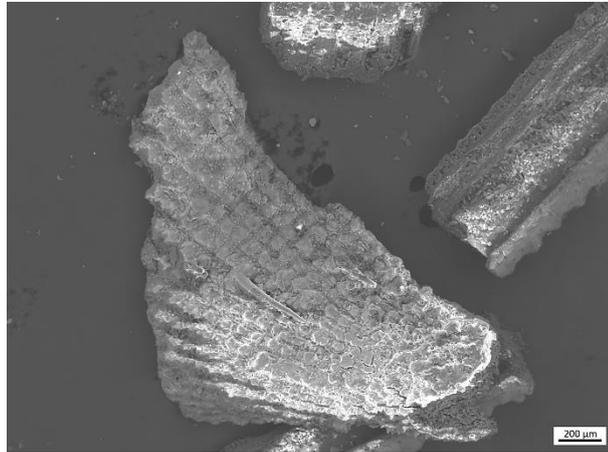
Fonte: Autora.

O difratograma observado na Figura 4.4 mostra um halo de difração em torno de  $2\theta = 16^\circ$  a  $2\theta = 35^\circ$ , centralizado próximo de  $2\theta = 22^\circ$ , que é característico da sílica amorfa.<sup>5,6,18</sup>

Além disso, foi observado a presença de dois picos de baixa intensidade em aproximadamente,  $2\theta = 16^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ . Segundo Johar et al.,<sup>59</sup> esses picos são referentes a celulose do tipo 1, que apresenta estrutura cristalina devido às interações de ligação de hidrogênio e forças de van der Waals entre moléculas adjacentes. Esse resultado reforça a presença predominante dos compostos orgânicos na casca de arroz.

A Figura 4.5 mostra a micrografia obtida por MEV da amostra da CAN como recebida, a qual exibe superfície rugosa e levemente ondulada.

Figura 4.5 – Micrografia de MEV da amostra CAN.

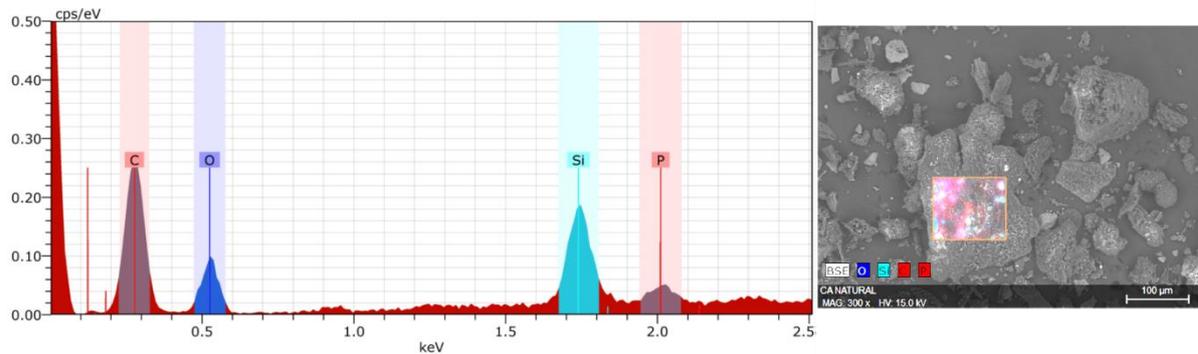


Fonte: Autora.

Os resultados das microanálises realizadas sobre a superfície da casca de arroz natural (CAN) por EDS (Figura 4.6) revelam que este material possui carbono (C) como elemento em maior concentração, seguido pelo silício (Si) e oxigênio (O), respectivamente. Esses resultados, evidentemente são similares aos apresentados nos espectros de FTIR (Figura 4.3), onde observou-se bandas de absorção atribuídas a substâncias orgânicas, conferidas principalmente ao carbono. O pico intenso de Si pode ser proveniente dos grupos siloxano e silanol referentes a sílica, que é facilmente encontrada na epiderme externa da casca de arroz.<sup>4</sup>

O fósforo (P) foi identificado tanto nestes espectros como também já o havia sido na análise química por fluorescência, mas com uma intensidade relativamente menor comparado ao C e ao Si. Esse elemento é considerado como uma impureza presente na casca de arroz e deve ser removido para a obtenção de um material com alto teor de SiO<sub>2</sub>.

Figura 4.6 – Espectro de EDS da amostra CAN.



Fonte: Autora.

## 4.2 Casca de arroz tratada pela rota termoquímica

### 4.2.1 Otimização da concentração de ácido na etapa de lixiviação

A etapa de lixiviação ácida foi realizada com a casca de arroz com o objetivo de purificar a sílica extraída, removendo os constituintes metálicos para a obtenção de um material com alto teor em  $\text{SiO}_2$ . A amostra sem ser lixiviada, denominada casca de arroz sem tratamento químico (CASTQ), submetida diretamente ao tratamento térmico, sob as mesmas condições das amostras tratadas (700 °C por 2h, com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ), foi analisada para verificar a influência da lixiviação ácida no grau de pureza obtido.

O efeito da variação da concentração de ácido clorídrico neste processo pode ser avaliado por meio da composição química após os tratamentos de lixiviação e térmico para cada condição estudada como se ilustra na Tabela 4.3.

Observa-se, na referida tabela, que comprovadamente o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é o componente inorgânico predominante na casca de arroz e os tratamentos químicos e térmicos contribuem significativamente para o aumento da concentração relativa desse óxido na massa total.

Em adição, foi observado que a concentração de constituintes metálicos e não metálicos, ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), na amostra sem tratamento químico (CASTQ) é maior comparado as amostras tratadas (CATQT), as quais apresentaram os maiores teores em  $\text{SiO}_2$ . Dessa forma, esses dados são um indicativo de que a lixiviação ácida é efetiva para

eliminar a maior parte das impurezas metálicas e hidrolisar as substâncias orgânicas que são facilmente removidas após o tratamento térmico.

Tabela 4.3 – Composição química da casca de arroz sem tratamento químico (CASTQ) e das amostras tratadas química e termicamente (CATQT).

Composição (% em massa)	Amostras							
	CASTQ	CATQT [0,01]	CATQT [0,10]	CATQT [0,25]	CATQT [0,50]	CATQT [0,75]	CATQT [1,00]	CATQT [1,25]
SiO <sub>2</sub>	93,01	98,53	99,71	99,94	99,93	99,94	99,92	99,56
CaO	1,13	0,79	0,22	-	-	-	-	0,39
SO <sub>3</sub>	0,32	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,82	-	-	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,51	-	-	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	3,02	0,06	-	-	-	-	-	-
MnO	0,38	0,18	-	-	0,02	-	0,02	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Outros	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

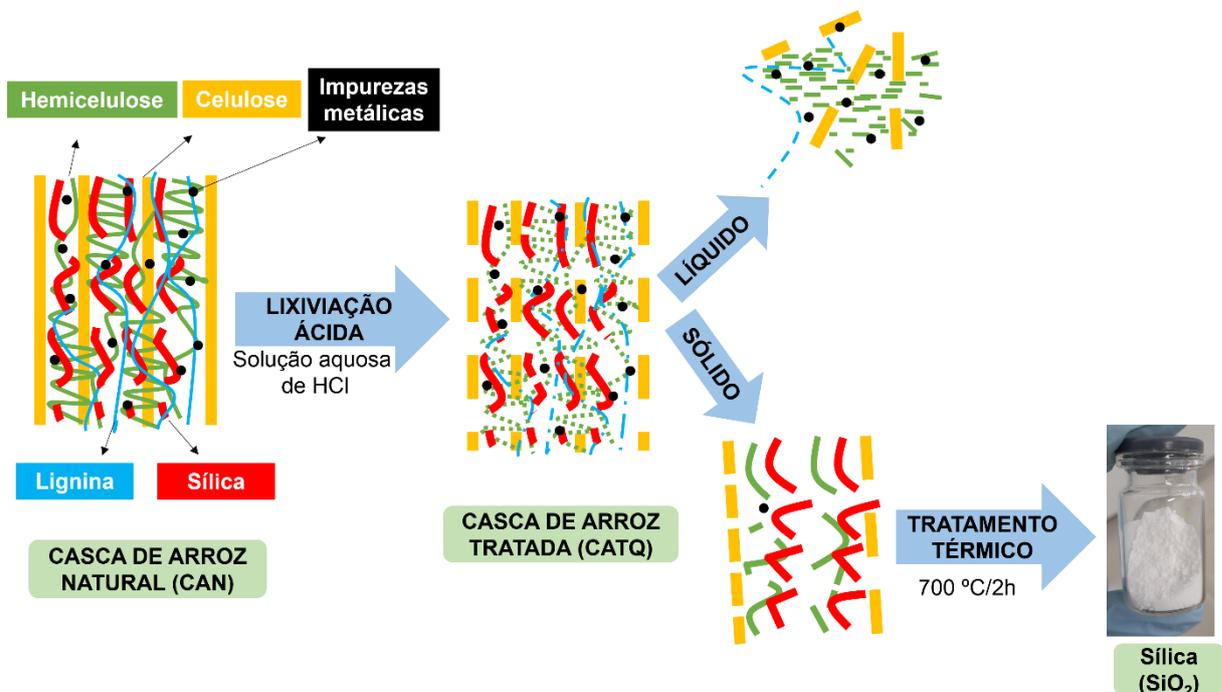
Fonte: autora.

Os dados expostos na Tabela 4.3 também apresentam a influência da concentração da solução ácida em função do teor em SiO<sub>2</sub> obtido e, conseqüentemente, da remoção dos constituintes metálico e não metálico. Verifica-se que as amostras tratadas com solução de concentrações superiores a 0,10 mol L<sup>-1</sup> apresentaram uma quantidade mínima de impurezas, exceto o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que teve sua concentração minimizada, mas não foi completamente eliminado em nenhuma das condições estudadas neste trabalho.

Ainda observando os dados da Tabela 4.3, percebe-se que há uma condição em que a concentração de sílica atinge o valor de 99,94% em massa (CATQT [0,25]) e esse valor não varia significativa para as amostras tratadas com soluções de HCl mais concentradas. Esse resultado é bem expressivo, visto que em geral nos trabalhos de literatura que estudam este método, normalmente utilizam-se HCl em concentrações de 1 mol L<sup>-1</sup> para atingir resultados próximos aos encontrados nesse trabalho. Coloca-se aqui em destaque uma interessante contribuição na otimização desse processo, no qual é utilizado uma menor quantidade de reagente que contribui para um ciclo produtivo de menor custo, apresentando os mesmos rendimentos de SiO<sub>2</sub>.

O procedimento da lixiviação ácida é representado esquematicamente na Figura 4.7, o qual ilustra a casca de arroz, constituída principalmente por compostos orgânicos, entremeadas de sílica amorfa e impurezas metálicas, simbolizadas pela cor vermelha e preta, respectivamente. Durante o tratamento químico, as substâncias orgânicas são parcialmente hidrolisadas e, após a lavagem, removidas juntamente com as impurezas metálicas solubilizadas. O material sólido resultante é submetido ao tratamento térmico, onde os compostos orgânicos ainda presentes são finalmente removidos, originando um produto com alta concentração de sílica, > 99,9% em massa, na melhor condição e baixos índices de impurezas totais (~ 0,06% em massa).

Figura 4.7 – Representação esquemática do processo de lixiviação ácida na casca de arroz.



Fonte: Adaptado de Athinarayanan et al., (2015).

### 4.3 Desenvolvimento do processo de obtenção de nanopartículas de sílica

Com base nos resultados apresentados no item anterior, a condição de preparação otimizada para uso como precursora de nanopartículas de sílica foi a rota CATQT [0,25].

Como visto na seção 3.2.4, o material resultante desta preparação foi solubilizado em NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> para formação da solução de silicato de sódio

( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), utilizada como precursora das nanopartículas. Com a adição do HCl 2 mol  $\text{L}^{-1}$  à solução, as partículas de sílica precipitam-se em forma de gel, havendo também a formação de cloreto de sódio (NaCl) e água, conforme representado nas reações 3.1 e 3.2.<sup>4</sup>

O material obtido após essas etapas foi analisado por FRX para verificar a pureza da sílica e a presença de contaminantes. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição química por FRX das amostras nanopartículas de sílica 1 (NP1), nanopartículas de sílica 2 (NP2) e nanopartículas de sílica 3 (NP3).

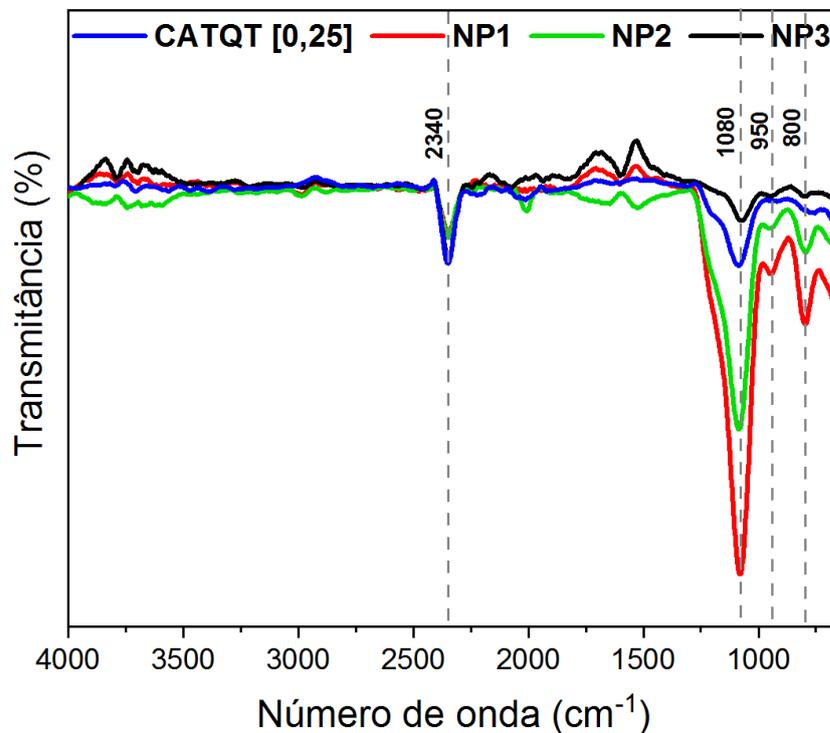
Amostras	Condição de processo (proporção molar $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$ )	Composição (% em massa)		
		$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Outros
NP1	5:18	99,95	0,04	0,01
NP2	10:18	99,95	0,04	0,01
NP3	15:18	99,95	0,04	0,01

Fonte: autora.

Os resultados listados na Tabela 4.4 indicam que esta técnica de análise não apresentou uma variação significativa da composição química após os procedimentos de dissolução e precipitação, quando comparado aos obtidos na amostra CATQT [0,25] apresentados na Tabela 4.3. Portanto, esses resultados sugerem que o procedimento de obtenção das nanopartículas não interfere na composição química do material obtido. Além disso, foi constatado que a lixiviação ácida e o tratamento térmico são os principais responsáveis pela obtenção de uma sílica de alta pureza extraída da casca de arroz.

A amostra obtida após o processo termoquímico, rota CATQT [0,25], e as nanopartículas produzidas sob as diferentes proporções molares (NP1, NP2 e NP3) foram caracterizadas por FTIR para verificar as ligações químicas presentes nesses materiais, conforme mostrado na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Espectro de FTIR da amostra obtida após o processo termoquímico (CATQT [0,25]), e das nanopartículas preparadas com as razões molares  $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).

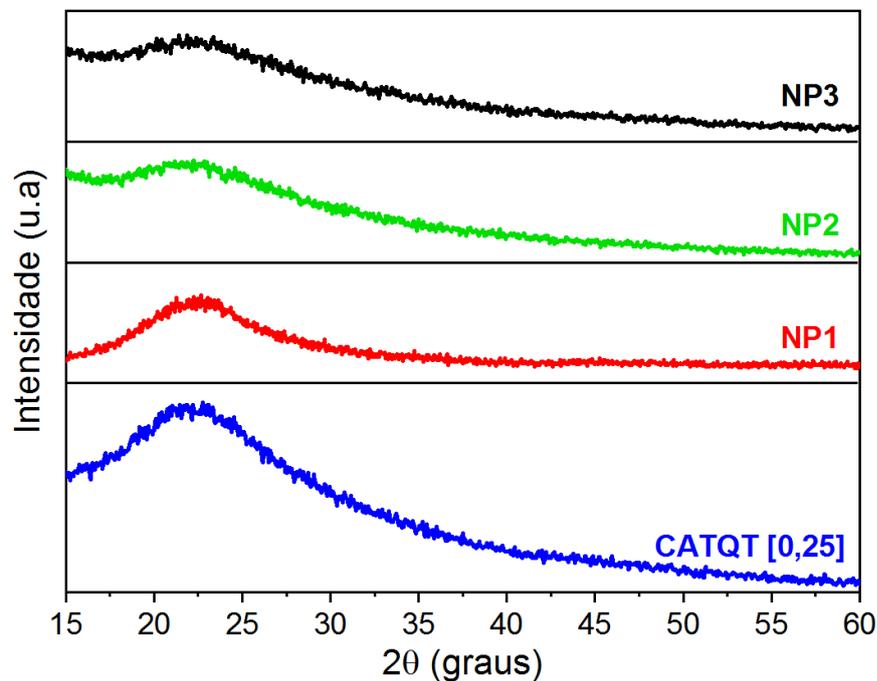


Fonte: Autora.

Observa-se que os espectros são semelhantes e as principais bandas atribuídas à estrutura da sílica, localizadas em torno de 1080 e 800  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao grupo siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ),<sup>58</sup> são identificadas em todas as amostras. Com o processo de obtenção das NPs, o material precursor é dissolvido a partir da clivagem das pontes de siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) próximas da superfície, liberando ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) no meio.<sup>60,61</sup> As moléculas de ácido possuem ligações silanol ( $\text{Si-OH}$ ), que sofrem reações de condensação e polimerização, resultando em grupos siloxano na sílica precipitada, minimizando a concentração das ligações silanol.<sup>3</sup> A banda próxima de 950  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à vibração  $\text{Si-O}$  do grupo silanol<sup>58</sup> e a banda em torno de 2340  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à ligação  $\text{Si-H}$ .<sup>62</sup>

A estrutura mineralógica das amostras CATQT [0,25], NP1, NP2 e NP3 foram acompanhadas pela análise de difração de raios X (Figura 4.9), onde são observados halos amorfos, centralizados próximo de  $2\theta = 22^\circ$ , típicos da sílica amorfa. Esse resultado comprova que não houve alteração da estrutura da sílica biogênica extraída da casca de arroz após os tratamentos químico e térmico.

Figura 4.9 – Difratomogramas da amostra obtida após o processo termoquímico (CATQT [0,25]), e das nanopartículas preparadas com as razões molares  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).



Fonte: Autora.

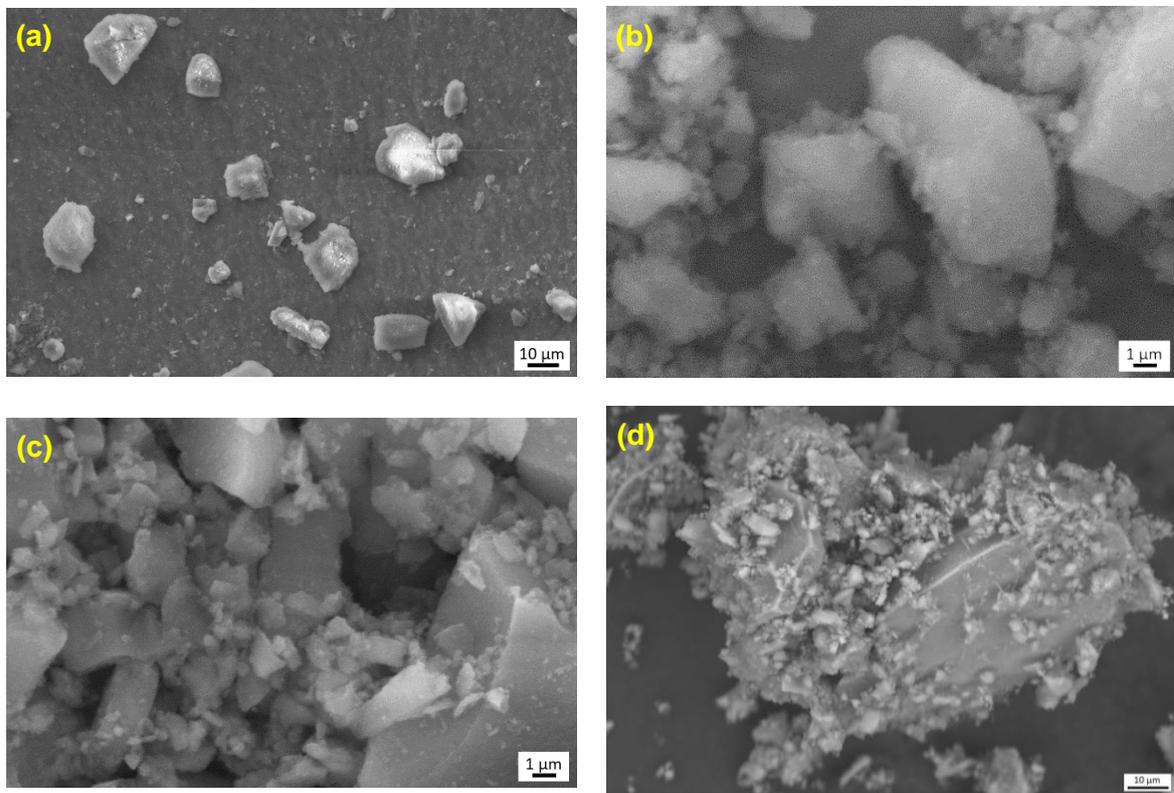
A forma das partículas e seus estados de agregação foram verificadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são apresentadas na Figura 4.10.

Na Figura 4.10 (a) observa-se que a amostra CATQT [0,25] tem morfologia irregular e partículas aglomeradas de diferentes tamanhos. As amostras da Figura 4.10 (b, c, d) também exibem partículas e aglomerados com diferentes formas e tamanhos. Para o material dissolvido e precipitado ainda é observado uma redução no tamanho médio das partículas, quando comparada com a micrografia da Figura 4.10 (a), lixiviada e calcinada, apenas. Esses dados serão discutidos com maiores detalhes na seção 4.3.1.

A Figura 4.11 exibe os resultados da análise de composição química superficial obtidas por EDS para as amostras (a) CATQT [0,25] e (b) nanopartículas 1 (NP1). Para a amostra CATQT [0,25], Figura 4.11 (a), é observado que o silício (Si) é o elemento majoritariamente presente no material, visto a alta intensidade do pico desse elemento.

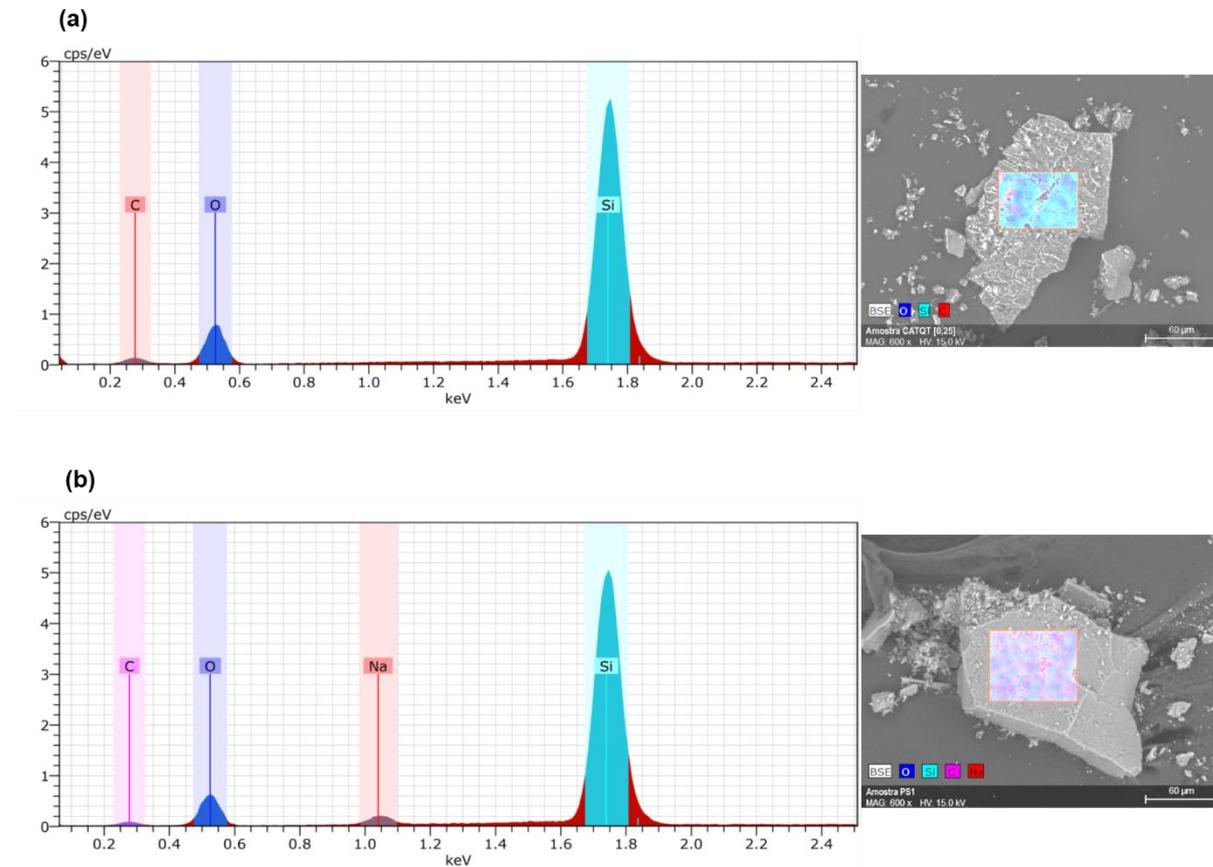
Na Figura 4.11 (b) é observado um resultado similar ao da Figura 4.11 (a), no qual o Si é o elemento em maior concentração. Porém, é identificado um pico relativamente pequeno referente ao sódio (Na), que pode ser proveniente da etapa de precipitação quando houve a formação do cloreto de sódio (NaCl) como sal residual (reação 3.2). A presença desse elemento expressa a necessidade de ajustar a etapa de lavagem após a obtenção do gel, visando obter um material sem a presença dos cátions e ânions utilizados neste processo.

Figura 4.10 – Micrografias de MEV das amostras: (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]); nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares  $\text{SiO}_2\text{:NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).



Fonte: Autora.

Figura 4.11 – Espectros de EDS das amostras (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e (b) nanopartícula de sílica obtida após dissolução e precipitação na razão molar  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  de 5:18 (NP1).



Fonte: Autora.

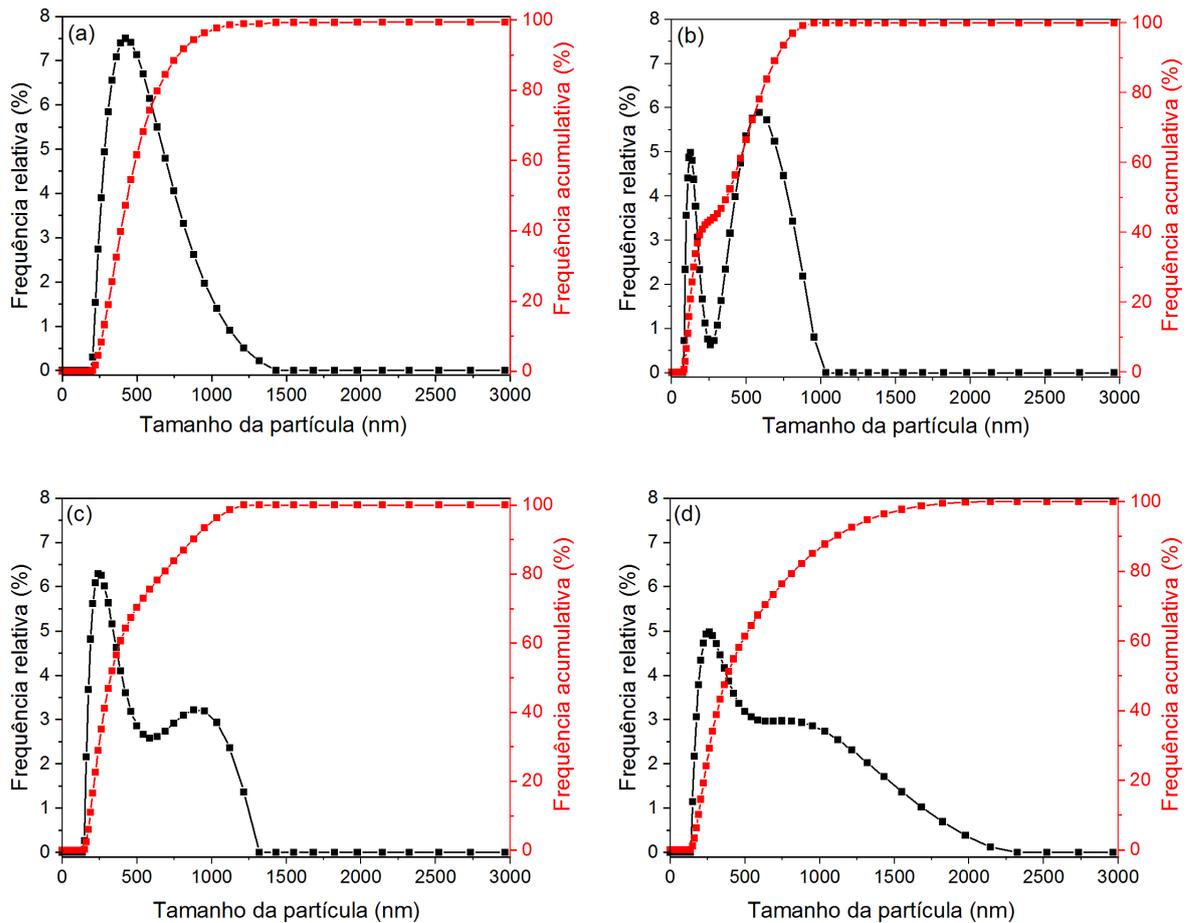
#### 4.3.1 Influência das etapas de dissolução e precipitação na distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica (BET)

As distribuições de tamanho de partículas obtidas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) das amostras tratadas química e termicamente (CATQT [0,25]) e das amostras submetidas a etapa de dissolução e precipitação (NP1, NP2 e NP3) são apresentadas na Figura 4.12.

As partículas obtidas após a lixiviação ácida e tratamento térmico apresentam tamanho médio de cerca de 425 nm, como observado no resultado da Figura 4.12 (a). As amostras que foram submetidas ao processo de precipitação exibem uma distribuição heterogênea, onde a amostra NP1 teve seus máximos localizados em aproximadamente 125 e 583 nm, a amostra NP2 em 240 nm e 950 nm e a amostra

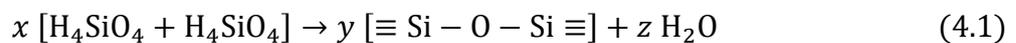
NP3 em 260 nm e 810 nm. Esses resultados são observados nas Figuras 4.12 (b), (c) e (d), respectivamente.

Figura 4.12 – Distribuição de tamanho de partículas da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).



Fonte: Autora.

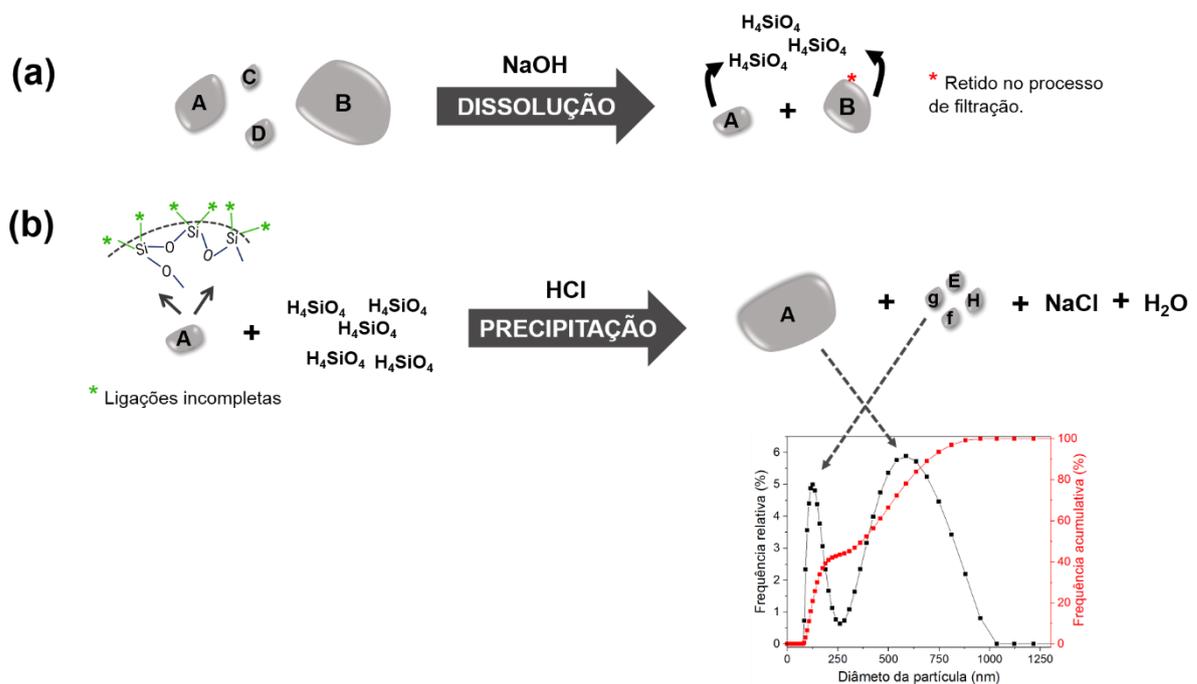
De acordo com a reação 3.2 e como mencionado anteriormente, a dissolução das partículas precursoras ocorrem por meio da clivagem das pontes de siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) próximas da superfície, liberando moléculas de ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) no meio.<sup>60,61</sup> Essas moléculas reagem com o  $\text{H}_3\text{O}^+$  do ácido na etapa de precipitação, promovendo reações de condensação, formando as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , conforme a reação 4.1.<sup>63,64</sup>



Quando o processo de dissolução ocorre com partículas de tamanhos e formas diferentes, as de menor diâmetro são dissolvidas mais facilmente porque têm uma energia de superfície maior, comparada com a das partículas maiores,<sup>60</sup> como representado na Figura 4.13 (a). Além disso, o processo é dependente do tempo, ou seja, se o tempo da reação não for suficiente para ocorrer a dissolução completa, material residual pode ficar suspenso na fase líquida. Assim, quando esse sistema é precipitado, as partículas residuais funcionam como sítios para o crescimento das partículas que estão sendo formadas. Ou seja, ocorre precipitação heterogênea.

Esses sítios podem apresentar uma energia de superfície alta, devido as ligações incompletas na superfície, que favorecem a interação com as partículas que estão se formando para minimizar a energia total do sistema, resultando no crescimento das partículas. Dessa forma, podem ser formadas partículas com tamanho médio maior comparadas as do material utilizando como matéria-prima na etapa de dissolução, como representado na Figura 4.13 (b).

Figura 4.13 – Representação esquemática das etapas de dissolução e precipitação.



Fonte: Autora.

As Figuras 4.12 (b, c, d) ilustram também que a amostra obtida com excesso de NaOH, NP1, exibiu partículas com tamanho máximo de 1000 nm. Para as amostras preparadas próxima a condição estequiométrica e com quantidade limitante de NaOH,

NP2 e NP3 respectivamente, são observadas partículas com diâmetro acima de 1000 nm e ainda, para a amostra NP3 são identificadas partículas em torno de 2000 nm.

Portanto, para evitar uma distribuição polidispersa (bimodal) é importante controlar alguns parâmetros do método de síntese. Na dissolução, por exemplo, é importante adequar e otimizar a concentração da solução alcalina e o tempo de dissolução, a fim de garantir um processo completo e eficiente. Na precipitação, é importante controlar a taxa de adição do ácido e a agitação, favorecendo a etapa de nucleação rápida, seguida pelo crescimento uniforme das partículas.

É válido ressaltar que a utilização de membranas, com aberturas específicas no processo de filtração, pode impedir a presença de material sólido residual na solução que será precipitada e, conseqüentemente, a presença de sítios que favorecem o crescimento das partículas.

A Tabela 4.5 mostra os dados de distribuição de diâmetro médio das partículas em função das frações de 10%, 50% e 90% em massa acumulada. De uma maneira geral, todas as condições ensaiadas para obtenção de nanopartículas apresentaram êxito por resultar em partículas menores que os valores iniciais em todas as porcentagens de massa acumulada analisada, ou seja, de 10, 50 e 90%. O único resultado que parece se desviar desta tendência foi a amostra NP3 ( $d_{90}$ ). Este fato pode estar relacionado, em princípio, à presença de aglomerados formados a partir de partículas finas e à ocorrência de precipitação heterogênea, uma vez que essa amostra foi preparada com excesso de sílica.

Tabela 4.5 - Tamanho das partículas na distribuição cumulativa para 10% ( $d_{10}$ ), 50% ( $d_{50}$ ) e 90% ( $d_{90}$ ) da amostra casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).

Tamanho das partículas (nm)	Tamanho da partícula (nm)			
	CATQT [0,25]	NP1	NP2	NP3
$d_{10}$	280	102	185	190
$d_{50}$	450	375	340	380
$d_{90}$	780	710	880	1130

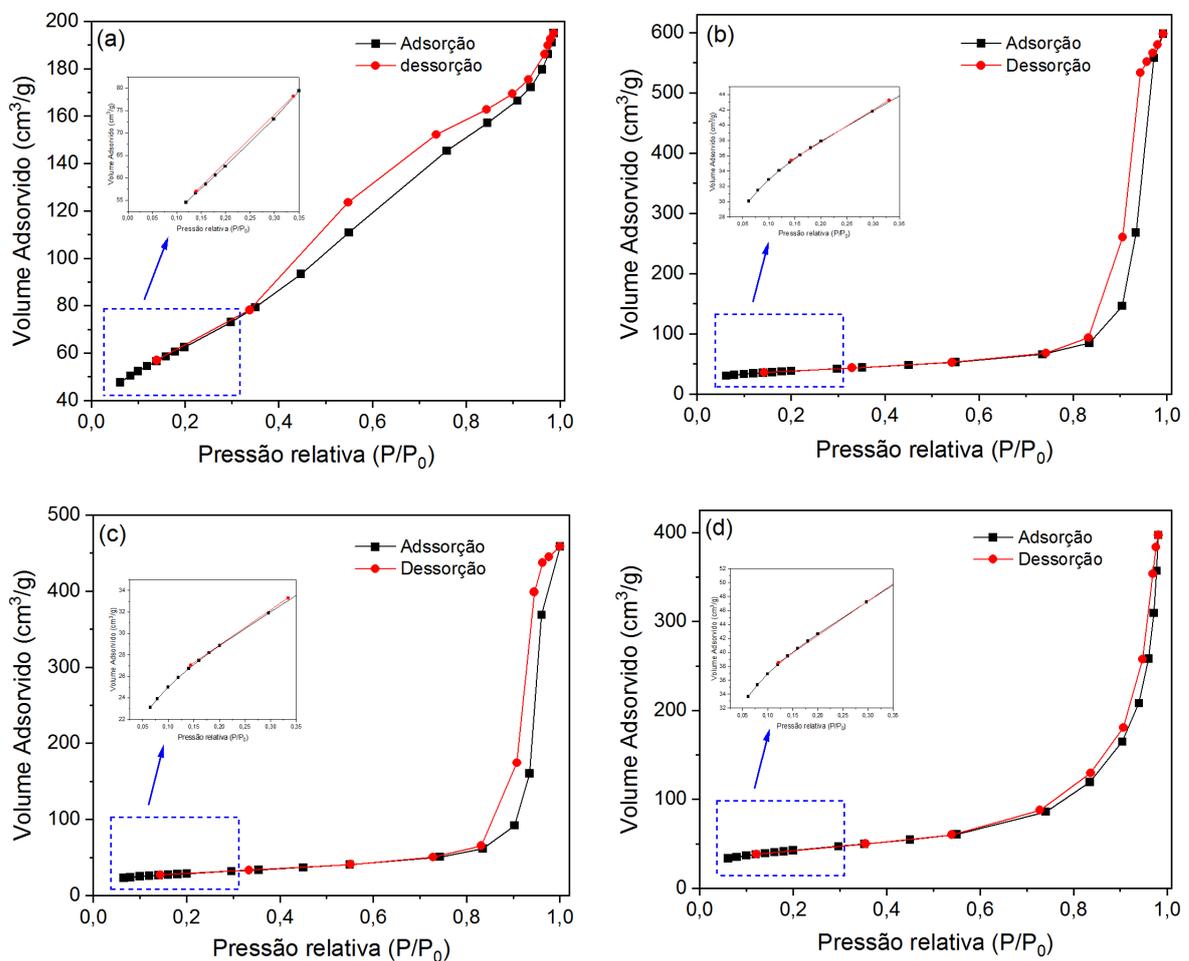
Fonte: Autora.

Esses dados reforçam que as proporções molares adotada no processamento podem influenciar o diâmetro das nanopartículas, visto que a amostra obtida com

excesso de NaOH resultou em partículas menores que 1000 nm e sob condição limitante de hidróxido de sódio, NP3, exibiu partículas com tamanho superior a 1000 nm.

A área de superfície específica e a distribuição de tamanho de poros dos materiais obtidos foram analisados pela técnica de adsorção de nitrogênio gasoso, comumente conhecida como BET. As isotermas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 4.15.

Figura 4.14 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica após dissolução e precipitação nas razões molares SiO<sub>2</sub>:NaOH de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).



Fonte: Autora.

Na isoterma da amostra CATQT [0,25], Figura 4.14 (a), verifica-se um comportamento diferente do das isotermas padronizadas pela IUPAC, que seguem a classificação BDDT.<sup>51</sup> O perfil do resultado obtido pode ser classificado como isoterma

de adsorção de Freundlich, que representa materiais com regiões de alta e baixa adsorção, não sendo possível a identificação da formação da monocamada.<sup>65</sup>

Graficamente, quando a monocamada é formada há um ponto de inflexão que representa a conclusão desse processo e pode, portanto, ser utilizada para o cálculo da área de superfície específica (ASE). Dessa forma, não foi possível determinar a ASE para a amostra CATQT [0,25], uma vez que não foi identificado a formação de monocamada.

Nos resultados da Figura 4.14 (b), (c) e (d), referentes as amostras dissolvidas e precipitadas, observa-se isothermas do tipo 4, de acordo com a classificação BDDT. Esse comportamento é característico de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas e a presença de um ciclo de histerese.<sup>51</sup>

A multicamada é formada após a conclusão da monocamada e nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com o adsorvente. O ciclo de histerese está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas, sendo formado quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, onde a segunda ocorre em uma pressão menor do que a respectiva adsorção.<sup>51,65</sup>

Os laços de histerese observados nas amostras NP1, NP2 e NP3 são do tipo H1, conforme classificação da IUPAC,<sup>51</sup> comum em materiais porosos ou constituídos de aglomerados de partículas aproximadamente esféricas e uniformes.

Como essas amostras apresentam ponto de inflexão (formação da monocamada), foi possível a determinação da ASE pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) que é apresentada na Tabela 4.6.

As informações de porosidade, como o volume, diâmetro médio e distribuição do tamanho de poros das amostras particuladas foram determinados a partir do método BJH, utilizando-se os dados de adsorção e são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares SiO<sub>2</sub>:NaOH de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).

Amostra	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poro (nm)
CATQT [0,25]	-	0,32	4,6
NP1	153,2 ± 0,7	0,60	19,4
NP2	103,6 ± 0,5	0,56	28,3
NP3	136,0 ± 0,7	0,92	28,7

Fonte: Autora.

Verifica-se que a amostra NP1 exibe um valor de área de superfície específica ligeiramente maior comparado as outras duas, de acordo com os resultados da Tabela 4.6, o que corrobora com os dados de distribuição do tamanho de partículas, uma vez que a amostra NP1 apresenta partículas com diâmetro médio menor que as amostras NP2 e NP3. Além disso, o crescimento descontrolado das partículas durante a precipitação pode ter contribuído para a eliminação de poros micrométricos, diminuindo a área de superfície específica dessas amostras. Por isso, é importante ajustar os parâmetros da etapa de dissolução e precipitação para obter partículas uniformes e monodispersas a fim de potencializar a sua aplicação.

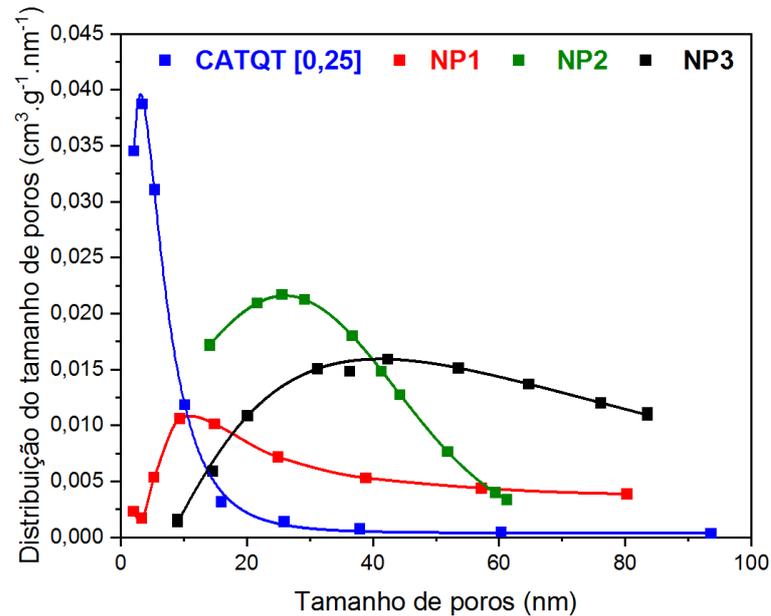
Os poros apresentaram tamanho médio em torno de 5–30 nm, correspondendo a uma estrutura mesoporosa, como identificado nas isotermas da Figura 4.14, exceto para a amostra CATQT [0,25], material de partida. Também é observado que o tamanho de poro foi maior para a amostra NP3, obtida sob a condição limitante de hidróxido de sódio, resultando em partículas médias maiores e, conseqüentemente, maiores volume e diâmetro de poros.

Os gráficos de distribuição de tamanho de poro são apresentados na Figura 4.15 e foram construídos a partir dos dados de adsorção.

É observado que as amostras precipitadas próxima a condição estequiométrica e com quantidade limitante de NaOH, NP2 (curva verde) e NP3 (curva preta) respectivamente, exibiram poros com o maior diâmetro, em torno de 25 e 42 nm, respectivamente. A amostra precipitada com excesso de hidróxido de sódio, NP1 (curva vermelha), apresenta uma faixa mais ampla de distribuição, mas com um pico próximo de 10 nm. Esses dados corroboram com os resultados da Tabela 4.5, na qual o diâmetro médio das amostras NP2 e NP3 foram maiores que o da amostra NP1.

Ainda, observa-se na Figura 4.15 que a amostra obtida após o processo termoquímico, CATQT [0,25] (curva azul), exibe um pico próximo a 3 nm, indicando a presença de poros relativamente menores dos que os das amostras submetidas a precipitação. Esse resultado reforça a ideia de que houve o crescimento das partículas e, conseqüentemente, a eliminação dos poros menores com a etapa de dissolução e precipitação.

Figura 4.15 – Distribuição de tamanho de poros da amostra da amostra (a) casca de arroz tratada química e termicamente (CATQT [0,25]) e das nanopartículas de sílica obtidas após dissolução e precipitação nas razões molares  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$  de 5:18 (NP1), 10:18 (NP2) e 15:18 (NP3).



Fonte: Autora.

Deste modo o procedimento NP1 resultou em nanopartículas com dimensões da ordem de 100 nm, área de superfície específica de  $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume de poros de  $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e tamanho médio de poros de 19 nm sendo de particular interesse para uso como materiais adsorventes, catalisadores e em aplicações como biomateriais.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho comprovam que é possível extrair a sílica da casca de arroz (CA) utilizando-se a rota termoquímica e que esse processo é passível de otimização.

A pureza da sílica extraída da CA foi de cerca de 99,9% a partir da otimização da etapa de lixiviação ácida, onde constatou-se que uma solução de HCl 0,25 mol L<sup>-1</sup> é eficiente na remoção dos constituintes metálicos presentes na casca de arroz.

Os procedimentos propostos neste trabalho para a posterior obtenção de nanopartículas não interferem na estrutura amorfa da sílica biogênica encontrada na casca de arroz. Os pós obtidos após a precipitação apresentaram uma distribuição de tamanho heterogênea, tipicamente bimodal, com diâmetro médio variando entre 125 e 950 nm.

Observou-se que o tamanho das partículas é influenciado pela proporção molar, onde as amostras obtidas com excesso de hidróxido de sódio resultaram em um material com diâmetro médio menor comparado as amostras obtidas com quantidade de NaOH limitante e próximo da condição estequiométrica. Além disso, a amostra com o menor diâmetro médio também exibiu a maior área de superfície específica e o menor volume médio de poros.

A distribuição de tamanho de partículas e área de superfície específica demonstraram a obtenção de pós com dimensões nanométricas e estrutura mesoporosa.

O procedimento adotado neste trabalho se mostrou eficiente para a obtenção de sílica de elevada pureza e estrutura amorfa, apresentando a casca de arroz como uma potencial alternativa aos métodos tradicionais para obtenção desse composto. Além da possibilidade de obtenção de um material com maior valor agregado, a metodologia empregada é passível de otimização, de baixo custo, fácil execução e pode contribuir positivamente para um ciclo de produção ambientalmente amigável.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos a serem desenvolvidos a partir deste, podem-se sugerir os seguintes tópicos:

- Otimizar algumas condições de processo como moagem em moinhos adequados e utilização de membranas para o processo de filtração;
- Estudo das dispersões durante a síntese com o objetivo de se evitar a formação de aglomerados;
- Estudar as possíveis aplicações como em catalizadores, suporte de esmaltes, adsorventes e entre outros.

## REFERÊNCIAS\*

- 1 Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT – Production Crops. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em: 19 nov. 2020.
- 2 EIFERT, E. da C. Secagem, armazenamento e beneficiamento. *In*: BARBOSA, F. R.; SANTIAGO, C. M. **Informações técnicas a cultura do arroz irrigado no Mato Grosso do Sul: 2012–2014**. 1. ed. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2013, p. 129–134.
- 3 BERGNA, H. E. **The colloid chemistry of silica**. Washington: American Chemical Society, 1994.
- 4 ZOU, Y.; YANG, T. Rice husk, rice husk ash and their applications. *In*: CHEONG, L. Z.; XU, X. **Rice bran and rice bran oil**. 1. ed. London: Academic Press and AOCS Press, 2019, p. 207–246.
- 5 SONG, S.; CHO, H. B.; KIM, H. T. Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husk by employing the Taguchi approach. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 61, p. 281–287, 2018.
- 6 COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**. v. 192, p. 688–697, 2018.
- 7 FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**. v. 60, p. 160–163, 2014.
- 8 RAFIEE, E.; SHAHEBRAHIMI, S.; FEYZI, M.; SHATERZADEH, M. Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). **International Nano Letters**. v. 2, n. 1, p. 1–8, 2012.
- 9 BAKAR, A. R.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**. v. 19, p. 189–195, 2016.
- 10 KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**. v. 73, p. 257–262, 2000.
- 11 SANKAR, S.; KAUR, N.; LEE, S.; KIM, Y. Rapid sonochemical synthesis of spherical silica nanoparticles derived from brown rice husk. **Ceramics International**. v. 44, p. 8720–8724, 2018.
- 12 ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V. S.; ALHAZMI, M.; ALATIAH, K. A.; ALSHATWI, A. A. Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. **Ceramics International**. v. 41, p. 275–281, 2015.

---

\* De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

- 13 SHARMA, A. R.; SINGH, D. P. Rice. *In*: SMITH, D. L.; HAMEL, C. **Crop yield: physiology and processes**. 1. ed. Berlin: Springer, 1999, p. 109–168.
- 14 NETO, A. A. O. **A cultura do arroz**. Brasília: Conab, 2015.
- 15 Companhia Nacional de Abastecimento – Conab. **Acompanhamento da safra brasileira – grãos: oitavo levantamento, maio 2020 – safra 2019/2020**. Brasília: Conab, 2020.
- 16 Companhia Nacional de Abastecimento – Conab. **Acompanhamento da safra brasileira – grãos: terceiro levantamento, dezembro 2020 – safra 2020/2021**. Brasília: Conab, 2020.
- 17 CHABANNES, M. et al. **Lime hemp and rice husk–based concretes for building envelopes**. 1. ed. Cham: Springer, 2018.
- 18 MOR, S.; MANCHANDA, C. K.; KANSAL, S. K.; RAVINDRA, K. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**. v. 143, p. 1284–1290, 2017.
- 19 ARAUJO, M. S. de. **Utilização de resíduos de catalisador (ECAT) e cinzas da casca de arroz (CCA) na elaboração de vidros silicatos soda–cal destinados a embalagens**. 2016. 81 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- 20 DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**. v. 29, n. 6, p. 1175–1179, 2006.
- 21 FIGUEIREDO, S. S. **Estudo da modificação da superfície de aerogéis de sílica a partir da troca de solvente com HMDS**. 2018. 76 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Materiais) – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2018.
- 22 GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A sílica e suas peculiaridades. **Revista Virtual de Química**. v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.
- 23 OLIVEIRA, J. F. **Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 156 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- 24 LEVY, D.; ZAYAT, M. **The sol-gel handbook: synthesis, characterization, and applications**. 1. ed. [S.l.]: Wiley – VHC, 2015
- 25 AEGERTER, M. A.; MENNING, M. **Sol-gel technologies for glass producers and users**. 1. ed. Boston: Springer, 2004.

- 26 FERNANDES, R. S.; RAIMUNDO, I. M.; PIMENTEL, M. F. Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: a multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. **Colloids and Surfaces A**. v. 577, p. 1–7, 2019.
- 27 RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modifications, and applications in silica-polymer nanocomposites – a review. **Journal of Nanomaterials**. v. 2012, p. 1-15, 2012.
- 28 BAGWE, R. P.; HILLIARD, L. R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. **Langmuir**. v. 22, n. 9, p. 4357–4362, 2006.
- 29 BHATTACHARYYA, S.; DUCHEYNE, P. Silica-based mesoporous nanospheres. *In*: DUCHEYNE, P.; HEALY, K. E.; HUTMACHER, D. W.; GRAINGER, D. W.; KIRKPATRICK, C. J. **Comprehensive biomaterials**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2011. p. 515–528.
- 30 GOORTANI, B. M.; MENDOZA, N.; PROULX, P. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in RF plasma reactors: effect of feed rate and quench gas injection. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. v. 4, p. 1–16, 2006.
- 31 FILHO, O. F. L.; LIMA, M. T. G.; TSAI, S. M. O silício na agricultura. **Informações Agronômicas**. v. 87, p. 1–7, 1999. (Encarte Técnico – POTADOS).
- 32 NORSURAYA, S.; FAZLENA, H.; NORHASYIMI, R. Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). **Procedia Engineering**. v. 148, p. 839–846, 2016.
- 33 VAIBHAV, V.; VIJAYALAKSHMI, U.; ROOPAN, S. M. Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 139, p. 515–520, 2015.
- 34 ROVANI, S.; SANTOS, J. J.; CORIO, P.; FUNGARO, D. A. A. Highly Pure Silica Nanoparticles with High Adsorption Capacity Obtained from Sugarcane Waste Ash. **American Chemical Society Omega**. v. 3, n. 3, p. 2618 – 2627, 2018.
- 35 VELMURUGAN, P.; SHIM, J.; LEE, K. J.; CHO, M.; LIM, S. S.; SEO, S. K.; CHO, K. M.; BANG, K. S.; OH, B. T. Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 29, p. 298–303, 2015.
- 36 PERRY, C. C.; KEELING-TUCKER, T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. **Colloid and Polymer Science**. v. 281. P. 652–664, 2003.
- 37 MARAFON, A. C.; ENDRES, L. Silicon: fertilization and nutrition in higher plants. **Revista de Ciências Agrárias – Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**. v. 56, n. 4, p. 380 – 388, 2013.

- 38 FILGUEIRAS, O. Silício na agricultura. **Pesquisa FAPESP**, [s. l.], n. 140, out. 2007. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/folheie-a-ed-140/>. Acesso em: 10 dez. 2020.
- 39 MA, J. F.; TAKAHASHI, E. **Soil, fertilizer and plant silicon research in Japan**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2002.
- 40 ADAM, F.; APPATURI, J. N.; IQBAL, A. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. **Catalysis Today**. v. 190, n. 1, p. 2–14, 2012.
- 41 RAJANNA, S. K.; KUMAR, D.; VINJAMUR, M.; MUKHOPADHYAY, M. Silica aerogel microparticles from rice husk ash for drug delivery. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 54, n. 3, p. 949–956, 2015.
- 42 ALSHATWI, A. A.; ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V. S. Biocompatibility assessment of rice husk-derived biogenic silica nanoparticles for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**. v. 47, p. 8–16, 2015.
- 43 SEKAR, S.; AHMED, A. T. A.; INAMDAR, A. I.; LEE, Y.; IM, H.; KIM, D. Y.; LEE, S. Activated carbon-decorated spherical silicon nanocrystal composites synchronously-derived from rice husks for anodic source of lithium-ion battery. **Nanomaterials**. v. 9, n. 7, p. 1–13, 2019.
- 44 SHEN, Y. Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 80, p. 453–466, 2017.
- 45 SANTOS, S. C. **Desenvolvimento de queimadores para iluminação a gás à base de silicato de terras raras**. 2014. 153 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- 46 NEIKOV, O. D.; YEFIMOV, N. A. Powder Characterization and Testing. *In*: NEIKOV, O.; NABOYCHENKO, S.; MOURACHOVA, I.; GOPIENKO, V.; FRISHBER, I.; LOTSKO, D. **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 3–62.
- 47 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramics material - Science and Engineering**. 1. ed. New York: Springer, 2007.
- 48 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios da química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- 49 LIMA, C. A. **Caracterização bioquímica de lesões neoplásicas via espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**. 2015. 67 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

- 50 KLEIN, T.; BUHR, E.; FRASE, G. TSEM: a review of scanning electron microscopy in transmission mode and its applications. In: HAWKES, P. W. **Advances in imaging and electron physics, Volume 171**. [s. l.]: Elsevier, 2012.
- 51 ANTON PAAR. **Instruction manual: Litesizer™ 500 – Light-scattering instrument for particle analysis**. Austria: Anton Paar, 2016.
- 52 SILVA, J. P. **Incorporação de radionuclídeos em nanotubos naturais ativados**. 2016. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- 53 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- 54 DE LANGE, M. F.; VLUGT, T. J. H.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 200, p. 199–215, 2014.
- 55 LOPES, F. C. R. **Análise cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (*Paullinia cupana*) em atmosfera oxidante**. 2016. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- 56 MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Thermogravimetric analysis of rice husk in an air atmosphere. **Energy Sources**. v. 20, p. 653–663, 1998.
- 57 ZULFIQAR, U.; SUBHANI, T.; HUSAIN, S. W. Towards tunable size of silica particles from rice husk. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 429, p. 61–69, 2015.
- 58 SAID, M. M.; JOHN, G. R.; MHILU, C. F. Thermal characteristics and kinetics of rice husk for pyrolysis process. **International Journal of Renewable Energy Research**. v. 4, n. 2, p. 275–278, 2014.
- 59 LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L. Preparation of silica by sol-gel method using formamide. **Materials Research**. v. 4, n. 3, p. 189–194, 2001.
- 60 AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. **Journal of Molecular Structure**. v. 919, p. 140–145, 2009.
- 61 JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**. v. 37, p. 93–99, 2012.

- 62 MAYERHÖFER, T. G.; SHEN, Z.; LEONOVA, E.; EDÉN, M.; KRILTZ, A.; POPP, J. Consolidated silica glass from nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181, n. 9, p. 2442–2447, 2008.
- 63 PILETSKA, E.; YAWER, H.; CANFAROTTA, F.; MOCZKO, E.; KEMPISTY, K. S.; PILETSKY, S. S.; GUERREIRO, A.; WHITCOMBE, M. J.; PILETSKY, S. A. Biomimetic Silica Nanoparticles Prepared by a Combination of Solid-Phase Imprinting and Ostwald Ripening. **Scientific Reports**. v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.
- 64 CRUNDWELL, F. K. On the mechanism of the dissolution of quartz and silica in aqueous solutions. **American Chemical Society Omega**. v. 2, n. 3, p. 1116–1127, 2017.
- 65 PINTO, V. H. A. **Síntese, caracterização e aplicação adsortiva de um novo agente sililante imobilizado na sílica gel por rotas distintas**. 2009. 131 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- 66 JONI, I. M., RUKIAH.; PANATARANI, C. Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate: effect of temperature, pH and mixing technique. In: **International Conference and Exhibition on Power Technology**, 2<sup>nd</sup>, August 20–21, 2020, Solo, Indonesia. (AIP Conference Proceedings 2219).
- 67 NADERI, M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). In: TARLETON, S. **Progress in Filtration and Separation**. 1. ed. [s. l]: Elsevier Academic Press, 2015, p. 585–608.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3133-8908**  
**SÃO PAULO – São Paulo – Brasil**  
**<http://www.ipen.br>**

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---