

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

IARA JANAÍNA FERNANDES

**AVALIAÇÃO DE SÍLICAS E MATERIAIS À BASE DE SILÍCIO OBTIDOS A
PARTIR DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ DE DIFERENTES PROCESSOS DE
COMBUSTÃO**

Porto Alegre

2020

IARA JANAÍNA FERNANDES

**AVALIAÇÃO DE SÍLICAS E MATERIAIS À BASE DE SILÍCIO OBTIDOS A
PARTIR DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ DE DIFERENTES PROCESSOS DE
COMBUSTÃO**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica (área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais).

Orientadora: Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto Silva Filho

Vice-Diretora: Carla ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Vice Coordenador: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Fernandes, Iara Janáina
AVALIAÇÃO DE SÍLICAS E MATERIAIS À BASE DE SILÍCIO
OBTIDOS A PARTIR DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ DE
DIFERENTES PROCESSOS DE COMBUSTÃO / Iara Janáina
Fernandes. -- 2020.
134 f.
Orientadora: Vânia Caldas de Sousa.

Coorientador: Carlos Alberto Mendes Moraes.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Cinza de casca de arroz. 2. Coproduto. 3.
Processo de combustão. 4. Tratamento térmico. 5.
Sílica. I. Sousa, Vânia Caldas de, orient. II.
Moraes, Carlos Alberto Mendes, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).



ATA Nº 562

ATA DE DEFESA DE TESE

Ao décimo segundo dia do mês de novembro de 2020, às treze horas e trinta minutos em Ambiente Virtual pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Tese de Doutorado de **M. Sc. Iara Janaina Fernandes**, intitulada **“Avaliação de Silicas e Materiais à Base de Silício Obtidos a Partir de Cinzas de Casca de Arroz de Diferentes Processos de Combustão”** e orientada pela Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS). A Comissão Examinadora, presidida pelo coorientador da candidata, Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes (UNISINOS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt (PPGE3M/UFRGS), Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm (UNISINOS), Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez (UNISINOS) e Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea (CSIC). Após a apresentação da candidata pelo Presidente da Comissão, a mesma expôs seu trabalho de tese, sendo, logo a seguir, arguida pelos membros da Comissão Examinadora. A candidata prestou esclarecimentos sobre sua tese, respondendo às perguntas formuladas. Às 16 horas e 00 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt Aprovada, Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm Aprovada, Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez Aprovada, Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea Aprovada. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a tese foi Aprovada e considerada adequada para a concessão do título de **“Doutora em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais”**. A candidata deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. O professor Carlos Alberto Mendes Moraes agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, coorientador e aluna.

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Prof. Dr. Felipe Antonio Lucca Sánchez

M. Sc. Iara Janaina Fernandes

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores, Professora Vânia Caldas de Sousa que sempre me apoiou e fez o melhor por mim, com muita paciência e entendendo as minhas limitações e, Professor Carlos Moraes, pela amizade, por todo incentivo científico, profissional e pessoal e por estar sempre disposto a me escutar e auxiliar, propondo soluções. Ao Professor Jose Jurado, pela motivação, incentivo e contribuição nas discussões dos estudos de espectroscopia de impedância.

Aos colegas e integrantes do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (Labiomat) da UFRGS, pelo acolhimento e compartilhamento de conhecimento, em particular ao Júnio, Willians, Camila, Wilbur e Tiago, que muitas vezes me apoiaram no uso do forno, análises de impedância e atividades no laboratório.

Aos técnicos e pesquisadores dos laboratórios da UNISINOS, especialmente à Alini, Marluci e Emanuele do LCVMat, ao Maurício do itt Fuse e à Gabriela do Laboratório de Biologia Molecular, pela amizade e ajuda nos ensaios.

Aos colegas do itt Chip UNISINOS, pelo auxílio e estímulo profissionais e por muitas vezes me assistir em análises, explicações e valiosas discussões, particularmente Samuel, Ariadna, Angélica, Tayná, Celso, Élcio e Paola.

A todos que fazem parte do Núcleo de Caracterização de Materiais (NucMat), professores e colegas da UNISINOS, especialmente a Daiane Calheiro, Feliciane Brehm, Cynthia Silveira e Regina Modolo pelo companheirismo e ajuda em todos os momentos. Também aos Professores Amanda Kieling, Tatiana Rocha e Felipe Sanchez pelo incentivo e auxílio.

Ao meu marido, Tiago, por toda ajuda, incentivo, companheirismo, amizade, amor, paciência e pelas horas demandadas me auxiliando. À toda minha família que sempre me deu apoio em todas as minhas escolhas, em especial minha mãe, Madalena, que, à sua maneira, sempre me encorajou. Ao Frederico e a Flora, que, neste momento, ainda dentro da minha barriga, estão me oportunizando colocar em prática o lema “feito é melhor que perfeito”.

Muito obrigada, por fim, a todos que de alguma forma, contribuíram para que eu pudesse alcançar este objetivo.

RESUMO

A casca de arroz é um resíduo amplamente gerado no Brasil e no mundo, é o principal coproduto do beneficiamento do arroz e tem sido aplicada como biomassa para geração de energia. A cinza de casca de arroz (CCA), resíduo sólido gerado no processo de combustão é composta por sílica, carbono e outros componentes em menores quantidades. Em função do elevado teor de sílica, a CCA é um material com potencial para ser transformado em coproduto para diversas indústrias. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência de tratamentos térmicos e químicos em diferentes tipos de CCAs, coprodutos industriais, na obtenção de sílicas e compostos Si-C-O. A preparação destes compostos a partir de matérias-primas virgens é difícil e dispendiosa e requer pressões e temperaturas extremamente altas. Experimentalmente, duas CCAs residuais, obtidas por distintos processos de combustão industrial, grelha móvel e leito fluidizado, foram submetidas a diferentes tratamentos químicos ou térmicos em diferentes fluxos atmosféricos (H_2 , N_2 , O_2 , ar comprimido e vácuo) e, posteriormente, caracterizadas utilizando as análises de granulometria a laser, massa específica, área superficial específica, carbono total, FTIR, Raman, FRX, DRX, TGA, MEV e estudos de Espectroscopia de Impedância. Os resultados indicam que é possível sintetizar sílica a partir da CCA de forma simples. Os diferentes processos de beneficiamento empregados alcançaram concentrações de sílica superiores a 98%, sendo os tratamentos que atingiram os maiores teores foram a lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e sol-gel (~99,3 e 99,6%). O método sol-gel, ainda apresentou elevada área superficial específica (~670 $m^2.g^{-1}$). O processo de combustão da casca não influenciou na pureza das sílicas obtidas. Os tratamentos térmicos propostos geraram pós com alto teor de sílica, alguns amorfos, outros cristalinos na forma de cristobalita (fluxo de O_2). Os rendimentos encontrados variaram de acordo com a remoção do carbono. As amostras com conteúdo analítico de carbono (sem tratamento, com fluxo de N_2 , H_2) mostraram um aumento significativo na condutividade elétrica em comparação com as amostras mais puras. Este resultado está relacionado ao provável fato de os átomos de carbono serem incorporados à rede da cristobalita formando cadeias de Si-C-O-Si, em que um átomo de silício foi substituído por carbono, obtendo-se compostos intermediários de Silício-Carbono. Amostras tratadas com O_2 apresentaram valores de resistividade baixos em comparação com a sílica pura ($10^{08} \Omega.cm$) com teores de carbono muito baixos (< 0,8%). Assim, este método de obtenção de materiais de sílica carbonosa a partir de CCA é de baixo custo e o método de preparação tem caráter inovador.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, coproduto, processo de combustão, tratamento térmico, sílica.

ABSTRACT

Rice husk is a waste widely generated in Brazil and worldwide, and it is the main by-product of rice processing and has been applied as biomass for energy generation. Rice husk ash (RHA), a solid residue generated in the combustion process for energy generation, is comprised of silica and carbon in addition to other components in smaller quantities. Due to the high silica content, RHA is a material with the potential to be transformed into a co-product for several industries. In this context, the general objective of this work was to evaluate the influence of thermal and chemical treatments on different types of RHAs, industrial co-products, in obtaining silicas and Si-C-O compounds. The preparation of these compounds from virgin raw materials is difficult and expensive, and it requires extremely high pressures and temperatures. Experimentally, two residual RHAs, obtained by different industrial combustion processes, moving grate furnace (MG) and fluidized bed (FB), were subjected to chemical or thermal treatments in different atmospheric flows (H₂, N₂, O₂, compressed air and vacuum) and, later, characterized using analysis such as particle size, specific weight, surface area, total carbon, FTIR, Raman spectroscopy, XRF, XRD, TGA, SEM and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results indicated that it is possible to synthesize silica from RHA with a simple process. The different processes used reached silica concentrations above 98%, and the treatments that reached the highest levels were acid leaching followed by thermal treatment and sol-gel (~ 99.3 and 99.6%). The sol-gel method showed high specific area (~670 m².g⁻¹). The rusk combustion process did not influence on the purity of the obtained silica. The proposed heat treatments generate powders with a high silica content, some amorphous, others crystalline in the form of cristobalite phase. The yield of each process varied according to the carbon removal. Samples with significant analytical carbon content (untreated, N₂, H₂) showed an expressive increase in electrical conductivity compared to the purest samples. This result is related to the probable fact that the carbon atoms are incorporated into the cristobalite network forming Si-C-O-Si chains, in which a silicon atom has been replaced by carbon, to obtain Silicon-Carbon intermediate compounds. Samples treated with O₂ showed low resistivity values compared to pure silica (10⁰⁸ Ω.cm) with very low carbon levels (<0.8%). Thus, this method of obtaining carbonaceous silica materials from RHA is of low cost and the preparation method is innovative.

Keywords: Rice husk ash, co-product, combustion process, thermal treatments, silica.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes estudos com metodologias de tratamentos para purificação e obtenção de sílica a partir da CCA e casca de arroz.....	26
Tabela 2 – Síntese de estudos para obtenção de Silício utilizando a CCA ou CA como fonte de sílica.....	41
Tabela 3 – Metodologias utilizadas para purificação e obtenção de sílica a partir das cinzas de casca de arroz.....	52
Tabela 4 – Resumo dos tratamentos realizados e identificação das amostras.....	53
Tabela 5 – Resumo dos principais resultados obtidos nos tratamentos térmicos em altas temperaturas (1000, 1200 e 1400 °C).....	58
Tabela 6 – Resumo dos principais resultados obtidos nos tratamentos térmicos em 700 e 800 °C, lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e extração química.	60
Tabela 7 – Diâmetro médio, massa específica e área superficial específica das amostras obtidas pelos diferentes tratamentos (NR – Análise não realizada).....	63
Tabela 8 – Análise química por FRX, CT e perda ao fogo dos tratamentos realizados na CCA LF (CT – Carbono Total; ND – Não detectado; PF – Perda ao Fogo).....	66
Tabela 9 – Análise química por FRX, CT e perda ao fogo dos tratamentos realizados na CCA GSM (CT – Carbono Total; ND – Não detectado; PF – Perda ao Fogo).....	67
Tabela 10 – Tamanho de cristalito calculado com base na equação de Scherrer.....	80
Tabela 11 – Comparação dos valores de resistividade referente a percolação da corrente elétrica pelas amostras, valore obtidos por EIS.....	93

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema geral do processo de combustão em leitos fixos.	20
Figura 2 – Tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Átomo de silício ao centro e átomos de oxigênio nos vértices.	33
Figura 3 – Arranjo estrutural da sílica: quartzo (A); cristobalita (B); tridimita (C) (esferas grandes representam Si e pequenas O).	33
Figura 4 – Estruturas cristalinas da sílica e suas transformações.	34
Figura 5 – Esquema bidimensional de incorporação de impurezas na sílica. Defeitos de pontos químicos introduzidos pela ocupação de sítios de rede de silício e de sítios intersticiais.	35
Figura 6 – Exemplo de uma célula unitária cúbica convencional para cristobalita, esferas vermelhas indicam átomos de O, esferas verdes átomos de Si e esferas cinzas átomos de C.	47
Figura 7 – Fluxograma das etapas básicas realizadas neste trabalho.	50
Figura 8 – Fotografia digital das amostras.	63
Figura 9 – Espectroscopia Raman dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF.	69
Figura 10 – Espectroscopia Raman dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM.	70
Figura 11 – Espectroscopia Raman das sílicas obtidas por tratamento químico método sol-gel de CCA LF e CCA GSM.	72
Figura 12 – Espectro FTIR dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF.	73
Figura 13 – Espectro FTIR dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM.	74
Figura 14 – Espectro FTIR das sílicas amorfas extraídas da CCA LF e CCA GSM.	75
Figura 15 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos térmicos realizados a partir da CCA LF.	76
Figura 16 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos térmicos realizados a partir da CCA GSM.	77
Figura 17 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos químicos realizados a partir da CCA LF e GSM.	77
Figura 18 – Curvas DTA das amostras obtidas dos tratamentos realizados para CCA LF.	79
Figura 19 – Curvas DTA das amostras obtidas dos tratamentos realizados para CCA GSM.	79
Figura 20 – Difractogramas da CCA LF Bruta e dos diferentes tratamentos realizados.	83
Figura 21 – Difractogramas da CCA GSM Bruta e dos diferentes tratamentos realizados.	84

Figura 22 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF (aumento original de 1000x).....	86
Figura 23 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF (aumento original de 20000x).....	87
Figura 24 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM (aumento original de 1000x).....	88
Figura 25 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM (aumento original de 20000x).....	89
Figura 26 – MEV amostra CCA LF tratada quimicamente (A - aumento original de 1000x; B - 20000x).....	90
Figura 27 – MEV amostra CCA GSM tratada quimicamente (A - aumento original de 1000x; B - 20000x).....	90
Figura 28 – Diagramas de Nyquist dos tratamentos térmicos derivados da CCA LF (ampliação dos resultados em altas frequências).	92
Figura 29 – Diagramas de Nyquist dos tratamentos térmicos derivados da CCA GSM.....	92
Figura 30 – Diagramas de Nyquist das amostras de sílicas obtidas pelo método químico das CCAs LF e GSM.	93
Figura 31 – Variação da resistividade em função do tipo de tratamento térmico. Comparação entre CCA LF e GSM (a), resistividade em função do tipo de tratamento térmico para CCA LF e CCA GSM em função do percentual de carbono, (b) e (c) respectivamente.....	94
Figura 32 – Ilustração do fenômeno efeito percolante nas amostras estudadas. O desenho mostra o mecanismo de condução entre as partículas.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- TGA – Análise Termogravimétrica
- BET – Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller
- CA – Casca de Arroz
- CCA – Cinza de Casca de Arroz
- CCA LF – Cinza de Casca de Arroz produzida por queima em reator de leito fluidizado
- CCA GSM - Cinza de Casca de Arroz produzida por queima em reator de grelha
- CT – Carbono Total
- DG – Distribuição Granulométrica
- DRX – Difração de Raios-X
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations
- FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations: Statistics
- FRX – Análise Química – Fluorescência de Raios-X
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuário e Abastecimento
- ME – Massa Específica
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MFA – Microscopia de Força Atômica
- ND – Não detectado
- PF – Perda ao Fogo
- pH – Potencial Hidrogeniônico
- UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS.....	16
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 CICLO PRODUTIVO DO ARROZ E SEUS SUBPRODUTOS E COPRODUTOS	17
2.2 PROCESSOS DE COMBUSTÃO DE CASCA DE ARROZ.....	18
2.2.1 Combustão em Leito Fixo.....	19
2.2.2 Combustão em Leito Fluidizado.....	21
2.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)	22
2.3.1 Alternativas de Uso e Principais Aplicações da CCA.....	22
2.3.2 Purificação da CCA e Obtenção de Sílica de Elevada Pureza.....	24
2.4 DIÓXIDO DE SILÍCIO - SÍLICA	32
2.4.1 Sílica biogênica e Nanoestruturas de Sílica	35
2.4.2 Processos de Produção da Sílica	36
2.4.3 Aplicações da Sílica.....	37
2.5 OUTRAS APLICAÇÕES PARA SÍLICA E CCA	38
2.5.1 Carbetos de Silício e Nitreto de Silício.....	38
2.5.2 Silício a Partir da Casca de Arroz e CCA.....	40
2.6 MATERIAIS À BASE DE SI-C-O.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 MATERIAIS	49
3.2 MÉTODOS.....	50
3.2.1 Caracterização da CCA Residual.....	51
3.2.2 Purificação CCA/Extração de Sílica – Testes Iniciais	51
3.2.3 Tratamentos Térmicos em Diferentes Atmosferas.....	52
3.2.4 Síntese de Sílica por via Química.....	53
3.2.5 Caracterização.....	54
3.2.5.1 Caracterização Física e Elétrica	54
3.2.5.2 Caracterização Química	55
3.2.5.3 Caracterização Térmica.....	55
3.2.5.4 Identificação das Fases Cristalinas.....	56
3.2.5.5 Caracterização microestrutural.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57

4.1 SELEÇÃO DE PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS PARA PURIFICAÇÃO CCA E EXTRAÇÃO DE SÍLICA – TESTES INICIAIS	57
4.1.1 Tratamentos Térmicos em Altas Temperaturas (1000, 1200 e 1400 °C) – Avaliação e Seleção de Parâmetros.....	57
4.1.2 Avaliação das Sílicas Obtidas pelas Diferentes Técnicas – Avaliação e Seleção de Parâmetros	59
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS E SÍNTESE DE SÍLICA POR VIA QUÍMICA.....	62
4.2.1 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades físicas da CCA.	62
4.2.2 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades químicas da CCA.	66
4.2.3 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades térmicas da CCA.	76
4.2.4 Identificação das Fases Cristalinas.....	80
4.2.5 Efeito dos diferentes tratamentos sobre a Microestrutura	85
4.2.6 Caracterização Elétrica por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) ..	91
5 CONCLUSÕES.....	100
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES	117

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é considerada a fonte mais promissora de energia renovável e usada cada vez mais em todo o mundo. O mundo produz enormes quantidades de resíduos agroflorestais, a maioria dos quais é composta de biomassa que pode ser usada como combustível para obtenção de energia elétrica e térmica. Os resíduos agrícolas são um excelente recurso biológico para vários produtos, como bioetanol, ração animal, celulose, biocarvão e sílica biogênica (ATHINARAYANAN et al., 2015). Resíduos agrícolas ou qualquer outro subproduto com baixo teor de inorgânicos e alto teor de carbono, podem ser usados como precursor para a produção de cinzas de biomassa. Todo resíduo agrícola tem sua própria composição e, de acordo com isso, muitas aplicações. Assim, o produto final varia de acordo com as características da biomassa e o tipo de combustão realizada (MOAYEDI et al., 2019).

Devido à alta demanda de sílica e materiais de silicato em aplicações industriais, a descoberta e utilização de novas fontes de produção é almejada sendo os resíduos agrícolas uma das fontes mais baratas e sustentáveis para produção de sílica (PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017). As principais razões para que os resíduos agrícolas sejam considerados boas fontes de sílica e com potencial para a produção em larga escala estão relacionadas ao baixo custo da matéria-prima, alto teor de sílica e qualidade da sílica obtida (PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017). O silício é concentrado nas cascas com funções protetoras nas plantas, é retirado do solo à medida que a planta cresce e a solubilidade de seus compostos é uma função do pH do solo, presença de bactérias, temperatura, etc. (ZAKHAROV; BELYAKOV; TSVIGUNOV, 1993).

O dióxido de silício pode existir em inúmeras formas cristalinas e amorfas e possui uma variedade de aplicações tecnológicas relacionadas às suas características elétricas, ópticas, piezoelétricas e mecânicas únicas (KISLOV; ZATSEPIN, 2013). A sílica biogênica é uma excelente alternativa à sílica sintética devido à sua estrutura, densidade e composição variável (ATHINARAYANAN et al., 2015). As formas sintéticas da sílica normalmente apresentam baixa biocompatibilidade, enquanto as formas biogênicas apresentam vários efeitos benéficos, podendo ser aplicadas com segurança em diversas aplicações toxicológicas como agentes antiaglomerantes na indústria de alimentos e para engenharia de tecidos na área biomédica. (ALSHATWI; ATHINARAYANAN; PERIASAMY, 2015).

Uma das fontes para obtenção de sílica pode ser a cinza de casca de arroz (CCA) que pode ser obtida por diferentes processos de combustão. Existem muitas tecnologias de combustão de biomassa sólida, podendo variar por diversos fatores, como custos de instalação

e operação, aplicação, tipo de biomassa e aproveitamento das cinzas. A combustão pode ser realizada em leito fixo (grelha fixa, grelha móvel, grelha rotativa), fornos rotativos, suspensão (material de alimentação pulverizado) ou leito fluidizado (leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante). Os dois tipos mais comuns de reatores para combustão de biomassa são sistemas de grelha e combustores de leito fluidizado, ambos com boa flexibilidade de combustível e podem ser alimentados inteiramente por biomassa. Estes também são os sistemas mais utilizados no Rio Grande do Sul, maior produtor de arroz do Brasil, para combustão da casca de arroz.

A presença de sílica na cinza de casca de arroz é conhecida desde 1938 e uma pesquisa básica da literatura destaca muitas aplicações para CCA (ANDREOLA et al., 2013). A grande maioria das aplicações já consolidadas para cinza de casca de arroz, no entanto, são de baixo valor agregado, enquanto esse potencial coproduto exibe grande versatilidade e oportunidades para utilização em produtos de alto valor agregado e que exibem, normalmente, processos de menor impacto ambiental quando comparados às matérias-primas convencionais/análogas. Um grande número de pesquisas mostra que a casca de arroz tratada termicamente pode se transformar em valiosos materiais de carbono (MELVIN et al., 2017), sílica de elevada pureza (DIZAJI et al., 2019; HOSSAIN; MATHUR; ROY, 2018; RIVEROS; GARZA, 1986; YALÇIN; SEVINÇ, 2001) e outros compostos cerâmicos como carbetos e nitreto de silício (GHAFOORIAN; BAHRAMIAN; SERAJI, 2015; SHEN; ZHAO; SHAO, 2014; ZAWRAH; ZAYED; ALI, 2012). Athinarayanan et al. (2015) salientam que recentemente, a sílica baseada em recursos naturais, como é o caso da sílica derivada da casca de arroz, tem despertado interesse considerável nos campos da ciência dos materiais e principalmente biomedicina, devido à disponibilidade, ao baixo custo e sustentabilidade desses materiais. Vários métodos já foram relatados para extração de sílica pura da CA/CCA, incluindo combustão em leito fluidizado, tratamentos térmicos a alta temperatura, pré e pós-tratamentos químicos com soluções ácidas e básicas e métodos de extração baseados na solubilização da sílica, sob condições alcalinas e, subsequentemente, precipitação em pH inferior (FERNANDES et al., 2017b; SALAVATI-NIASARI; JAVIDI, 2012).

Muitos artigos reportam ‘novos métodos’ de síntese de sílica a partir da CA/CCA, mas normalmente utilizam muitos processos que demandam muita energia e provavelmente não poderiam ser utilizados a nível industrial. Além disso, na literatura, o efeito de variações químicas do solo, clima, local onde o arroz é cultivado e processos de combustão industrial da casca de arroz realizado, são pouco estudados e explorados. Ainda, outra questão importante, é

que a grande maioria dos estudos publicados até o momento analisa o uso da casca de arroz como fonte de sílica ou cinzas de casca de arroz produzidas em condições controladas de laboratório, enquanto praticamente toda casca de arroz é utilizada para geração de energia através da combustão industrial.

De acordo com dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentos (FAO) em 2017, foram produzidas mundialmente aproximadamente 770 milhões de toneladas de arroz em casca. O Brasil, maior produtor mundial fora da Ásia, produziu, no mesmo ano, 12,5 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2020). De cada tonelada de arroz colhido, estima-se que sejam obtidas 0,2 toneladas de casca e, desta, cerca de 18% a 22% de cinza, embora isso dependa das condições climáticas e das características geográficas (MOAYEDI et al., 2019). Isso ressalta a grande importância de estudo deste potencial coproduto CCA.

A obtenção de sílica e de outros produtos baseados em silício a partir da CCA pode trazer benefícios econômicos e ambientais, sendo uma abordagem que favorece o uso de fontes de energia renováveis. Não foram encontrados na literatura outros trabalhos que obtiveram possíveis compostos de $\text{SiO}_2\text{-C}$ e realizaram caracterização elétrica de CCA e produtos obtidos através de tratamentos das mesmas. Além disso, este trabalho agrega avanços para as pesquisas de aproveitamento da CCA residual, entre os quais a redução dos custos de produção, dos impactos ambientais negativos associados e a produção de matérias-primas de maior valor agregado. Assim, este trabalho desenvolve aspectos relativos a materiais e caracterizações de uma forma ainda não abordados na literatura e contribui com o estado da arte do estudo de síntese e obtenção de sílica e materiais a base sílico-carbonosos a partir de CCAs residuais.

Propriedades químicas, físicas e elétricas de pós de cinzas de casca de arroz residuais de diferentes processos de combustão e diferentes tratamentos realizados nessas cinzas são investigadas neste estudo utilizando diferentes técnicas de caracterização. Um dos objetivos deste trabalho é elucidar o possível mecanismo de condutividade elétrica das amostras granuladas compactadas. Além disso, espera-se diversificar os estudos sobre matérias-primas obtidas a partir das cinzas de casca de arroz residuais de diferentes processos de combustão, já que, estudos sobre obtenção de sílica e uso na construção civil já são bem-sucedidos e amplamente explorados. A presença de possíveis compostos de $\text{Si}_m\text{C}_{m-n}\text{O}_{2-x}$ produzidos neste estudo podem ser conhecimento de base para processos de produção de matérias-primas de baixo custo utilizando coprodutos. Importante ressaltar que esses compostos baseados no sistema Si-C-O só podem ser preparados por processos de alta pressão, conforme indicado por Santoro et al. (2014) e Morales-García et al. (2013).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de tratamentos térmicos e químicos em diferentes tipos de cinzas de casca de arroz, coprodutos industriais, na obtenção de sílicas e compostos Si-C-O.

Como objetivos específicos propõe-se:

- a) Purificar a cinza de casca de arroz, de forma simples, de modo a obter sílica de elevada pureza;
- b) Estudar a influência do processo de combustão da casca de arroz na sílica e compostos Si-C-O obtidos;
- c) Avaliar as rotas mais adequadas para produção de sílica e compostos Si-C-O a partir da cinza de casca de arroz;
- d) Realizar caracterização física, química e elétrica das CCAs residuais submetidas a diferentes tratamentos térmicos e químicos;
- e) Elucidar o possível mecanismo de condutividade elétrica das amostras;
- f) Investigar a influência das condições experimentais empregadas (atmosfera, temperatura, tempo de residência) sobre a estrutura e composição dos produtos obtidos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema, considerando a cadeia produtiva do arroz e os potenciais usos da cinza de casca de arroz enfatizando as oportunidades estudadas por este trabalho.

2.1 CICLO PRODUTIVO DO ARROZ E SEUS SUBPRODUTOS E COPRODUTOS

O arroz é o terceiro alimento mais produzido no planeta de acordo com dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization - FAO). A produção global em 2016 foi de 740 milhões de toneladas produzidas e consumo médio per capita de aproximadamente 54 kg.ano⁻¹. O Brasil é o nono maior produtor mundial e o maior fora do continente Asiático, produziu em 2016 mais de 10 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2018).

Apesar de ser a terceira cultura mais cultivada do planeta, é a que produz a maior quantidade de subprodutos e coprodutos¹ (NAKSHINIEV et al., 2014). No processo, os principais coprodutos gerados são: a palha, a casca, a cinza, o farelo e a quirera ou arroz quebrado (MORAES et al., 2014).

De acordo com (PANDEY et al., 2010), os coprodutos mais expressivos do processamento do arroz são a casca, que representa cerca de 20% da massa do arroz em casca e a palha de arroz, que é produzida em massa aproximadamente equivalente ao rendimento de grãos. A casca é uma matéria-prima de baixo custo, normalmente considerada de difícil reaproveitamento no próprio setor devido às características como alta abrasividade, baixas propriedades nutritivas e baixa digestibilidade, resistência à degradação e grande volume ocupado (PANDEY et al., 2010). Dessa forma, na moagem do arroz, cerca de 0,2 milhões de toneladas de casca de arroz são geradas para cada milhão de toneladas de arroz. Assim, a produção global de casca de arroz é de 151,92 milhões de toneladas (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020).

¹ Os termos “resíduo” e “subproduto” são usados geralmente para caracterizar substâncias ou materiais gerados secundariamente em um processo produtivo, sendo a principal diferença que resíduos não apresentam potencial mercadológico, enquanto os subprodutos demonstram algum valor de comercialização, mesmo que ínfimo. Já o termo “coproduto” é aplicado, também para materiais gerados de forma secundária em um processo, mas que podem ser tão importantes e valorizados comercial, industrial ou ambientalmente, quanto o produto principal do processo (OLIVEIRA, 2014).

Os principais constituintes da casca de arroz são a sílica, materiais orgânicos como celulose e hemicelulose, 55-60% e lignina, 22% (KAVIYARASU et al., 2016). Em função do poder calorífico elevado, a casca de arroz tem como uma de suas principais aplicações a combustão para geração de energia. As próprias fábricas de arroz usam como combustível para a produção local de vapor e diversas outras indústrias, como destilarias, usinas de açúcar, unidades têxteis, unidades de papel, etc. usam casca de arroz como combustível renovável em seus reatores para a produção de vapor para seu uso, pois é econômica e ambientalmente benéfica para a produção de energia direta (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2020). A utilização de coprodutos, como a casca de arroz, na alimentação de reatores para geração de energia reduz o impacto ambiental causado pela destinação deste material, além de contribuir para a redução da dependência dos combustíveis fósseis e uso de fontes renováveis. O poder calorífico da casca de arroz é aproximadamente $16,7 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ (DELLA et al., 2006). A casca de arroz é uma biomassa agrícola que fornece energia térmica e elétrica altamente eficiente, e o calor e a eletricidade gerados podem ser usados para atender às demandas dos moinhos e o excesso de eletricidade pode ser exportado para a rede (LIM et al., 2012).

Apesar da existência de inúmeros trabalhos mostrando diferentes aplicações para casca de arroz e dos benefícios associados ao seu uso como biomassa para geração de energia, Olupot et al. (2016) destaca que apenas 17% da casca de arroz produzida globalmente encontra uma aplicação. A prática comum de queimar a casca de arroz a céu aberto ainda prevalece especialmente em países em desenvolvimento e em muitos locais a casca de arroz é deixada para se decompor naturalmente, emitindo gases de efeito estufa e causando diversos problemas ambientais.

2.2 PROCESSOS DE COMBUSTÃO DE CASCA DE ARROZ

O foco na bioenergia como alternativa à energia fóssil tem aumentado nos últimos anos devido a problemáticas ambientais como aumento dos níveis de gases de efeito estufa originados principalmente pela combustão de combustíveis fósseis. É consenso que a combustão de biomassas não contribui de forma negativa para mudanças climáticas já que a conversão de CO_2 é neutra em função da capacidade de renovação da biomassa agroflorestal (MCKENDRY, 2002a; VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015).

O Brasil possui atualmente, de acordo com dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 3.145 empreendimentos, em construção ou operação, para geração de

energia termelétrica (que utilizam a energia obtida pela combustão de combustível fóssil ou biomassa), totalizando mais de 51000 MW de potência associada. A energia proveniente de biomassa ainda representa a menor parte deste total, 548 plantas gerando aproximadamente 14000 MW. São 12 usinas, 8 situadas no Rio Grande do Sul, que operam exclusivamente alimentadas com casca de arroz e são responsáveis por aproximadamente 45 MW (ANEEL, 2018).

O aumento do uso da casca de arroz como biomassa contribui, no entanto, para um aumento considerável na geração do resíduo sólido do processo de combustão, a cinza de casca de arroz (CCA). A CCA obtida através de combustão controlada da casca de arroz pode conter de 87-97% de sílica e alguma quantidade de impurezas metálicas. As propriedades da cinza obtida estão fortemente ligadas às condições de combustão da casca (FERNANDES et al., 2016).

Existem muitas tecnologias de combustão de biomassa sólida, podendo variar por diversos fatores, como custos de instalação e operação, aplicação, tipo de biomassa e aproveitamento das cinzas. A combustão pode ser realizada em leito fixo (grelha fixa, grelha móvel, grelha rotativa), fornos rotativos, suspensão (material de alimentação pulverizado) ou leito fluidizado (leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante). Os dois tipos mais comuns de reatores para combustão de biomassa são sistemas de combustão em grelha e por leito fluidizado, ambos com boa flexibilidade de combustível e podem ser alimentados inteiramente por biomassa. Ambas as tecnologias mostram grande competência na combustão de biomassa porque têm boa flexibilidade de combustível e podem utilizar uma ampla gama de combustíveis sólidos com diferentes teores de umidade e cinzas (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Estes também são os sistemas mais utilizados no Rio Grande do Sul para combustão de casca de arroz.

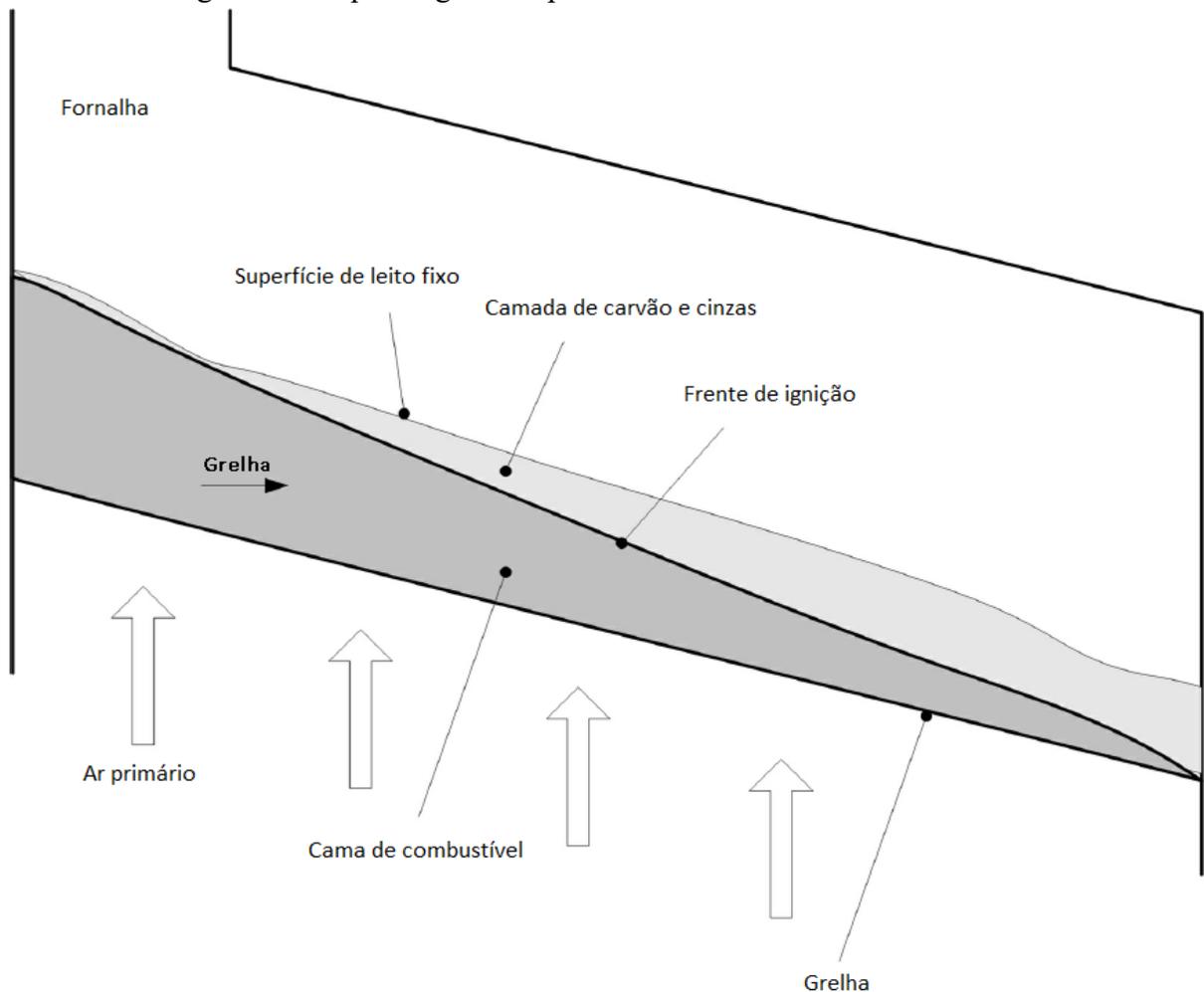
2.2.1 Combustão em Leito Fixo

A combustão em grelha foi o primeiro sistema de combustão usado para combustíveis sólidos. É usado principalmente para combustão de biomassa, mas também para fornos de carvão menores (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Existem diferentes tecnologias de combustão em grelha como grades fixas, grades móveis, grades rotativas e grades vibratórias. Todas essas tecnologias têm vantagens e desvantagens específicas, dependendo das propriedades do combustível. Os fornos de grelha são apropriados para combustíveis de

biomassa com alto teor de umidade, tamanhos de partículas variados e alto teor de cinzas (LOO; KOPPEJAN, 2012).

De forma geral, os reatores com combustão em grelha modernos consistem em quatro elementos principais: um sistema de alimentação de combustível, um conjunto de grelha, um sistema de ar secundário e um sistema de descarga de cinzas (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). A tecnologia necessária para isso inclui grades em movimento contínuo, um sistema de controle de altura do leito de brasas e ventiladores de ar. O suprimento de ar primário deve ser dividido em seções para poder ajustar as quantidades específicas de ar aos requisitos das zonas onde a secagem, a gaseificação e a combustão ocorrem, conforme mostra a Figura 1 a seguir (LOO; KOPPEJAN, 2012).

Figura 1 – Esquema geral do processo de combustão em leitos fixos.



Fonte: Adaptado de Loo & Koppejan (2012).

Os sistemas de alimentação de combustível típicos usados em reatores de grelha dependem do tipo de combustível e da homogeneidade dele. Mas independente do sistema de alimentação, as partículas mais finas de biomassa queimam em suspensão quando caem contra o fluxo ascendente no ar primário, enquanto partículas maiores e mais pesadas restantes caem e queimam na superfície da grelha (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Esse fato é muito importante pois faz com que, no caso da casca de arroz, as partículas em contato com a grelha atinjam maiores temperaturas e, conseqüentemente, podem gerar sílica cristalina.

2.2.2 Combustão em Leito Fluidizado

Combustão em leito fluidizado é uma tecnologia concorrente na combustão de biomassa para produção de energia térmica e elétrica (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008).

Os sistemas de leito fluidizado consistem em um vaso cilíndrico com uma placa de fundo perfurada preenchida com um leito suspenso de material quente, inerte e granular. Os materiais de leito mais comuns são: areia de sílica e dolomita. O material da cama representa 90-98 % da mistura de combustível. O ar da combustão primária entra no reator por baixo através de uma placa de distribuição de ar e fluidiza o leito de modo que se torna uma massa fervilhante de partículas e bolhas. A intensa transferência de calor e mistura fornecem boas condições para combustão completa com baixo excesso de demanda de ar. A temperatura de combustão é mantida baixa (normalmente 650–900 ° C) para evitar a sinterização das cinzas no leito (LOO; KOPPEJAN, 2012).

Com relação às aplicações tecnológicas, leitos fluidizados podem ser divididos em borbulhantes e leitos fluidizados circulantes. Nos leitos fluidizados por circulação, o material do leito é circulado entre o vaso de reação e um separador de ciclone, onde as cinzas são removidas e o material do leito é devolvido ao vaso de reação. Já os leitos borbulhantes consistem em um recipiente com uma grade na parte inferior através da qual o ar é introduzido. Acima da grade está o leito móvel de material granulado fino no qual a alimentação de biomassa é realizada. A regulação da temperatura do leito entre 700–900 ° C é mantida controlando a relação ar/biomassa (LOO; KOPPEJAN, 2012; MCKENDRY, 2002b).

De acordo com Mckendry (2002), a principal vantagem da combustão em leito fluidizado sobre o sistema de grelha, é que o mesmo distribui de forma uniforme a temperatura obtida na zona de gaseificação. Comparando a qualidade das cinzas, isso faz com que as cinzas obtidas por sistemas de leito fluidizado apresentem características muito mais homogêneas. No

caso da cinza de casca de arroz obtida por leito fluidizado, normalmente esta se apresenta com baixo percentual de carbono, mas com sílica completamente amorfa.

2.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Cinza de casca de arroz (CCA) é o termo geral que descreve todos os tipos de cinzas produzidas pela combustão de casca de arroz. A cinza residual normalmente equivale aproximadamente a 20% da massa da casca e 4% do arroz em casca. É um material leve, volumoso e altamente poroso. Na prática, como já foi mencionado, as propriedades da cinza variam consideravelmente de acordo com a origem da casca e forma de combustão utilizada (FERNANDES et al., 2016; KHALIL et al., 2007). A disposição da CCA diretamente no meio ambiente pode ser um problema devido ao elevado volume e alto teor de sílica. Além disso, devido ao baixo diâmetro médio da CCA, a dispersão das partículas no ar pode causar doenças respiratórias. No solo e na água, pode gerar contaminações prejudiciais como alteração de pH ou outras alterações de características físico-químicas (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014).

A CCA é composta, de forma geral, por sílica (SiO_2), carbono (C), óxido de potássio (K_2O), óxido fosfórico (P_2O_5), óxido de cálcio (CaO) e em menores quantidades, por magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na) (ARMESTO et al., 2002). Della, Kuhn e Hotza (2002) reforçam que os elementos traço mais comumente encontrados na cinza são o Na, potássio (K), cálcio (Ca), Mg, Fe, cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) e que diferenças na composição podem ocorrer devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise. As principais impurezas da CCA são K_2O e óxido de sódio (Na_2O), seus teores estão relacionados ao tipo de solo e quantidade de fertilizantes utilizados durante o processo de crescimento da planta (CORDEIRO, 2009; ZAIN et al., 2011).

2.3.1 Alternativas de Uso e Principais Aplicações da CCA

Nos últimos anos, a CCA tem sido amplamente estudada e várias pesquisas demonstram seu aproveitamento na elaboração de diversos materiais e em múltiplas indústrias. A CCA é utilizada com sucesso como material pozolânico ou substituindo agregados finos na construção civil (HWANG; HUYNH, 2015; JAMIL et al., 2013). Diferentes estudos relatam vantagens da adição da CCA às matrizes de concreto, incluindo a inibição da reação álcali-agregado devido à redução da permeabilidade do concreto e à diminuição da porosidade da matriz. Esses

benefícios levam a um aumento da resistência do concreto, bem como à redução das emissões de gases de efeito estufa devido a substituição de matérias-primas (SOBROSA et al., 2017; VISHWAKARMA et al., 2016).

A CCA também é aplicada como agente de reforço ou carga em materiais poliméricos em substituição a outros materiais (ARJMANDI et al., 2015; TURMANOVA; GENIEVA; VLAEV, 2012). A utilização da CCA pode promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongação e acréscimo de massa fornecendo, assim, um compósito polimérico com melhor desempenho. Sun e Gong (2001) destacam que o uso da CCA como material de reforço em diversos polímeros resulta em compostos com melhores propriedades físicas, térmicas, resistência à umidade, e de processamento, além de melhorias econômicas.

Como matéria-prima para fabricação de vidros e materiais refratários a CCA é uma excelente fonte de sílica (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; LEE; OTHMAN; YEOH, 2013; RUENGSRI et al., 2015). Segundo Ruengsrri et al. (2015) o uso da CCA para fabricação de vidros gera produtos com elevada transmissão de luz.

Diversos trabalhos sugerem o uso como adsorvente para remoção de cromo hexavalente, corantes de águas residuais, entre outros (GEORGIEVA et al., 2015; TAVLIEVA et al., 2013). Kieling, Moraes e Brehm (2009) constataram potencialidade do uso para remoção de cromo hexavalente. Manique et al. (2012) confirmaram a possibilidade de utilização da CCA como material alternativo para purificação de biodiesel proveniente de óleo de fritura.

Devido ao seu elevado teor de sílica é uma fonte economicamente viável para a produção de materiais avançados como carbetos de silício (SiC), nitreto de silício (Si₃N₄), tetracloreto de silício (SiCl₄), sílica e nanosílica de elevada pureza e ainda silício grau solar (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014; SOLTANI et al., 2015; ZAWRAH; ZAYED; ALI, 2012).

Na produção de cerâmicas avançadas como SiC a CCA é uma fonte de baixo custo para a obtenção do material, que pode ser usado como cerâmica estrutural, ou como uma fase de reforço em compósitos de matrizes cerâmicas, metálicas ou poliméricas. Já o Si₃N₄, dentre os materiais cerâmicos, é um dos que exhibe melhor conjunto de propriedades e é usado em componentes de motores e turbinas a jato. Além de ter potencial de uso como biomaterial estrutural devido a seu comportamento quase-bioinerte.

É importante salientar que apesar de ser um coproduto amplamente estudado e das diversas alternativas tecnológicas existentes, na prática, a CCA ainda é pouco utilizada. Jung et al. (2013) salientam que as aplicações práticas da casca de arroz e CCA têm sido limitadas a uma gama restrita de itens agrícolas de baixo valor, como aditivos fertilizantes, forragem para

criação de animais, principalmente em função de propriedades resistentes e abrasivas. O aproveitamento da CCA na construção civil, possivelmente em função da elevada demanda do setor, é uma realidade. Entretanto, as demais aplicações ainda são pouco exploradas efetivamente. Em visitas realizadas em diferentes termoeletricas no estado do Rio Grande do Sul, nas cidades de São Borja e Alegrete, que usam a casca de arroz como biomassa na alimentação de reatores para geração de energia, constatou-se que estas também incorporam a CCA em solo agrícola.

2.3.2 Purificação da CCA e Obtenção de Sílica de Elevada Pureza

Já é consenso que tanto a casca de arroz quanto a cinza obtida através de sua combustão são fontes viáveis de sílica de alta qualidade e quantidade, sendo útil em diversas aplicações (UGHEOKE; MAMAT; ARI-WAHJOEDI, 2013). Para muitas das aplicações existentes para a CCA, descritas no item 2.3.1 é necessário que seja realizada o seu beneficiamento, em que a purificação prévia torna-se importante.

O processo de produção industrial de sílica envolve operações mecânicas, físicas, químicas e térmicas que utilizam altas temperaturas e grandes quantidades de ácidos, exigindo elevada demanda energética e gerando grandes quantidades de efluentes químicos (HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012). Ma et al. (2012) salientam que o método tradicional de preparação de sílica normalmente é realizado através da reação entre o carbonato de sódio e o quartzo em temperaturas elevadas (aproximadamente 1300 °C), após a formação do silicato de sódio é efetuada a precipitação da sílica pela reação com ácido sulfúrico sendo que as principais desvantagens desse método estão relacionadas ao elevado consumo de energia e à poluição, gerando efluentes líquidos, e grandes quantidades de gases de efeito estufa.

Além disso, Riveros e Garza (1986) já destacavam que as quantidades de contaminantes que afetam o desempenho em aplicações que exigem elevada pureza como para fabricação de células solares (como B, As e F), por exemplo, são muito baixas na casca de arroz em comparação com outras fontes de sílica de menor/baixo custo, como areia, bentonita e terra diatomácea. Dessa forma, a sílica presente na casca de arroz ou CCA é tipicamente de maior pureza intrínseca do que areia de sílica convencional em relação aos contaminantes inorgânicos (AMICK; MILEWSKI; WRIGHT, 1980). Jung et al. (2013) apontam ainda que a casca de arroz apresenta camadas de sílica nanoporosas únicas desenvolvidas através de anos de evolução natural. Sendo assim a produção de sílica altamente reativa a partir da casca de arroz se mostra

um processo simples e vantajoso em comparação com outras técnicas de produção convencionais (RAFIEE et al., 2012).

Diversas aplicações, como por exemplo a indústria de semicondutores, exigem a utilização de sílica com elevada pureza, usualmente produzida pela fusão de quartzo em fornos de alta temperatura, para produção de silício poli cristalino e hidreto de silício ultrapuros. O desenvolvimento de métodos químicos de baixa energia e mais simples para a produção de sílica pura além de ampliar a variedade de aplicações industriais da CCA ainda traz benefícios econômicos e ambientais (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000; SINYOUNG et al., 2017). Entretanto, Lee et al. (2017) salientam que apesar das muitas aplicações existentes para a CCA e para a sílica sintetizada a partir da CCA, essa sílica normalmente contém impurezas, como CaO, K₂O, Al₂O₃ e MgO e para aplicações de maior valor, essas impurezas têm de ser removidas.

Diversos tratamentos podem ser empregados com o objetivo de obter maiores concentrações de sílica na CCA, maior pureza ou até mesmo sílica de elevada pureza. Neste sentido, a Tabela 1 mostra um compilado de diversos estudos que utilizaram diferentes tratamentos com o objetivo de reduzir o teor de contaminantes, melhorar as propriedades da CCA e/ou obter sílica pura a partir da casca ou da cinza. Os critérios utilizados para escolha dos estudos foram baseados na tentativa de trazer um histórico das metodologias utilizadas e purezas obtidas, assim, foram escolhidos estudos que resultassem em maior pureza, trazendo uma diversidade de métodos.

Tabela 1 – Diferentes estudos com metodologias de tratamentos para purificação e obtenção de sílica a partir da CCA e casca de arroz

Referência/Local	Objetivo do Estudo	Metodologia para produção/purificação de sílica	Principais Resultados
(MOR et al., 2017) Índia	Extrair sílica nanométrica de elevada pureza através da ativação hidrotérmica	<ul style="list-style-type: none"> – Peneiramento da CCA – Tratamento térmico a 600 °C durante 2 h – Dispersão em solução de NaOH 2M (NaOH:CCA 1:2 em peso) – Autoclavagem a 100 °C durante 2 h – Agitação durante 72 h a 80 °C – Sedimentação e o sobrenadante utilizado para a extração das nanopartículas de sílica através de precipitação por titulação com HCl 1 M a 80 °C. Lavagem do precipitado – Secagem a 50 °C 	Foram obtidas nanopartículas (com tamanhos variando de 10 a 30 nm) de sílica amorfa com pureza superior a 98,9% a baixas temperaturas
(LEE et al., 2017) Coréia do Sul	Investigar diferentes tratamentos químicos para síntese de sílica de alta pureza	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem da casca com água e secagem a 60 °C por 24 h – Diferentes tratamentos químicos (lavagem da casca em H₂SO₄ 72% a 30 °C durante 1 h, adição de água para ajustar a concentração de ácido a 4% e incubação a 121 °C por 1 h, lavagem com água quente; imersão da casca em HCl a 10% e incubação a 90 °C por 1 h, lavagem com água; imersão da casca em ácido oxálico 1 M sob atmosfera de CO₂ a 20 psi a 200 °C por 3 h, lavagem com água) – Secagem a 60 °C por 24 h e pirólise em forno a 800 °C por 48 h 	A cinza de casca de arroz obtida sem pré-tratamento químico apresentou 94,7% de SiO ₂ . A maior pureza obtida, 99,6%, foi para o tratamento utilizando H ₂ SO ₄ . Os tratamentos com cloreto de hidrogênio e ácido oxálico não aumentaram o teor de sílica
(SINYOUNG et al., 2017) Tailândia	Extrair nanosílica de CCA residual e CCA obtida em laboratório, comparar a reatividade e utilizar em cimento	<ul style="list-style-type: none"> – Combustão da casca de arroz em laboratório a 650 °C por 1 h. – Tratamento com HCl quente e lavagem – Adição de solução de NaOH 1,5 M (proporção sólido/líquido 1:6) sob agitação e aquecimento a 100 °C durante 1 h. – Centrifugação da solução de silicato de sódio para remoção do resíduo sólido e filtração subsequente – Ajuste do pH por adição de HCl 1 M (pH 7) – Envelhecido a 50 °C por 12 h – Seguidas centrifugações e lavagens com água – Secagem a 80 °C durante 48 h 	A pureza das nanosílicas obtidas a partir da CCA produzida laboratorialmente e CCA residual foi de 97,1% e 98,9%, respectivamente. Sendo o contaminante presente em maior quantidade Na ₂ O 0,63%. Ambas nanosílicas apresentaram elevada área superficial
(ZHANG et al., 2017) China	Preparar silicatos de metais (Mg, Zn, Ni e Co) utilizando a casca de arroz como fonte de sílica	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem de 30 g de cascas de arroz com água destilada – Refluxo com 400 mL de 90:10 v / v de H₂O e HCl (35%) durante 2 h – Filtração e lavagem com uma grande quantidade de água – Secagem a 100 °C e aquecidas ao ar a 600 °C durante 4 h (5 °C.min⁻¹) 	Foi obtida sílica e utilizada para produção das nanoestruturas de silicatos. As estruturas dos silicatos foram sintetizadas com sucesso e exibiram áreas superficiais altas, volumes de poros grandes e diâmetros de poros estreitos

Referência/Local	Objetivo do Estudo	Metodologia para produção/purificação de sílica	Principais Resultados
(SANKAR et al., 2016) Coréia do Sul	Sintetizar pós de nanosílica biogênicas a partir de diferentes tipos de cinzas de casca de arroz	<ul style="list-style-type: none"> – Combustão da casca de arroz em campo aberto – Lavagem da CCA resultante com HCl 10% por 2 h – Filtração e lavagem com uma grande quantidade de água deionizada – Secagem a 150°C durante 24 h – Recozimento dos pós secos em cadinho de alumina a 700°C (5 °C.min⁻¹) em forno mufla à pressão atmosférica durante 2 h 	As nanopartículas de sílica obtidas após o tratamento térmico revelaram somente Si e O. As três sílicas mostraram estrutura completamente amorfa, forma esférica e elevada área superficial
(BAKAR; YAHYA; GAN, 2016) Malásia	Investigar as condições ideais para a obtenção de sílica de alta pureza	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem da casca com solução de dodecil sulfato de sódio – Lavagem com água destilada e secagem a 110 °C durante 24 h – Tratamento com ácido (HCl ou H₂SO₄ 0,5 M) a quente (60 °C) – Filtração e lavagem com água destilada até pH neutro e secagem a 110 °C por 24 h – As cascas de arroz lixiviadas e não lixiviadas foram combustas a 500, 600, 700, 800 e 900 °C durante 2 h 	Mesmo as amostras calcinadas a 900 °C apresentaram estrutura amorfa. Para temperatura de combustão de 600 °C o maior percentual de sílica obtido foi de 99,58% para as cascas lixiviadas com HCl
(YUVAKKUMAR et al., 2014) Índia	Produzir nanosílica de elevada pureza e área superficial	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem da casca de arroz com água destilada e secagem – Combustão a 700 °C por 3 h sob atmosfera inerte – Lavagem da cinza com água, refluxo com HCl 6 N por 1,5 h, filtração repetidas vezes com água e secagem – Ebulição com diferentes concentrações de soluções de NaOH por 1,5 h, filtração e adição controlada de H₂SO₄ concentrado até pH 2 – Filtração e lavagem dos precipitados com água – Sinterização a 700 e 1100 °C por 3 h – Moagem 	Obtida sílica de 99,9% com tratamento usando NaOH 2,5 N, tamanho médio de partícula de ~ 25 nm com uma área superficial específica de 274 m ² /g, com um diâmetro médio de poros de 1,46 nm
(MA et al., 2012) China	Propor uma técnica nova e reciclável para a formação de pó de sílica pura a partir da cinza de casca de arroz	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem ácida da CCA (HCl 10% em ebulição por 2 h) – Filtração, lavagem até pH 7 e secagem a 120°C por 12 h – Extração em reator com NH₄F (produção de (NH₄)₂SiF₆) – Filtração, lavagem com água e secagem a 120°C por 12 h – O filtrado foi recolhido e reativado 	Foram obtidas partículas de sílica esféricas, amorfas, com 50- 60 nm de diâmetro. O maior rendimento foi de 94,6% obtido com tempo de reação entre 2 e 3h, temperatura entre 110 e 120°C, concentração do NH ₄ F de 4 M. Todos os reagentes e produtos utilizados são recicláveis pelo processo utilizado

Referência/Local	Objetivo do Estudo	Metodologia para produção/purificação de sílica	Principais Resultados
(LIOU; YANG, 2011) Taiwan	Investigar o efeito do tratamento ácido, concentração de silicato de sódio, pH, temperatura e tempo de envelhecimento sobre as características da nanosílica	<ul style="list-style-type: none"> - Lixiviação com água e lixiviação ácida da casca (HCl à quente) - Combustão a 700 °C por 1 h em atmosfera de N₂ - Moagem, adição em NaOH 1,5M e fervura por 1 h - Centrifugação e subseqüentes filtrações - Diluição da solução de NaOH 1,5M para 1M - Neutralização da solução de silicato de sódio usando diferentes soluções ácidas 1 M (HCl, H₂SO₄, ácido cítrico e ácido oxálico) - Envelhecimento dos géis resultantes durante 1-96h - Centrifugação e lavagem dos géis - Secagem a 80 °C durante 48 h - Os sólidos foram moídos e peneirados 	Sílica com pureza de 99,48% foi obtida. O HCl foi o ácido que resultou em menor concentração de Na e maior área superficial. Aumentando o tempo de envelhecimento de 1 a 12 h houve um aumento da área superficial, que caiu a partir de 12h. A temperatura de envelhecimento de 50 °C aumentou a área de superfície e a partir de 50 °C, caiu. O rendimento máximo foi obtido em pH 7, sendo que em pH 3 se obteve maior área superficial e em pHs superiores a 8 a sílica ficou instável.
(FERNANDES, 2006) Brasil	Estudar a CCA como fonte de sílica coloidal de fácil obtenção e alta reatividade para produção de zeólitas e wollastonita	<ul style="list-style-type: none"> - Adição de NaOH 1M à CCA, sob agitação intensa, à 90 °C por 1h (relações em massa Si/Na testadas 1; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4) - Filtração e lavagem - Precipitação da sílica pelo gotejamento de H₂SO₄ (pH 6,5) - Lavagem até pH 8 - Secagem por 24 h a 110 °C 	A melhor relação mássica Si/Na foi 4:1. Para relações maiores que 4:1, a porcentagem de massa reagida caiu consideravelmente. A sílica coloidal obtida apresentou alta reatividade e sua obtenção foi realizada com baixo custo energético
(YALÇIN; SEVINÇ, 2001) Turquia	Obter sílica de elevada pureza e elevada área superficial e estabelecer a sílica da casca de arroz como um produto competitivo	<ul style="list-style-type: none"> - Lavagem da casca com água e secagem a 110 °C por 24 h - Diferentes tratamentos químicos (lixiviação ácida em ebulição por refluxo com HCl 3% e H₂SO₄ 10% por 2 h, 50 g de casca/L; lixiviação alcalina com NaOH 3% por 24 h à temperatura ambiente, 50 g de casca/L) - Lavagem com água e secagem a 110 °C - Incineração a 600 °C em diferentes condições (4 h em ar estático; 3 h sob fluxo de argônio - 1,5 L.min⁻¹ e, fluxo de oxigênio - 1 L.min⁻¹ durante 1 h; sob fluxo de ar - 3 L.min⁻¹ por 3 h; e sob oxigênio por 2 h - 1 L.min⁻¹) 	Sílica amorfa foi obtida, área superficial específica atingiu 321 m ² /g e pureza de até 99,66%. Os tratamentos que geraram as sílicas com pureza superior a 99% foram os tratamentos químicos prévios com HCl e H ₂ SO ₄ . Nas amostras de casca calcinadas a 500, 600, 700, 800 °C (4 horas, ar estático) o percentual de sílica aumentou com a temperatura. Para os tratamentos térmicos empregando fluxo o maior teor de sílica foi obtido com fluxo de oxigênio

Referência/Local	Objetivo do Estudo	Metodologia para produção/purificação de sílica	Principais Resultados
(KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000) Estados Unidos	Investigar a eficácia da lavagem ácida antes da extração alcalina e a lavagem da sílica gel obtida com água	<ul style="list-style-type: none"> – Lixiviação ácida por 2 h (10 g de CCA foram dispersas em 60 ml de água e o pH foi ajustado para 1, 3, 5 ou 7 com HCl 6N e 1N). – Filtração, lavagem e secagem – Extração da sílica (60 ml de NaOH 1N foram adicionados a 10 g de CCA e fervidos por 1 h com agitação constante) – Filtração e lavagem (100 ml de água fervente) – Titulação com HCl 1 N, agitação constante até pH 7 – Envelhecimento por 18 h – Centrifugação e lavagens subsequentes – Os géis foram secos a 80°C durante 12 h e foi realizada lavagem adicional 	A lixiviação ácida em pH 1 foi mais eficaz na remoção de Ca, Fe, Mn, entretanto, a etapa de lavagem ácida inicial não melhorou a pureza da sílica. A incorporação de uma etapa de lavagem adicional após secagem resultou num produto com menores teores de Na e K. O rendimento de sílica foi ótimo para extração usando NaOH 1 N
(CONRADT; PIMKHAOKHAM; LEELA-ADISORN, 1992) Tailândia	Obter sílica de elevada pureza, elevada superfície específica e estabelecer a sílica da casca de arroz como um produto competitivo	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem da casca com água – Diferentes tratamentos químicos (lixiviação ácida com refluxo e ebulição em HCl 2,4 M e H₂SO₄ 3,6 M por 3h, 100 g de casca/L; lixiviação alcalina com NaOH 1 M por 24 h, temperatura ambiente; digestão enzimática, 60 °C, pH 4, 45 h, 1,2 g enzima/L e 90 g de casca/L) – Incineração a 600 °C em ar estático por 6 h ou sob fluxo de diferentes atmosferas (1,4 L.min⁻¹ de ar; 2 L.min⁻¹ de oxigênio ou vapor) 	Com exceção do tratamento químico usando NaOH, todas as sílicas apresentaram estrutura amorfa e elevada área superficial. As maiores purezas de sílica foram obtidas com a lixiviação ácida usando HCl
(RIVEROS; GARZA, 1986) México	Otimizar o processo de obtenção de sílica a partir da casca de arroz	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem das cascas com água – Lixiviação ácida (HCl 3% em ebulição com refluxo, por até 6h, 50g casca para 600mL de solução ácida) – Secagem em dessecador por 4 dias – Combustão – Lixiviação ácida das cinzas 	Foi obtida sílica de alta pureza (aproximadamente 99,98%). A principal impureza remanescente foi o Ca (100 ppm). A pureza máxima foi obtida com 3 ciclos de lavagem com água, tempo de lixiviação ácida de 6h com 6 ciclos de lixiviação, HCl 3% e temperatura de 90 °C

Como pode ser visto na Tabela 1 existem diversas e diferentes abordagens para obter sílica amorfa de elevada pureza e elevada área superficial a partir da casca de arroz ou da CCA.

Muitos trabalhos (FERNANDES, 2006; KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000; LIOU; YANG, 2011; MA et al., 2012; MOR et al., 2017; SINYOUNG et al., 2017) utilizaram método sol-gel com extração alcalina pela formação de silicato seguida pela precipitação da sílica pela redução do pH usando ácido. Ao mesmo tempo, outros autores efetuaram tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas, porém com a realização de diferentes pré-tratamentos (BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; CONRADT; PIMKHAOKHAM; LEELA-ADISORN, 1992; LEE et al., 2017; RIVEROS; GARZA, 1986; SANKAR et al., 2016; YALÇIN; SEVINÇ, 2001; ZHANG et al., 2017). Pode-se observar que todas as metodologias apresentadas na Tabela 1, independentemente de sol-gel ou tratamento térmico, realizam algum tipo de tratamento hidrometalúrgico para purificação da sílica.

Kalapathy, Proctor e Shultz (2000) explicam que a sílica amorfa da CCA pode ser extraída utilizando processo sol-gel a baixa temperatura. A solubilidade da sílica amorfa é muito baixa a pH inferior a 10, porém aumenta bruscamente em pHs alcalinos superiores a 10. Este comportamento de solubilidade permite que a sílica possa ser extraída a partir da CCA por solubilização, sob condições alcalinas e, subsequentemente, precipitação em pH inferior. Este método de baixa energia com base na solubilização alcalina da sílica amorfa pode ser econômica e ambientalmente mais interessante em comparação com o método de fundição a partir do quartzo. As principais reações químicas envolvidas na digestão alcalina da sílica e precipitação (utilizando ácido sulfúrico) são (STEPHENS et al., 2003a; VENKATESWARAN; YUVAKKUMAR; RAJENDRAN, 2013):



Em relação a síntese de sílica a partir de soluções de silicato de sódio, Belini (2012) testou diferentes ácidos orgânicos e inorgânicos, em diversas concentrações, para precipitação de nanopartículas de sílica, buscando a melhor alternativa para o controle da cinética da reação, e concluiu que quanto maior a força do ácido e maior a concentração da solução, mais rápido é o processo de gelificação do sol de sílica. É consenso na literatura que o método sol-gel é simples e eficiente para sintetizar nanopartículas de SiO_2 com tamanho uniforme (GUO et al., 2017; SHAHNANI et al., 2018).

Yalçin e Sevinç (2001) demonstraram que é possível obter distribuição de tamanho de partículas homogêneas e que nanosílica de elevada pureza pode ser produzida pela incineração

com realização de pré-tratamento ácido da casca de arroz entre 600 e 800 °C. Os autores aplicaram diferentes tratamentos químicos e térmicos, tendo obtido os maiores teores de sílica para os tratamentos que utilizaram lixiviação ácida prévia e pós incineração das cascas de arroz e para incineração usando fluxo de oxigênio. O aumento de pressão parcial de oxigênio ajudou a reduzir o carbono, tendo sido mais eficiente que as demais atmosferas testadas no trabalho.

Pode-se observar através da Tabela 1 que a maioria dos trabalhos realizam lixiviação ácida antes da calcinação da casca de arroz ou mesmo da cinza. Este processo de lavagem é realizado para remoção dos óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos que atuam como fundentes, com parte da sílica, aumentando a cristalinidade da sílica obtida e diminuindo a área superficial específica. Fernandes, Sabino e Rossetto (2014) destacam, por exemplo, que para extrair a sílica da casca de arroz com elevado nível de pureza é necessário primeiramente realizar a lavagem ácida da casca.

No entanto, Marchal et al. (2015) demonstram que é possível remover a maior parte das impurezas da CCA de forma eficiente, mesmo após a combustão, através de moagem ácida. Os autores salientam que as impurezas dissolvidas em solução ácida podem ser reabsorvidas e que é necessário realizar lavagens com água após moagem.

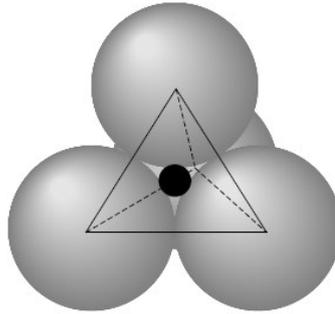
Pode-se observar que apesar de variadas abordagens para beneficiamento e produção de sílica, na prática, este material efetivamente não é utilizado com este fim. Além disso, a maioria dos estudos concentram-se nos processos de fabricação de sílica da casca de arroz e não a partir de sua cinza. E ainda, grande parte dos trabalhos que utilizam a CCA para produção de sílica fazem isso a partir de cinzas produzidas em condições controladas de laboratório. Sinyoung et al. (2017) observam que a sílica obtida a partir de cinzas calcinadas em laboratório pode ter menos impurezas e ter propriedades completamente diferentes das sílicas obtidas a partir de cinzas residuais da combustão da casca de arroz para geração de energia. As CCAs obtidas industrialmente são normalmente de coloração cinza ou preta devido à presença de menos ou mais carbono. As diferentes propriedades e impurezas podem afetar a pureza e a reatividade da sílica extraída. No entanto, a obtenção destes materiais a partir da CCA se mostra mais interessante industrialmente, uma vez que atualmente a casca já apresenta utilização consolidada na geração direta de energia. Outra questão importante é que o método de beneficiamento utilizado para produção de sílica, frequentemente, afeta as características do produto obtido, podendo resultar em diferentes morfologias, estruturas e reatividade (KAVIYARASU et al., 2016).

Outro fator a ser considerado em relação aos estudos apresentados na Tabela 1 é que não é coerente utilizar um coproduto, matéria-prima renovável, como a CCA ou mesmo a casca de arroz para obtenção da sílica, mas utilizar processos intensamente energéticos ou que utilizem inúmeras etapas complexas, estes deveriam ser evitados. A utilização de um coproduto deve ser benéfica do ponto de vista econômico e ambiental e não o contrário. A título de exemplo, Mor et al. (2017) utilizaram processo de secagem durante 72 h; Lee et al. (2017) realizaram secagem por 24 h e após combustão a 800 °C durante 48 h. Conradt, Pimkhaokham e Leela-Adisorn (1992) efetuaram tratamento enzimático durante 45 h seguido por calcinação por 6 h. Nesses casos, teria sido interessante realizar estudos para verificar se o impacto ambiental desses processos não é ainda superior quando comparados ao processo industrial convencional, mesmo que com a utilização de uma fonte renovável de sílica.

2.4 DIÓXIDO DE SILÍCIO - SÍLICA

O silício e o oxigênio são os dois elementos mais abundantes da crosta terrestre. Existe uma ampla classe de minerais com base em combinações de Si e O e outros elementos chamados silicatos. A valência do Si é +4 e a de O é -2. Dessa forma, a estrutura da SiO₂ é baseada em um tetraedro Si-O₄, em que cada átomo de silício se liga a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de silício. O Si⁺⁴ reside no centro do tetraedro e os íons O⁻² ficam nos vértices, como pode ser visto na Figura 2. Os tetraedros podem estar conectados de várias formas para formar íons complexos (ADAM; APPATURI; IQBAL, 2012; GERSTEN; SMITH, 2001). Assim, o material é eletricamente neutro e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Nestas circunstâncias, a proporção de Si e de O é de 1:2 (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

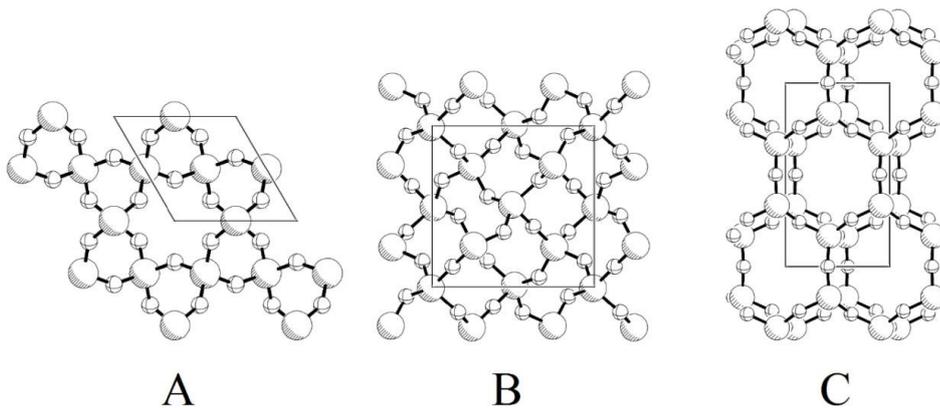
Figura 2 – Tetraedro de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Átomo de silício ao centro e átomos de oxigênio nos vértices.



Fonte: Mitchell (2004).

Estruturalmente, a sílica pode ser cristalina, se estes tetraedros estiverem dispostos de maneira regular e ordenada, ou amorfa, quando estiverem dispostos de forma aleatória. Existem três formas cristalinas polimórficas primárias da sílica: o quartzo, a cristobalita e a tridimita, conforme mostra a Figura 3. As suas estruturas são relativamente complexas e os átomos não estão intimamente reunidos, por isso as sílicas cristalinas têm densidades relativamente baixas. O quartzo, por exemplo, tem uma densidade de apenas $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$. Sob a forma amorfa, a sílica é normalmente chamada de sílica fundida ou sílica vítrea. Assim como na sílica cristalina, o tetraedro SiO_4^{4-} é a unidade básica, porém além desta estrutura, existe considerável desordem (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Figura 3 – Arranjo estrutural da sílica: quartzo (A); cristobalita (B); tridimita (C) (esferas grandes representam Si e pequenas O).

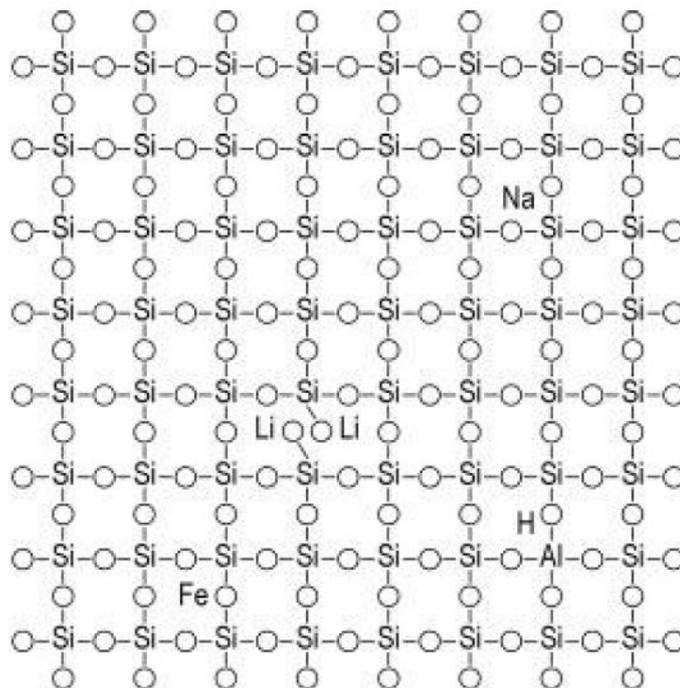


Fonte: Adaptado de Demuth et al. (1999).

A cristobalita é uma forma alotrópica da sílica estável entre as temperaturas de $1470\text{-}1705^\circ\text{C}$, mas que também pode ocorrer fora do seu domínio de estabilidade como uma fase

crystalita a concentração de impurezas pode ser maior, variando até 5000 ppm de Al, 3500 ppm de Na e 1500 ppm de K. Os oligoelementos podem ser incorporados de pelo menos duas maneiras diferentes como ilustra a Figura 5. Uma delas, pode ser a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , ou Fe^{3+} em sítios de rede e a adição simultânea de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} em sítios intersticiais. A segunda é a incorporação de íons de metais alcalinos adicionais para formar locais de oxigênio alcalino não-híbridos (FLÖRKE et al., 2005).

Figura 5 – Esquema bidimensional de incorporação de impurezas na sílica. Defeitos de pontos químicos introduzidos pela ocupação de sítios de rede de silício e de sítios intersticiais.



Fonte: Flörke et al. (2005).

Apesar da fórmula química simples, SiO_2 , a sílica pode existir em uma variedade de formas, cada uma com suas próprias características estruturais, bem como com diferentes propriedades químicas e físicas.

2.4.1 Sílica biogênica e Nanoestruturas de Sílica

O termo "sílica amorfa" engloba uma variedade quase infinita de formas estruturais da sílica. Da mesma forma, existe uma flexibilidade na composição e reatividade da sílica biogênica, sendo que a densidade, dureza, solubilidade, porosidade e composição das estruturas

siliciosas na biologia podem variar consideravelmente, sendo influenciada direta e indiretamente por uma ampla variedade de processos celulares (MANN; PERRY, 1986).

A sílica biogênica é desenvolvida, assimilada ou ocorre nas estruturas celulares de organismos vivos, como plantas. A sílica biogênica presente em algumas biomassas agrícolas é amorfa e apresenta algum grau de porosidade (STEPHENS et al., 2003b).

A sílica biogênica também pode ser obtida a partir de processos biotecnológicos utilizando bactérias, fungos, algas, compostos vegetais (extrato e metabólitos) e tornou-se uma tendência recente. O propósito e a preferência da síntese biológica sobre a síntese físico-química de sílica devem-se à sua baixa toxicidade, isolamento rápido e fácil, natureza ecologicamente correta e segura, acessível e possibilidade de controle de diferentes características (JEELANI et al., 2019).

Recentemente, as nanopartículas de sílica atraíram grande atenção devido às suas aplicações em muitas áreas emergentes, devido à sua morfologia adaptável. Durante a última década, foram feitos esforços notáveis nas investigações de novas metodologias de processamento para preparação de nanopartículas de sílica, resultando em melhor controle do tamanho, forma, porosidade e melhorias significativas nas propriedades físico-químicas (SINGH et al., 2014).

2.4.2 Processos de Produção da Sílica

De acordo com Cardona-Urbe et al. (2018), de forma geral pode-se dizer que existem dois tipos de sílica, natural e sintética. A sílica natural encontrada em minerais como quartzo e em plantas como bambu, arroz e cevada. A sílica sintética é produzida por diferentes rotas, obtendo-se fibras, folhas, gel e pó. Esses processos sintéticos podem ser classificados em duas rotas principais, processos térmicos e processos por via úmida. O tipo de sílica e as propriedades da mesma dependem diretamente do processo aplicado e da matéria-prima utilizada para obtenção (CARDONA-URIBE et al., 2018).

Conforme Setzer, Essche e Pryor (2002) as sílicas amorfas sintéticas podem ser divididas em quatro classes gerais: sílicas coloidais, sílicas gel, sílicas precipitadas e sílicas pirogênicas. A estrutura da sílica gel e sílicas precipitadas é construída em 4 níveis, sendo o primeiro nível composto por espécies de silicato oligomérico, o segundo por partículas primárias consistindo em tetraedros de silicatos polimerizados aleatoriamente, terceiro por redes de partículas primárias condensadas, e quarto discretas partículas compostas de redes

ampliadas ou agregadas. As sílicas coloidais podem ser consideradas uma suspensão de partículas primárias. São partículas de sílica estabilizadas, finas e não porosas em uma fase líquida. Nas sílicas pirogênicas a interação entre as partículas primárias é pequena e a partícula primária é a partícula de sílica pirogênica.

A sílica fundida é produzida pela redução da areia de quartzo ou outro material contendo sílica com coque a temperaturas acima de 2000 °C em um forno a arco elétrico. Então, o SiO volátil reage com o oxigênio do ar ou vapor em um segundo passo para produzir SiO₂ (FLÖRKE et al., 2005).

Peres et al. (2018) salientam que a produção de nanopartículas de sílica já apresenta melhorias em relação à sílica, mas ainda é possível modificar diversas características da nanosílica por meio de processos de síntese alternativos, como microondas, hidrotérmico e ultrassom. É preciso considerar que o estudo de diferentes processos para melhoria de características da sílica é relevante, uma vez que as características físico-químicas afetam diretamente a aplicação.

2.4.3 Aplicações da Sílica

As sílicas amorfas sintéticas são de grande interesse para pesquisadores, indústria e para muitos usuários finais dessa classe de materiais. Sua funcionalidade é altamente influenciada pela sua estrutura, porosidade e pela química da superfície (SETZER; ESSCHE; PRYOR, 2002).

De modo geral as sílicas são utilizadas para uma série de aplicações em diversas áreas. A sílica é uma matéria-prima básica amplamente utilizada em indústrias de eletrônicos, cerâmicas, polímeros e materiais (CARMONA et al., 2013). Existe uma grande variedade de aplicações, tais como filmes antibloqueio, carga para materiais poliméricos, catálise, cromatografia, adsorção, modificação de reologia, abrasão, inibição de corrosão (SETZER; ESSCHE; PRYOR, 2002).

Pura ou na forma mineral, a sílica é o componente básico dos materiais cerâmicos, sendo empregada como matéria-prima para a fabricação de vidros, refratários, isolantes térmicos e abrasivos. Na construção civil, pode ser usada como matéria-prima para produção de concretos e argamassas. A sílica ativa, geralmente obtida como subproduto do processo de fabricação de silício metálico e ligas de ferrosilício, é empregada com adição mineral na confecção de concretos convencionais e de alto desempenho (POUEY, 2006). A nanosílica também tem sido

utilizada para melhorar a resistência e durabilidade de concretos. Além disso, pode ser utilizada como retardante de chama em diferentes materiais como concretos e tecidos (FANGLONG et al., 2016).

A sílica vítrea é amplamente utilizada como material básico para fibras ópticas e dispositivos na indústria de telecomunicações, indústria óptica, projetores e outras aplicações especializadas. Na indústria de eletrônica, é utilizada como material de carga em *epoxy molding compound* (EMC) para encapsulamento de semicondutores (HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012). Sílicas amorfas ou cristalinas são muito utilizadas como carga ou agente de reforço em materiais poliméricos. Em plásticos termocurados, utiliza-se sílica cristalina para se atingir estabilidade, boas propriedades elétricas, aumentar condutividade térmica e reduzir custo final do material. Já em elastômeros, são usadas em produtos de borracha e silicone. Em borrachas termocuráveis e resinas de silicone, são utilizadas como agente de reforço. As sílicas reduzem custo e preservam boas propriedades elétricas (WIEBECK; HARADA, 2005).

Uma área emergente para aplicação da sílica é a medicina, biomedicina e engenharia biomédica. Estudos recentes mostram a eficácia da sílica como carreador de fármacos para o tratamento de tumores cerebrais e tópicos (FERNANDES; SABINO; ROSSETTO, 2014),

2.5 OUTRAS APLICAÇÕES PARA SÍLICA E CCA

2.5.1 Carbetto de Silício e Nitreto de Silício

Sílica de alta pureza é utilizada para a síntese de carbetto de silício (SiC), tetracloreto de silício (SiCl₄), nitreto de silício (Si₃N₄) e para a produção do próprio silício (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014).

O SiC é uma cerâmica promissora para diversas aplicações industriais, incluindo suportes de catalisadores, reforço de materiais compósitos, dispositivos eletrônicos, dispositivos óticos entre outras aplicações, devido à sua excelente estabilidade térmica, alta resistência mecânica e dureza, inércia química, além de propriedades óticas únicas. As reações gerais de formação de SiC ocorrem em temperaturas entre 1200-2000°C conforme as equações (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014):



Estas reações podem ocorrer em diferentes temperaturas e pressões, porém, convencionalmente o SiC é fabricado a partir da reação entre carvão e quartzo em fornos elétricos pelo processo Acheson em alta temperatura (aproximadamente 2400°C). A reação de redução carbotérmica demanda muita energia, já que são necessárias elevadas temperaturas e longo tempo de reação. Além disso, os pós de SiC, derivados do método Acheson, mostram grandes tamanhos de partícula e requerem moagem para utilização posterior (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014; SOLTANI et al., 2015).

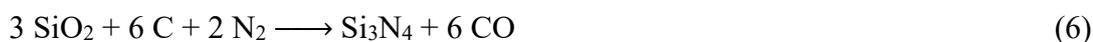
No caso do uso da CCA como matéria-prima, em função da elevada área superficial e melhor contato entre a sílica amorfa e carbono, a formação de SiC pode ocorrer em temperaturas mais baixas (1200-1550°C) e, conseqüentemente, não ocorre aglomeração no SiC formado (SOLTANI et al., 2015; ZAWRAH; ZAYED; ALI, 2012).

A casca de arroz foi primeiramente utilizada como matéria-prima por Lee e Cutler (1973) para produção de SiC. Desde então, em função desta ter se mostrado uma matéria-prima promissora para este fim, diversos pesquisadores têm investigado esta técnica. Os processos até então pesquisados envolvem basicamente duas etapas: primeiramente transformação termoquímica a temperaturas entre 400 e 800°C, de forma controlada para remoção de voláteis e produção de sílica e carbono amorfos e depois reação da cinza de casca de arroz a alta temperatura (entre 1200 e 2000 °C) para formação de SiC. O primeiro aquecimento das cascas produz carbono amorfo como um dos resultados da carbonização de celulose, enquanto a sílica permanece inalterada. O segundo tratamento sob temperaturas mais elevadas e atmosfera controlada promove a redução carbotérmica de sílica e a formação de SiC (ZAWRAH; ZAYED; ALI, 2012).

O Si₃N₄ é uma cerâmica estrutural, um dos materiais estruturais mais promissores para aplicações de alta temperatura e tensão mecânica devido às suas excelentes propriedades, tais como refratariedade, baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência ao choque térmico, e elevada resistência à corrosão. Tem uma resistência à deformação maior do que muitos metais e resistência ao choque térmico melhor do que outras cerâmicas (SOLTANI et al., 2015).

Os pós de Si₃N₄ são atualmente produzidos em escala comercial por diferentes processos. Um método comum para a produção de nitreto de silício é a redução carbotérmica e nitretação da sílica, onde as matérias-primas utilizadas para este processo são a sílica misturada fisicamente com pó de carbono, a reação ocorre em temperaturas variando entre 1450-1500°C

sob atmosfera de nitrogênio, conforme mostra a reação abaixo (PAVARAJARN; PRECHARYUTASIN; PRASERTHDAM, 2010):



Assim como o SiC, a produção de Si₃N₄ a partir da casca de arroz é conhecida há mais de 30 anos, porém ainda sem industrialização. A principal razão é a dificuldade de obtenção Si₃N₄ de alta pureza, já que geralmente é acompanhado de SiC. A razão pode ser a presença de algumas impurezas, que afetam o rendimento de purificação. Além disso, se a relação carbono-sílica estiver acima da quantidade estequiométrica para a nitreção, será gerado também SiC. Portanto, a remoção das impurezas antes da reação é um dos principais obstáculos para a industrialização. A lixiviação ácida tem se tornado um dos métodos mais comuns para remover as impurezas, porém esta remove principalmente os íons metálicos, e tem pouco efeito sobre os compostos orgânicos. A fim de resolver este problema, a combinação de lixiviação ácida e tratamento bioquímico é tipicamente usado para remover ambos os íons metálicos e compostos orgânicos (SHEN; ZHAO; SHAO, 2014).

2.5.2 Silício a Partir da Casca de Arroz e CCA

A Tabela 2 mostra uma síntese dos estudos mais relevantes encontrados na literatura, para obtenção de silício utilizando casca de arroz ou CCA como fonte de sílica, seus objetivos, metodologia e principais resultados obtidos. Usando como fonte uma base de dados internacional, *ScienceDirect*, com palavras-chave “*Rice husk ash*”, “*Rice husk ash AND Silicon*”.

Tabela 2 – Síntese de estudos para obtenção de Silício utilizando a CCA ou CA como fonte de sílica

Referência/ Local	Objetivos do Estudo	Metodologia Resumida	Principais Resultados
(AMICK; MILEWSKI; WRIGHT, 1980) Estados Unidos	Produzir silício de alta pureza a partir de cascas de arroz	<ul style="list-style-type: none"> – Lixiviação ácida das cascas de arroz (HCl 1:1 por 1 h), lavagem e secagem – Pirólise (900 °C, 30 minutos em fluxo de Ar contendo 1% de HCl anidro) – Combustão com fluxo de Ar com 5% de CO₂ a 950 °C (para ajuste da relação C:SiO₂ para 2:1) – Redução carbotérmica da sílica (forno de arco, 1900 °C) 	O composto de carbono e sílica produzido apresentou teor de impurezas inferior a 100 ppm e razão C:SiO ₂ 4:1. O produto final ficou com teor de boro de aproximadamente 5 ppm e alumínio abaixo de 10 ppm.
(BANERJEE; SEN; ACHARYA, 1982) Índia	Estudar as condições de combustão da casca de arroz; os efeitos da lixiviação ácida e da temperatura no rendimento de Si	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem e secagem das cascas de arroz – Combustão (300 °C) – Lixiviação ácida, lavagem e secagem – Moagem e mistura com Mg e MgO – Redução metalotérmica (diferentes temperaturas) – Lixiviação ácida (HCl concentrado por 2h, lavagem e secagem, lixiviação em mistura de H₂SO₄ e HF concentrados a 110 °C, 2h) 	A combustão a 300°C produziu CCA branca com 94% de sílica amorfa. Durante o aquecimento da mistura (Mg/MgO/SiO ₂) dois processos competitivos ocorreram: sublimação do Mg e oxidação do Mg pelo O ₂ atmosférico. O Mg inicia sublimação em 400°C o que sugere que a redução da SiO ₂ é uma reação vapor-sólido. A redução da SiO ₂ pelo Mg ocorreu a 550°C. Foi produzido pó fino de Si com contaminação por Mg, Cu, Al e B
(BOSE; GOVINDACHAR YULU; BANERJEE, 1982) Índia	Obter e purificar silício policristalino para aplicações fotovoltaicas	<ul style="list-style-type: none"> – Redução metalotérmica pelo Mg (600-650 °C) – Lixiviação ácida (HCl e após com HF + H₂SO₄) – Aquecimento em sistema de crescimento de cristal 265 Metals Research BCG com fluxo de Ar 	O lingote de Si policristalino obtido foi do tipo p uniforme. A resistividade do material foi de 0,1-0,3 Ωcm. A resistividade nos contornos de grão foi maior variando de 20-50 Ωcm. A concentração de buracos foi de $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K com mobilidade $69 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. A energia de ativação medida entre 180 e 300 K em um único grão foi de 0,046 eV
(MISHRA; CHAKRAVERTY; BANERJEE, 1985) Índia	Estudar a redução metalotérmica de SiO ₂ amorfa para Si de pureza razoável usando Ca ao invés de Mg	<ul style="list-style-type: none"> – Combustão das cascas de arroz (500 °C) – Lixiviação ácida (HCl, 60 °C, 2h), lavagem e secagem – Mistura com o Ca granulado (proporção estequiométrica) – Redução metalotérmica (forno elétrico a 720 °C) – Moagem – Lixiviação ácida (HNO₃ e HF concentrados por 4h) – Sucessivas lavagens com água 	A combustão da casca de arroz produziu sílica completamente amorfa (98%). A temperatura de redução da SiO ₂ à Si foi de 720°C (pico exotérmico acentuado), maior comparada à redução pelo Mg (cerca de 650°C). Si obtido teve ausência de impurezas como vanádio, zircônio, níquel, sódio, potássio e cobalto. Apresentou boro (10 ppm). A pureza final foi de aproximadamente 99,9%. O tamanho médio das partículas foi de 5µm

Referência/ Local	Objetivos do Estudo	Metodologia Resumida	Principais Resultados
(IKRAM; AKHTER, 1988) Paquistão	Preparar Si policristalino a partir da redução da CCA pelo Mg	<ul style="list-style-type: none"> – Lixiviação ácida das cascas de arroz (HCl/água 1:10, 15min, 100 °C), lavagem e secagem – Combustão (620 °C) – Lixiviação ácida (HCl diluído, 100 °C), lavagem, secagem e moagem – Redução metalotérmica (Mg de 4N de pureza, 620 °C em forno mufla) – Lixiviação ácida (HCl, HF e mistura HF + H₂SO₄) – Lavagem e secagem 	A partir de 100 g de casca de arroz, foi obtido 17,06 g de cinza branca e foram obtidos 4,7 g de pó de Si policristalino. A amostra final apresentou cor cinza com tonalidade acastanhada. Análise elementar quantitativa mostrou presença de Na, Mg, K, Ca e Fe na ordem de 50 a 150 ppm. B, Mn, Al e Ti foram encontrados em concentrações abaixo de 10 ppm. A pureza final foi de 99,95% (teor total de impurezas menor que 500 ppm)
(SWATSITANG; KROCHAI, 2009) Tailândia	Preparar e caracterizar o silício obtido a partir de cascas de arroz usando Mg como agente de redução em atmosfera inerte	<ul style="list-style-type: none"> – Lavagem das cascas de arroz – Lixiviação ácida (HCl 1N, 45 minutos), lavagem e secagem – Pirólise em atmosfera de O₂ (650 °C por 3h) – Moagem e mistura em almofariz (SiO₂ e Mg, 6,18g e 5g) – Redução metalotérmica (forno tubular, fluxo de Ar de 2 L/min, 650 °C, 1, 2 e 3h) – Lixiviação ácida (HCl:H₂O e HF:H₂O) 	SiO ₂ de elevada pureza foi obtida por lixiviação da casca e pirólise. Foi produzido Si policristalino com presença de impurezas metálicas, tais como Al, Fe, Ca, Ni, Mn, Mg, Cu, Cr e Ti no intervalo total de 145-325 ppm. A pureza final do Si foi de 99,98%
(LARBI, 2010) Canadá	Investigar a possibilidade de produção de Si grau solar a partir da CCA	<ul style="list-style-type: none"> – Combustão das cascas de arroz (reator Torbed a 800-830 °C) – Lixiviação ácida (HCl 10%, 1 a 4h, 60 a 90 °C), lavagem e secagem – Tratamento térmico (500 e 700 °C, 1 a 4h) – Mistura com Mg (solução de PVA 4% como ligante) – Moldagem e prensagem – Redução metalotérmica (diferentes razões Mg/SiO₂ e temperaturas entre 500-950 °C em atmosfera de Ar) – Lixiviação ácida (6 g.L⁻¹ de sólidos em mistura de HCl 1,25M e ácido acético 4,38M (4:1), 2% de sólidos em mistura de HF 4,8% e ácido acético 25% (1:9), 70°C, 1h) 	A pureza da CCA foi melhorada com a lixiviação ácida (com HCl 10%) e combustão à 700°C por 2h. O rendimento máximo de silício foi obtido usando 5% de excesso de Mg à 900°C em atmosfera de Ar. A reação de redução foi gás-sólido. Baixas concentrações de contaminantes foram encontradas no produto final, entretanto, não foi obtida pureza grau solar (apenas pureza superior ao Si grau metalúrgico)

Referência/ Local	Objetivos do Estudo	Metodologia Resumida	Principais Resultados
(LIU et al., 2013) Estados Unidos	Relatar método para converter casca de arroz em nanopartículas de Si e demonstrar seu desempenho como ânodo de bateria de íons de lítio	<ul style="list-style-type: none"> – Lixiviação ácida das cascas de arroz (HCl 10% por 2 h), filtração, lavagem e secagem – Combustão (700 °C por 2 h) – Mistura com Mg (100 mg SiO₂ e 100 mg de Mg) – Selagem (em reator de união de latão Swagelok de 5/8) – Redução metalotérmica (reator foi aquecido dentro do forno tubular, fluxo de H₂, 650 °C, 5 °C.min⁻¹, 2h) – Lixiviação ácida (HCl:H₂O:EtOH = 0,66:4,72:8,88 por 6 h e HF 5% por 10 min) e secagem à vácuo 	<p>A nanoestrutura da SiO₂ da casca de arroz foi preservada para a produção de nanopartículas de Si. Foram obtidos 30 mg de nano-Si. A taxa de aquecimento afetou a morfologia do Si, com 40 °C/min foi obtido Si macroporoso e 5 °C/min geraram nanopartículas parcialmente interconectadas. A condutividade elétrica foi de 3x10⁻³ S/m. A pureza do Si foi de aproximadamente 99,6% com base nas concentrações de metais traço (impureza com maior concentração foi o Mg com 0,3%)</p>
(VENKATESWARAN; YUVAKKUMAR; RAJENDRAN, 2013) Índia	Sintetizar nanopartículas de silício a partir da CCA pela redução metalotérmica (Mg) e aplicar o Si produzido em células solares	<ul style="list-style-type: none"> – Lixiviação ácida da CCA (HCl 6 N, 2 h), lavagem e secagem – Extração sol-gel (NaOH 2,5 N, ebulição por 1 h), filtração e lavagem (100 mL água fervente) – Precipitação (H₂SO₄ concentrado, até pH 1, 3 e 5) e lavagens – Secagem (70 °C) e tratamento térmico (650 °C) – Mistura (0,65 g de Mg adicionado à 2 g de solução de gelatina 0,5% com 0,2 g de sílica) – Sonicação (1 h), liofilização e congelamento – Redução metalotérmica (forno tubular, 5 h, 550, 650, 750 e 850 °C, atmosfera de N₂) – Lixiviação ácida (HF 6 N), lavagem e secagem (60 °C) 	<p>Nano sílica de alta pureza (~99%) e 100 nm foi extraída a pH 5 e 650 °C. As nanopartículas de Si produzidas a 850 °C apresentaram alta pureza. As nanopartículas de silício produzidas podem ser usadas como material de ânodo para a fabricação de células solares</p>

Referência/ Local	Objetivos do Estudo	Metodologia Resumida	Principais Resultados
(MARCHAL et al., 2015) Estados Unidos	Desenvolver processo de baixo custo e baixa energia para purificação da CCA, converter a CCA purificada em Si policristalino usando redução carbotérmica e controlar as impurezas para obter Si grau solar	<ul style="list-style-type: none"> – Processo 1: Purificação da CCA (moagem em solução ácida por 48h, filtração, lavagem com 20L de água, filtração, lixiviação em ácido fervente 12L HCl 6,2%, 16h, filtração a 90 °C e lavagem com 12L de água fervente, 16h e filtração a 90 °C). Mistura com grafite de alta pureza (razão final SiO₂:C 1:1,65, suspensão de CCA e água destilada a 90 °C foram misturadas e tratadas com NH₄OH, filtração e obtenção de bolos moldados com a adição do grafite, secagem a 230 °C, 24 h) – Processo 2: Razão SiO₂:C ajustada durante a purificação da CCA (moagem ácida, filtração, lavagem, neutralização, filtração, extração com etilenoglicol, lavagem, filtração e lixiviação ácida em ebulição, lavagem em água fervente e última filtração). Razão final molar SiO₂:C de 1:1,4. – Redução carbotérmica (forno de arco elétrico, transformador de 65250 kW conectado aos eletrodos de grafite) 	<p>Silício policristalino, com nível de pureza grau solar (pureza ≈99,9999%), foi produzido utilizando-se cinza de casca de arroz como fonte de sílica. A CCA foi purificada a baixas temperaturas (<200 °C) utilizando apenas ácidos diluídos e água quente. Sendo esta purificação de reduzido consumo energético e economicamente viável.</p> <p>O maior rendimento obtido gerou 1,6 kg de Si a partir de 10,9 kg de CCA (37% do rendimento teórico) com relação C:SiO₂ 1:1,65. A temperatura ótima foi atingida após 5 h e 12 kW (1850-1930 °C). O tempo total de execução foi de 22 h.</p>

Conforme pode ser visto na Tabela 2, os primeiros estudos de produção de Si a partir da casca de arroz, ainda na década de 80, utilizaram redução metalotérmica da SiO_2 pelo Mg para produzir silício de pureza razoável, aproximadamente 99% (BANERJEE; SEN; ACHARYA, 1982; BOSE; GOVINDACHARYULU; BANERJEE, 1982). Bose, Govindacharyulu e Banerjee (1982) preconizavam a importância do uso da casca de arroz como fonte potencial de silício grau solar. Os autores ressaltavam que a casca de arroz seria uma excelente fonte de silício por conter elevado teor de SiO_2 amorfa e facilidade de remoção das principais impurezas (Na, K, Mg, Ca e Fe como óxidos e silicatos) por lixiviação ácida. Enquanto impurezas como Mo, Ti, Ta, Ni, V, Cr são naturalmente ausentes ou presentes em concentrações muito baixas, além disso, também facilmente removidas (BOSE; GOVINDACHARYULU; BANERJEE, 1982).

Mishra, Chakraverty e Banerjee (1985) conduziram estudos de redução metalotérmica de SiO_2 amorfa (a partir de casca de arroz) para Si de pureza razoável usando Ca ao invés de Mg.

Ikram e Akhter (1988) destacavam que, na época, a utilização da casca de arroz como fonte de silício poderia promover a tecnologia fotovoltaica, já que as células solares eram fabricadas a partir de silício grau eletrônico.

Mais recentemente pesquisas utilizando a casca de arroz para a obtenção de silício grau solar foram retomadas (LARBI, 2010; MARCHAL et al., 2015; SWATSITANG; KROCHAI, 2009; VENKATESWARAN; YUVAKKUMAR; RAJENDRAN, 2013).

Larbi (2010) e Swatsitang e Krochai (2009) obtiveram, com sucesso, Si de elevada pureza, entretanto, não foi obtida pureza grau solar (apenas pureza superior ao Si grau metalúrgico). Marchal et al. (2015) após uma série de processos obteve sucesso na produção de silício atingindo pureza superior a 99,999% a partir da CCA. No entanto, fica evidente no trabalho que os pesquisadores utilizaram muitas etapas complexas tanto para purificação da sílica quanto para produção do silício.

Marchal et al. (2015) enfatizam que a utilização da CCA comparada a casca de arroz apresenta diversas vantagens em escalas laboratoriais e industriais. O processamento da CCA é menos dispendioso em termos de volumes manipulados, volumes de efluentes gerados durante os processos de lixiviação (ácido e água) e com a extensão da secagem. Além disso, o tamanho dos fornos necessários é reduzido e ainda a conversão da CCA em silício evita o passo de carbonização das cascas que utilizam elevadas temperaturas.

Entretanto, pode-se perceber que a maioria dos trabalhos utiliza a casca de arroz (AMICK; MILEWSKI; WRIGHT, 1980; BANERJEE; SEN; ACHARYA, 1982; BOSE;

GOVINDACHARYULU; BANERJEE, 1982; IKRAM; AKHTER, 1988; LIU et al., 2013; MARCHAL et al., 2015; MISHRA; CHAKRAVERTY; BANERJEE, 1985; SWATSITANG; KROCHAI, 2009) como matéria-prima para obtenção do Si, ou cinzas obtidas através de processos específicos para tal ao invés de cinzas residuais de processos de combustão de biomassa para geração de energia. Poucos trabalhos utilizaram cinzas residuais para obtenção de silício (LARBI; BARATI; MCLEAN, 2011; MARCHAL et al., 2015; VENKATESWARAN; YUVAKKUMAR; RAJENDRAN, 2013). A revisão da literatura mostra que as principais etapas do processo para sintetizar Si a partir de cascas de arroz ou suas cinzas são pré-tratamentos químicos (como lixiviação ácida e sucessivas lavagens) e combustão da casca, redução da sílica (compostas sempre por sílica amorfa de elevada pureza) com redutor adequado e a purificação dos produtos de redução com reagentes ácidos apropriados. A grande maioria dos trabalhos utiliza o magnésio como agente redutor (BANERJEE; SEN; ACHARYA, 1982; BOSE; GOVINDACHARYULU; BANERJEE, 1982; IKRAM; AKHTER, 1988; LARBI, 2010; LIU et al., 2013; SWATSITANG; KROCHAI, 2009; VENKATESWARAN; YUVAKKUMAR; RAJENDRAN, 2013) e alguns poucos utilizam redução carbotérmica da sílica (AMICK; MILEWSKI; WRIGHT, 1980; LAINE et al., 2013; MARCHAL et al., 2015). A sequência de etapas do processo e parâmetros de processo (temperatura, tempo, tipo de redutores, atmosfera, tipo e concentração de reagente de lixiviação) podem ser otimizados para que seja possível a obtenção de silício grau solar de forma econômica e ambientalmente viável.

Outra aplicação do Si obtido da casca de arroz que vem crescendo é a fabricação de materiais de anodo, apesar do desempenho eletroquímico desses materiais de silício sintetizados ainda necessitar melhorias (SHI et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

2.6 MATERIAIS À BASE DE Si-C-O

A estrutura de materiais Si-C-O é geralmente caracterizada por uma distribuição aleatória de diferentes sítios de silício coordenados tetraedricamente, ligados tanto a átomos de carbono quanto a átomos de oxigênio (PEREIRA, 2015).

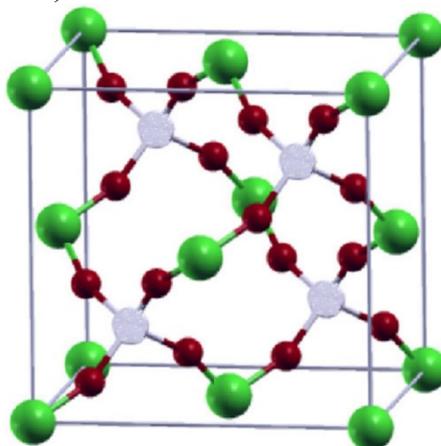
Morales-García et al. (2013) sugerem a possível existência de óxidos mistos exóticos à base de silício e carbono, que são denominados compostos de Si-C-O. Da Silva et al. (2005) investigaram as propriedades da incorporação de carbono ao dióxido de silício, levando a fases cristalinas estáveis do oxicarbeto de silício onde ocorre a substituição de átomos de Si por átomos de C. Os pesquisadores mostraram que o óxido de silício permanece energética e

estruturalmente estável com a incorporação de carbono. Para baixas concentrações de carbono foram obtidas ligas de oxycarbeto de silício, em estruturas semelhantes a quartzo, termodinamicamente estáveis. Para maiores concentrações de carbono, esta estrutura semelhante a quartzo é instável em baixas pressões. Os pesquisadores observaram que essas ligas de oxycarbeto de silício são energeticamente favoráveis. Para um composto Si_2CO_6 foi observada estrutura da banda eletrônica semelhante à do SiO_2 , mas com espaçamento entre bandas maior (DA SILVA et al., 2005).

Aravindh et al. (2007) realizaram cálculos da teoria funcional da densidade e concluíram que o SiO_2 , CO_2 e suas ligas assumiram estrutura semelhante à β -cristobalita. Nesse trabalho, os autores descobriram que, apesar das ligas de SiO_2 - CO_2 misturadas não parecerem termodinamicamente estáveis à pressão ambiente, pode ser possível criá-las em formas metaestáveis. Os pesquisadores realizaram os cálculos usando uma célula cúbica convencional contendo oito unidades AO_2 (onde $A = \text{Si}, \text{C}$) como mostra a Figura 6.

Santoro et al. (2014) relatam a síntese de uma solução sólida cristalina de CO_2 - SiO_2 pela reação de dióxido de carbono e sílica em uma bigorna de diamante aquecida a laser (16-22 GPa e temperatura superior a 3700 °C). Os resultados obtidos no trabalho vão ao encontro das observações de Aravindh et al. (2007), abrindo assim caminhos para a síntese de uma nova classe de compostos químicos de interesse em diferentes áreas científicas, da geoquímica à ciência dos materiais.

Figura 6 – Exemplo de uma célula unitária cúbica convencional para cristobalita, esferas vermelhas indicam átomos de O, esferas verdes átomos de Si e esferas cinzas átomos de C.



Fonte: Adaptado de Aravindh et al. (2007).

Tomar, Gan e Kim (2010) realizaram análises de dinâmica molecular de deformação em sistemas de materiais de alta temperatura (SiC-Si₃N₄ e Si-C-O). Os autores mostram que há uma interface gradual, formada por ligas de oxycarbeto de silício (Si-C-O), indo de SiC para SiO₂. No entanto, a estrutura microscópica de tais ligas não foi totalmente compreendida. (TOMAR; GAN; KIM, 2010).

Os materiais compósitos de silício (Si-O-C) podem ser materiais de ânodo viável para substituir o grafite, melhorando o desempenho, como densidade de energia e ciclagem dos anodos. Várias pesquisas demonstram que esses materiais mostraram oferecer capacidades melhores do que o grafite (KONNO et al., 2007; LIU; ZHENG; XIE, 2011). Compósitos Si-C-O também têm se mostrado promissores para aplicações de alta temperatura (TOMAR; GAN; KIM, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a abordagem experimental para investigar a viabilidade de síntese de sílica e materiais a base de silício como sistemas de Si-C-O, a partir da CCA, os materiais, equipamentos e metodologia que foram utilizados neste trabalho.

3.1 MATERIAIS

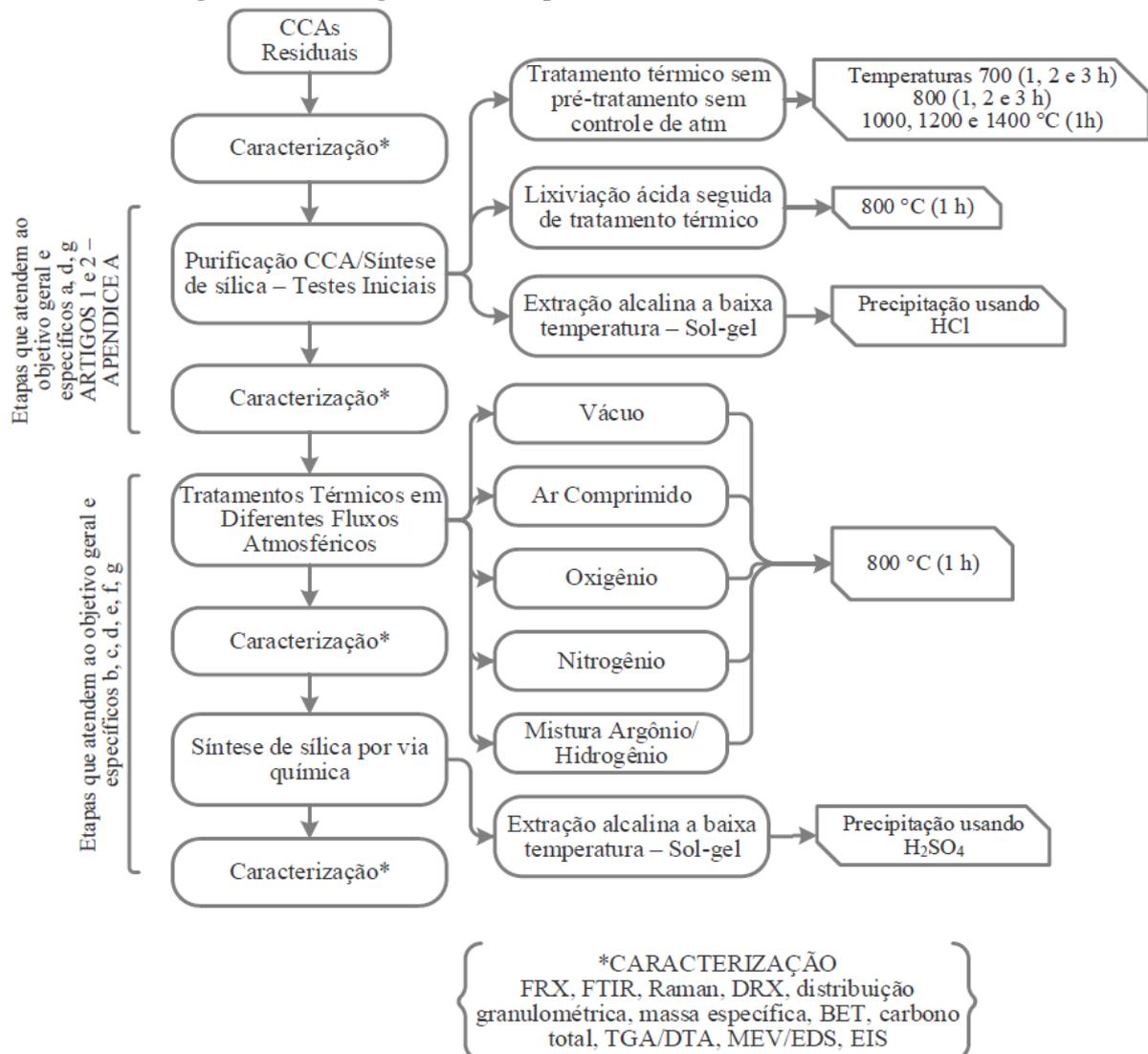
As cinzas de casca de arroz utilizadas neste trabalho são cinzas residuais provenientes de Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul – Brasil que realizam combustão da casca de arroz para geração de energia. Foram utilizadas duas diferentes cinzas: uma obtida por combustão em reator tipo grelha basculante móvel inclinada e outra em reator de leito fluidizado. A CCA de leito fluidizado (chamada CCA LF) foi obtida por processo de combustão em leito fluidizado. Neste processo a casca de arroz entra no reator de leito fluidizado e é combusta com o auxílio do leito (areia) e ar ascendente, que a mantém suspensa enquanto sua combustão instantânea ocorre. A temperatura de combustão é controlada (aproximadamente 700 °C). Após a combustão a CCA LF foi moída pela própria empresa geradora em moinho de bolas. A CCA grelha (chamada CCA GSM) foi obtida por processo de combustão em reator tipo grelha basculante móvel inclinada, podendo atingir temperaturas de combustão próximas à 840 °C. Esta cinza foi fornecida pela empresa no estado bruto, e para fins de comparação, ela foi segregada, removendo-se a fração não passante na malha 1,2 mm, composta por impurezas como cascas não queimadas e moída por 2 horas e 20 minutos em moinho de bolas excêntrico (CB2-T). Os reatores são abertos e operam à pressão atmosférica. A amostragem dessas cinzas foi realizada através da retirada de pás de diferentes pilhas, armazenadas em um depósito coberto em um galpão, que foram posteriormente homogeneizadas.

Para extração da sílica pelo método de extração alcalina foram utilizados reagentes laboratoriais, como NaOH (Labsynth) e H₂SO₄ (Labsynth), de grau analítico e foram usados como recebidos sem purificação adicional. Para os tratamentos térmicos foram utilizados gases para controle atmosférico como, oxigênio, nitrogênio, ar comprimido e mistura de hidrogênio/argônio.

3.2 MÉTODOS

A metodologia proposta para este trabalho é contextualizada, de forma resumida, pelo fluxograma apresentado na Figura 7, que sintetiza as etapas básicas realizadas nesta pesquisa e que estão detalhadas nos itens subsequentes.

Figura 7 – Fluxograma das etapas básicas realizadas neste trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora.

A seguir estão detalhadas as etapas mostradas na Figura 7.

3.2.1 Caracterização da CCA Residual

Foi realizada a caracterização física, química, térmica e morfológica das CCAs residuais utilizadas neste trabalho, para comparação com as sílicas e produtos beneficiados a partir das mesmas. A caracterização foi efetuada conforme mostra o item 3.2.5.

3.2.2 Purificação CCA/Extração de Sílica – Testes Iniciais

Conforme tratado na revisão bibliográfica deste trabalho, item 2.3.2 e Tabela 1, diferentes tratamentos podem ser empregados para produção de sílica a partir da CCA ou purificação da mesma. As principais abordagens utilizadas com esta finalidade envolvem métodos sol-gel, onde é realizada a extração alcalina pela formação de silicatos, geralmente de sódio, seguida por precipitação da sílica pela redução do pH, e tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas, normalmente com a realização de pré-tratamentos principalmente lixiviação ácida. Apesar dos inúmeros trabalhos publicados nessa área, a maioria utiliza a casca de arroz como precursor ou cinzas combustas laboratorialmente. Além disso, uma comparação entre as sílicas derivadas da CCA por diferentes abordagens também é incomum na literatura. Dessa forma, esta etapa do trabalho teve como finalidade comparar sílicas derivadas das CCAs obtidas por diferentes processos de beneficiamento e purificação, bem como a influência de cada processo sobre as características da sílica obtida, vantagens e desvantagens de cada abordagem.

Para comparação entre as diferentes abordagens de purificação e obtenção de maiores quantidades relativas de sílica foram testadas diferentes metodologias conforme sumariza a Tabela 3. Todos os parâmetros metodológicos foram escolhidos com base na literatura revisada e comparativo mostrado na Tabela 1.

Tabela 3 – Metodologias utilizadas para purificação e obtenção de sílica a partir das cinzas de casca de arroz.

Abordagem	Tratamento	Abreviação
Tratamento térmico da CCA sem pré-tratamento sem controle da atmosfera	As amostras foram aquecidas em forno tipo mufla, com atmosfera ao ar, nas temperaturas de 700 e 800 °C com tempo de permanência de 1, 2 e 3 horas ou 1000, 1200 e 1400 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹ . Todas foram resfriadas de forma não controlado dentro do forno até temperatura ambiente (após período de permanência forno foi desligado)	TT 700 1h ar TT 700 2h ar TT 700 3h ar TT 800 1h ar TT 800 2h ar TT 800 3h ar TT 1000 1h ar TT 1200 1h ar TT 1400 1h ar
Lixiviação ácida seguida de tratamento térmico	Foi realizada lavagem usando HCl 1M, na proporção 10g CCA/100mL de ácido por uma hora de contato a quente (aproximadamente 90 – 100 °C). Após este procedimento, foi realizada filtração da CCA e esta foi lavada com água deionizada até pH neutro. Por último, foi realizada secagem a 105 °C por 24 horas. Após secagem, foi realizado tratamento térmico em forno tipo mufla com atmosfera ao ar, na temperatura de 800 °C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹ e resfriamento não controlado dentro do forno até temperatura ambiente	LX TT 800 1h ar
Extração alcalina a baixa temperatura	200mL de NaOH 1M foram adicionados a 20g de CCA. O material ficou 1 hora em ebulição com agitação constante. Após arrefecimento, foi realizada filtração e após lavagem com 100 mL de água quente, o filtrado foi titulado com HCl 1M até pH neutro. Após envelhecimento de 48h, foi adicionada água e realizadas sucessivas centrifugações e lavagens. Por fim, o material foi seco em estufa por 24 h a 80 °C.	EXT NaOH 1 (precipitação com HCl)

Após os diferentes tratamentos as amostras de sílicas/CCAs obtidas foram caracterizadas.

3.2.3 Tratamentos Térmicos em Diferentes Atmosferas

Após testes iniciais realizados conforme descrito no item 3.2.2, selecionando melhores formas de purificação, como tempos e temperaturas para obtenção de sílica e materiais a base de silício a partir das cinzas de casca de arroz, as duas CCAs residuais, LF e GSM, foram submetidas a tratamentos térmicos sem purificação ou tratamentos químicos preliminares em diferentes fluxos atmosféricos (Ar/H₂, N₂, O₂, ar comprimido e vácuo). Aproximadamente 12 g das amostras foram aquecidas em cadinhos de porcelana (cadinho navícula - 102 x 25 x 17 mm) em forno tubular de laboratório (marca Sanchis - 160 mm de comprimento e 70 mm de diâmetro, modelo mufla tubular), nos diferentes fluxos, na temperatura de 800 °C durante duas horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e todas as amostras foram resfriadas de forma não controlada dentro do forno até temperatura ambiente (as amostras foram deixadas esfriando dentro do forno e removidas no dia seguinte). Foi utilizado fluxo de gás nitrogênio (puro), mistura de argônio e hidrogênio (95% argônio e 5% hidrogênio) e ar comprimido com vazão

de $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. O fluxo de oxigênio foi mantido a $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a atmosfera de vácuo foi realizada com bomba de vácuo acoplada ao tubo com pressão manométrica de $-1\cdot 10^{+5} \text{ Pa}$.

Para simplificação, as amostras tratadas das diferentes formas foram nomeadas conforme é resumido na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo dos tratamentos realizados e identificação das amostras.

Identificação	Características/Tratamentos
CCA LF TT V CCA GSM TT V	Amostra de CCA LF ou CCA GSM aquecidas em forno tubular em atmosfera de vácuo conforme descrito no item 3.2.3.
CCA LF TT Ar Comp. CCA GSM TT Ar Comp.	Amostra de CCA LF ou CCA GSM aquecidas em forno tubular com fluxo de ar comprimido conforme descrito no item 3.2.3.
CCA LF TT O ₂ CCA GSM TT O ₂	Amostra de CCA LF ou CCA GSM aquecidas em forno tubular com fluxo de oxigênio conforme descrito no item 3.2.3.
CCA LF TT N ₂ CCA GSM TT N ₂	Amostra de CCA LF ou CCA GSM aquecidas em forno tubular com fluxo de nitrogênio conforme descrito no item 3.2.3.
CCA LF TT H ₂ CCA GSM TT H ₂	Amostra de CCA LF aquecida em forno tubular com fluxo de mistura argônio/hidrogênio (95%-5%, respectivamente) conforme descrito no item 3.2.3.

3.2.4 Síntese de Sílica por via Química

A extração da sílica foi realizada pelo método de extração alcalina, baseada na solubilidade da sílica amorfa em pH alcalino e precipitação em pH ácido. Os reagentes, concentrações, tempos de contato e temperaturas foram escolhidos baseados em revisão da literatura (AZAT et al., 2019; KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002; LIOU; YANG, 2011; MOR et al., 2017; YUVAKKUMAR et al., 2014) e também nos resultados obtidos nos testes iniciais, apresentados no item 3.2.2, e resultados apresentados no item 4.1.2 (FERNANDES et al., 2017b).

Foram adicionados 335 mL de NaOH 2 M a 20 g da CCA residual sem tratamento prévio. O material ficou 1 hora em ebulição com agitação constante. Após arrefecimento em banho de ultrassom, foi realizada filtração e o filtrado foi titulado com H₂SO₄ concentrado até pH 2 (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002). Após 12 h de envelhecimento, foi adicionado 400 mL de água deionizada e o gel resultante foi filtrado e lavado com água deionizada para remoção de sais solúveis até pH 7. Por fim, o material foi seco em estufa por 3 h a 200 °C.

3.2.5 Caracterização

3.2.5.1 Caracterização Física e Elétrica

A análise granulométrica é utilizada para identificar os tamanhos das partículas, foi realizada pelo método de granulometria por difração a laser em analisador de partículas modelo S3500 (Microtrac), por via úmida, usando água como solvente, surfactante, fluxo de 25% e o tempo de ultrassom de aproximadamente 30 segundos, localizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS.

A massa específica real, que fornece informações relevantes para comparação entre as amostras, foi determinada em Picnômetro a gás hélio, modelo AccuPyc II 1340 da marca Micromeritics no LCVMat. A análise foi executada em porta amostra de alumínio de 10 cm³ com aproximadamente 5 gramas de amostra previamente seca em estufa (105 °C).

A metodologia utilizada para determinação da área superficial específica das amostras foi a adsorção de nitrogênio pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O ensaio foi realizado usando equipamento modelo TriStar II Plus (Micromeritics) no LCVMat. A degaseificação das amostras foi efetuada em atmosfera de vácuo a 200°C durante 24 horas.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy* – EIS) é utilizada para caracterizar o comportamento elétrico de materiais, sólidos ou líquidos. Nesta técnica, o material é colocado sob um estímulo elétrico (tensão alternada do tipo senoidal), entre eletrodos, e a resposta da parte real e imaginária da impedância em função da frequência é medida (CHINAGLIA; GOZZI, 2009). A caracterização das propriedades elétricas foi realizada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em uma configuração de dois eletrodos, usando um Potenciostato com um módulo de impedância eletroquímica modelo FRA (Methrom Autolab PGSTAT 302N) localizados no Laboratório de Eletrônica Flexível do itt Chip (UNISINOS). Para realização da análise, os pós foram prensados para formação de pastilhas de 3 cm de diâmetro e 2,4 mm de espessura, usando uma prensa hidráulica manual e 3 toneladas de pressão (Specac GS25011). Antes da realização da análise as pastilhas prensadas foram secas em estufa (Ethik 400.0312) por 12 h. A caracterização elétrica foi realizada a temperatura ambiente, os espectros foram obtidos em frequências entre 1.10⁺⁶ e 0,1 Hz com tensão de oscilação AC de 500 mV TOP. O porta amostra utilizado para análise foi confeccionado usando eletrodos impressos com tinta de nanopartículas de prata, formulação conforme descrito por Fernandes et al. (2020) em impressora Dimatix (FUJIFILM

DMP 2850) com cartuchos piezoelétricos de 10 pL. Os resultados de EIS foram confrontados com a caracterização química e de fases presentes.

3.2.5.2 Caracterização Química

Nesta etapa do trabalho foram realizadas análises da composição química qualitativa e quantitativa através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS (Shimadzu), LCVMat. Os resultados foram expressos em percentual mássico, calculados em base-óxido e normalizados a 100% (usando o percentual de Carbono Total). Para análise química por FRX as amostras foram previamente moídas, peneiradas e comparadas com padrão secundário de CCA ou primário de sílica existente no laboratório.

O carbono total (CT) foi determinado em amostras previamente secas através do método de combustão total (na temperatura de 1350°C) e detecção por infravermelho, em analisador de carbono (LECO SC-144DR), localizado no it Fóssil, UNISINOS.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi realizada para avaliar a forma como os compostos estão ligados em equipamento modelo Cary 630 (Agilent) no Laboratório de Biologia Molecular e Toxicologia da UNISINOS.

Para caracterização dos materiais de carbono também foi realizada espectroscopia Raman. Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por intensa radiação monocromática visível, geralmente proveniente de um laser. A maior parte dessa luz é transmitida ou dispersa sem mudança de energia, mas uma pequena proporção interage com o sólido, é absorvida, causa excitação vibracional e é reemitida com uma energia mais baixa. Essa radiação deslocada por Raman é então observada em função de sua energia. A intensidade de um dado pico depende fortemente da orientação do único cristal em relação à polarização da luz (NAVROTSKY, 2007). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Renishaw inVia Spectrometer System com excitação a laser de 532 nm no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), UFRGS.

3.2.5.3 Caracterização Térmica

Para investigação do comportamento térmico das amostras foram utilizadas técnicas de termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As análises foram realizadas

em analisador termogravimétrico Perkin Elmer, STA 8000, em cadinho de platina com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20 a 1200°C em atmosfera de nitrogênio, no LCVMat.

3.2.5.4 Identificação das Fases Cristalinas

Para identificação da composição mineralógica dos materiais foi realizada análise de Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro de Raios-X modelo X'PERT (PHILIPS) operando a 40 kV e 40mA, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($\text{Cu}K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418\text{ \AA}$) e uma velocidade de varredura de $0,05^{\circ}$ por segundo na faixa 2θ entre 10° e 75° no LACER, UFRGS. A identificação dos picos foi efetuada através do software X'Pert HighScore 2.0a. Utilizando o mesmo software foram obtidos os parâmetros estruturais de célula unitária e cálculo do tamanho de cristalito com base na equação de Scherrer (ALMEIDA et al., 2021).

3.2.5.5 Caracterização microestrutural

A morfologia e tamanho das partículas das amostras foram também investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento modelo EVO MA15 (Zeiss) em alto vácuo, com detectores SE (elétrons secundários) no itt Fuse, UNISINOS. Para preparação das amostras, foi realizada secagem durante 12h a 100°C e posteriormente o material particulado foi depositado em fita dupla face de carbono e recoberto com Au (ouro) em metalizadora (Quorum, modelo Q150R) durante 30 s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este item do trabalho expõe os resultados obtidos nas etapas descritas na metodologia.

Parte dos resultados obtidos neste trabalho já foram publicados nos artigos apresentados no apêndice desse trabalho (APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES). Dessa forma, os resultados destas etapas do trabalho, que já foram publicados, não estão completamente repetidos, foi realizado um resumo, mostrado no item 4.1, salientando os principais resultados obtidos e que levaram a escolha de novos parâmetros físico-químicos para realização dos tratamentos térmicos e químicos. De qualquer forma, a discussão completa desses resultados encontrando-se apenas referenciada e somente os resultados ainda não publicados estão amplamente discutidos nas páginas que seguem.

4.1 SELEÇÃO DE PARAMETROS FÍSICO QUÍMICOS PARA PURIFICAÇÃO CCA E EXTRAÇÃO DE SÍLICA – TESTES INICIAIS

4.1.1 Tratamentos Térmicos em Altas Temperaturas (1000, 1200 e 1400 °C) – Avaliação e Seleção de Parâmetros

Este estudo foi transformado em artigo científico publicado em 2017, conforme dados da publicação abaixo. Neste item serão apresentados resumidamente os principais resultados e conclusões do trabalho, enfatizando aqueles que levaram a escolha de novos parâmetros metodológicos.

FERNANDES, I. J.; SÁNCHEZ, F.A.L.; JURADO, J.R.; KIELING, A.G.; ROCHA, T.L.A.C.; MORAES, C.A.M.; SOUSA, Vânia C. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, abr. 2017.

Conforme exposto na metodologia, item 3.2.2, foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas de 1000, 1200 e 1400 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ durante 1 hora e resfriamento lento em atmosfera ao ar e após foi efetuada caracterização física, química e elétrica dos produtos desses tratamentos térmicos para avaliação do potencial de uso destas amostras como matérias-primas na obtenção de materiais cerâmicos.

Os tratamentos térmicos realizados geraram pós com alto teor de sílica com fases cristalinas de cristobalita e tridimita. A Tabela 5 resume os principais resultados obtidos com os tratamentos térmicos realizados a altas temperaturas e sem controle de atmosfera.

Tabela 5 – Resumo dos principais resultados obtidos nos tratamentos térmicos em altas temperaturas (1000, 1200 e 1400 °C).

Propriedades/ Amostra	Tamanho Médio (μm)	Massa Específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	SiO ₂ (%)	CT (%)	Morfologia	R (Ω)
CCA LF	19,56	2,22	11,35	96,71	2,18	Amorfa	1,46E+05
CCA LF 1000°C	25,60	2,35	0,63	98,82	0,24	Cristobalita e Tridimita	6,65E+06
CCA LF 1200°C	26,09	2,35	0,50	99,06	0,15	Cristobalita e Tridimita	1,93E+07
CCA LF 1400°C	35,79	2,40	0,44	99,42	0,16	Cristobalita e Tridimita	2,04E+08
CCA GSM	19,74	2,20	39,27	90,02	8,63	Amorfa (cristobalita)	2,51E+06
CCA GSM 1000°C	24,56	2,34	0,57	98,80	0,19	Cristobalita e Tridimita	1,09E+07
CCA GSM 1200°C	31,59	2,36	0,47	98,99	0,17	Cristobalita e Tridimita	2,67E+07
CCA GSM 1400°C	34,80	2,37	0,28	99,16	0,23	Cristobalita e Tridimita	8,51E+07

Como pode ser visto na Tabela 5, com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos aplicados, ocorreu o aumento do tamanho das partículas, leve aumento da massa específica e redução drástica da área superficial específica. As amostras que sofreram tratamento térmico nas diferentes temperaturas (1000, 1200 e 1400 °C), mostraram superfície mais arredondada evidenciando o início de processos de sinterização destas partículas. As imagens de MEV (Fig. 2 a 5 do APÊNDICE A) confirmam que houve uma agregação das partículas com a aplicação dos tratamentos térmicos.

Apesar desses tratamentos terem aumentado consideravelmente o percentual de sílica, chegando a aproximadamente 99,5%, e reduzido o percentual de carbono para valores na ordem de 0,2%, os tratamentos resultaram em cinzas de baixa área superficial específica, cristalinas e com maior tamanho de partícula. Essas características podem reduzir a reatividade do material, dependendo da aplicação desejada. Ainda, observando os percentuais de sílica e carbono obtidos, nota-se que não há necessidade de utilização de temperaturas tão altas, como 1200°C ou 1400 °C. Estas temperaturas apenas reduziram a área superficial e aumentaram o tamanho de partícula. Além disso, as fases cristalinas de SiO₂ obtidas (tridimita e cristobalita) são menos estáveis que a fase quartzo.

Com relação aos resultados de resistência elétrica, obtidos por EIS, o tratamento térmico influenciou as propriedades elétricas dos pós, sendo assim, à medida que aumentou a temperatura dos tratamentos aumentou a resistividade total dos pós (Fig. 12 e 13 do APÊNDICE A). Isso se deve principalmente em função da maior oxidação de carbono das amostras, resultando em pós com maior percentual de sílica.

Neste contexto, esse trabalho serviu de base para decisão de novos parâmetros para tratamentos das cinzas de casca de arroz utilizando por exemplo, temperaturas mais baixas e novas abordagens para obtenção de maiores percentuais de sílica. Assim, foram propostos novos tratamentos térmicos, usando temperaturas mais baixas e diferentes tratamentos como lixiviação ácida anterior ao tratamento térmico ou extração química para continuidade deste trabalho.

Os resultados detalhados das caracterizações e discussão sobre esses tratamentos térmicos podem ser vistos no apêndice desse trabalho (APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES) que mostra publicação completa sobre esses tratamentos térmicos (FERNANDES et al., 2017a).

4.1.2 Avaliação das Sílicas Obtidas pelas Diferentes Técnicas – Avaliação e Seleção de Parâmetros

Este estudo também foi transformado em artigo científico e publicado em 2017, conforme dados da publicação abaixo. Como no item anterior, aqui estão apresentados resumidamente os principais resultados e conclusões, principalmente que levaram a decisão de parâmetros de físico-químicos para escolha de novos tratamentos.

FERNANDES, I. J; CALHEIRO, D.; SÁNCHEZ, F.A.L.; CAMACHO, A.L.D.; ROCHA, T.L.A.C.; MORAES, C.A.M.; SOUSA, V.C. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. *Materials Research*, v. 20, n. suppl 2, p. 512–518, 30 out. 2017.

A partir dos resultados apresentados no item 4.1.1 foram propostos novos tratamentos térmicos e químicos usando temperaturas mais baixas e outras abordagens para obtenção de pós com maior concentração de sílica e também maior área superficial, como lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e extração alcalina a baixa temperatura por via química.

Diversos tratamentos podem ser empregados na CCA com o objetivo de obter maiores concentrações de sílica, maior pureza e até mesmo sílica pura. A revisão da literatura mostrou que a maioria das técnicas utiliza pré-tratamentos usando lixiviação ácida ou básica, seguidas da aplicação de tratamentos térmicos para aumentar a quantidade de sílica por redução de materiais carbonáceos. A Tabela 6 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos nos diferentes tratamentos realizados.

Tabela 6 – Resumo dos principais resultados obtidos nos tratamentos térmicos em 700 e 800 °C, lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e extração química.

Propriedades/ Amostra	Tamanho Médio (μm)	Massa Específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	SiO ₂ (%)	CT (%)	Morfologia
CCA LF	19,56	2,22	11,35	96,73	2,18	Predominantemente amorfa
TT 700 1h ar	18,53	2,23	2,83	98,71	0,32	Predominantemente amorfa
TT 700 2h ar	18,01	2,23	2,78	98,79	0,33	Predominantemente amorfa
TT 700 3h ar	17,72	2,24	2,74	98,68	0,38	Predominantemente amorfa
TT 800 1h ar	22,55	2,23	1,70	98,87	0,25	Predominantemente amorfa
TT 800 2h ar	22,60	2,21	1,70	98,94	0,26	Predominantemente amorfa
TT 800 3h ar	22,78	2,22	1,45	98,99	0,21	Predominantemente amorfa
LX TT 800 1h ar	20,10	2,20	2,97	99,25	0,09	Predominantemente amorfa
EXT NaOH	205,10	2,13	290,03	99,61	0,10	Completamente Amorfa

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram que não houve alteração significativa quanto ao tipo de tratamento realizado em relação a massa específica. A área superficial e diâmetro médio das partículas apresentaram variação considerável de acordo com o tipo de tratamento empregado. Pode-se verificar que a porosidade e o formato das partículas contribuíram mais para os resultados de área superficial específica do que o tamanho de partícula.

A amostra obtida pela extração química (EXT NaOH) apresentou área superficial específica substancialmente superior aos demais tratamentos, $290 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Isso se deve justamente ao modo de obtenção, via processo sol-gel. Para muitas aplicações uma elevada área superficial pode ser extremamente favorável.

A composição química final das amostras tratadas termicamente seguiu uma tendência, mostrando que, quanto maior a temperatura do tratamento térmico, menor o teor de carbono obtido (apresentando como maior contaminante residual o K, variando entre ~0,48 e 0,70). Já a amostra obtida por extração química (EXT NaOH) apresentou elevado teor de sílica e como maiores contaminantes o Na e Cl. A amostra EXT NaOH apresentou teores residuais de Na e Cl em função do próprio tratamento empregado que utilizou como reagentes principais o NaOH e HCl para precipitação da sílica. Possivelmente a realização posterior de mais lavagens com água deionizada possa auxiliar na remoção destes contaminantes residuais.

Todas as amostras mostram estrutura predominantemente amorfa, porém a sílica obtida pela extração química, mostrou-se completamente amorfa.

Todas as amostras analisadas apresentam forma angular e irregular. Embora os diferentes pré-tratamentos utilizados tenham afetado a composição química das sílicas obtidas, parece que não afetaram a estrutura e morfologia delas.

Os resultados encontrados neste trabalho mostram que é possível sintetizar sílica a partir da CCA residual de forma simples. Os diferentes processos de beneficiamento empregados alcançaram concentrações de sílica superiores a 98%, sendo que os tratamentos que atingiram os maiores teores foram a lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e extração química (~99,3 e 99,6%). A extração química, além de gerar sílica de elevada pureza, ainda apresentou elevada área superficial específica (~290 m².g⁻¹) comparada aos demais tratamentos, mostrando-se assim, entre os métodos testados, o mais adequado para aplicações que requerem elevada pureza e elevada área superficial específica.

Os percentuais de sílica obtidos neste trabalho (entre ~ 98,7 e 99,6%) são altos, comparados com a literatura revisada, principalmente levando em consideração que a maioria dos trabalhos realizam a extração da sílica a partir da casca de arroz e não da sua cinza. Os resultados detalhados dessa etapa do trabalho, das caracterizações das sílicas e discussões dos resultados podem ser vistos no apêndice desse trabalho (APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES) que mostra publicação completa sobre esses tratamentos (FERNANDES et al., 2017b).

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foram propostos tratamentos térmicos em outros tipos de atmosferas, como redutoras por exemplo, visando obter materiais baseados em silício a partir da reatividade dos compostos formados. Esta sugestão faz parte da sequência deste estudo na busca da reciclagem e valorização de resíduos industriais baseados em cinzas de casca de arroz. A temperatura escolhida para os novos tratamentos térmicos foi de 800 °C, visto que se obtém maior oxidação do carbono sem cristalização das amostras. Para o

tratamento químico, decidiu-se por trocar o ácido utilizado para precipitação da sílica (foi usado HCl e na sequência deste trabalho H_2SO_4), já que esta sílica apresentou como maiores contaminantes o Na e Cl.

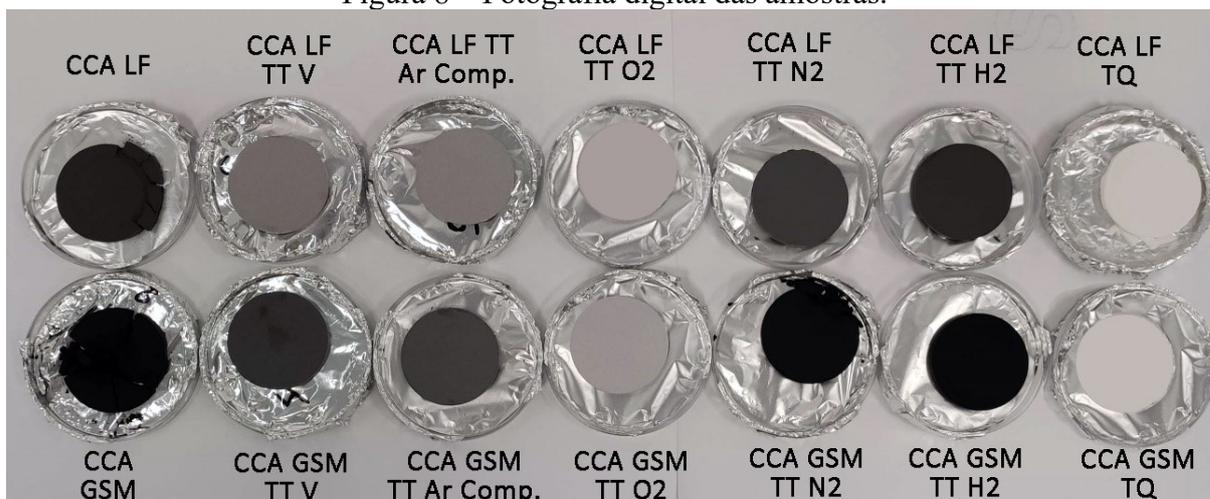
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DIFERENTES ATMOSFERAS E SÍNTESE DE SÍLICA POR VIA QUÍMICA

A partir dos resultados apresentados no item 4.1 foram propostos novos tratamentos térmicos e químicos para as cinzas de casca de arroz estudadas neste trabalho. Para os tratamentos térmicos, além da alteração de temperatura, foram propostas novas atmosferas, como redutoras por exemplo, visando obter materiais a base de silício e elucidar os tipos de defeitos que poderiam ser formados a partir destes. Com relação ao tratamento químico, os resultados mostraram que a precipitação com HCl deixava contaminantes como Na e Cl (provenientes dos reagentes utilizados) e por isso decidiu-se por substituir por H_2SO_4 e reduzir o pH final da precipitação, de 7 para 2. Com a redução do pH é reduzida a rigidez do gel proporcionando melhores condições para o processo de lavagem (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002).

4.2.1 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades físicas da CCA

Inicialmente a Figura 8 ilustra a influência do tipo de tratamento sobre a coloração das amostras. Observa-se que as amostras exibiram cores e tonalidades diferentes com base no tipo de tratamento realizado.

Figura 8 – Fotografia digital das amostras.



Fonte: Elaborado pela autora.

A coloração original das amostras de cinzas residuais é preta e cinza devido ao carbono não combusto que permanece nessas amostras. Tratamentos em que ocorre a remoção dos óxidos contaminantes de metais alcalinos, especialmente o óxido de potássio, mostram maior brilho e brancura. Isto se deve ao fato de que os óxidos alcalinos aumentam a fusão da superfície da sílica, aprisionando assim o carbono na sílica; quanto mais carbono residual aprisionado, mais escura é a cor da cinza (CHANDRASEKHAR; PRAMADA; MAJEED, 2006; CHANDRASEKHAR; PRAMADA; PRAVEEN, 2005; UGHEOKE; MAMAT, 2012). Somente pela cor já é possível observar que os tratamentos térmicos em ar comprimido, vácuo e oxigênio oxidaram o carbono, apresentando colorações mais claras, sendo o tratamento em oxigênio mais próximo ao branco. Já os tratamentos realizados em atmosfera de nitrogênio e argônio/hidrogênio, mesmo tendo reduzido o teor de carbono final, praticamente não apresentaram alteração de coloração. As amostras mais brancas foram as obtidas por tratamento químico.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para as análises de tamanho de partícula, massa específica e área superficial específica das amostras de CCAs submetidas aos diferentes tratamentos térmicos e purificação/obtenção de sílica.

Tabela 7 – Diâmetro médio, massa específica e área superficial específica das amostras obtidas pelos diferentes tratamentos (NR – Análise não realizada).

Amostra	Tamanho Médio (μm)	Massa Específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CCA LF	4,90	$2,22 \pm 0,003$	$11,35 \pm 0,21$

Amostra	Tamanho Médio (μm)	Massa Específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CCA GSM	7,54	$2,20 \pm 0,009$	$39,27 \pm 0,92$
CCA LF TT V	8,66	$2,20 \pm 0,003$	$2,05 \pm 0,01$
CCA GSM TT V	6,47	$2,22 \pm 0,003$	$3,75 \pm 0,01$
CCA LF TT Ar Comp.	5,31	$2,20 \pm 0,004$	$1,20 \pm 0,04$
CCA GSM TT Ar Comp.	6,19	$2,22 \pm 0,002$	$3,12 \pm 0,01$
CCA LF TT O ₂	16,84	$2,23 \pm 0,003$	$1,01 \pm 0,012$
CCA GSM TT O ₂	17,59	$2,25 \pm 0,003$	$1,74 \pm 0,037$
CCA LF TT N ₂	6,35	$2,23 \pm 0,005$	$8,95 \pm 0,17$
CCA GSM TT N ₂	4,65	$2,19 \pm 0,003$	$39,64 \pm 0,42$
CCA LF TT H ₂	12,56	$2,19 \pm 0,003$	$9,87 \pm 0,1402$
CCA GSM TT H ₂	14,77	$2,19 \pm 0,008$	$37,50 \pm 0,651$
CCA LF TQ	NR	$1,87 \pm 0,015$	$663,03 \pm 9,93$
CCA GSM TQ	NR	$1,97 \pm 0,032$	$670,40 \pm 2,30$

A área da superfície e o volume de poros da sílica proveniente da casca de arroz ou da sua cinza dependem principalmente da temperatura de processamento, duração da combustão e tratamentos prévios que a casca tenha sofrido, pois afetam o derretimento da superfície da sílica devido à presença de óxidos de metais alcalinos (MOAYEDI et al., 2019; UGHEOKE; MAMAT, 2012). Os resultados apresentados da Tabela 7 mostram que além da temperatura, o tipo de fluxo atmosférico aplicado também influencia consideravelmente na área superficial. Pode-se observar que os tratamentos em atmosferas que causaram oxidação do carbono (confirmado pela coloração das amostras, Figura 8 e análise de carbono total) reduziram a área superficial das amostras (vácuo, ar comprimido e oxigênio). Já os tratamentos em atmosferas redutoras (nitrogênio e argônio/hidrogênio) praticamente não afetaram as áreas superficiais das amostras, mostrando que a presença de maior quantidade de carbono contribui para uma maior área superficial. Com a remoção de voláteis e carbono no processo de combustão, a estrutura porosa reticular interna da casca de arroz com alto teor de SiO₂ é exposta o que faz com que essa superfície externa seja perdida ou parcialmente perdida, explicando a menor área superficial das amostras com menor quantidade de carbono (BIE et al., 2015).

As menores áreas superficiais foram obtidas para os tratamentos em fluxo de oxigênio, CCA LF TT O₂ e CCA GSM TT O₂, $\sim 1,0$ e $1,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Apesar de utilizar a mesma temperatura, esses tratamentos resultaram em uma estrutura cristalina e sílica na forma cristalina apresenta menor área superficial comparada à amorfa (BIE et al., 2015; KAPUR, 1985).

As amostras obtidas pela extração alcalina da sílica (CCA LF TQ e CCA GSM TQ) apresentaram elevada área superficial específica, substancialmente superior aos tratamentos térmicos (663,0 e 670,4 m².g⁻¹). Isso se deve a forma de obtenção dessas amostras, via processo sol-gel. Outro fator importante a ser considerado é que essas sílicas apresentaram dimensões em escala nanométrica e a presença de partículas em escala nanométrica torna a área superficial específica muito elevada. Azat et al. (2019) obtiveram área superficial semelhante de até 625 m².g⁻¹ com método baseado na extração alcalina. Para muitas aplicações uma elevada área superficial pode ser extremamente favorável, como aplicações biomédicas, biosensores, etc. A grande área de superfície e o alto volume de poros permitem o encapsulamento de medicamentos com alta carga útil (WANG et al., 2015). Suttiruengwong, Pivsa-Art e Chareonpanich (2018) utilizaram sílica mesoporosa derivada da cinza de casca de arroz com área superficial de 500,7 m².g⁻¹ para liberação controlada de ibuprofeno. Zulkifli et al. (2013) sintetizaram sílica a partir da casca de arroz pelo método sol-gel e obtiveram área superficial de 364 m².g⁻¹ e tamanhos de partícula variando de 75 a 252 nm. Os autores concluíram que a sílica produzida é adequada para uso como filler em compósitos para restauração dentária. Como pode-se observar a partir das diferentes aplicações apresentadas, as sílicas obtidas pelos tratamentos químicos, por possuir elevada área superficial, já apresentam aplicações diferentes, mesmo se tiverem as mesmas purezas, das sílicas obtidas pelos tratamentos térmicos.

Com relação a massa específica, não houve alteração significativa quanto ao tipo de tratamento térmico e fluxo atmosférico realizado, sendo as massas específicas obtidas muito semelhantes (variando entre 2,18 e 2,25 g.cm⁻³). Ao obter sílica a partir da casca de arroz por meio de diferentes tratamentos químicos e térmicos (500 – 800 °C), Yalçin e Sevinç (2001) notaram que de modo geral a densidade das amostras aumenta com o teor de sílica, mas esta relação direta não foi observada neste trabalho. Os autores também relatam que a densidade aumenta com a formação de sílica cristalina, o que corrobora com os resultados obtidos para as amostras CCA LF TT O₂, CCA GSM TT O₂ e CCA LF TT N₂ que apresentaram massa específica ligeiramente maior e sílica na forma de cristobalita e tridimita (YALÇIN; SEVINÇ, 2001). As diferentes formas alotrópicas da sílica apresentam diferentes densidades, quartzo 2,65 g.cm⁻³, tridimita 2,26 g.cm⁻³ e cristobalita 2,32 g.cm⁻³ (IBRAHIM; HELMY, 1981). Sendo que a sílica amorfa apresenta menor densidade. As amostras de sílica obtidas pelo método químico apresentaram, de fato, menor massa específica, 1,87 e 1,97 g.cm⁻³ para as sílicas derivadas da CCA LF e GSM, respectivamente.

Pode-se verificar para os tratamentos realizados que a porosidade, o formato das partículas, forma cristalina e remoção do carbono, contribuíram mais para os resultados de área superficial específica do que o tamanho de partícula. Com relação ao tamanho de partícula, observa-se que as amostras tratadas em fluxo de O₂ e Ar/H₂ apresentaram maior diâmetro médio comparadas as cinzas sem tratamento e aos demais tratamentos, que não apresentaram alteração relevante no diâmetro médio. Athinarayanan et al. (2015) explicam que a temperatura de calcinação pode induzir a agregação de partículas. O trabalho dos autores indica que o tamanho das partículas primárias diminuiu com o aumento da temperatura de incineração devido ao derretimento das partículas, o que levou à agregação e logo a um maior diâmetro médio. Este fato pode ser comprovado pelas imagens de MEV apresentadas no item 4.2.5.

4.2.2 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades químicas da CCA

Os resultados da caracterização química através de Fluorescência de Raios-X e teor de carbono total e perda ao fogo são mostrados na Tabela 8 (para amostras obtidas a partir da CCA LF) e Tabela 9 (para amostras obtidas a partir da CCA GSM).

Tabela 8 – Análise química por FRX, CT e perda ao fogo dos tratamentos realizados na CCA LF (CT – Carbono Total; ND – Não detectado; PF – Perda ao Fogo).

Amostra/ Composição	CCA LF	CCA LF TT V	CCA LF TT Ar Comp.	CCA LF TT O ₂	CCA LF TT N ₂	CCA LF TT H ₂	CCA LF TQ
SiO ₂	96,73	98,95	98,93	99,05	98,28	97,16	99,39
Na ₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Al ₂ O ₃	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P ₂ O ₅	0,23	0,19	0,18	0,16	0,20	0,21	ND
SO ₃	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05	ND
Cl	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K ₂ O	0,68	0,66	0,67	0,64	0,61	0,70	0,01
CaO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,26
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,10
MnO	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
Fe ₂ O ₃	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	ND
ZnO	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,18	ND
CT	2,18	0,13	0,14	0,06	0,84	1,68	0,14
PF	2,96	0,37	0,26	0,56	1,36	2,49	11,77

Tabela 9 – Análise química por FRX, CT e perda ao fogo dos tratamentos realizados na CCA GSM (CT – Carbono Total; ND – Não detectado; PF – Perda ao Fogo).

Amostra/ Composição	CCA GSM	CCA GSM TT V	CCA GSM TT Ar Comp.	CCA GSM TT O ₂	CCA GSM TT N ₂	CCA GSM TT H ₂	CCA GSM TQ
SiO ₂	90,11	98,22	98,40	98,86	94,00	91,47	99,40
Na ₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,04
Al ₂ O ₃	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P ₂ O ₅	0,32	0,26	0,25	0,23	0,27	0,26	ND
SO ₃	0,07	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	ND
Cl	0,03	ND	ND	ND	0,08	ND	ND
K ₂ O	0,76	0,75	0,76	0,74	0,73	0,76	0,01
CaO	0,00	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,26
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,09
MnO	0,00	0,01	ND	0,01	0,01	0,01	0,03
Fe ₂ O ₃	0,01	0,01	ND	0,01	ND	0,01	ND
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,59	ND
CT	8,63	0,68	0,51	0,06	4,81	6,84	0,13
PF	9,88	0,76	0,58	0,78	5,92	9,17	10,52

Pode-se observar maior pureza obtida para as sílicas extraídas por via química. Os tratamentos realizados usando N₂ e H₂ apresentaram comportamento semelhante. Como era esperado, esses tratamentos preservaram o carbono fixo no sistema e a aparência física do material final se manteve de coloração cinza e preta para os CCA LF e GSM, respectivamente.

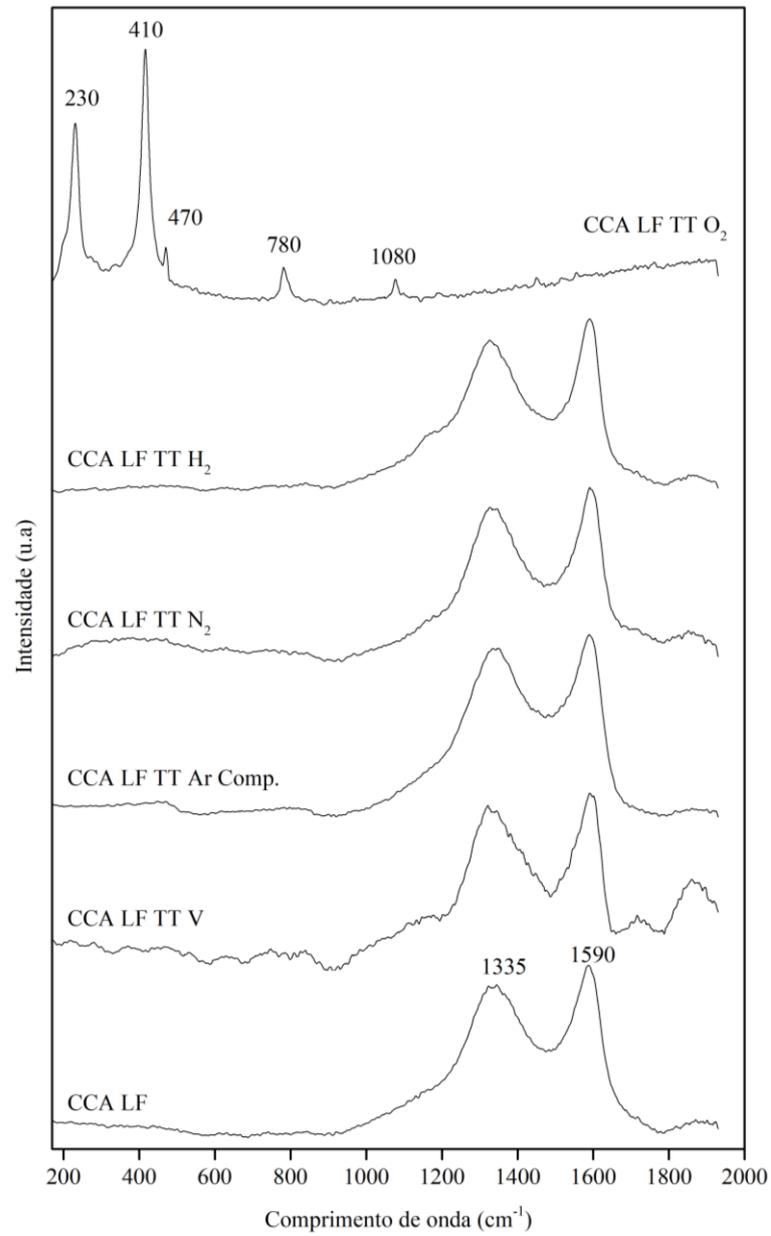
Os valores de carbono total não apresentaram grande diferença entre as amostras tratadas em atmosfera de vácuo e fluxo de ar comprimido, o que mostra que mesmo em atmosfera de vácuo o carbono foi parcialmente oxidado. Já a amostra tratada em fluxo de O₂ apresentou quantidade de carbono muito inferior, apresentando grande diferença de coloração. Isso mostra que a não ser que exista um excesso de O₂ para oxidação do carbono, uma pequena quantidade como em vácuo ou mesmo uma quantidade maior como em ar comprimido não levam a grande variação.

Com exceção das amostras de sílica extraídas pelo método sol-gel, que apresentaram maior pureza, pode se observar que para os diferentes tratamentos térmicos, o que mais influencia o grau de pureza é o percentual de oxidação do carbono, quanto menor o percentual de carbono, maior o percentual de sílica. Isso ocorre porque para estas amostras não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento para remoção dos demais óxidos contaminantes. Sabe-se que o processo de pré-tratamento com ácido, antes da combustão (na casca), elimina impurezas de íons metálicos e hidrolisa parcialmente as substâncias orgânicas da casca de arroz

(ATHINARAYANAN et al., 2015). No entanto, do ponto de vista ambiental, já que o objetivo é utilizar o subproduto do processo de geração de energia, cinza residual, não faz sentido realizar processos de lavagem ácida e pré-tratamento na casca, o que reduziria seu poder calorífico. Ainda é possível obter maior pureza realizando pré-tratamento ácido na própria cinza obtida após o processo de combustão (FERNANDES et al., 2017b), no entanto não era objeto de estudo deste trabalho. Em estudos prévios, realizando pré-tratamento com ácido clorídrico e combustão a 800 °C ao ar, foi possível obter sílica com 99.25%.

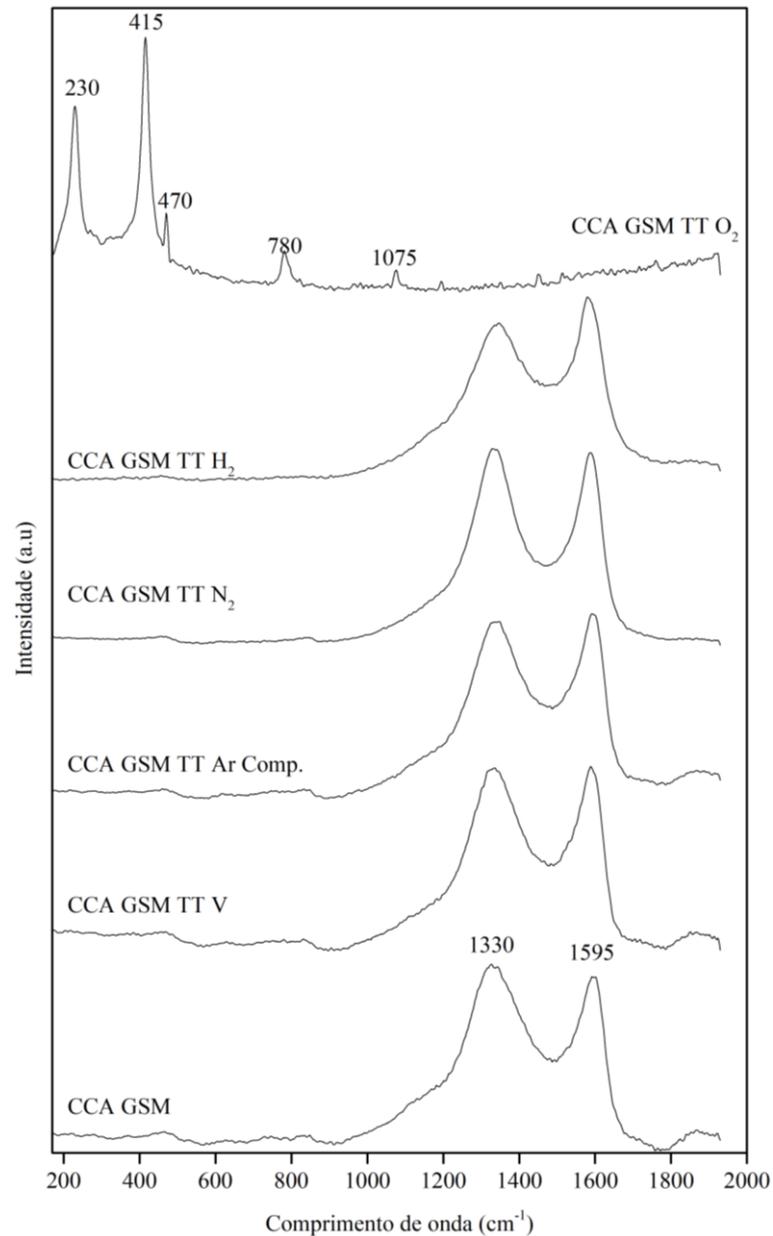
As Figura 9 e Figura 10 apresentam os resultados obtidos para espectroscopia Raman das amostras que sofreram os diferentes tratamentos térmicos a partir da CCA LF e GSM, respectivamente.

Figura 9 – Espectroscopia Raman dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 – Espectroscopia Raman dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

Através das análises de espectroscopia Raman é possível identificar picos relativos principalmente a estruturas de carbono para todas as amostras com exceção das sílicas obtidas pelo método sol-gel e amostras tratadas termicamente em O₂ (que realmente foram as amostras que apresentaram os menores teores de carbono total, conforme apresentado nas Tabela 8 e Tabela 9). A banda D (banda induzida por desordem que geralmente está associada a estruturas de grafite com defeito) ocorre em torno de 1350 cm⁻¹ e banda G (banda de grafite) em torno de ~ 1580 cm⁻¹ podem ser observadas para vários materiais carbonosos (MELVIN et al., 2017).

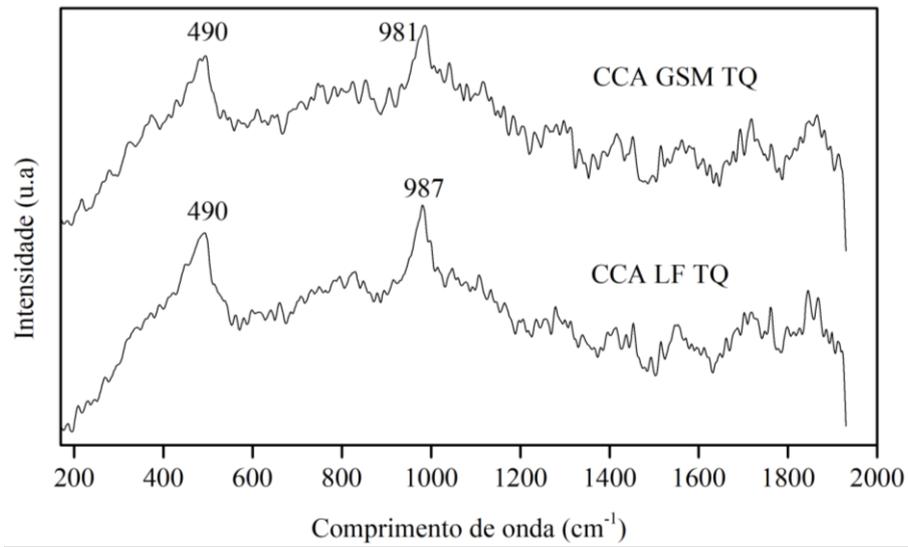
Nos espectros Raman obtidos, pode-se evidenciar claramente os picos das bandas D e G de carbono para todos os tratamentos térmicos realizados nas cinzas de casca de arroz, exceção para amostra tratada em fluxo de oxigênio. Pereira (2015) explica que bandas D e G alargadas e pouco definidas, como as obtidas neste trabalho, indicam a presença de sítios de carbono em sistema desordenado. Mesmo as amostras com menores teores de carbono CCA LF TT Ar Comprimido (~0,13% de carbono), CCA LF TT Vácuo (~0,14%), CCA GSM TT Vácuo (~0,68%) e CCA GSM TT Ar Comprimido (~0,51%) apresentaram essas bandas características em aproximadamente 1330 e 1595 cm^{-1} .

Diferentemente das demais amostras que apresentaram apenas picos relativos a estruturas carbonosas, a amostra CCA LF TT O_2 e CCA GSM TT O_2 apresentaram picos nos comprimentos de onda de aproximadamente 230, 410, 470, 780 e 1080 cm^{-1} . Esses podem estar relacionados com a forma cristalina dessa amostra, cristobalita. Enquanto a maioria dos tratamentos apresenta-se majoritariamente amorfo, essa amostra apresenta picos bem definidos de cristobalita (conforme discutido no item 4.2.4).

Espectros de IR e Raman podem ser muito diferentes para estados amorfos e diferentes formas cristalinas já que a espectroscopia vibracional possui excelente sensibilidade ambiental (LARKIN, 2011). De acordo com Kingma e Hemley (1994), enquanto que picos abaixo de cerca de 400 cm^{-1} se originam de vibrações torcionais e modos de flexão O-Si-O, as bandas mais fortes nesses espectros, que ocorrem na faixa de 400-530 cm^{-1} , envolvem movimentos de O nos modos de flexão e estiramento simétricos Si-O-Si. As frequências Raman desses modos correlacionam-se com o número de tetraedros que formam anéis nas estruturas de silicato da estrutura.

A Figura 11 mostra os espectros Raman obtidos para as sílicas obtidas pelo método sol-gel das cinzas GSM e LF. Estas amostras apresentaram grande quantidade de ruído. As características espectrais das bandas Raman relacionadas à sílica dependem claramente do tamanho das partículas. Mesmo assim, é possível observar banda característica da rede de sílica 490 cm^{-1} e banda com pico em cerca de 980 cm^{-1} , atribuído aos grupos SiOH (ALESSI et al., 2013).

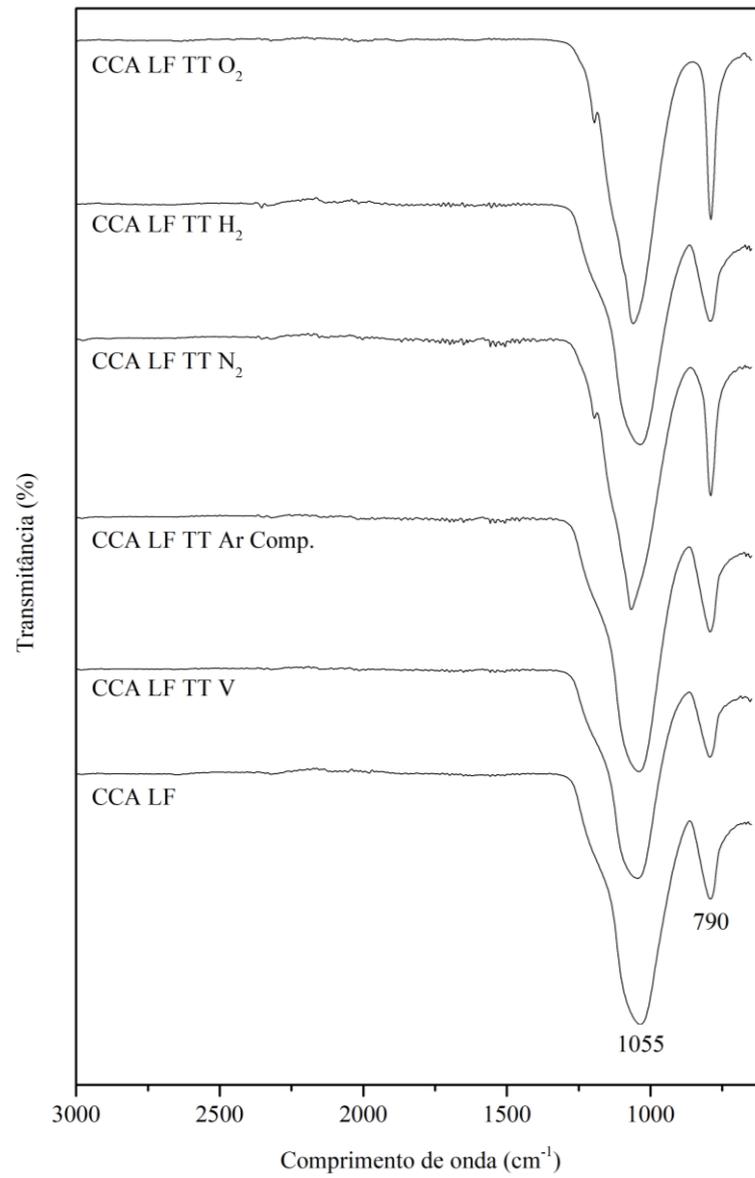
Figura 11 – Espectroscopia Raman das sílicas obtidas por tratamento químico método sol-gel de CCA LF e CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

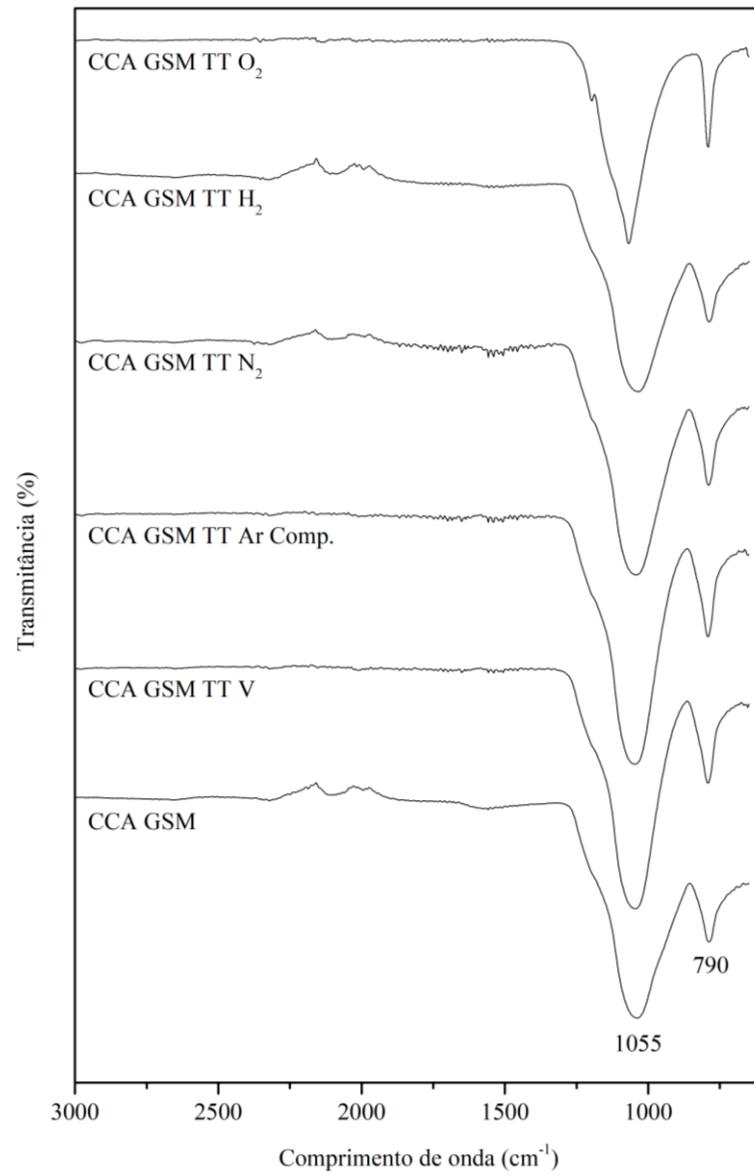
As Figura 12, Figura 13 e Figura 14 apresentam os espectros de FTIR obtidos para os diferentes tratamentos.

Figura 12 – Espectro FTIR dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF.



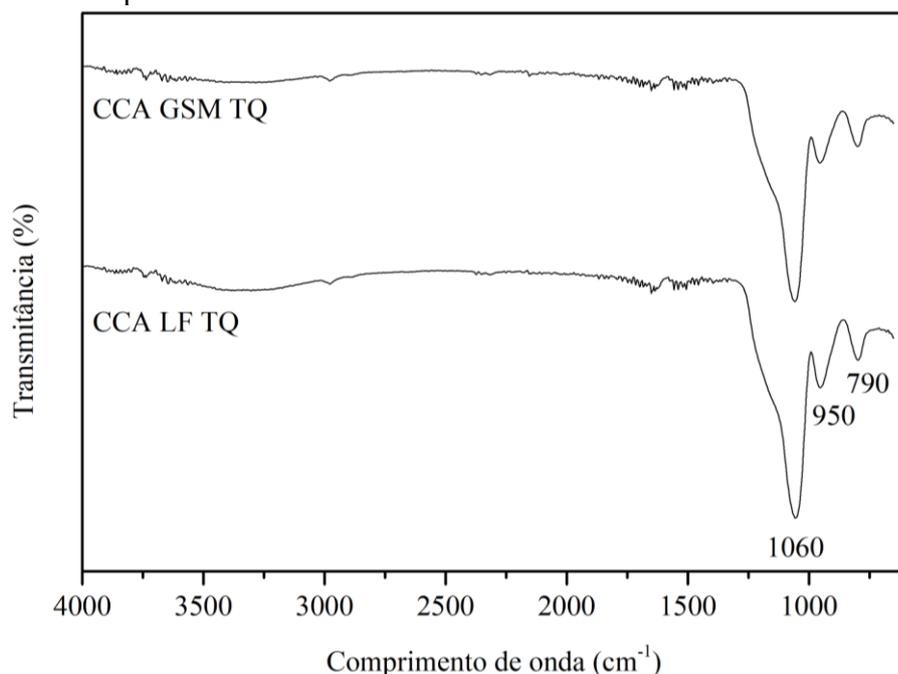
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13 – Espectro FTIR dos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 – Espectro FTIR das sílicas amorfas extraídas da CCA LF e CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos espectros de FTIR apresentados nas Figura 12, Figura 13 e Figura 14 é possível observar, para todas as amostras analisadas, uma banda estreita e bastante intensa entre 1050 e 1100 cm^{-1} referente a absorção da ligação siloxano (Si-O-Si), que de acordo com a literatura ocorre tipicamente entre 830 e 1110 cm^{-1} (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2005). Todas as amostras também apresentaram absorção entre 790 e 800 cm^{-1} , também relacionada à ligação Si-O (ASPASIO et al., 2018; ATHINARAYANAN et al., 2015; CHAIKAWANG et al., 2018; PREMARATNE et al., 2014).

As amostras de sílicas extraídas pelo método sol gel apresentaram banda adicional em aproximadamente 950 cm^{-1} , relacionada ao grupo silanol (Si-OH). Nestas amostras também pode ser observada banda larga característica da absorção referente à O-H dos grupos Si-OH na região entre 3700 e 3200 cm^{-1} (ZULKIFLI et al., 2013). É comum que partículas de sílica apresentem grupos OH ligados à sua superfície por ligações de hidrogênio, o que se deve ao aglomerado compacto de partículas de sílica produzido pela reação de gelificação levando ao aumento da força da ligação intermolecular do hidrogênio (ASPASIO et al., 2018; LIOU; YANG, 2011; SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2005). Kalapathy, Proctor e Shultz (2002) explicam que com a redução do pH de gelificação (pH 2 utilizado neste trabalho) ocorre alteração da principal forma de sílica de SiO_2 para Si(OH)_4 . Os autores explicam que, por isso, com a redução do pH ocorre intensificação das bandas de

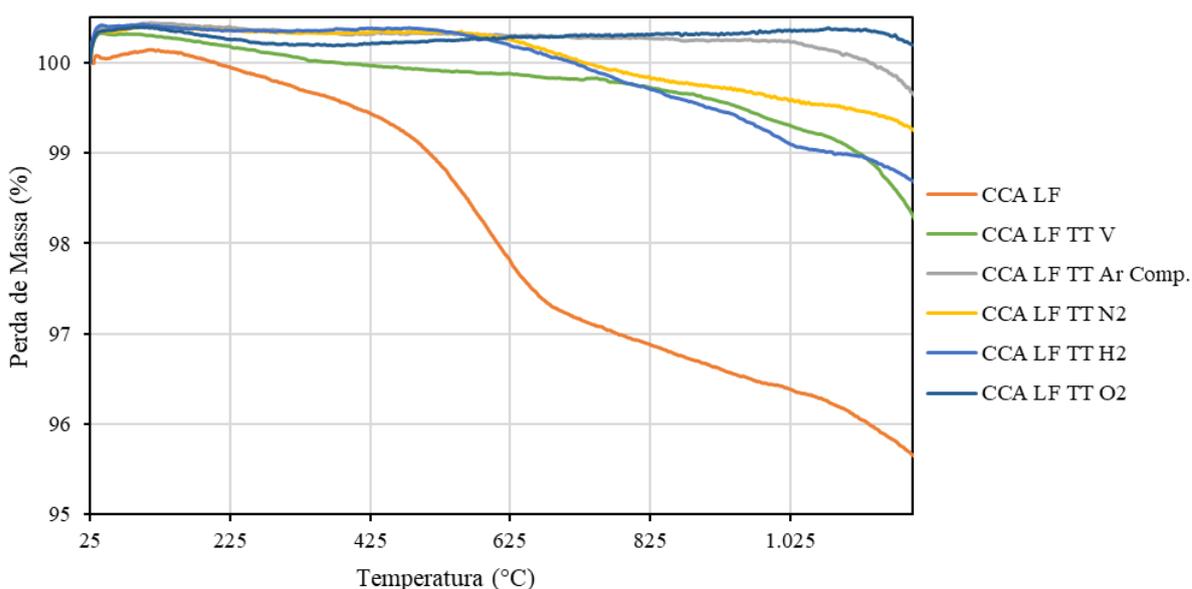
silanóis, como ocorreu neste trabalho. Este pH foi escolhido justamente porque a pH neutro as ligações Si-O-Si covalentes são responsáveis pela estrutura do gel, enquanto a pH inferior as ligações de hidrogênio são as principais contribuintes para a estrutura do gel. Assim, em pH ácido, a taxa mais lenta de gelificação e a menor rigidez do gel proporcionam condições para que os íons dos sais formados se difundam da matriz de sílica durante o processo de lavagem, gerando sílicas de maior pureza (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002).

As bandas afiadas evidenciadas nos espectros dos tratamentos para ambas as cinzas em O₂ para CCA LF em N₂ pode ser característico de sólidos cristalinos, o que é confirmado pela análise de difração de raios-x que mostra picos característicos de cristobalita para estes tratamentos (LARKIN, 2011).

4.2.3 Influência dos diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades térmicas da CCA

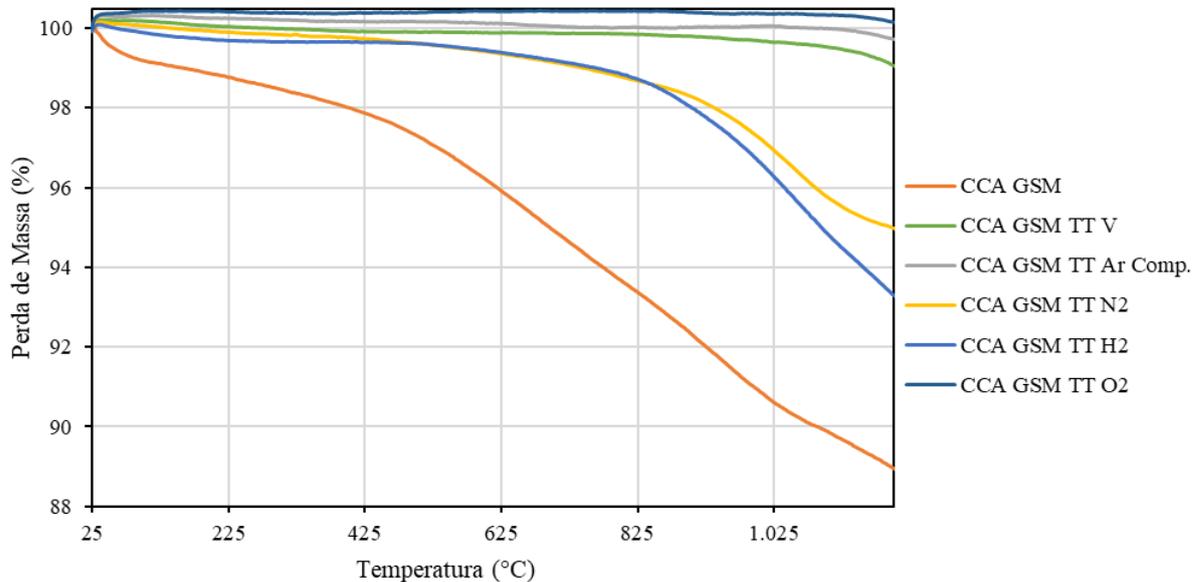
As Figura 15 e Figura 16 mostram as curvas TGA das amostras submetidas anteriormente em diferentes tratamentos térmicos das cinzas e a Figura 17 das sílicas sintetizada por tratamento químico a partir das duas cinzas.

Figura 15 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos térmicos realizados a partir da CCA LF.



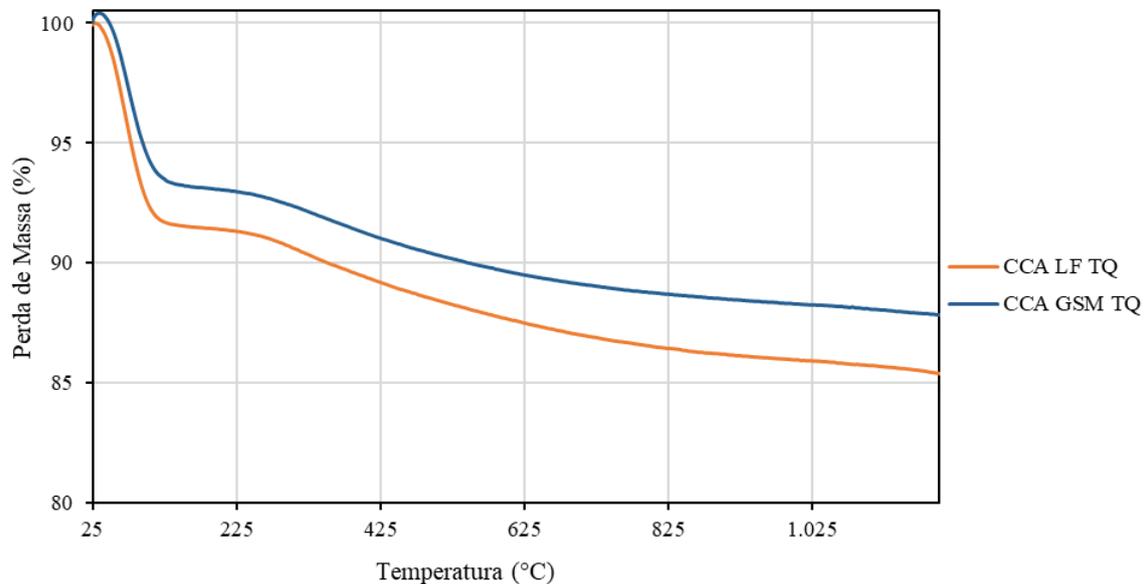
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos térmicos realizados a partir da CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17 – Curvas de TGA das amostras provenientes dos tratamentos químicos realizados a partir da CCA LF e GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com relação aos diferentes tratamentos térmicos, os valores das perdas de massa total corroboram com os resultados de perda ao fogo e carbono total. Assim, a maior perda de massa total foi observada nas amostras residuais que não passaram por tratamentos térmicos, CCA LF

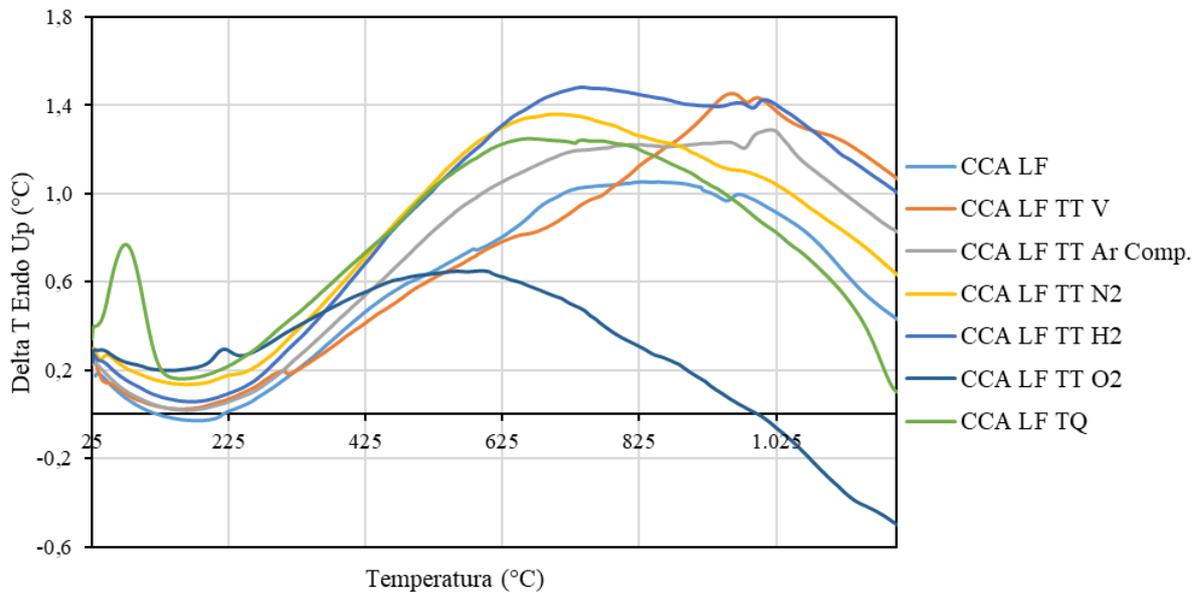
e CCA GSM, aproximadamente 3,5 e 9,0 %, seguidas das amostras que sofreram tratamentos térmicos em fluxo de argônio/hidrogênio (CCA LF TT H₂ 1,7 % e CCA GSM TT H₂ 6,7 %), depois nitrogênio (CCA LF TT N₂ 0,7 % e CCA GSM TT N₂ 4,9) ou vácuo (CCA LF TTV 0,9 % e CCA GSM TTV 1,7 %) e com menor percentual de carbono, as amostras tratadas em fluxo de ar comprimido (CCA LF TT Ar Comp. 0,3% e CCA GSM Ar Comp. 0,2 %) e oxigênio (perdas de massa próximas a zero). Isso mostra que para amostra de CCA GSM mesmo com atmosferas com baixa concentração de oxigênio é possível maior redução percentual de carbono do que para amostra de CCA LF. Com exceção das amostras tratadas com fluxo de ar comprimido e oxigênio, as demais apresentaram mínima perda de massa de 30 a 150 °C característica de eliminação de água adsorvida superficialmente. As amostras tratadas ao N₂, Ar/H₂ e CCA LF tratada ao vácuo mostraram pequena decomposição de matéria orgânica entre 150 a 600 °C (CORDEIRO, 2009). Para as mesmas amostras, entre as temperaturas de 600 a 800 °C verifica-se a possível decomposição dos carbonatos na qual ocorre a liberação de CO₂ (MODOLO et al., 2015). Como a CCA GSM possui maior teor de carbono, foi a que mais perdeu massa a partir de 150°C.

De forma geral, a análise termogravimétrica mostra uma tendência que as amostras tratadas termicamente (com exceção do tratamento em O₂ e ar comprimido) apresentam ainda presença de algum material que está volatilizando a alta temperatura (acima de 800 – 1000 °C), possivelmente carbono ligado a algum elemento químico, como o Si. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos na análise de EIS que indicaram possível presença de compostos Si-C-O.

Para as amostras de sílica extraídas por via química (Figura 17), as curvas se mostraram bastante parecidas, a perda de massa (6,8 e 8,3 % para CCA GSM TQ e CCA LF TQ, respectivamente) observada até 150 °C ocorre devido à H₂O adsorvida na superfície dos grupos OH da nanosílica, dessorção de umidade residual e vaporização das moléculas de água dentro dos géis (KAULDHAR; YADAV, 2018; LIOU; YANG, 2011). De 150 até aproximadamente 330 °C vista é observada perda de massa, que pode ser atribuída à redução dos grupos silanol de dióxido de silício (SiO₂). A perda de massa a partir de 330 °C, já não tão expressiva, ocorreu devido a carbonização de materiais voláteis ou outros contaminantes (KAULDHAR; YADAV, 2018).

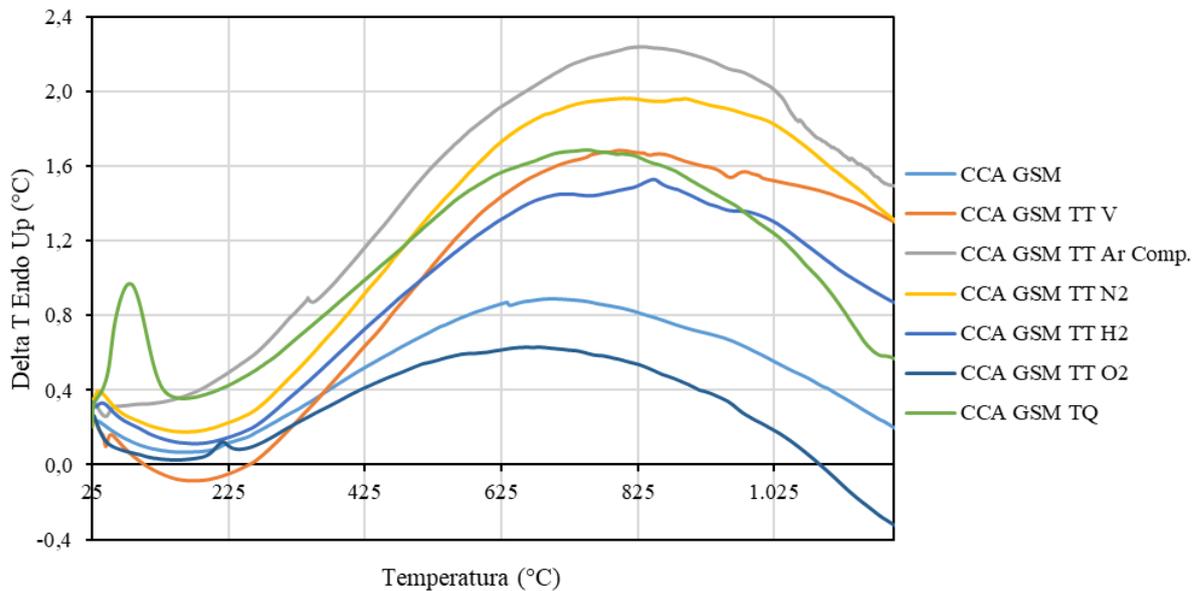
As Figura 18 e 19 mostram os resultados para DTA para os diferentes tratamentos.

Figura 18 – Curvas DTA das amostras obtidas dos tratamentos realizados para CCA LF.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 19 – Curvas DTA das amostras obtidas dos tratamentos realizados para CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras de sílica (LF e GSM) extraídas por via química mostraram um pico endotérmico próximo a 90 °C correspondente a remoção de água adsorvida dos pós de sílica. Para as demais amostras, pode-se perceber um pico exotérmico amplo entre 160 e 250 °C, possivelmente relacionado à eliminação de água não superficial por processo de desidroxilação. E outro pico endotérmico amplo entre 550 e 1000 °C, podendo estar associado a temperatura

de transição vítrea do material ou mudanças de fase (BONDIOLI et al., 2010; HUBADILLAH et al., 2018). Apesar das diferentes perdas de massa para essas amostras, os picos endo e exo são muito semelhantes, mas levemente deslocados. O deslocamento dos picos pode ser ocasionado pela presença de maior ou menor quantidade dos óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos nas amostras. O início da cristalização é inversamente proporcional à concentração de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, que são bons mineralizadores para a sílica. Quanto mais alta a temperatura do final das perdas de massa básicas, maior será a temperatura da aparência da fase cristalina (ZAKHAROV; BELYAKOV; TSVIGUNOV, 1993). Os picos endotérmicos e exotérmicos que ocorreram nesses tratamentos a partir de 800 °C também podem estar relacionados a decomposição de materiais de carbono, porém seriam necessárias análises complementares em diferentes temperaturas para verificar a permanência do carbono.

Nas amostras tratadas com oxigênio praticamente não houve perda de massa, mas ocorreram praticamente os mesmos picos endo e exo no DTA como para as demais amostras. Essas amostras apresentaram um pequeno pico endotérmico em aproximadamente 220 °C, podendo estar relacionada a eliminação de água estrutural.

4.2.4 Identificação das Fases Cristalinas

A natureza cristalina dos diferentes tratamentos foi analisada por difração de raios-X. A Figura 20 mostra os difratogramas obtidos para a CCA LF residual (não calcinada) e para os diferentes tratamentos térmicos e químicos realizados para esta amostra e a Figura 21 mostra os difratogramas obtidos para a CCA GSM e seus respectivos tratamentos. A Tabela 10 mostra o tamanho de cristalito obtido através da equação de Scherrer.

Tabela 10 – Tamanho de cristalito calculado com base na equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho de cristal (nm)	Amostra	Tamanho de cristal (nm)
CCA LF	21,2	CCA GSM	54,7
CCA LF TT V	25,1	CCA GSM TT V	54,7
CCA LF TT Ar Comp.	57,0	CCA GSM TT Ar Comp.	54,7
CCA LF TT O ₂	54,7	CCA GSM TT O ₂	54,7
CCA LF TT N ₂	41,1	CCA GSM TT N ₂	54,7
CCA LF TT H ₂	14,6	CCA GSM TT H ₂	27,3
CCA LF TQ	13,1	CCA GSM TQ	15,7

A presença de sílica amorfa ou cristalina está diretamente ligada à temperatura e ao método de produção de sílica (SOBROSA et al., 2017). Analisando os difratogramas, pode-se ver que a amostra de CCA LF não calcinada apresentou comportamento predominantemente amorfo (evidenciado pelo alargamento do único pico evidenciado entre os ângulos 15 e 30° e ausência de picos acentuados) antes dos tratamentos térmicos, enquanto a CCA GSM apresenta picos de cristobalita (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002). Apesar de alguns picos característicos da cristobalita da CCA GSM, esta exibe também halo de amorfismo, mostrando que está parcialmente amorfa. As sílicas produzidas pelo método químico a partir das cinzas residuais apresentam comportamento completamente amorfo.

A CCA GSM residual é mais cristalina do que a LF em função do próprio processo de combustão da casca de arroz em grelha móvel. Essa cinza sofre uma variação de temperatura ao longo da grelha, a massa de casca mais próxima das chamas atinge a temperatura mais alta, gerando cinzas mais cristalinas, enquanto as camadas superiores experimentam o efeito oposto. Já a CCA LF é obtida com perfis de temperatura mais uniformes, geralmente próximos de 700 °C (FERNANDES et al., 2016).

A sequência das transformações de sílica por aquecimento envolve α -quartzo, β -quartzo (573°C), β -tridimita (870°C) e β -cristobalita (1470°C). A cristobalita é uma forma alotrópica da sílica estável entre as temperaturas de 1470-1705°C, mas que também pode ocorrer fora do seu domínio de estabilidade como uma fase metastável (PAGLIARI et al., 2013). Para sílica obtida a partir da CCA, de forma geral, sílica amorfa é formada em temperatura de combustão iguais ou abaixo de 800 °C, enquanto sílica cristalina na forma de cristobalita ou cristobalita e tridimita é obtida em temperatura superior a 800 °C (IBRAHIM; HELMY, 1981; SALAVATI-NIASARI; JAVIDI, 2012). O processo de nucleação para a formação da cristobalita inicia entre 800 e 900 °C e com o aumento da temperatura ocorre um ligeiro aumento de tamanho de cristalito das partículas de sílica, ocorrendo, uma espécie de agregação (HANAFI et al., 1980). Mesmo para uma temperatura de combustão final alta, como 700 °C e um tempo de retenção prolongado de até 32 h, a microestrutura da cinza pode permanecer amorfa se for aplicado um resfriamento rápido (VAYGHAN et al., 2012). Neste trabalho, para os diferentes tratamentos térmicos, foi utilizada mesma temperatura e mesma forma de resfriamento, sendo assim, apenas o fluxo atmosférico influenciou nos resultados obtidos.

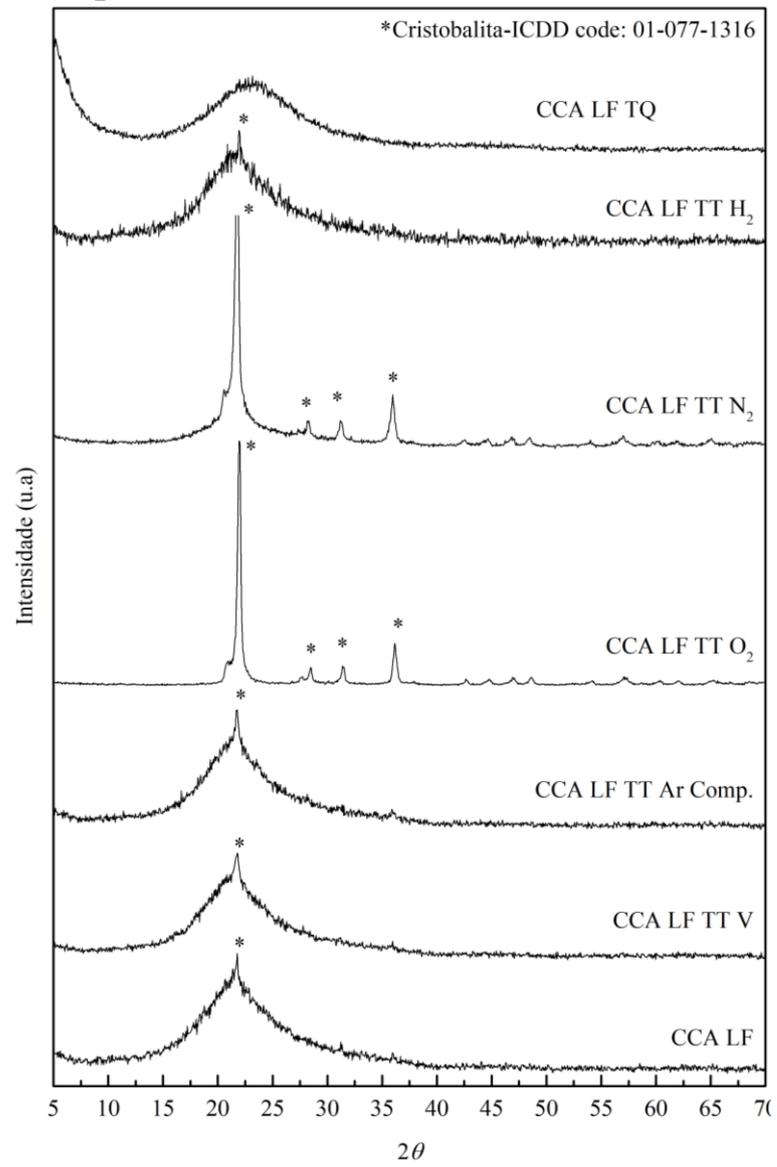
O processo de nucleação manifesta na faixa de temperatura de 800-900 °C, enquanto o crescimento é mais pronunciado na faixa de temperatura de 1000-1100 °C (IBRAHIM; HELMY, 1981). Segundo Ibrahim e Helmy (1981) na sílica da CCA existem núcleos de

crystalita desordenada que crescem rapidamente com a temperatura, esse processo ocorre concomitantemente com a nucleação, diferentemente da sílica amorfa. Dessa forma, as energias de ativação necessárias para os diferentes processos, crescimento e a perfeição do cristal, são comparativamente mais baixas do que as necessárias para outros tipos de sílica amorfa (IBRAHIM; HELMY, 1981). Isso explica a formação de cristobalita e tridimita em temperaturas tão baixas.

As amostras tratadas em O₂ apresentaram sílica na forma cristalina, de cristobalita, assim como a amostra CCA LF quando submetida a tratamento em nitrogênio (Figura 20). Isso evidencia que mesmo empregando a mesma temperatura de combustão (800 °C, utilizada em todos os tratamentos) ocorreu cristalização da amostra. Isso também ocorreu, não com picos tão definidos, com a amostra CCA LF tratada em atmosfera de N₂. O mesmo comportamento não foi observado para CCA GSM, assim a amostra CCA GSM TT N₂ apresentou as mesmas características (halo de amorfismo e um pico de cristobalita) dos demais tratamentos térmicos realizados a 800 °C para CCA GSM. Todos os demais tratamentos, ar comprimido, vácuo, Ar/H₂ preservaram as características originais de estrutura das cinzas residuais não causando cristalização ou amorfismo nas amostras.

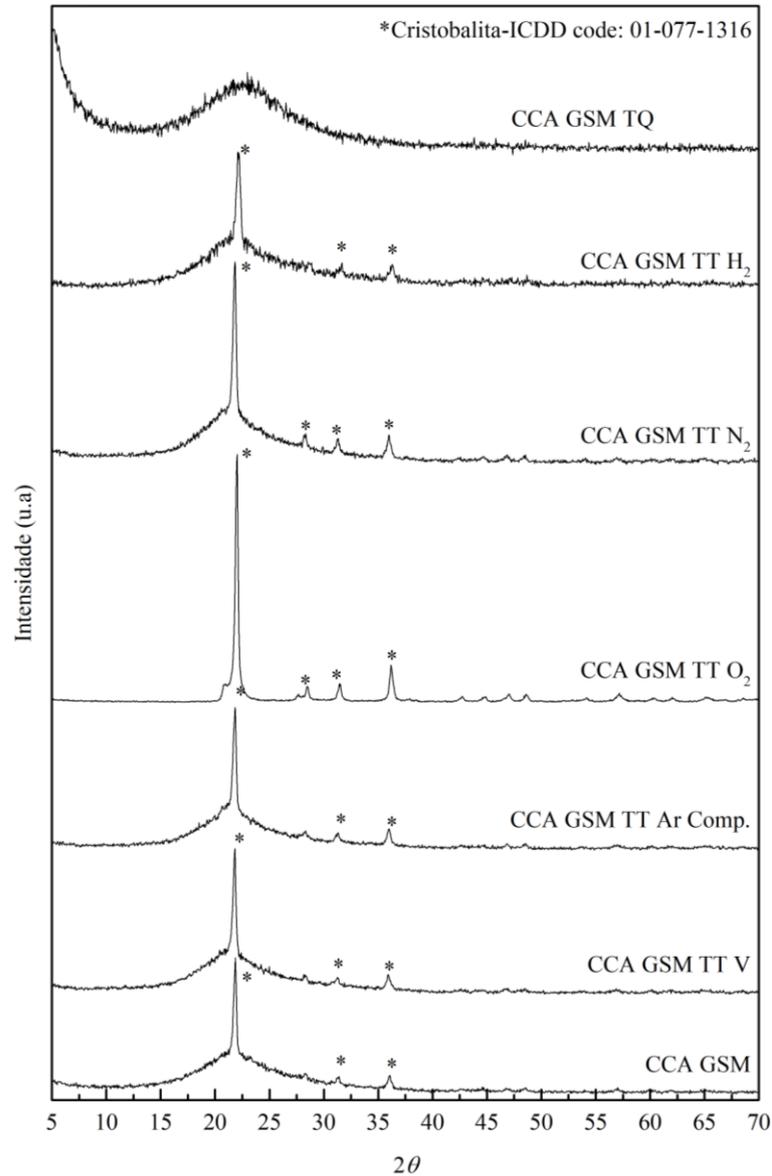
Apesar da temperatura de 800 °C, os tratamentos em O₂ apresentaram comportamento semelhante aos obtidos em maiores temperaturas, como a partir de 1000 °C (FERNANDES et al., 2017a). Hanafi et al. (1980) explica que o aquecimento das cinzas de casca de arroz a 1000 °C é acompanhado pela cristalização da fase de cristobalita (low) e que essa cristalização é responsável pela acentuada diminuição na área da superfície e volume total de poros do sistema. Assim, pode se inferir que a oxidação total do carbono influencia na cristalização da amostra, já que a redução drástica da área superficial e aumento do tamanho de partícula também foi observada para estas amostras. A análise de espectroscopia Raman confirmou que não existe carbono livre nesta amostra, para todas as outras amostras, mesmo com baixíssimo percentual de carbono, como para as amostras tratadas em ar comprimido e vácuo, ainda são observadas as bandas D e G relativas a estruturas de carbono. Em função da presença dos fundentes ocorre cristalização em baixa temperatura.

Figura 20 – Difratomogramas da CCA LF Bruta e dos diferentes tratamentos realizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 21 – Difratomogramas da CCA GSM Bruta e dos diferentes tratamentos realizados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Pode-se observar que o pico mais intenso de cristobalita em todas as amostras muda para ângulos 2θ menores em comparação com o valor do ângulo 2θ na amostra de sílica pura. Este efeito pode indicar uma modificação importante da estrutura da cristobalita graças à presença de carbono que está ligada à cadeia Si-C-O e modifica o volume da célula unitária da cristobalita.

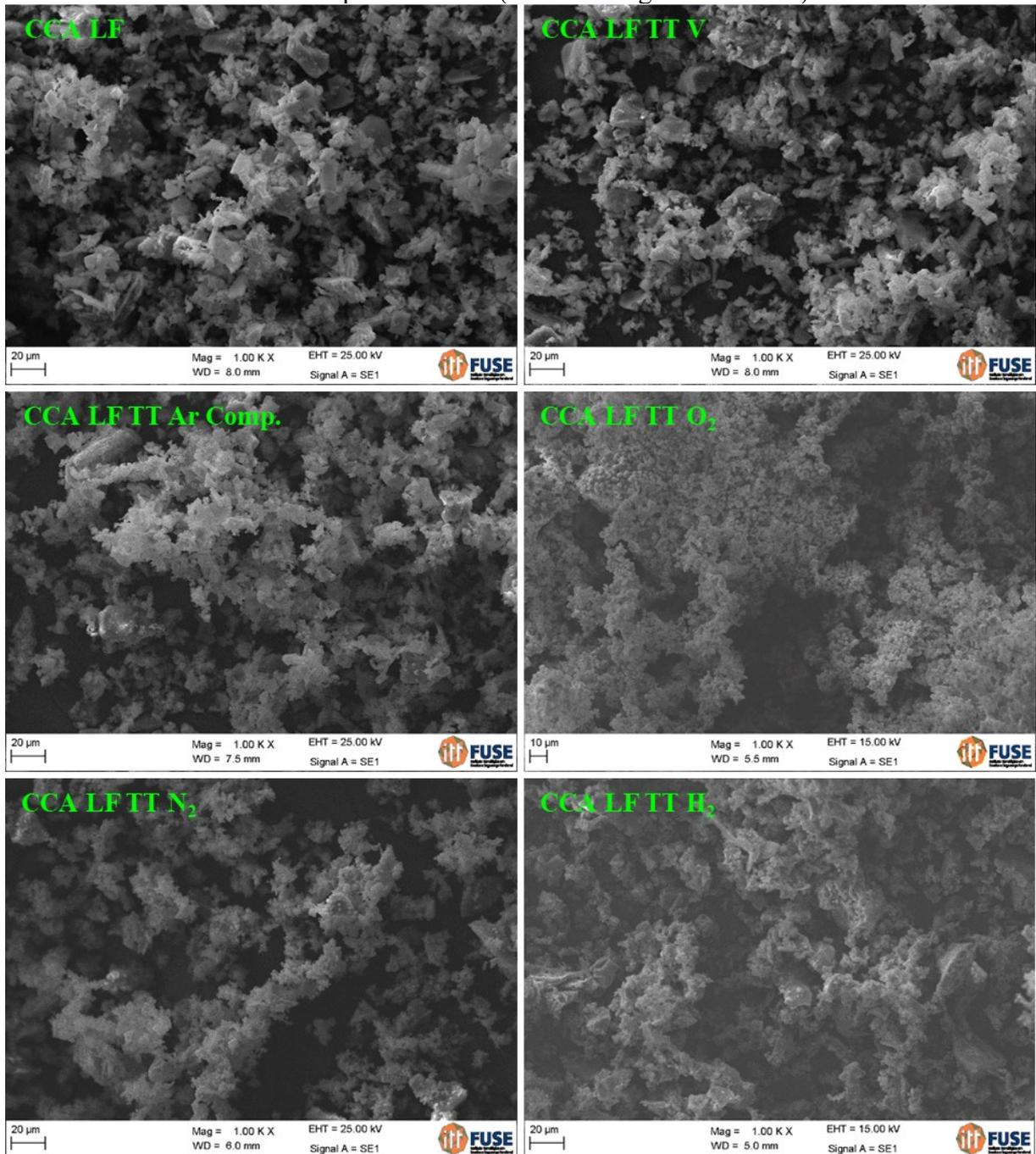
O comportamento das amostras GSM é análogo as amostras LF, porém, neste caso, observam-se picos bem definidos da fase cristobalita emergindo das bandas amorfas, o que é explicado pelo próprio processo de combustão, e também mostram uma ligeira diminuição no

ângulo 2θ em relação à fase pura de cristobalita, o que pode estar relacionado a possível substituição de átomos de Si por átomos de C.

4.2.5 Efeito dos diferentes tratamentos sobre a Microestrutura

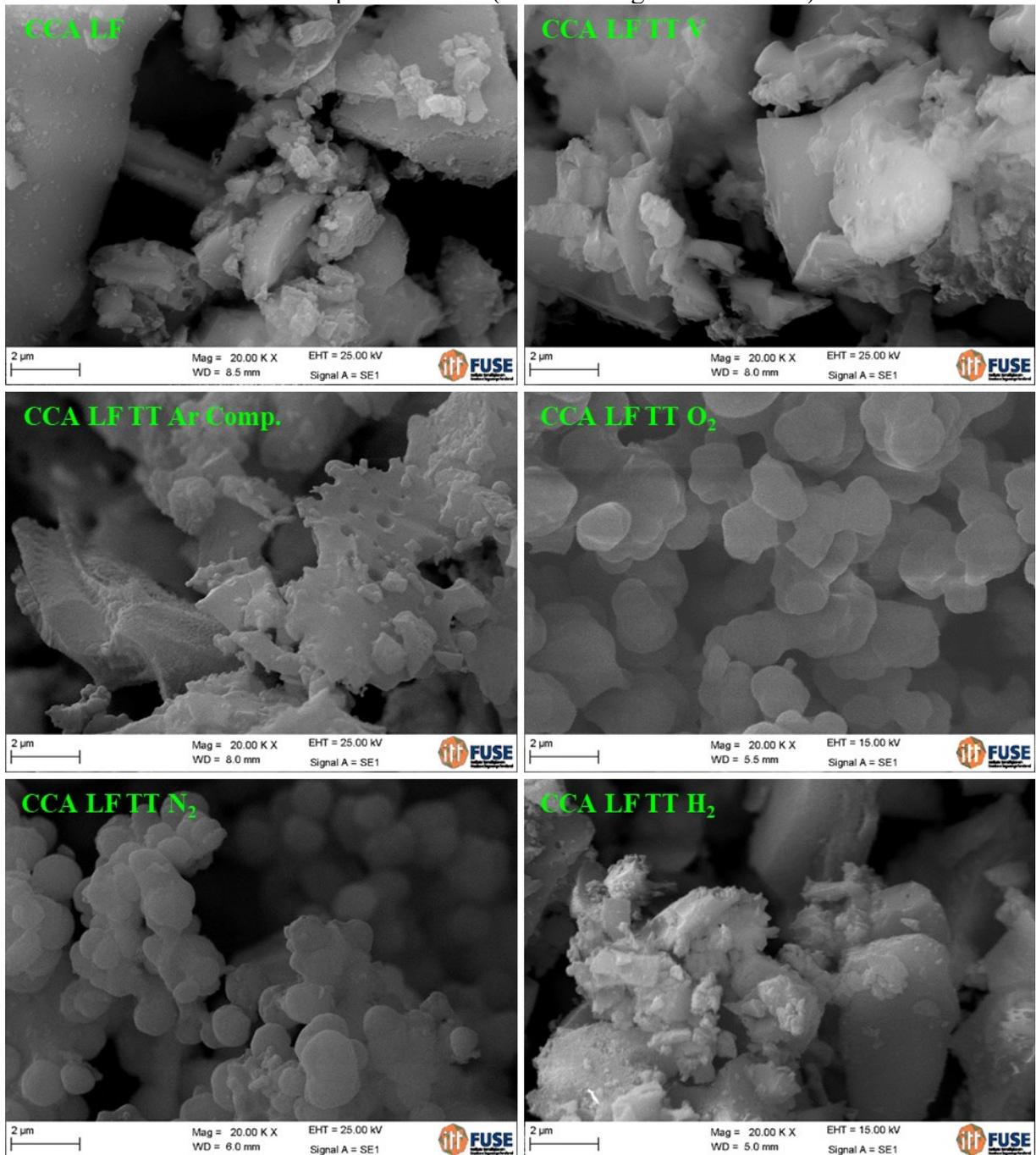
As Figura 22 a Figura 27 mostram as características morfológicas das cinzas residuais (LF e GSM) e dos seus respectivos tratamentos.

Figura 22 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF (aumento original de 1000x).



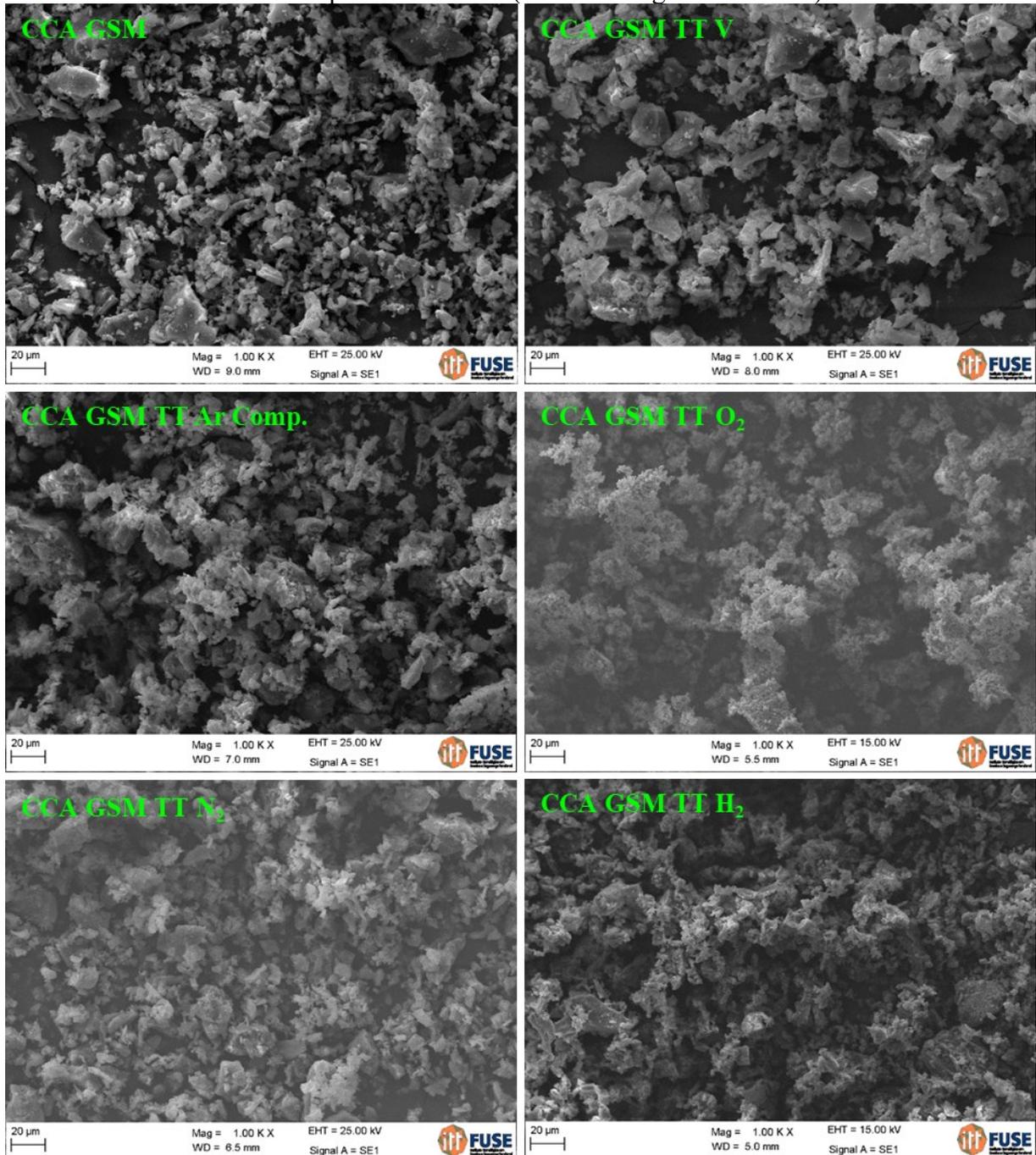
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA LF (aumento original de 20000x).



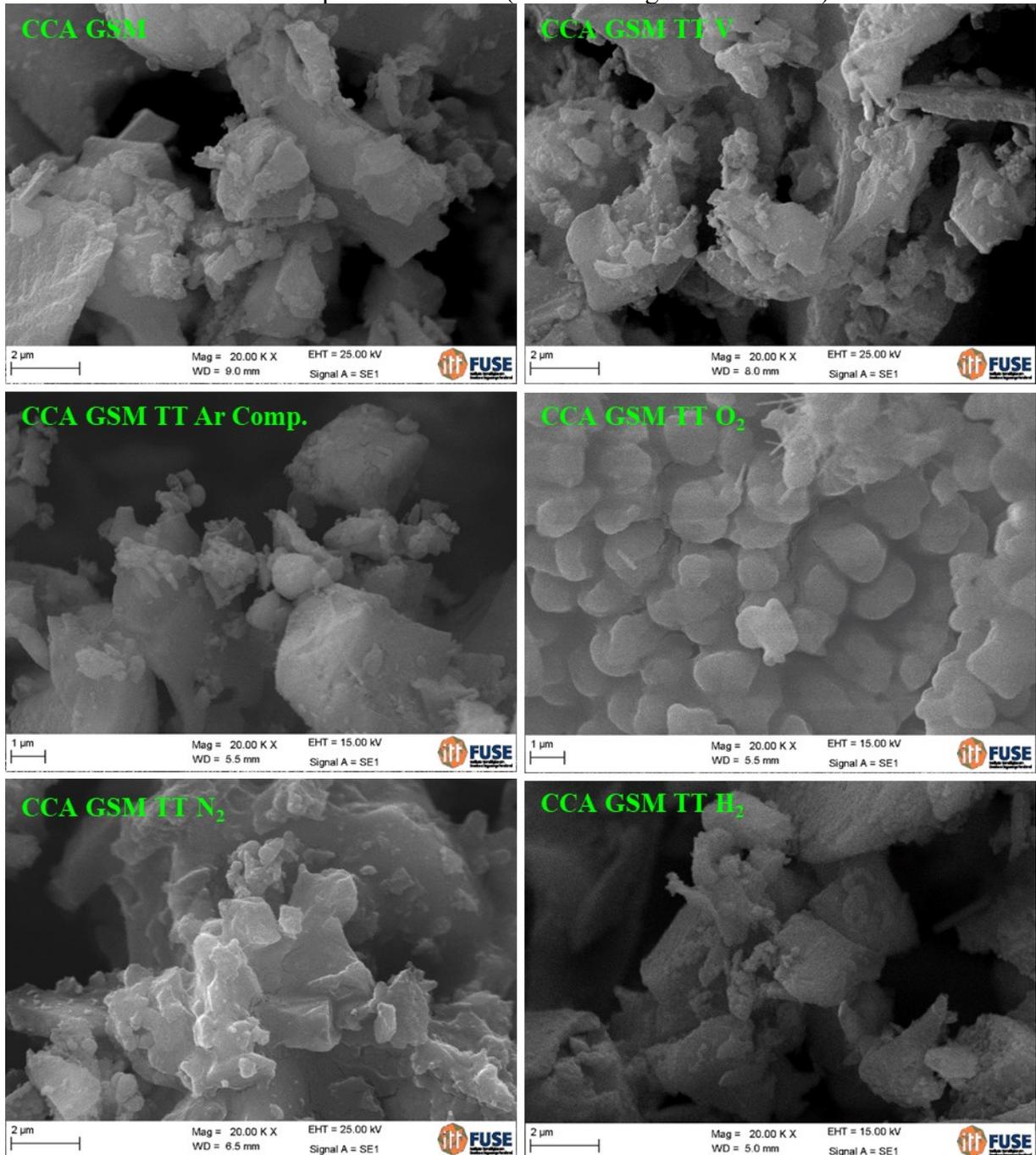
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 24 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM (aumento original de 1000x).



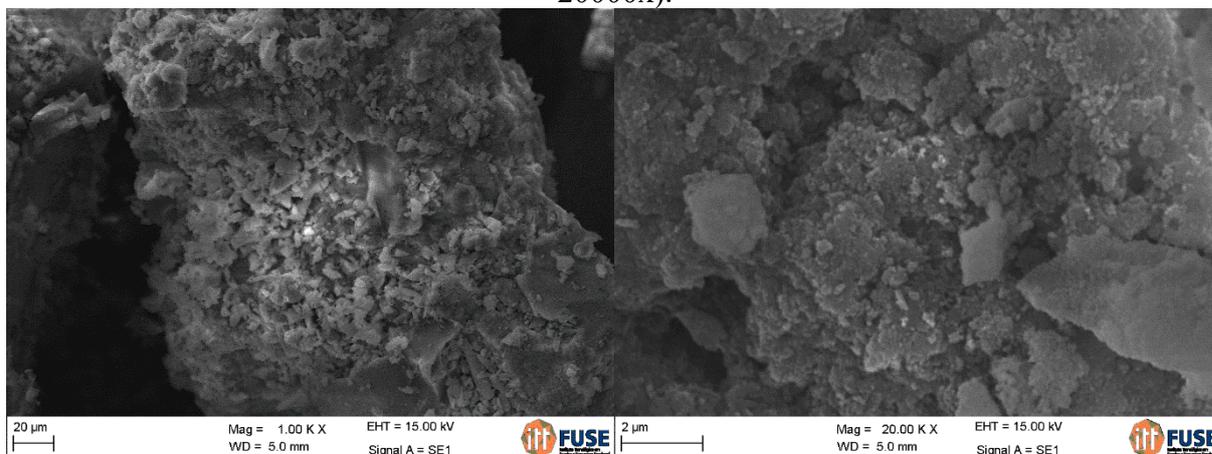
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25 – Micrografias obtida por MEV referente aos diferentes tratamentos térmicos realizados para CCA GSM (aumento original de 20000x).



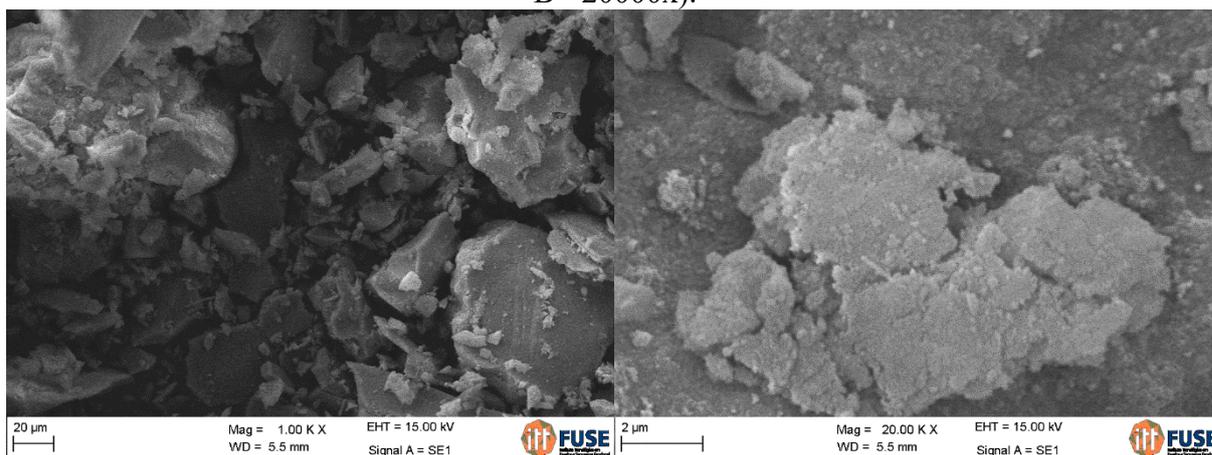
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26 – MEV amostra CCA LF tratada quimicamente (A - aumento original de 1000x; B - 20000x).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27 – MEV amostra CCA GSM tratada quimicamente (A - aumento original de 1000x; B - 20000x).



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da análise das micrografias pode se observar que as cinzas brutas, CCA LF e GSM, apresentam granulometria variada e forma angular e irregular com uma estrutura porosa. Através das imagens pode-se confirmar que todas as amostras têm uma ampla distribuição granulométrica, já que é possível ver diversos tamanhos de partículas. No entanto, de forma geral, observam-se aglomerados de partículas para todas as amostras.

Observando as imagens fica claro que os tratamentos térmicos realizados em vácuo, ar comprimido e argônio/H₂ parecem não ter afetado a estrutura e forma das partículas. Apesar de que o tratamento em argônio/H₂ provocou aumento do tamanho de partícula.

Já as amostras que sofreram tratamento térmico no fluxo de O₂ e N₂ (nesse caso apenas para CCA LF), apresentaram aglomerados menores e superfície mais arredondada e o aparentemente o início de ligação entre as partículas (*neck*). Para CCA LF TT O₂ é possível ver com maior ampliação um possível *neck*, o que também é confirmado pelo aumento do tamanho de partícula dessas amostras. Analisando apenas a imagem com aumento original de 1000x essas amostras parecem ser formadas por partículas menores, mas observando as partículas usando uma maior ampliação das imagens (20000x) pode-se inferir que houve sinterização das mesmas. Esse resultado também influenciou claramente na condutividade elétrica observada para essas amostras, que foi bem menor do que para as demais, como é discutido no item 4.2.6. As imagens de MEV confirmam que houve uma aglomeração das partículas com a aplicação dos tratamentos térmicos.

Maioria dos tratamentos apresenta morfologia de fragmentos, embora algumas sejam bem organizadas em estrutura que se assemelhe a morfologia da casca de arroz.

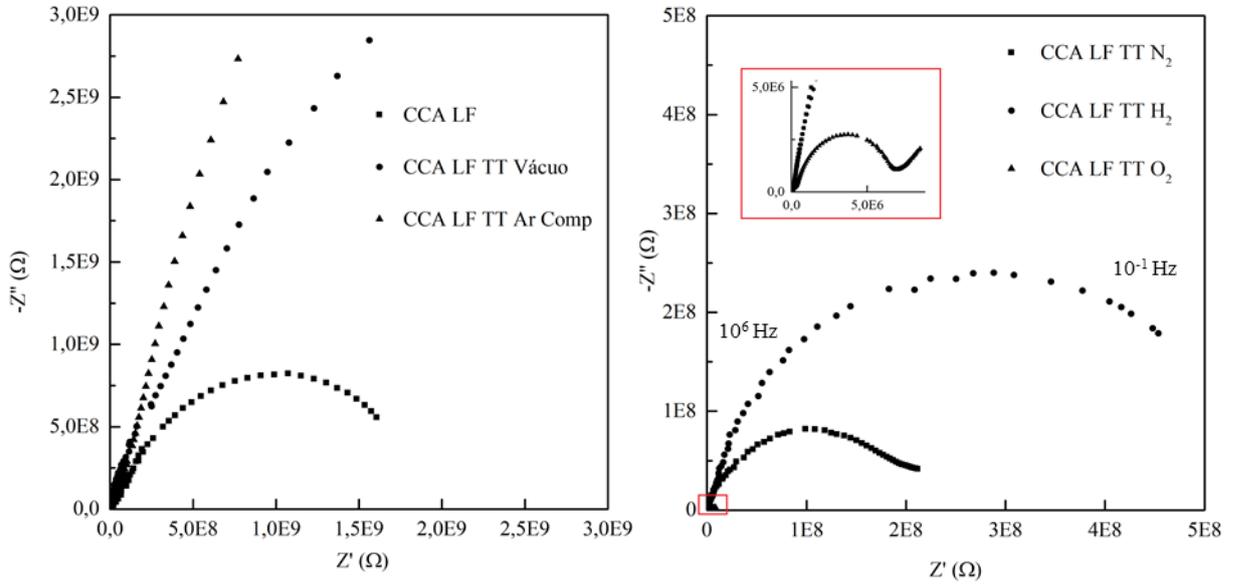
Já as sílicas obtidas por processos químicos apresentaram formato, aparentemente, de aglomerados densos. Não se conseguiu desfazer esses aglomerados para uma melhor análise e visualização dessas partículas.

4.2.6 Caracterização Elétrica por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A resposta de um material sólido ou líquido quando um fluxo de corrente alternada é aplicado sobre estes é denominada de impedância. A impedância é definida como a combinação da ação de resistência elétrica e reatância (CHINAGLIA; GOZZI, 2009).

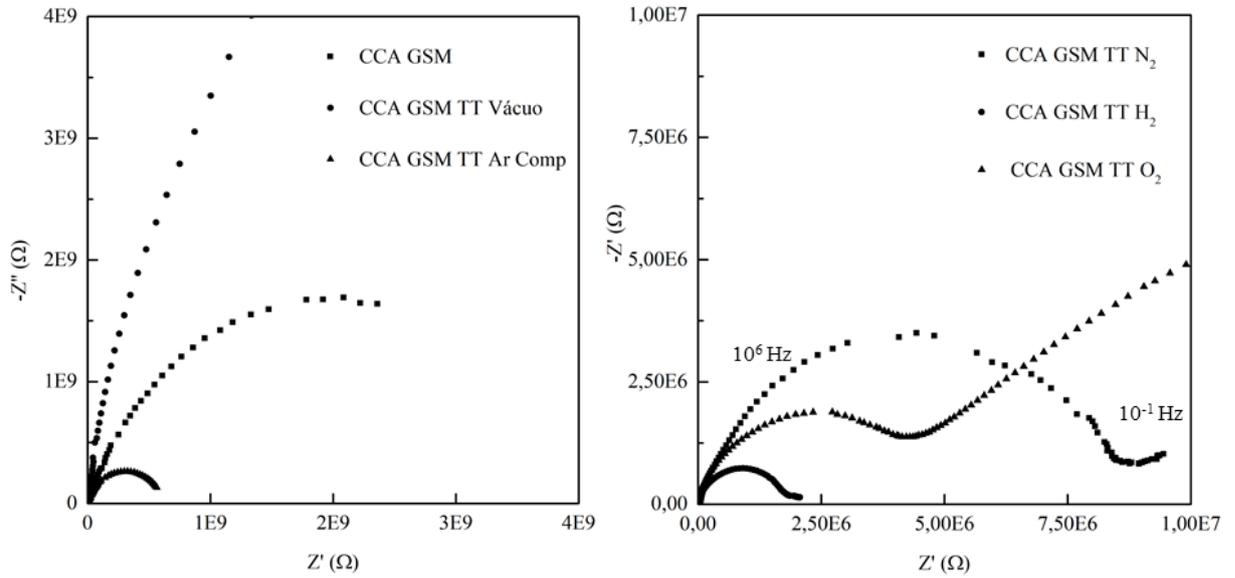
Os diagramas de Nyquist para espectroscopia de impedância eletroquímica das diferentes amostras analisadas neste trabalho são apresentados nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30. Em geral, as amostras condutoras apresentam espectros EIS de semicírculos achatados representando circuitos equivalente do tipo (RQ). Neste trabalho, foram obtidos circuitos do tipo (RQ), como resultado da presença da fase cristobalita ou sílica amorfa e das interfaces correspondentes que existem no composto intergranulado. Alguns espectros mostram dois semicírculos também achatados, o de baixa frequência pode ser a interface do material compactado com o eletrodo. Neste caso o circuito equivalente será em série dois (RQ)(RQ), ou seja, dois resistores em paralelo com dois processos de difusão entre fases.

Figura 28 – Diagramas de Nyquist dos tratamentos térmicos derivados da CCA LF (ampliação dos resultados em altas frequências).



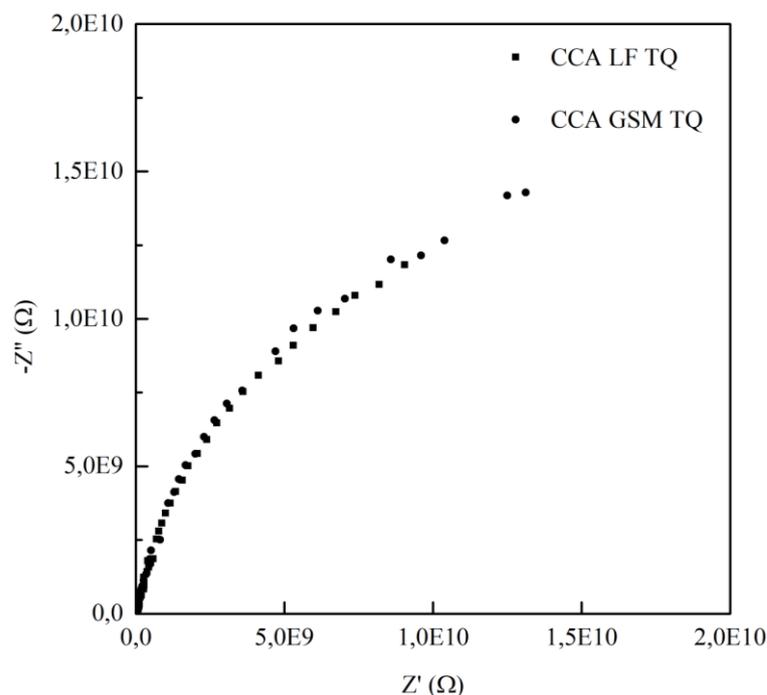
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 29 – Diagramas de Nyquist dos tratamentos térmicos derivados da CCA GSM.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30 – Diagramas de Nyquist das amostras de sílicas obtidas pelo método químico das CCAs LF e GSM.



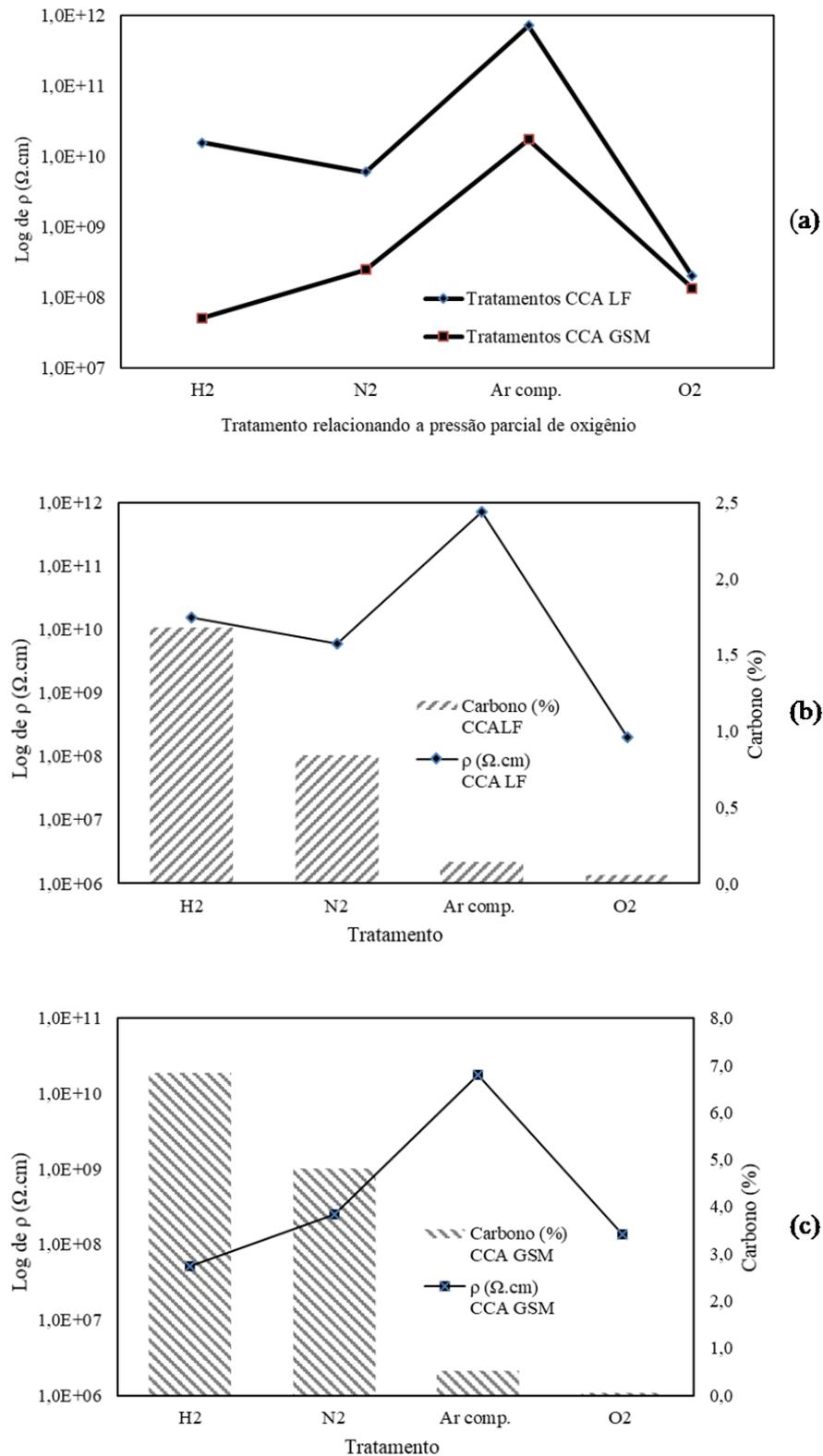
Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 11 apresenta os valores de resistividade obtidos para as diferentes amostras, obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e, a Figura 31 mostra a variação da resistividade em função do tipo de tratamento térmico e em função do percentual de carbono.

Tabela 11 – Comparação dos valores de resistividade referente a percolação da corrente elétrica pelas amostras, valores obtidos por EIS.

Amostra	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Amostra	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
CCA LF	5,51E+10	CCA GSM	1,18E+11
CCA LF TT Vácuo	4,04E+11	CCA GSM TT Vácuo	5,65E+11
CCA LF TT Ar Comprimido	7,15E+11	CCA GSM TT Ar Comprimido	1,75E+10
CCA LF TT O ₂	2,03E+08	CCA GSM TT O ₂	1,36E+08
CCA LF TT N ₂	6,00E+09	CCA GSM TT N ₂	2,48E+08
CCA LF TT H ₂	1,58E+10	CCA GSM TT H ₂	5,09E+07
CCA LF TQ	9,23E+11	CCA GSM TQ	9,02E+11

Figura 31 – Variação da resistividade em função do tipo de tratamento térmico. Comparação entre CCA LF e GSM (a), resistividade em função do tipo de tratamento térmico para CCA LF e CCA GSM em função do percentual de carbono, (b) e (c) respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora.

As sílicas de maior pureza têm resistividades normalmente mais altas do que aquelas contendo metais alcalinos. À medida que a temperatura aumenta, a mobilidade dos portadores de carga aumenta, reduzindo a resistividade do material. A concentração de impurezas pode ter um efeito substancial na resistividade elétrica, já que as impurezas geralmente elevam a quantidade de portadores de carga em um material, tanto através de íons móveis, quanto de condução eletrônica, como resultado de defeitos de rede (aceitadores ou doadores). Sítios aceitadores são formados quando um íon de valência inferior é substituído em um site de rede. Normalmente, as vacâncias de oxigênio se formam como compensação pelo desequilíbrio de cargas. Os locais doadores, formados a partir de substituições de íons de maior valência, resultam em excesso de elétrons (BAILEY, 2001).

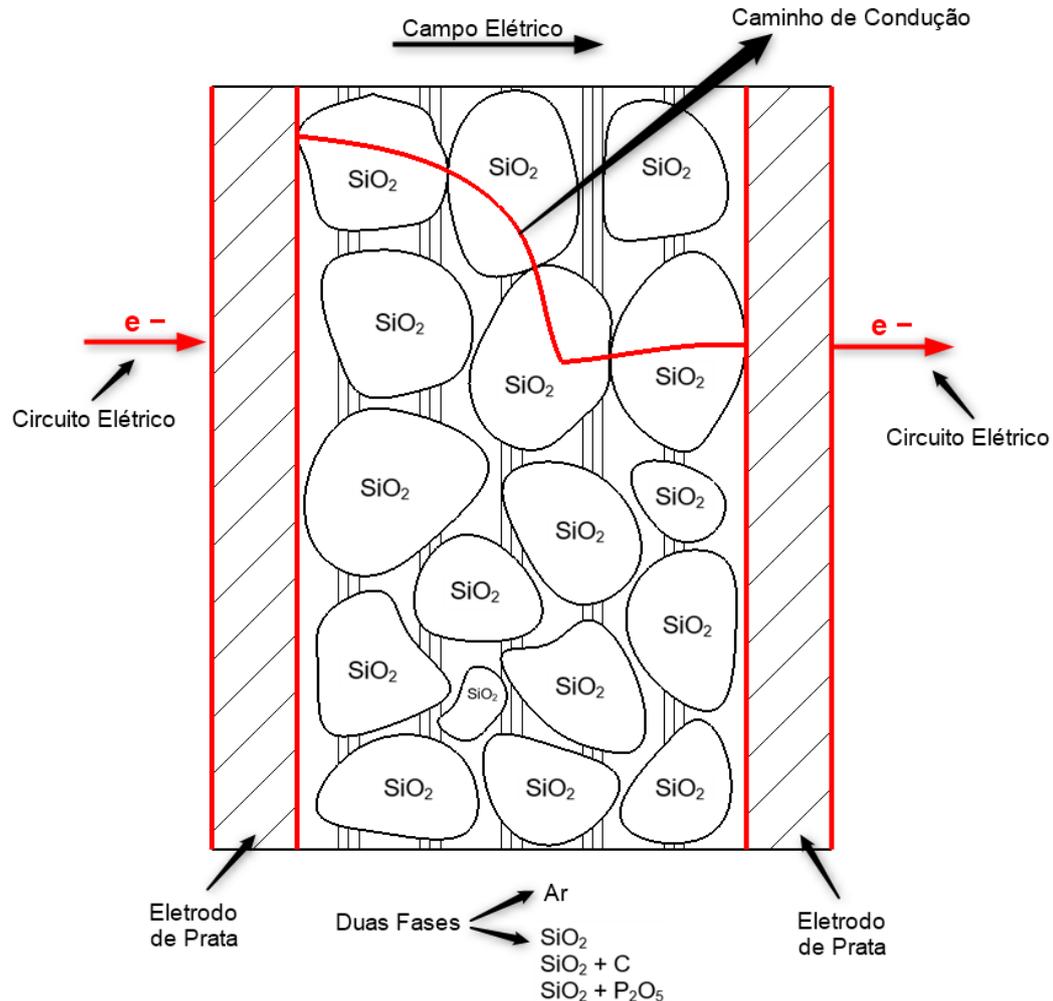
Para entender o comportamento elétrico observado nas amostras, é importante explicar como a interação entre as partículas e processos de percolação contribuem com a resposta elétrica. A percolação descreve os processos pelos quais duas fases fisicamente ligadas entre si passam lentamente através de um meio para se interconectar, mantendo cada uma, suas propriedades intrínsecas. Neste caso, é a passagem lenta de um fluido, o ar, através de pós compactados de sílica, cristobalita e possíveis sistemas Si-C-O. O aumento da porosidade tem o efeito de aumentar o isolamento elétrico quase linearmente em níveis de porosidade de baixo volume, por isso, as amostras foram todas prensadas usando mesma pressão (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009). É necessário ressaltar que as medidas são de pós conformados por prensagem na forma de discos sem sinterização. O fator mais importante em sistemas nanométricos de pó prensado é a presença de grandes lacunas de ar interpenetradas por partículas de pó que podem estar em diferentes estados de união. A ligação íntima de partículas só seria alcançada em altas temperaturas no processo de sinterização, o que não faria sentido neste trabalho, já que o objetivo seria comparar os pós obtidos em diferentes processos. Assim, as partículas não estão unidas, mas estão muito próximas (às vezes percoladas, outras vezes não percoladas), como ilustra a Figura 32.

A partir dos resultados das medidas elétricas (Tabela 11), da variação da resistividade em função do tipo de tratamento realizado e percentual de carbono (Figura 31), assim como dos espectros de impedância (Figura 28, Figura 29 e Figura 30), pode-se observar que o efeito de condutividade interpartículas é bastante significativo em todas as amostras. Alguns valores de resistividade aparecem em torno de 10^{11} Ω .cm, que é praticamente o limite de detecção do Autolab, e esses são os valores máximos que podem ser observados. Uma maior resistividade foi observada para as amostras que apresentaram maior pureza, já que as maiores resistividades

foram obtidas para as amostras de sílica produzidas por tratamento químico (CCA GSM TQ e CCA LF TQ). Estas sílicas apresentaram comportamento elétrico muito resistivo e muito semelhante entre si, mostrando que o processo de combustão (LF ou GSM) não influenciou na qualidade da sílica obtida por esse processo. No entanto, este valor máximo de resistividade que é observado nas amostras de sílica obtidas pelos tratamentos químicos, $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, ainda é menor do que os valores padrão para este material, que geralmente é superior a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (BAILEY, 2001). Por isso, pode-se inferir que a deficiência de oxigênio das sílicas tratadas quimicamente implica na redução da sua resistividade em comparação com a sílica pura. Isto pode ter ocorrido, ainda, em função da presença de H_2O adsorvida na superfície dos grupos OH da nanosílica, mesmo que as amostras tenham sido secas em estufa antes da análise, como foi mostrado na análise de DTA, TGA e FTIR.

Por outro lado, as partículas de sílica interconectadas, podem gerar algum mecanismo de condução por estes contatos (percolação interpartículas - Figura 32), que pode ser devido à presença de impurezas (0,13% de carbono total e 0,26% de MgO mostrados nas Tabela 8 e Tabela 9). Em ambos os casos a sílica amorfa gera condutividade extrínseca (C e MgO) de espécies de elétrons livres que poderiam ser transportados pelo contato entre as partículas a pelo menos 10 Å ou 1 nm de distância (pequena o suficiente para que um mecanismo de tunelamento eletrônico pudesse ser produzido). Se as partículas estiverem unidas a uma distância inferior a 10 nm, as únicas cargas elétricas móveis capazes de pular de uma partícula para outra são os elétrons, por meio de um mecanismo de efeito túnel eletrônico. As vacâncias de oxigênio não podem fazer essas transições ou saltos porque sua mobilidade é de 4 ou 5 ordens de grandeza menor do que os elétrons. Portanto, os valores de resistividade obtidos para as amostras são consequência da presença de elétrons e as suas cargas elétricas móveis.

Figura 32 – Ilustração do fenômeno efeito percolante nas amostras estudadas. O desenho mostra o mecanismo de condução entre as partículas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para ambas as CCAs, as amostras tratadas em ar comprimido e vácuo, apresentaram comportamento intermediário entre as amostras com altos percentuais de carbono (N_2 , H_2 e sem tratamento) e a sílica obtida por tratamento químico, mais pura. Em relação ao tipo de extração da CCA, observa-se (Figura 31) que as amostras extraídas a partir da CCA por GSM, tendem a ser mais condutoras do que as obtidas por LF. Provavelmente devido a maior cristalinidade das amostras GSM. E as amostras de LF mais condutoras, são também as mais cristalinas.

O efeito percolativo e o fenômeno de condução eletrônica por efeito de tunelamento podem explicar o comportamento elétrico do restante das amostras, embora nos casos de tratamentos realizados com N_2 e com H_2 a presença de altas concentrações de carbono possa induzir uma maior proporção de elétrons livres que promovem o efeito de tunelamento eletrônico e reduzem 3 ou 4 ordens de grandeza a valores de resistividade (10^7 e $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), que

são bastante baixos. A eficiência alcançada com os tratamentos térmicos permite a inferência da obtenção de compostos sílico carbonosos com deficiência de carbono e oxigênio do tipo $\text{Si}_m\text{C}_{m-n}\text{O}_{2-x}$. Esses materiais sílico-carbonosos podem ser considerados materiais com propriedades físicas muito inovadoras, obtidos a partir de matérias-primas e tratamentos de baixíssimo custo.

Analisando o comportamento apresentado na Figura 31, pode-se ver, para CCA GSM, que a medida que se aumenta a pressão parcial de oxigênio, ocorre maior oxidação do carbono e se obtém maior resistividade, com exceção a amostra tratada em O_2 . Assim, as amostras com maiores percentuais de carbono (N_2 e H_2) apresentam menor resistividade. As amostras com tratamentos em atmosfera de O_2 também apresentam resistividades muito baixas ($10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) com uma quantidade de $\sim 0,06\%$ de carbono, portanto é muito difícil afirmar, como nos demais casos, que a presença de carbono poderia explicar a alta condutividade como nos casos dos tratamentos usando N_2 e H_2 . Para a amostra CCA LF TT N_2 , no entanto, apesar de conter menor quantidade de carbono que a amostra CCA LF TT H_2 , esta apresentou menor resistividade, o que pode ser explicado pela maior cristalinidade dessa amostra.

A condutividade de um dado material depende do número de portadores de carga e da mobilidade destes portadores (BAILEY, 2001). As amostras tratadas em O_2 poderiam ter aumentado a mobilidade dos portadores através do aumento do caminho livre médio (em função da maior cristalinidade dessa amostra) e logo também a condutividade de cargas livres, por exemplo elétrons provenientes do potássio e do fósforo na estrutura. As amostras dos tratamentos com O_2 têm para CCA LF, 0,16 % de P_2O_5 e 0,64% de K_2O e para CCA GSM, 0,23% P_2O_5 e 0,74% K_2O . Principalmente o P_2O_5 pode ser o provedor de elétrons livres através do processo de diferentes estados de valência como P (+5 elétrons de valência) e Si (+4 elétrons valência), portanto, há um elétron extra do tipo n disponível, capaz de tunelar entre as partículas. Assim, pode-se inferir que o tratamento térmico com O_2 gerou defeitos extrínsecos tipo n.

Os resultados deste trabalho indicam que em uma atmosfera de O_2 com menor quantidade de carbono $\sim 0,06\%$, no entanto, maior cristalinidade, obtém-se condutividade semelhante às amostras de H_2 e N_2 com maior quantidade de carbono, mas com menor cristalinidade. Já que ocorre a produção de elétrons livres a partir de P_2O_5 por condução extrínseca nas amostras de TT O_2 . Assim, pode-se dizer que em condições de oxidação, materiais do tipo $\text{Si(P)}\text{O}_{2-x}$ são gerados com impurezas extrínsecas de átomos de fósforo que também geram elétrons livres e que posteriormente devido à percolação ou simplesmente compactação intergranular entre partículas também reduzem a resistividade dos pós.

Dessa forma, compostos do tipo $\text{Si}_n\text{C}_m\text{O}_x$, obtidos originalmente em condições redutoras, que podem ser novos materiais do sistema Si-C-O, podem ser preparados a partir de tratamentos de casca de arroz especialmente em atmosfera altamente oxidante.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta inicialmente uma revisão da literatura sobre o tema, considerando a cadeia produtiva do arroz e as potenciais aplicações da cinza de casca de arroz enfatizando oportunidades de forma normalmente não abordada na literatura.

Com os resultados experimentais obtidos, verifica-se que é possível sintetizar sílica a partir da cinza de casca de arroz de forma simples. Os diferentes processos de beneficiamento empregados alcançaram concentrações de sílica superiores a 98%, sendo que os tratamentos que atingiram os maiores teores foram a lixiviação ácida seguida de tratamento térmico e sol-gel (~99,3 e 99,6%). O método sol-gel, além de gerar sílica de elevada pureza, ainda apresentou elevada área superficial específica (~290 m².g⁻¹ para precipitação usando HCl e ~670 m².g⁻¹ para precipitação usando H₂SO₄) comparada aos demais tratamentos testados neste trabalho, mostrando-se assim, entre os métodos testados, o mais adequado para obtenção de sílica amorfa de elevada pureza. Os percentuais de sílica obtidos neste trabalho (entre ~ 98,7 e 99,6%) são altos, comparados com a literatura revisada, principalmente levando em consideração que a maioria dos trabalhos realizam a extração da sílica a partir da casca de arroz e não de cinzas residuais de processos de combustão industriais.

Com relação às sílicas obtidas por método químico, estas apresentaram, além da elevada pureza, comportamento elétrico muito resistivo e muito semelhante, mostrando que o processo de combustão (LF ou GSM) não influenciou na qualidade da sílica obtida por esse processo.

A respeito dos diferentes tratamentos térmicos realizados, foi evidenciado que novos compostos do sistema Si-C-O na forma de pós, podem ser preparados a partir de tratamentos da cinza de casca de arroz, coproduto de baixo custo, especialmente em uma atmosfera de O₂ altamente oxidante.

Relativamente às propriedades elétricas, pode-se concluir que tanto as impurezas, e a quantidade de carbono, como a deficiência de oxigênio e cristalinidade das amostras resultantes dos diferentes tratamentos térmicos e químicos realizados, alteram os mecanismos de condutividade elétrica. Isto significa que pode ser possível obter sílica com resistividade abaixo de 10¹¹ Ω.cm. Através da análise dos resultados obtidos por EIS pode se inferir primeiramente, que a diminuição na resistividade das amostras de pó é devido à presença de elétrons, que atuam como cargas elétricas móveis e governam a redução significativa na resistividade da sílica pura (isolante).

Considerando os resultados de Raman e DRX, observa-se a presença de carbono associado a formações de grafite, que são as estruturas carbonáceas mais condutoras, e graças

aos tratamentos, a transformação do carbono vegetal em carbono grafítico é manifestada, resultando na diminuição muito significativa da resistividade nas amostras tratadas. Por outro lado, existe a possibilidade de que o carbono grafítico, como impureza, modifique a estrutura da cristobalita, a fase mais importante observada nessas amostras.

Para a maioria das amostras, tem-se um pó predominantemente amorfo, portanto muito reativo, e a formação no nível atômico local tem estruturas do tipo $\text{SiO}_2\text{-C}$ amorfas ou altamente desordenadas, sendo esses carbonos com coordenação octaédrica devido ao caráter hexagonal do grafite estrutural. Nesse sentido, as variações nos dados de impedância podem ser devidas à formação de sistemas intermediários de sílica carbonosa.

As amostras tratadas em fluxo de O_2 que apresentaram teores baixíssimo de carbono, mas maior cristalinidade, têm condutividade semelhante às amostras tratadas em H_2 com uma quantidade maior de carbono, mas com muito menos fases cristalinas. Isso indica que os compostos do tipo $\text{Si}_m\text{C}_{m-n}\text{O}_{2-x}$, novos compostos do sistema Si-C-O, podem ser preparados a partir de tratamentos da cinza de casca de arroz, especialmente em uma atmosfera de O_2 altamente oxidante. A preparação destes compostos é extremamente difícil e dispendiosa e requer pressões e temperaturas extremamente altas. Este método de obtenção de materiais de sílica carbonosa é de baixo custo e o método de preparação inovador. Neste caso, em condições oxidantes, materiais do tipo Si(P)O_{2-x} podem ser gerados com impurezas extrínsecas de átomos de fósforo que também geram elétrons livres. Além disso, essas amostras apresentam deficiência de oxigênio, ou seja, são amostras do tipo SiO_{2-x} , onde x é o parâmetro de deficiência de oxigênio. A sílica é modificada nos tratamentos em atmosfera redutora gerando $\text{Si}_m\text{C}_{m-n}\text{O}_{2-x}$, também em atmosfera de oxigênio gerando materiais semicondutores do tipo Si(P)O_{2-x} dopados com componentes provenientes da mesma natureza das cinzas das cascas de arroz, como o fósforo. Esses materiais sílico-carbonosos podem ser considerados materiais com propriedades físicas inovadoras, obtidos a partir de matérias-primas e tratamentos de baixíssimo custo.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização desse trabalho ficam algumas sugestões de trabalhos futuros para preencher lacunas e questões não respondidas por este trabalho:

- Realizar os ensaios de impedância em diferentes temperaturas para confirmar se efeitos de umidade não afetaram os resultados deste trabalho.

- Realizar os ensaios de impedância usando temperatura também para determinação da energia de ativação (E_a) das amostras, pelo comportamento da condutividade do material com a temperatura, usando a equação de Arrhenius.
- Determinar a deficiência de oxigênio nas sílicas.
- Realizar análises complementares, como RMN para comprovação da existência de compostos Si-C-O nos pós estudados.
- Realizar análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para melhor visualizar a morfologia e tamanho das partículas.
- Avaliar a influência das temperaturas e atmosferas utilizadas na termodinâmica das reações, em especial em relação a oxidação do carbono.

REFERÊNCIAS

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.

ALESSI, A. et al. Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, n. 1, p. 20–24, 2013.

ALMEIDA, W. L. DE et al. Study of structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by an eco-friendly tapioca-assisted route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, n. February 2020, 2021.

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.

AMICK, J. A.; MILEWSKI, J. V.; WRIGHT, F. J. **Method for producing solar cell-grade silicon from rice hulls**, 1980.

ANDREOLA, F. et al. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5427–5435, 2013.

ARAVINDH, A. et al. SixC1-xO2 alloys: A possible route to stabilize carbon-based silica-like solids? **Solid State Communications**, v. 144, n. 7–8, p. 273–276, 2007.

ARJMANDI, R. et al. Rice Husk Filled Polymer Composites. **International Journal of Polymer Science**, v. 2015, 2015.

ARMESTO, L. et al. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 3, p. 171–179, 2002.

ASPASIO, R. D. et al. Sol-gel synthesis of amorphous silica nanoparticles: Study of the process parameters influence on structure and particle size distribution. **Materials Science Forum**, v. 912, p. 77–81, 2018.

ATHINARAYANAN, J. et al. Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 275–281, jan. 2015.

AZAT, S. et al. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 352–359, 2019.

BAILEY, A. E. CHAPTER 3 - ELECTRONIC CERAMICS. In: HARPER, C. A. (Ed.). . **HANDBOOK OF CERAMICS, GLASSES, AND DIAMONDS**. Lutherville, Maryland: McGraw-Hill, 2001. p. 806.

BAKAR, R. A.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189–195, 2016.

BANERJEE, H. D.; SEN, S.; ACHARYA, H. N. Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method. **Materials Science and Engineering**, v. 52, n. 2, p. 173–179, 1982.

BELINI, T. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sílica contendo íons cobre (II) para aplicação agroquímica**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2012.

BIE, R. S. et al. Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 162–168, 2015.

BONDIOLI, F. et al. Characterization of rice husk ash and its recycling as quartz substitute for the production of ceramic glazes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 121–126, 2010.

BOSE, D. N.; GOVINDACHARYULU, P. A.; BANERJEE, H. D. Large Grain Polycrystalline Silicon from Rice Husk. **Solar Energy Materials**, v. 7, n. 1982, p. 319–321, 1982.

BUDEMBERG, E. R. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.

CARDONA-URIBE, N. et al. Possibilities of rice husk ash to be used as reinforcing filler in polymer sector - a review. **Revista UIS Ingenierías**, v. 17, n. 1, p. 127–142, 2018.

CHAIKAWANG, C. et al. Surface modification of rice husk ash as anodes for lithium ion batteries. **Materials Today-Proceedings**, v. 5, n. 6, 1, p. 13989–13994, 2018.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; MAJEED, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 23, p. 7926–7933, 2006.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; PRAVEEN, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 24, p. 6535–6544, 2005.

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G. Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4505, 2009.

CONRADT, R.; PIMKHAOKHAM, P.; LEELA-ADISORN, U. Nano-structured silica from rice husk. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, n. C, p. 75–79, 1992.

CORDEIRO, L. D. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

DA SILVA, C. R. S. et al. A first principles investigation on hypothetical crystalline phases of silicon oxycarbide. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3–7, p. 1142–1145, 2005.

DELLA, V.; KUHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an element source for active silica production. **Mater. Lett.**, v. 57, n. 4, p. 818–821, 2002.

DELLA, V. P. et al. 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.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778–782, 2001.

DEMUTH, T. et al. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 19, p. 3833–3874, 1999.

DIZAJI, H. B. et al. Generation of high quality biogenic silica by combustion of rice husk and rice straw combined with pre- and post-treatment strategies - A review. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 6, 2019.

FANGLONG, Z. et al. Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect? **Surface and Coatings Technology**, v. 294, p. 90–94, 25 maio 2016.

FAOSTAT. **Food and Agricultural commodities production - Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>.

FERNANDES, A. DE A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FERNANDES, I. J. et al. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, abr. 2017a.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 512–518, 30 out. 2017b.

FERNANDES, I. J. et al. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 8878, 1 dez. 2020.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 160–163, 2014.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, p. 88–93, 2009.

FLÖRKE, O. W. et al. Silica. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l.: s.n.]. v. 35.

GEORGIEVA, V. G. et al. Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 219–226, 2015.

GERSTEN, J. I.; SMITH, F. W. **The physics and chemistry of materials**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

GHAFOORIAN, N. S.; BAHRAMIAN, A. R.; SERAJI, M. M. Investigation of the effect of rice husk derived Si/SiC on the morphology and thermal stability of carbon composite aerogels. **Materials and Design**, v. 86, p. 279–288, 2015.

GUO, Q. et al. Synthesis of disperse amorphous SiO₂ nanoparticles via sol–gel process. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 192–196, jan. 2017.

HANAFI, S. et al. Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash. **Thermochimica Acta**, v. 37, p. 137–143, 1980.

HAUS, R.; PRINZ, S.; PRIESS, C. Assessment of High Purity Quartz Resources. In: GÖTZE, J.; MÖCKEL, R. (Eds.). . **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. [s.l.] Springer Geology, 2012. p. 29–52.

HOSSAIN, S. K. S.; MATHUR, L.; ROY, P. K. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 4, p. 299–313, 2018.

HUBADILLA, S. K. et al. Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10498–10509, 2018.

HWANG, C.-L.; HUYNH, T.-P. Investigation into the use of unground rice husk ash to produce eco-friendly construction bricks. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 335–341, 2015.

IBRAHIM, D. M.; HELMY, M. Crystallite growth of rice husk ash silica. **Thermochimica Acta**, v. 45, n. 1, p. 79–85, 1981.

IKRAM, N.; AKHTER, M. X-ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash. **J. Mater. Sci.**, v. 23, n. 7, p. 2379–2381, 1988.

JAMIL, M. et al. Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 588–593, 2013.

JEELANI, P. G. et al. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review. **Silicon**, p. 1337–1354, 2019.

JUNG, D. S. et al. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 110, n. 30, p. 12229–12234, 2013.

KAEWSAKUL, W. **Thesis: Silica-Reinforced Natural Rubber for low rolling resistance, energy-saving tires: aspects of mixing, formulation and compatibilization.** [s.l.: s.n.].

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 285–289, 2002.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. L. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. July, p. 257–262, 2000.

KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TiB) burner. **Powder Technology**, v. 44, n. 1, p. 63–67, 1985.

KAULDHAR, B. S.; YADAV, S. K. Turning waste to wealth: A direct process for recovery of nano-silica and lignin from paddy straw agro-waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 158–166, 2018.

KAVIYARASU, K. et al. Rice husks as a sustainable source of high quality nanostructured silica for high performance Li-ion battery requital by sol-gel method – a review. **Advanced Materials Letters**, v. 7, n. 9, p. 684–696, 2016.

KHALIL, R. et al. Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice hull ash-filled polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 24, p. 10219–10227, 2007.

KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 3, p. 351–362, 2009.

KINGMA, K. J.; HEMLEY, R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. **American Mineralogist**, v. 79, n. 3–4, p. 269–273, 1994.

KISLOV, A. N.; ZATSEPIN, A. F. Interstitial-oxygen induced localized vibrational properties in alpha-quartz. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, n. 1, p. 69–72, 2013.

KONNO, H. et al. Si-C-O glass-like compound/exfoliated graphite composites for negative electrode of lithium ion battery. **Carbon**, v. 45, n. 3, p. 477–483, 2007.

KUMAR, M.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal degradation of rice husk: Effect of pre-treatment on kinetic and thermodynamic parameters. **Fuel**, v. 268, n. January, 2020.

LAINE, R. M. et al. **Low cost routes to high purity silicon and derivatives thereof**, 2013.

LARBI, K. K. **Synthesis of High Purity Silicon from Rice Husks**. [s.l.] University of Toronto, 2010.

LARBI, K. K.; BARATI, M.; MCLEAN, A. Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 50, n. 4, p. 341–349, 2011.

LARKIN, P. **Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. [s.l.] Elsevier, 2011.

LEE, J. H. et al. Preparation of high purity silica originated from rice husks by chemically removing metallic impurities. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 79–85, 2017.

LEE, T.; OTHMAN, R.; YEOH, F. Y. Development of photoluminescent glass derived from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 380–392, 2013.

LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012.

LIU, T. H.; YANG, C. C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 7, p. 521–529, 2011.

LIU, N. et al. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–7, 29 maio 2013.

LIU, X.; ZHENG, M. C.; XIE, K. Mechanism of lithium storage in Si-O-C composite anodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 24, p. 10667–10672, 2011.

LOO, S. VAN; KOPPEJAN, J. **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. London: Earthscan, 2012.

MA, X. et al. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v. 217, p. 497–501, 2012.

MANIQUE, M. C. et al. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 56–61, 2012.

MANN, S.; PERRY, C. C. Structural aspects of biogenic silica. In: EVERED, D.; O'CONNOR, M. (Eds.). . **Silicon biochemistry**. Baffins Lane: John Wiley & Sons, 1986. p. 273.

MARCHAL, J. C. et al. A low cost, low energy route to solar grade silicon from rice hull ash (RHA), a sustainable source. **Green Chem.**, v. 17, n. 7, p. 3931–3940, 2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technol**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002a.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55–63, 2002b.

MELVIN, G. J. H. et al. Carbon materials derived from rice husks at low and high temperatures. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 217, n. 1, 2017.

MISHRA, P.; CHAKRAVERTY, A.; BANERJEE, H. D. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 12, p. 4387–4391, 1985.

MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

MOAYEDI, H. et al. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117851, 2019.

MODOLO, R. C. E. et al. Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 192–202, 2015.

MOR, S. et al. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1284–1290, 2017.

MORAES, C. A. M. et al. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 11, p. 1034–1048, 2014.

MORALES-GARCÍA, A. et al. First-principles study of structure and stability in Si–C–O-based materials. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 132, n. 1, p. 1308, 11 jan. 2013.

NAKSHINIEV, B. et al. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 306–313, 2014.

NAVROTSKY, A. **Physics and chemistry of Earth materials**. [s.l.] Cambridge University Press, 2007.

OLIVEIRA, L. D. DE. **Coprodutos com potencial econômico no Brasil**. VI Congresso Internacional e XIII Simpósio sobre Nutrição de Animais de Estimação. **Anais...**Valinhos: 2014

OLUPOT, P. W. et al. Characterization of rice husk varieties in Uganda for biofuels and their techno-economic feasibility in gasification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 63–72, 2016.

PAGLIARI, L. et al. A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3403–3410, 2013.

PANDEY, S. et al. **Rice in the global economy: strategic research and policy issues for food security**. Los Baños (Philippines): International Rice Research Institute, 2010.

PATEL, K. G.; SHETTIGAR, R. R.; MISRA, N. M. Recent Advance in Silica Production Technologies from Agricultural Waste Stream–Review. **Journal of Advanced Agricultural Technologies**, v. 4, n. 3, p. 274–279, 2017.

PAVARAJARN, V.; PRECHARYUTASIN, R.; PRASERTHDAM, P. Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 973–979, 2010.

PEREIRA, J. L. **Estudo morfológico-estrutural de cerâmicas porosas de SiC_xO_y e/ou SiC na presença de cobalto**. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2015.

PERES, E. C. et al. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 649–659, 2018.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

PREMARATNE, W. A. P. J. et al. Synthesis of Nanosilica from Paddy Husk Ash and Their Surface Functionalization. **Journal of Science of the University of Kelaniya Sri Lanka**, v. 8, n. 0, p. 33, 2014.

RAFIEE, E. et al. Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 29, 2012.

RIVEROS, H.; GARZA, C. Rice husks as a source of high purity silica. **Journal of Crystal Growth**, v. 75, n. 1, p. 126–131, 1986.

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

SALAVATI-NIASARI, M.; JAVIDI, J. Sonochemical Synthesis of Silica and Silica Sulfuric Acid Nanoparticles from Rice Husk Ash: A New and Recyclable Catalyst for the Acetylation of Alcohols and Phenols Under Heterogeneous Conditions. **Combinatorial Chemistry & High**

Throughput Screening, v. 15, n. 9, p. 705–712, 2012.

SANKAR, S. et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4875–4885, 2016.

SANTORO, M. et al. Carbon enters silica forming a cristobalite-type CO₂-SiO₂ solid solution. **Nature Communications**, v. 5, 2014.

SETZER, C.; ESSCHE, C. VAN; PRYOR, N. Other Oxides - Silica. In: SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. (Eds.). . **Handbook of porous solids**. Weinheim: WILEY-VCH, 2002. v. Volume 3p. 3208.

SHAHNANI, M. et al. Silica microspheres from rice husk: A good opportunity for chromatography stationary phase. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. April, p. 236–240, 2018.

SHEN, Y.; ZHAO, P.; SHAO, Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 46–76, 2014.

SHI, L. et al. Understanding the impact mechanism of the thermal effect on the porous silicon anode material preparation via magnesiothermic reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 661, p. 27–37, 2016.

SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organics Compounds**. 7th Editio ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

SINGH, L. P. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2014.

SINYOUNG, S. et al. Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 53–60, 2017.

SOBROSA, F. Z. et al. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7142–7146, 2017.

SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of

advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

STEPHENS, D. K. et al. **Precipitated silicas, silicas gel with and free deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes**, 2003a.

STEPHENS, I. D. K. et al. **Precipitated silicas, silica gels with and free of deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes**, 2003b.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husk and their applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 5861–5877, 2001.

SUTTIRUENGWONG, S.; PIVSA-ART, S.; CHAREONPANICH, M. Hydrophilic and hydrophobic mesoporous silica derived from rice husk ash as a potential drug carrier. **Materials**, v. 11, n. 7, 2018.

SWATSITANG, E.; KROCHAI, M. Preparation and Characterization of Silicon from Rice Hulls. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 19, n. 2, p. 91–94, 2009.

TAVLIEVA, M. P. et al. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 112–122, 2013.

TOMAR, V.; GAN, M.; KIM, H. S. Atomistic analyses of the effect of temperature and morphology on mechanical strength of Si-C-N and Si-C-O nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 11, p. 2223–2237, 2010.

TURMANOVA, S.; GENIEVA, S.; VLAEV, L. Obtaining Some Polymer Composites Filled with Rice Husks Ash-A Review. **International Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 62–89, 2012.

UGHEOKE, B. I.; MAMAT, O.; ARI-WAHJOEDI, B. A direct comparison of processing methods of high purity rice husk silica. **Asian Journal of Scientific Research**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

UGHEOKE, I. B.; MAMAT, O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. **Maejo Int. J. Sci. Technol**, v. 6, n. 03, p. 430–448, 2012.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, 2015.

VAYGHAN, A. G. et al. Studies on the Effect of Retention Time of Rice Husk Combustion on the Ash's Chemo-Physical Properties and Performance in Cement Mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 6, p. 691–697, 2012.

VENKATESWARAN, S.; YUVAKKUMAR, R.; RAJENDRAN, V. Nano silicon from nano silica using natural resource (RHA) for solar cell fabrication. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 188, n. 9, p. 1178–1193, set. 2013.

VILAR, R. B. C. **DESENVOLVIMENTO DE SÍLICAS ORGANOFUNCIONALIZADAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO E ETANÓLICO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

VISHWAKARMA, V. et al. Studies of rice husk ash nanoparticles on the mechanical and microstructural properties of the concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 1999–2007, 2016.

WANG, Y. et al. Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 11, n. 2, p. 313–327, 2015.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, n. 2, p. 219–224, 2001.

YIN, C.; ROSENDAHL, L. A.; KÆR, S. K. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 725–754, 2008.

YUVAKKUMAR, R. et al. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272–281, 2014.

ZAIN, M. F. M. et al. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 798–805, 2011.

ZAKHAROV, A. I.; BELYAKOV, A. V.; TSVIGUNOV, A. N. Forms of extraction of silicon compounds in rice husks. **Glass and Ceramic**, v. 50, n. 9–10, p. 37–41, 1993.

ZAWRAH, M. F.; ZAYED, M. A; ALI, M. R. K. Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material. **Journal of hazardous materials**, v. 227–228, p. 250–6, 2012.

ZHANG, S. et al. Rice husks as a sustainable silica source for hierarchical flower-like metal silicate architectures assembled into ultrathin nanosheets for adsorption and catalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 92–102, jan. 2017.

ZHANG, Y. C. et al. Rice husk-derived hierarchical silicon/nitrogen-doped carbon/carbon nanotube spheres as low-cost and high-capacity anodes for lithium-ion batteries. **Nano Energy**, v. 25, p. 120–127, 2016.

ZULKIFLI, N. S. C. et al. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4559–4567, 2013.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES

Os trabalhos produzidos durante o período de elaboração desta tese estão listados a seguir.

TRABALHOS PUBLICADOS:

FERNANDES, I. J.; SÁNCHEZ, F.A.L.; JURADO, J.R.; KIELING, A.G.; ROCHA, T.L.A.C.; MORAES, C.A.M.; SOUSA, V.C. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, abr. 2017.

16 citações

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; SÁNCHEZ, F.A.L.; CAMACHO, A.L.D.; ROCHA, T.L.A.C.; MORAES, C.A.M.; SOUSA, V.C. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 512–518, 30 out. 2017.

21 citações



Original Research Paper

Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material

Iara J. Fernandes^{a,b,*}, Felipe A.L. Sánchez^{a,b}, José R. Jurado^a, Amanda G. Kieling^{a,b}, Tatiana L.A.C. Rocha^c, Carlos A.M. Moraes^d, Vânia C. Sousa^a^aMetallurgical, Mine and Materials Graduate Program, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil^bMaterials Characterization Research Group (NucMat), Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), Brazil^cElectrical Engineering Graduate Program, and NucMat, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), Brazil^dCivil and Mechanical Engineering Graduate Program, and NucMat, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2016

Received in revised form 27 January 2017

Accepted 7 February 2017

Available online 17 February 2017

Keywords:

Ceramics

Heat treatment

Chemical techniques

Electrical properties

ABSTRACT

Rice husk ash (RHA) is composed essentially by carbon and high levels of silica that justify the economically viable use of RHA in production of ceramic materials. Therefore, this study presents the physical, chemical, and electric characterization of two RHAs submitted to thermal treatment at different temperatures. Grain size, specific weight, specific surface area, total carbon analysis as well as X-ray fluorescence spectrometry, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and complex impedance spectroscopy were carried out. The results indicate that the thermal treatments afforded to produce high-silica RHA with cristobalite and tridymite crystalline phases that indicate the potential of RHA to be used as raw material to obtain advanced silica-based ceramic products. RHA particle size increased with treatment temperature, followed by a slight increase in specific weight and a drastic drop in surface area. Electrical characterization showed that silica particles are closely packed to a carbon film.

© 2017 The Society of Powder Technology Japan. Published by Elsevier B.V. and The Society of Powder Technology Japan. All rights reserved.

1. Introduction

In the effort to discover new, low-cost materials and technologies and to minimize environmental problems, considerable research on renewable raw materials, byproducts, and industrial waste is carried out. As a rule, silica has several applications in a variety of areas. Silica is used as raw material in the production of electronics, ceramics, polymers, medical drugs, adhesives, as well as in the processing of vegetable oil and as packing material of chromatography columns [1,2]. However, the production of silica from ores is based on high-temperature, energy-intensive physical and chemical operations that require large amounts of acids, generating considerable volumes of chemical waste [3].

On the other hand, with considerable silica contents, rice husk ash (RHA) is byproduct widely available in rice producing nations, requiring proper methods of utilization or disposal [4,5]. Though rice husk is a low-cost raw material, reuse at source is made difficult due to undesirable characteristics such as abrasivity, poor

nutritional value and digestibility, high resistance to decomposition, and impracticable storage requirements. With high heat value, rice husk is mainly used in energy generation by combustion. Recycling and composting stand as interesting disposal alternatives for rice husk; however, the current global energy scenario and the quest for renewable energy sources point to combustion for energy production as the most environmentally friendly and economically suitable solution for rice husk [6].

'Rice husk ash' represents all varieties of ash generated in rice husk combustion. However, this material's properties vary considerably with combustion settings [7]. Besides being light, bulky, and highly porous [8], composition of RHA includes silica (SiO₂), carbon (C), potassium oxide (K₂O), phosphoric oxide (P₂O₅), calcium oxide (CaO), and smaller amounts of magnesium (Mg), iron (Fe), and sodium (Na) [9].

With several applications in several industries, RHA has been used as pozzolanic material in construction [10] and adsorbent material [11]. In addition, RHA is also used in the production of ceramics, as raw material in the manufacture of glasses and refractory materials [12], as replacement of quartz to obtain whiteware [13], and as source of silica to produce zeolites [14].

The high silica levels make RHA an economically attractive raw material in the production of pure silica, advanced ceramic materi-

* Corresponding author at: Metallurgical, Mine and Materials Graduate Program, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 9500, Bento Gonçalves Ave., Sector IV, Building 74, Room 125, CEP: 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.

E-mail address: iara.fernandes@ufrgs.br (I.J. Fernandes).

als like silicon carbide (SiC) and nitride (Si_3N_4), and even high-purity metallic silicon [4,15,16]. In particular, RHA is a low-cost source of silica in the production of SiC and Si_3N_4 . In particular, SiC is used to improve surface hardness of cutting and machining tools, though more general applications include the production of wear-resistant devices used in armoring processes [17]. With interesting semiconductor properties such as non-linear resistivity, SiC is a component of protective devices in electrical grids. In turn, Si_3N_4 exhibits the best properties, being used in the manufacturing of engines. High-purity silica is used to produce SiC, silicon tetrachloride (SiCl_4), Si_3N_4 , and silicon itself [18]. When RHA is used as raw material, SiC may be obtained if temperatures fall below the usual range of 1200–1550 °C, due to the large surface area of RHA particles and improved contact between amorphous silica and carbon atoms. As a result, the SiC particles produced do not agglomerate [15,19].

As in the production of SiC, RHA has been used in the manufacturing of high-purity Si_3N_4 for over 30 years. The main reason is that other methods normally produce the compound accompanied by SiC, due to the presence of contaminants that affect yield and concentration of Si_3N_4 . In addition, if the carbon-to-silicon ratio is higher than the stoichiometric amount required for the nitridation reaction, SiC will also be produced. Therefore, the removal of impurities prior to reaction is one of the obstacles faced in the production of Si_3N_4 at industrial scale [18]. Another relevant factor is that most studies published to date have looked into the use of rice husk as a source of silica. The few papers that have investigated RHA used an ash produced under controlled laboratory conditions. Yet, from the industrial standpoint such an experimental model does not exactly reflect the properties of RHA as produced today, that is, by large-scale combustion of rice husk as biomass for energy generation.

In this context, the present study exhibits the physical, chemical, and electrical characterization of residual RHAs from Brazil power plants submitted to thermal treatments at different temperatures and discuss the relationship of these treatments with the electrical and morphological characteristics.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The RHAs used in this study were obtained from two companies in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. The companies use rice husk as biomass for energy generation. Two RHAs were used, one obtained by combustion in a slanted moving grate reactor (RHA-MG), one in a fluidized bed reactor (RHA-FB). The power generation capacity of these units is 3.8 MW h and 5 MW h, respectively.

RHA-FB is obtained by instantaneous combustion on a sand bed injected with an ascending air flow at approximately 700 °C and milled in the producer company. In turn, RHA-MG is produced at temperatures near 840 °C and provided untreated by the producer company. Therefore, to afford a more reliable comparison with RHA-FB, the RHA-MG as received was sifted through a 1.2-mm mesh, which retained impurities such as unburnt husks, as suggested by Kieling [20]. The passing fraction was milled for 2h20 in an eccentric ball mill (CB2-T).

2.2. Thermal treatment

RHA-FB and RHA-MG were submitted to thermal treatment at different temperatures. Samples were heated in a muffle furnace at 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C for 1 h at a 10 °C min⁻¹ heating gradient and left to cool inside the oven down to room temperature.

2.3. Characterization of materials

Thermo gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) of rice husk ashes was carried out in a simultaneous analyzer (PerkinElmer - STA 8000). Approximately 15 mg of the sample was placed in the microbalance and heated at rate of 5 °C min⁻¹ under nitrogen flowing, from room temperature to a final temperature of 1400 °C.

Grain size distribution and particle size was determined wet by laser diffraction in a particle analyzer (S3500, Microtrac). Water was used as solvent, supplemented with one drop of a surfactant, at 25% flowrate and ultrasound time of roughly 30 s.

Specific weight was obtained using a helium gas pycnometer (AccuPyc II 1340, Micrometrics). A 5-g sample was placed in a 10-cm³ aluminum sample holder previously dried in a stove at 105 °C. Specific surface area of samples was evaluated by nitrogen adsorption in surface area analyzer (TriStar Plus, Micrometrics). Samples were vacuum-degassed at 200 °C for 24 h.

Chemical composition of previously milled samples was analyzed by comparison with a secondary RHA standard using energy-dispersive X-ray spectroscopy (XRF) (EDX 720 HS, Shimadzu). Results were expressed as oxide mass percent and normalized to 100% using carbon percent values. Total carbon (TC) was determined using samples dried by total combustion at 1350 °C by infrared detection in a carbon analyzer (SC-144DR, Leco).

Mineralogical composition was established by X-ray diffraction (XRD) in an X-ray diffractometer (X'Pert, Philips) with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 40 kV, 40 mA, and a 5–75° 2 θ scanning range. Peaks were identified using the proprietary software (X'Pert High Score 2.0a). Morphology of materials was evaluated using gold-plated samples by high-vacuum scanning electron microscopy (SEM) (Evo MA15, Zeiss) with secondary electron detectors.

Electrical characterization was carried out by complex impedance spectroscopy (CIS) in a potentiostat/galvanostat equipped with a radiofrequency analyzer (Autolab PGSTAT302N, Metrohm). Analyses were carried out using 1-g samples compacted in a powder sample holder at room temperature. Spectra were obtained between 1 Hz and 1 MHz and oscillation voltage of 500 mV TOP (AC). The CIS results were analyzed against the data obtained in the chemical characterization and phases observed.

All analyses were carried out using RHAs thermally treated as described in item 2.2 and non-treated samples of RHAs as received, for comparison.

3. Results and discussion

Thermal analysis was carried out to evaluate the weight loss with temperature of the original RHA samples. The TGA/DTA curves of the two raw RHAs used in this study are shown in Fig. 1. Typical little weight loss of water elimination (adsorbed on the particles' surface) can be seen between 30 and 150 °C. Organic matter is degraded between 150 and 600 °C. Carbon particles and carbonates decompose in the 600–800 °C range, emitting CO₂, as it can be seen in the case of RHA-MG. Since this one is richer in carbon content, it lost more weight starting at 150 °C. DTA curve, in the case of RHA-FB, shows an exothermic peak before 200 °C of water elimination and an endothermic peak near 800 °C possibly relative to carbonates decomposition. In the RHA-MG this decomposition possibly occurs before 800 °C probably due to the greater amount of carbon in this RHA. It can be observed that around 1000 °C entire mass loss referring to carbonaceous materials has already occurred. This fact corroborates with the total carbon values obtained, that did not vary with the temperature regimes used (1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C) and also the weight loss until

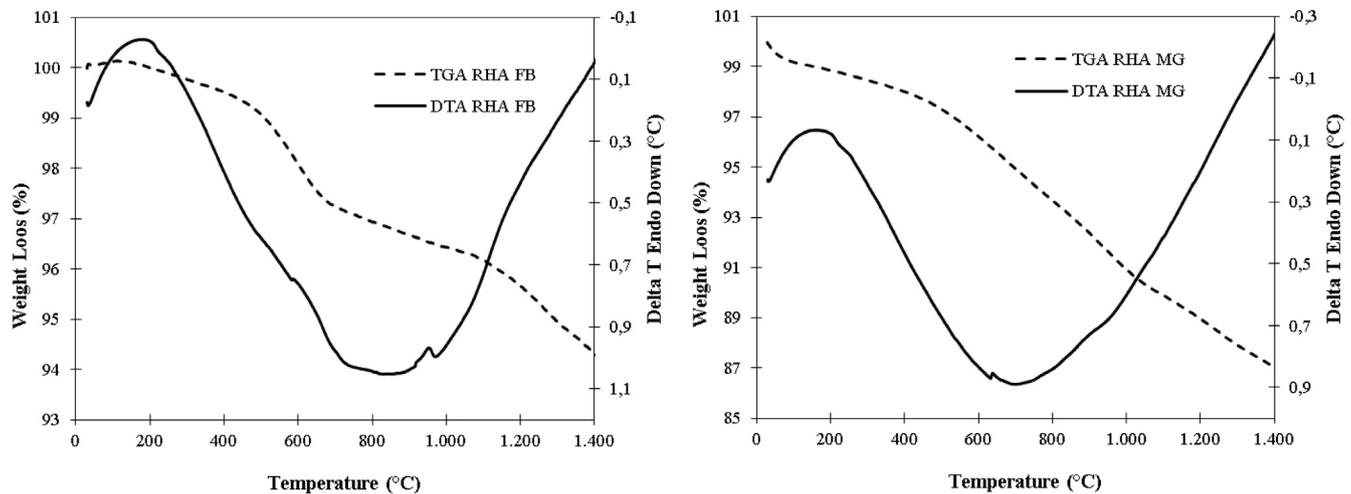


Fig. 1. TGA/DTA profiles of the raw rice husk ashes used in this study.

1000 °C are compatible with total carbon content of the samples. Total weight loss of RHA-FB and RHA-MG was 6.08% and 13.11%, respectively. As a result of that, it can be inferred that from 1000 °C any weight loss is due to phase transformations and/or chemical reactions between the different oxides present in the material.

Mean diameter of the particles of the RHAs analyzed was between 19.6 μm and 35.8 μm (Table 1).

The thermal treatments performed increased the size of RHA particles. The higher the temperature specified, the larger the mean particle diameter. Ibrahim et al. [21] investigated the behavior of rice husk burnt under controlled conditions between 500 °C and 1100 °C and observed that particle size of the silica obtained did not vary when husk was burned between 500 °C and 700 °C. However, higher temperatures (between 900 °C and 1100 °C) produced crystals of a wide variety of sizes. In addition, larger crystals were obtained at the most commonly adopted temperature in this process, 1100 °C, which may actually be a consequence of aggregation, as observed in subsequent SEM analyses.

Specific weight values of the RHAs analyzed in the present study were quite similar, varying between 2.20 g cm⁻³ and 2.40 g cm⁻³ (Table 2). Despite such modest variation, the data show that increasing temperatures induced a mild rise in specific weight values of both RHA types investigated.

As a rule, silica obtained from RHA is highly porous, with large specific surface area due to the inherent characteristics of rice husk [22]. In the present study, specific surface areas of RHAs prior to thermal treatment were quite different, 11.35 m² g⁻¹ and 39.3 m² g⁻¹ for RHA-FB and RHA-MG, respectively. This might be due to the presence of fine carbon particles in RHA-MG (around 9%), or to the combustion parameters adopted. Specific surface area is directly correlated with particle size and porosity, and has been defined as the sum of total area of particles including pores. Larger, non-porous particles have reduced surface area values,

Table 2

Specific weight and surface area of particles of RHAs analyzed using a gas pycnometer and nitrogen absorption, respectively.

Sample	Specific weight (g cm ⁻³)	Surface area (m ² g ⁻¹)
RHA-FB	2.22	11.35
RHA-FB 1000 °C	2.35	0.63
RHA-FB 1200 °C	2.35	0.50
RHA-FB 1400 °C	2.40	0.44
RHA-MG	2.20	39.27
RHA-MG 1000 °C	2.34	0.57
RHA-MG 1200 °C	2.36	0.47
RHA-MG 1400 °C	2.37	0.28

while smaller, highly porous ones have considerable surface area [23].

Bie et al. [24] discussed the effects of combustion conditions on the specific surface area of RHA particles, concluding that the parameter is influenced by combustion temperature (the higher the temperature, the smaller the surface area), potassium (K) content (increasing K levels produce particles with smaller specific area), and the structure of the material (crystalline silica particles have smaller surface area as compared with amorphous silica). The results shown in Table 2 agree with the findings published by Bie et al. [24]. In the present study, surface area is drastically reduced with thermal treatments, and, in addition, the thermal treatments converted amorphous RHA particles into crystalline particles, as observed in subsequent XRD analyses. Hanafi et al. [25] explains that, starting at 1000 °C, crystallization strongly reduces surface area and total void volumes, as observed in the present study. Another factor with a likely role in surface area was the mild increase in particle size. The data show that the higher the temperature applied, the larger the particle diameter obtained, which translates as a drop in specific surface area values.

Table 1

Particle size of the RHAs analyzed by laser diffraction.

Equivalent diameter	RHA-FB	RHA-FB 1000 °C	RHA-FB 1200 °C	RHA-FB 1400 °C	RHA-MG	RHA-MG 1000 °C	RHA-MG 1200 °C	RHA-MG 1400 °C
D10 (μm)	4.45	8.18	8.78	12.69	4.87	8.05	11.28	12.76
D50 (μm)	19.56	25.60	26.09	35.79	19.74	24.56	31.59	34.80
D90 (μm)	52.99	54.90	54.32	70.39	41.58	44.64	54.89	65.39
DM (μm)	19.56	25.60	26.09	35.79	19.74	24.56	31.59	34.80

D10, D50, and D90: Diameter of particles in the 10%, 50%, and 90% mass fractions accumulated, respectively.

The chemical composition values across RHA-FB and RHA-MG prior to thermal treatments were slightly different, mainly in SiO₂ and TC contents (Table 3). As opposed to the more uniform temperature profiles seen in combustion in a fluidized bed, rice husk burned on a moving grate is exposed to temperature gradients along the equipment, producing RHA with higher TC and lower SiO₂ levels.

The chemical composition of RHAs is a function of a variety of factors such as combustion process, geographic aspects, and harvest year of rice husks. A previous study reported that the trace elements most frequently detected in RHA are Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn, and Zn, occurring as different chemical compounds [22]. Here, in addition to silica as major component, the RHAs analyzed prior to thermal treatment contained low levels of Cl, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, ZnO, and MnO. Interestingly, except for SiO₂, the amounts of oxides present in non-treated RHA-MG and RHA-FB were similar, showing that the rice husk produced and burned in the state of Rio Grande do Sul, Brazil have comparable chemical composition (Table 3).

The samples that were thermally treated presented decreasing levels of Al₂O₃, K₂O, Cl, and P₂O₅ in direct correlation with rising temperatures (1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C), while Fe₂O₃, ZnO, SO₃, and MnO remained essentially constant. Thermally treated samples presented lower levels of TC, as expected, though these contents did not vary with the temperature regimes adopted (Table 3).

Figs. 2–9 show SEM microphotographs thermally treated and non-treated RHAs.

Microphotographs reveal the irregular angular shape of particles of non-treated samples of all RHAs tested. In turn, the samples that were thermally treated at different temperatures (1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C) looked more spherical, indicating an incipient sinterization process. The SEM images obtained confirm particle aggregation when samples were thermally treated. Chen et al. [26] investigated the influence of variables like RHA combustion temperature on the activity of the catalyzer MnOx/RHA on the production of nitrogen oxides, observing that the amount of heat provided at combustion affected the surface morphology of the RHAs tested. Increasing treatment temperatures promoted the emergence of a more compact structure. In addition, the authors noticed that the structure became even more packed when samples were burnt at 600 °C and above. Compared with RHA thermally treated at temperatures below 800 °C, larger numbers of agglomerated particles were observed on the surface of RHAs treated at 1000 °C.

The wide single peak between 15° and 30° in the XRD analysis revealed that non-treated RHA-FB is amorphous (Fig. 10). In turn, though cristobalite peaks are seen in the diffractograms of RHA-MG, this ash also exhibits amorphism halo, showing that it is partially amorphous in character (Fig. 11). The explanation for these

findings may lie in the way rice husk is heated on the grate, exposed to heat gradients during combustion. The diffractograms also show that thermal treatments influenced the crystalline characteristics of the final product obtained from RHA-FB and RHA-MG. In both cases, the higher relative intensity of the diffraction peaks corresponding to the tridymite and cristobalite phases identified is a result of the temperature gradient at which powders were thermally treated. Higher temperatures promote the formation of more crystalline phases, due to the energy provided to the system. However, the presence of these phases may also be attributed to the removal of carbon, which is converted into gaseous byproducts, like carbon dioxide.

Silica has three main polymorphous crystalline forms, namely quartz, tridymite, and cristobalite, all with relatively complex structures and atoms that are not closely packed [27]. Cristobalite is an allotropic form stable at 1470–1705 °C, though it may also occur as a metastable phase, outside this stability range. The theoretical sequence of thermal transformations of silica is β-quartz at 573 °C, β-tridymite at 870 °C, and β-cristobalite at 1470 °C (which as a cubic structure) [28]. The peaks obtained for thermally treated RHA-FB and RHA-MG show that both ash types have silica as cristobalite and tridymite, whose peaks were slightly more marked at 1400 °C. According to the theoretical sequence of thermal transformations of pure silica, cristobalite should be produced at temperatures above 1470 °C. However, the presence of main peaks associated with the two phases considered together is linked with the composition of RHA, which, in addition to SiO₂, contains compounds with high K levels and contaminants that may affect melting point and crystallization. Soltani et al. [15] argue that the formation of the crystalline phase is enhanced by K₂O. The authors explain that silica is able to incorporate an interstitial cation such as Na⁺, K⁺, or Ca⁺ in the hollows of hollow6-membered tetrahedral SiO_{4/2}. These inclusions involve mainly the valence of compensation elements, requiring an open structure for crystalline phase transformations. Due to its more packed structure, quartz is unable to lodge additional elements, while tridymite is the only polymorphic form dense enough to lodge the cation K⁺ in its hollows. Therefore, the presence of K helps stabilize tridymite, triggering the fusion of the surfaces of SiO₂ particles and speeding the crystallization of amorphous silica into cristobalite and tridymite [15,29].

In preliminary studies about the combustion of rice husk at temperatures between 500 °C and 1500 °C, Hanafi et al. [25] showed that no crystalline transformation occurred below 800 °C, while the nucleation process that forms cristobalite started at 900 °C. The authors explain that, as a result of the rise in temperature of thermal treatments to 900 °C, a slight increase in the size of silica particles crystallites is observed, in what may be considered an aggregation phenomenon. This was confirmed in the pre-

Table 3
Chemical composition of RHAs analyzed by XRF and TC.

Sample/composition	RHA-FB	RHA-FB 1000 °C	RHA-FB 1200 °C	RHA-FB 1400 °C	RHA-MG	RHA-MG 1000 °C	RHA-MG 1200 °C	RHA-MG 1400 °C
SiO ₂	96.71	98.82	99.06	99.42	90.02	98.80	98.99	99.16
Al ₂ O ₃	0.09	0.05	ND	ND	0.08	0.01	ND	ND
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
K ₂ O	0.69	0.62	0.56	0.36	0.81	0.68	0.62	0.52
CaO	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	ND	ND
Cl	0.02	ND	ND	ND	0.03	ND	ND	ND
P ₂ O ₅	0.23	0.21	0.16	ND	0.34	0.25	0.18	0.03
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SO ₃	0.06	0.04	0.03	0.03	0.07	0.05	0.03	0.04
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TC	2.18	0.24	0.15	0.16	8.63	0.19	0.17	0.23

ND: Not detected.

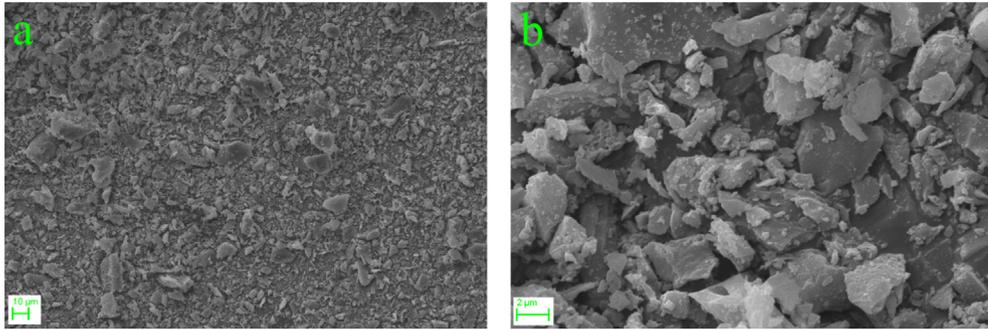


Fig. 2. Microphotograph of non-thermally treated RHA-FB. a: Original 1000 \times magnification; b: 10,000 \times magnification.

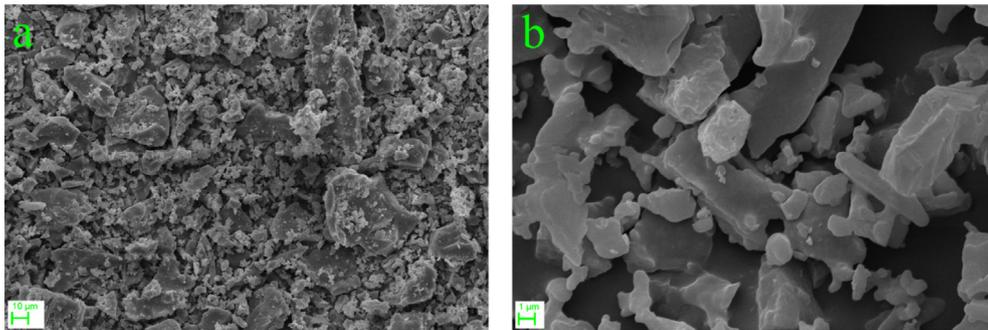


Fig. 3. Microphotograph of RHA-FB submitted to thermal treatment at 1000 °C. a: Original 1000 \times magnification; b: 10,000 \times magnification.

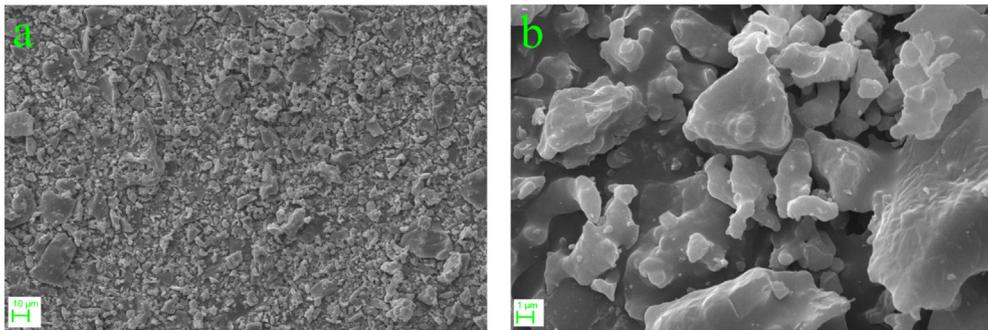


Fig. 4. Microphotograph of RHA-FB submitted to thermal treatment at 1200 °C. a: Original 1000 \times magnification; b: 10,000 \times magnification.

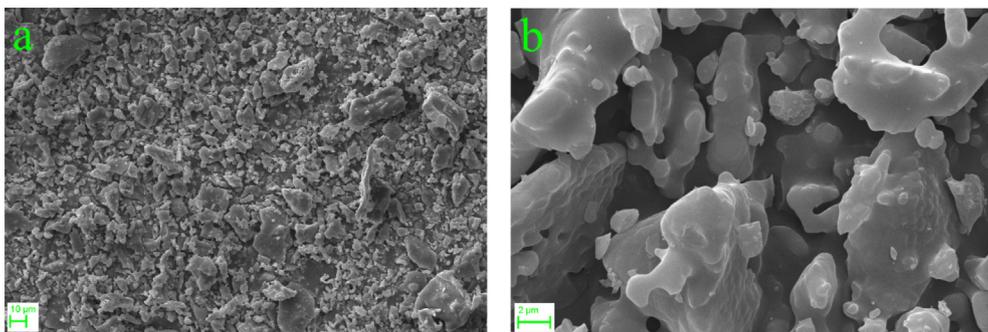


Fig. 5. Microphotograph of RHA-FB submitted to thermal treatment at 1400 °C. a: Original 1000 \times magnification; b: 10,000 \times magnification.

sent study as the considerable increase in the size of particles after treatment at 1000 °C and as the aggregation observed in SEM microphotographs. A previous study also showed that the silica phase transformation in RHA starts at 600 °C and 800 °C, and that the cristobalite phase starts at 800 °C [30]. Moreover, the author of

that study observed that the tridymite phase begins at approximately 1000 °C (becoming more discernible at 1200 °C), and that cristobalite and tridymite may coexist in thermally treated samples at 1000 °C and above. However, other authors have noticed the intensification of the tridymite phase with increasing temper-

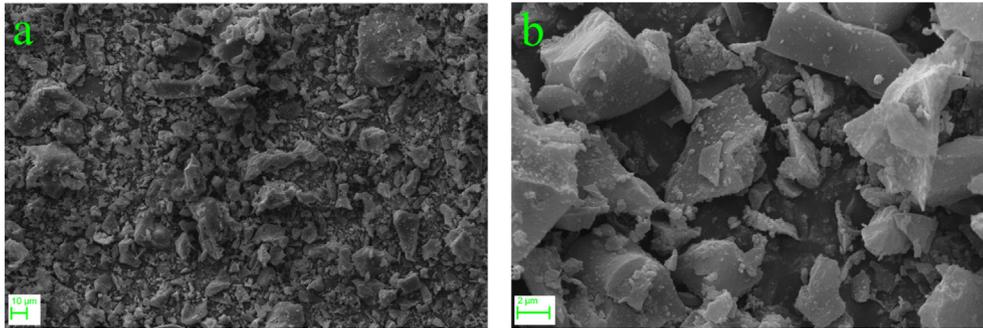


Fig. 6. Microphotograph of non-thermally treated RHA-MG. a: Original 1000× magnification; b: 10,000× magnification.

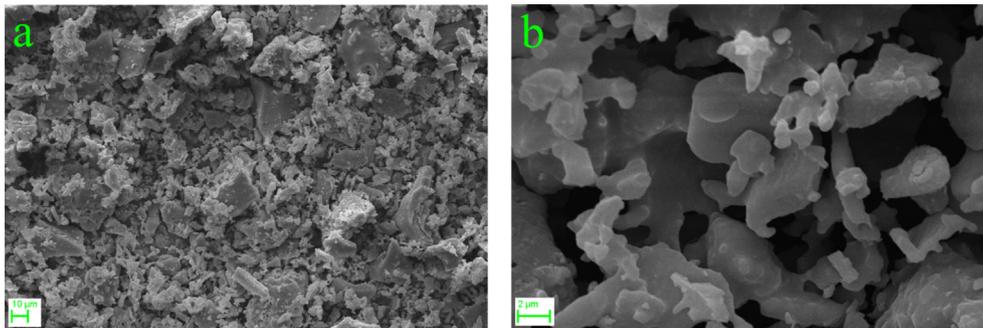


Fig. 7. Microphotograph of RHA-MG submitted to thermal treatment at 1000 °C. a: Original 1000× magnification; b: 10,000× magnification.

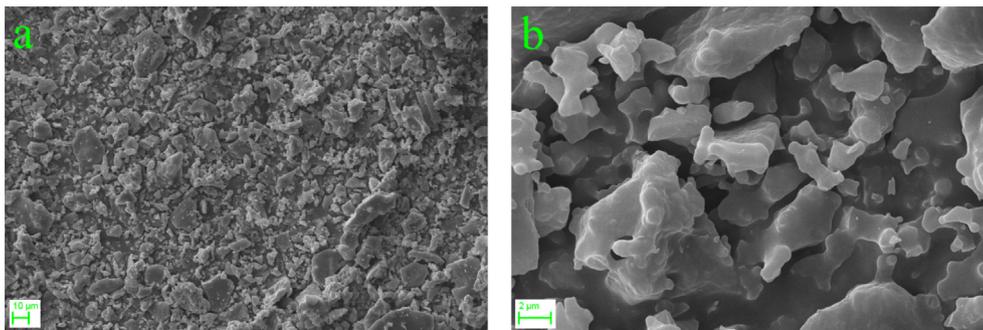


Fig. 8. Microphotograph of RHA-MG submitted to thermal treatment at 1200 °C. a: Original 1000× magnification; b: 10,000× magnification.

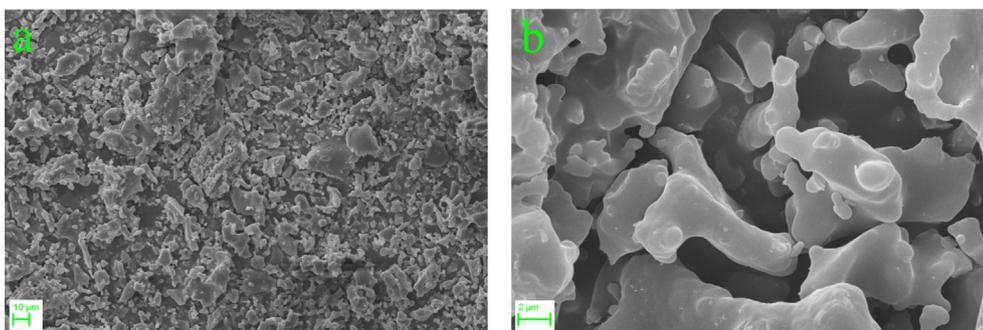


Fig. 9. Microphotograph of RHA-MG B submitted to thermal treatment at 1400 °C. a: Original 1000× magnification; b: 10,000× magnification.

atures [25,30]. This was confirmed in the present study, with the peak at approximately 23° for both RHAs that were treated at 1400 °C.

The characterization of thermally treated and non-treated RHAs by CIS is shown in the Nyquist diagrams in Figs. 12 and 13.

Fig. 12 shows a significant change in impedance arcs with increasing thermal treatment temperatures. For thermally treated RHA-MG, the presence of a semicircle that may be associated with RHA powder and the resistive contribution of air in samples is observed at high frequencies. These semicircles overlap larger

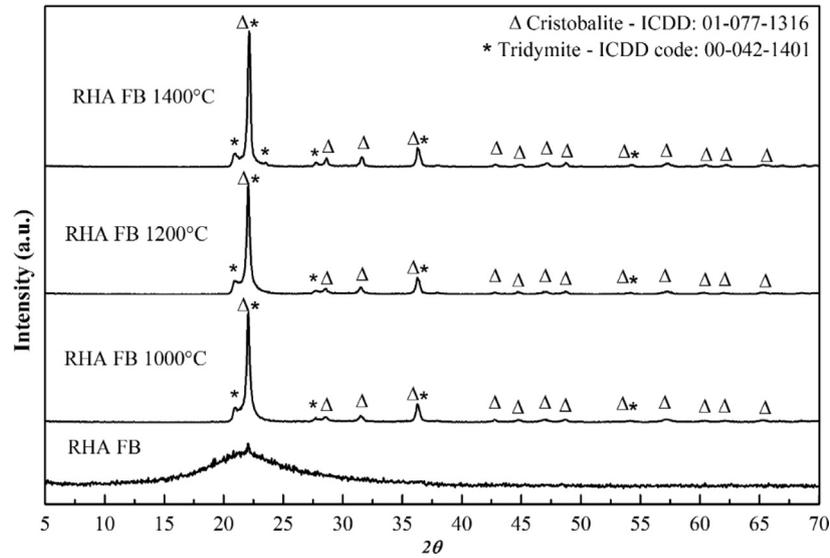


Fig. 10. Diffractogram of RHA-FB submitted to thermal treatment at 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C, and non-thermally treated RHA-FB.

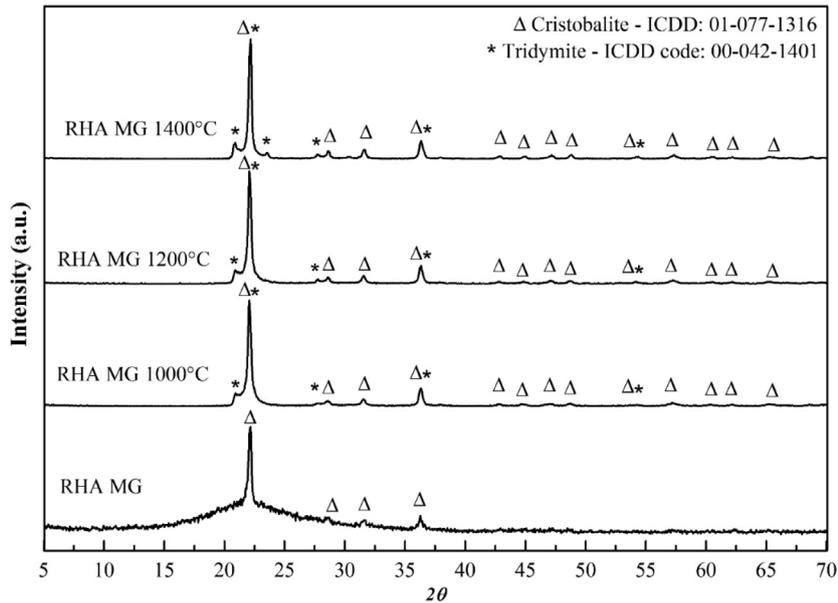


Fig. 11. Diffractogram of RHA-MG submitted to thermal treatment at 1000 °C, 1200 °C, and 1400 °C, and non-thermally treated RHA-MG.

and more evident semicircles at low frequencies that may be attributed to the sample holder used and to defects in effective electrical contact. According to the nomenclature developed by Boukamp [31], the thermally treated RHA-MG samples presented, in their first semicircle, an equivalent circuit formed by a resistance R in parallel with the pseudocapacitor Q, which is a constant-phase element and therefore the notation of this circuit is (RQ) and the adjustments of semicircles afforded to obtain the resistance values of this semicircle in which an increase in resistance is observed for powders, between 0.46 M Ω (RHA-MG 1000 °C), 2.29 M Ω (RHA-MG 1200 °C), and 7.15 M Ω (RHA-MG 1400 °C).

In addition, higher Q capacity values were observed for powders in function of temperature presenting dielectric phenomena typical of insulating materials and systems such as the present silica. The second semicircle identified at low frequencies presents the interface effects of samples with electrodes revealing deficiencies in effective electrical contact generating an increase in resistance by three orders of magnitude when compared with the values of

the first semicircle, which suggests high frequencies. Non-thermally treated RHA-MG presents a rather different behavior, with the presence of only one semicircle at high frequencies and one equivalent circuit (RQ). The resistance (R) of this circuit represents the total resistance of the system, 2;51 M Ω . The electrode effect is greatly reduced and does not form a second semicircle. Therefore, the interface effects, including the electrode effects, added to the contribution of the SiO₂ powder and the respective carbon film present. In this case, it is possible to suppose that the silica particles are closely packed to a carbon film. So, the total resistance of RHA-MG samples was 2.51 M Ω (non-treated), 10.93 M Ω (1000 °C), 26.72 M Ω (1200 °C), and 85.07 M Ω (1400 °C). Therefore, the preliminary hypothesis indicates that the powder rich in SiO₂, which is intrinsically insulating, is surrounded by a fine semiconductor carbon film and this sheath governs the values of resistivity of the system. Probably, the air trapped inside the compacted powder also contributes to the increase in resistivity of powders. However, it becomes evident that thermal treatment

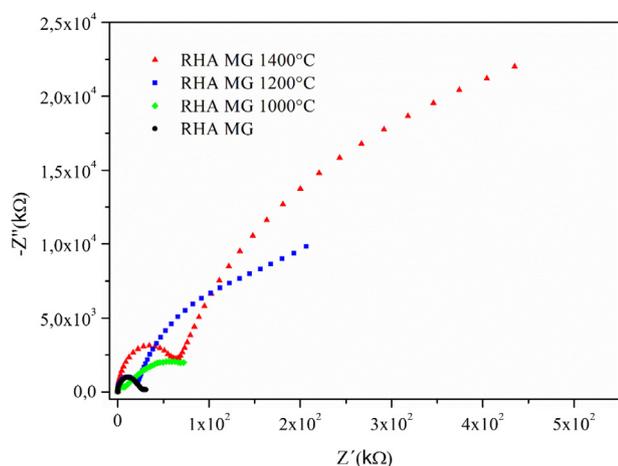


Fig. 12. Nyquist diagrams of RHA-MG samples obtained by complex impedance spectroscopy.

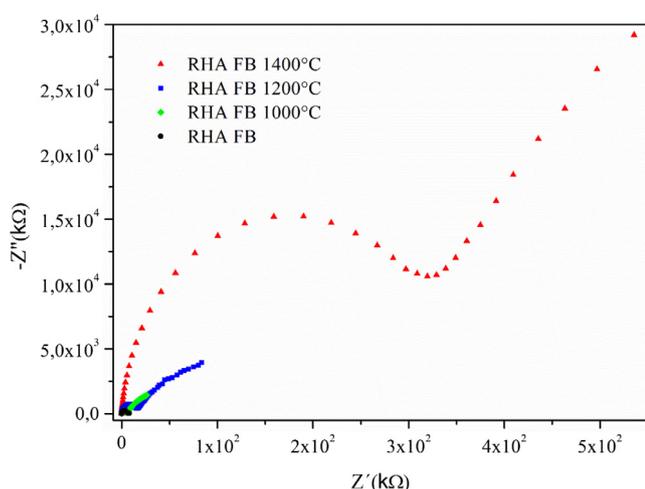


Fig. 13. Nyquist diagrams of RHA-FB samples obtained by complex impedance spectroscopy.

influences the electric properties of powders. Therefore, as the temperature of treatments increases, the total resistivity of powders also rises, which is proved by the results of chemical composition of RHA-MG powders.

The Nyquist diagrams obtained for RHA-FB samples are shown in Fig. 13. These samples presented a phenomenological behavior analogous to the behavior observed for RHA-MG. So, the first semicircle found at high frequencies represents an equivalent circle of the (RQ) type associated with the contribution of the RHA powder plus small amounts of air trapped in the compacted powder. Mathematical adjustments afforded to obtain the resistance values of this first semicircle, in which increased resistance of powders is also observed to vary from 0.49 MΩ (1000 °C), 1.64 MΩ (1200 °C), and 36.60 MΩ (1400 °C). Yet, it is interesting to point out the higher resistance of the sample treated at 1400 °C, which shows that RHA-FB is more reactive and vulnerable to carbon removal becoming more insulating when compared with RHA-MG.

At low frequencies semicircles associated with the interfaces between deficient electrical contacts and the compacted sample. The total resistance of powders obtained after adjustments in the Nyquist diagrams were 0.146 MΩ (FB), 6.65 MΩ (1000 °C), 19.31 MΩ (1200 °C), and 204.47 MΩ (1400 °C). These values confirm what was observed for RHA-MG samples: there is a carbon

film that governs the resistivity of the material in function of the thermal treatments carried out. The comparison of the results of the electrical characterization of RHA-FB and RHA-MG shows that RHA-FB is more susceptible to the formation of powders rich in silica with the predominance of the crystalline phases cristobalite and tridymite. This reveals that the structural characteristics of non-treated RHA-FB, which are mainly amorphous, are strongly correlated with the electric properties observed by CIS, when compared with RHA-MG.

4. Conclusions

The thermal treatment of RHA in air revealed that treatment at 1000 °C afforded to obtain mainly silica with the crystalline phases cristobalite and tridymite. With increasing temperatures of treatments, larger particles were formed, accompanied by a mild rise in specific weight and a drastic drop in specific surface area.

Electrical characterization showed that RHA-FB is more likely to produce crystalline silica, as shown by the increased resistivity of powders due to the thermal treatments proposed.

Although thermal treatments increased considerably silica content, reaching approximately 99.5% and reducing percent carbon to roughly 0.2% in both RHAs, thermal treatments produced crystalline RHAs with small specific surface area and larger particles. As a rule, these factors may reduce reactivity of the material, increasing reaction temperature and time in the production of advanced materials like SiC, SiCl₄, Si₃N₄, and silicon. In addition, since the crystalline phases of SiO₂ (tridymite and cristobalite) are less stable than quartz, it is possible to develop new thermal treatments in reducing atmospheres, for instance, aiming to obtain silicon materials based on the reactivity of the compounds formed. This suggestion is part of the continuity of this study in search for reuse and valuing of industrial waste based on RHA considering its application as ceramic raw material.

Acknowledgments

The authors acknowledge CAPES (Coordination of the Improvement of Higher Education Personnel) and FAPERGS (Foundation for Research Support of Rio Grande do Sul) for financial support and scholarships for the researchers.

References

- [1] V.B. Carmona, R.M. Oliveira, W.T.L. Silva, L.H.C. Mattoso, J.M. Marconcini, Nanosilica from rice husk: extraction and characterization, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 291–296.
- [2] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz, An improved method for production of silica from rice hull ash, *Bioresour. Technol.* 85 (2002) 285–289.
- [3] R. Haus, S. Prinz, C. Priess, Chapter 2 – Assessment of High Purity Quartz Resources, in: J. Götze, R. Möckel, Robert (Eds.), *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*, Springer Geology, Berlin, 2012, pp. 29–52.
- [4] X. Ma, B. Zhou, W. Gao, Y. Qu, L. Wang, Z. Wang, Y. Zhu, A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash, *Powder Technol.* 217 (2012) 497–501.
- [5] N. Pijarn, A. Jaroenworoluck, W. Sunsaneeyametha, R. Stevens, Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions, *Powder Technol.* 203 (2010) 462–468.
- [6] C.A.M. Moraes, I.J. Fernandes, D. Calheiro, A.G. Kieling, F.A. Brehm, M.R. Rigon, J. A. Berwanger Filho, I.A. Schneider, E. Osorio, Review of the rice production cycle: by-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling, *Waste Manag. Res.* 32 (2014) 1034–1048.
- [7] R. Khalil, Impact of the surface chemistry of rice hull ash on the properties of its composites with polypropylene PhD thesis, RMIT University, Melbourne, Australia, 2008.
- [8] M.T.F. Pouey, Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico, PhD thesis, UFRGS, Porto Alegre, Brazil, 2006.
- [9] L. Armesto, A. Bahill, K. Veijonen, A. Cabanillas, J. Otero, Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidised bed, *Biomass Bioenergy* 23 (2002) 171–179.
- [10] M. Jamil, A.B.M.A. Kaish, S.N. Raman, M.F.M. Zain, Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system, *Constr. Build. Mat.* 47 (2013) 588–593.

- [11] V.G. Georgieva, M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, L.T. Vlaev, Adsorption kinetics of Cr (VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash, *J. Mol. Liq.* 208 (2015) 219–226.
- [12] S. Ruengsrri, S. Insiripong, N. Sangwanate, J. Kaewkhao, Development of barium borosilicate glasses for radiation shielding materials using rice husk ash as a silica source, *Progr. Nucl. Ener.* 83 (2015) 99–104.
- [13] C.S. Prasad, K.N. Maiti, R. Venugopal, Effect of substitution of quartz by rice husk ash and silica fume on the properties of whiteware compositions, *Ceram. Int.* 29 (2003) 907–914.
- [14] S. Bohra, D. Kundu, M.K. Naskar, One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1229–1234.
- [15] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 899–935.
- [16] K.K. Larbi, M. Barati, A. Mclean, Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicon, *Can. Metall. Quart.* 50 (2011) 341–349.
- [17] C.Y. Liu, W.H. Tuan, S.C. Chen, Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8253–8259.
- [18] Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char, *Microporous Mesoporous Mater.* 188 (2014) 46–76.
- [19] M.F. Zawrah, M.A. Zayed, M.R.K. Ali, Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material, *J. Hazard. Mater.* 227–228 (2012) 250–256.
- [20] A.G. Kieling, Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente, MSc dissertation, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, Brazil, 2009
- [21] D.M. Ibrahim, S.A. El-Hemally, S.A. Abo-El-Enein, S. Hanafi, M. Helmy, Thermal treatment of rice-husk ash: effect of time of firing on pore structure and crystallite size, *Thermochim. Acta* 37 (1980) 347–351.
- [22] V. Della, I. Kühn, D. Hotza, Rice husk ash as an alternate source for active silica production, *Mater. Lett.* 57 (2002) 818–821.
- [23] G. Wypych, *Handbook of Fillers*, second ed., ChemTec Publishing, Toronto, Ontario, 2000.
- [24] R.-S. Bie, X.-F. Song, Q.-Q. Liu, X.-Y. Ji, P. Chen, Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 162–168.
- [25] S. Hanafi, S.A. Abo-El-Enein, D.M. Ibrahim, S.A. El-Hemaly, Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash, *Thermochim. Acta* 37 (1980) 137–143.
- [26] G. Chen, J. Gao, L. Xu, X. Fu, Y. Yin, S. Wu, Y. Qin, Optimizing conditions for preparation of MnOx/RHA catalyst particle for the catalytic oxidation of NO, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 256–263.
- [27] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, eighth ed., John Wiley & Sons, New York, 2010.
- [28] L. Pagliari, M. Dapiaggi, A. Pavese, F. Francescon, A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3403–3410.
- [29] R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, T.J. Kumar, Studies on the formation of black particles in rice husk ash, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 99–104.
- [30] P.C. Kapur, Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TiB) burner, *Powder Technol.* 44 (1985) 63–67.
- [31] B.A. Boukamp, Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid-state electrochemistry, *Solid State Ion.* 62 (1993) 131.

Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods

Iara Janaína Fernandes^{a,b*}, Daiane Calheiro^{a,b}, Felipe A. L. Sánchez^b, Alini Luisa Diehl Camacho^b,
Tatiana Louise Avila de Campos Rocha^c, Carlos Alberto Mendes Moraes^d, Vânia Caldas de Sousa^a

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Brazil

^b Núcleo de Caracterização de Materiais - NucMat, Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, Brazil

^c Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e NucMat, UNISINOS, Brazil

^d Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Mecânica, UNISINOS, Brazil

Received: December 12, 2016; Revised: August 16, 2017; Accepted: September 17, 2017

As a byproduct of the combustion of rice husk to generate energy, rice husk ash (RHA) is formed by silica and carbon, apart from small amounts of other constituents. Several treatments can be used to increase the purity of the silica obtained, or even produce pure silica. The present study tested the efficiency of different techniques to obtain silica, characterizing and comparing the silicas obtained from RHA. A literature review was conducted, and then selected techniques were used to produce silica, which was characterized by XRF, XRD, particle sizing, specific weight, specific surface area, total carbon, and SEM. The literature review showed that most techniques include a pretreatment like acid or alkaline leaching followed by thermal treatment to increase the amount of silica produced by reduction of carbonaceous materials. The results showed that it is possible to produce silica from RHA using simple methods, and that these produced silica with purity above 98%. The treatments that afforded the best results were acid leaching followed by thermal treatment at 800°C, and alkaline extraction at low temperature, with silica purity of 99.3% and 99.6%, respectively.

Keywords: *rice husk ash, silica, thermal treatment*

1. Introduction

Rice husk and rice husk ash (RHA) are interesting sources of considerable levels of high quality silica, which has several applications¹. The production of silica at industrial scale is based on mechanical, physical, chemical, and energy-intensive thermal operations at high temperatures using large amounts of acids, generating significant volumes of effluents². In this sense, Ma et al.³ highlight the fact that the conventional silica production method is based on the reaction between sodium carbonate and quartz at high temperatures. After sodium silicate is formed, silica is precipitated in a reaction with sulfuric acid. But this method also consumes high levels of energy and produces large amounts of liquid effluents and greenhouse gases.

Riveros and Garza⁴ discussed the fact that, compared with other silica sources like sand, bentonite, and diatomaceous earth rice husk has very small amounts of contaminants that affect performance in applications requiring high purity, as in the manufacture of solar panels, for instance. Therefore, rice husk is an important source of silica and solar-grade silicon. Jung et al.⁵ also claims that rice husk has exclusive nanoporous silica layers, which have developed throughout years of natural evolution of the plant. This is why producing highly reactive silica from rice husk is a simple process with

several advantages, compared with conventional production methods⁶.

High purity is required in several applications of silica. Silica is a basic raw material widely used in the semiconductors, ceramics, polymers, and materials industries. This silica is usually produced from quartz fused at high temperatures, which affords to obtain ultrapure polycrystalline silicon and silicon hydride. In addition to environmental and economic advantages, low-energy, simpler methods to obtain pure silica create opportunities for the development of new industrial applications of RHA⁷.

Various methods are used to produce larger amounts or pure or ultrapure silica from rice husk or RHA. Table 1 shows a list of studies that looked into different treatments to reduce contamination, improve the properties of RHA, or even produce pure silica.

Table 1 also makes it clear that numerous approaches have been developed to produce high purity amorphous silica with large surface area using rice husk or RHA. Several studies^{3,7,10,11} used alkaline extraction sol-gel method, which forms silicates, followed by silica precipitation by reaction with an acid. Kalapathy et al.⁷ explained that it is possible to obtain amorphous silica from RHA by alkaline extraction at low temperatures. Also, at pH below 10, the solubility of amorphous silica is very low, but it rises suddenly when pH is increased above that. This solubility profile affords to extract

*e-mail: iara.fernandes@ufrgs.br

Table 1. Studies that investigated methods used to obtain and purify silica from rice husk ash.

Study	Objective	Summary of method used	Main results
Sankar et al. ⁸	To produce nanosilicon powder from three kinds of rice husk.	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion of rice husk in the open. • Acid leaching • Incineration at 700°C under atmospheric conditions 	Spherical, completely amorphous silica particles with large specific surface area and composed only by Si and O from all kinds of rice husk.
Bakar ⁹	To investigate the ideal conditions to obtain high purity silica.	<ul style="list-style-type: none"> • Washing of rice husk with water • Acid leaching • Incineration at 500, 600, 700, 800, and 900 °C for 2 h under atmospheric conditions 	All silicas had amorphous particles, and rice husk leached with HCl produced the highest content of silica (99.582%) at 600 °C.
Ma et al. ³	To develop a new, recycling-based technique to produce silica from RHA.	<ul style="list-style-type: none"> • Acid leaching of RHA • Extraction in reactor with NH₄F • Acid precipitation of silica 	Spherical, completely amorphous silica particles measuring 50 to 60 nm in diameter and containing only Si and O, with yield of 94.6%.
Liou ¹⁰	To investigate the effect of experimental conditions on the characteristics of the nanosilica obtained.	<ul style="list-style-type: none"> • Leaching of rice husk with water and then HCl • Incineration • Extraction with NaOH, forming silicate • Precipitation 	Best results with pH 3, silicate 0.15 M, aging time of 12 h at 50°C, with 99.48% purity silica.
Fernandes ¹¹	To evaluate the leaching of RHA with NaOH to easily obtain highly reactive colloidal silica.	<ul style="list-style-type: none"> • Extraction of silica with NaOH 1M • Precipitation using H₂SO₄ drop by drop 	The best Si:Na mass ratio was 4:1, and the highly reactive colloidal silica was obtained at low energy investment.
Yalçın and Sevinç ¹²	To obtain high purity silica with large specific surface area and to evaluate the competitiveness of silica from rice husk.	<ul style="list-style-type: none"> • Washing of rice husk with water • Chemical treatments (acid leaching, alkaline leaching) • Incineration at 600°C under different conditions (static oven, argon flow, oxygen flow, air flow) 	Amorphous silica particles with maximum specific surface area of 321 m ² /g 99.66% purity, depending on the treatment. The highest purity silica was obtained with prior acid treatment and incineration in oxygen atmosphere.
Kalapaty ⁷	Investigate the efficacy of acid leaching of RHA before alkaline extraction and washing of silica obtained with water.	<ul style="list-style-type: none"> • Acid leaching • Extraction of silica with NaOH • Precipitation with HCl • Washing with water 	Initial acid leaching did not improve purity, the washing with water reduced Na and K levels, and silica yield was excellent when extraction was carried out with NaOH 1 N.
Conradt ¹³	To obtain high purity silica with large specific surface area and to evaluate the competitiveness of silica from rice husk.	<ul style="list-style-type: none"> • Washing rice husk with water • Different chemical treatments (acid leaching, alkaline leaching, and enzymatic digestion) • Incineration at 600°C (static oven, air flow, steam) 	Except for leaching with NaOH, all other treatments produced amorphous silica with large specific surface area, and high purity silica was obtained with acid leaching with HCl.
Riveros ⁴	To optimize the production of silica from rice husk.	<ul style="list-style-type: none"> • Washing rice husk with water • Acid leaching • Incineration • Leaching of RHA 	Silica with approximate purity of 99.98% with three washing cycles, 6-h acid leaching, 6 leaching cycles with HCl 3% at 90°C, and the main contaminant was Ca (100 ppm).

silica from RHA by solubilization in alkaline medium and subsequent precipitation at lower pH values. Consuming comparatively lower amounts of energy, the alkaline extraction of silica by solubilization is not as costly nor as damaging to the environment as the quartz fusing method.

Other authors used thermal treatments at different temperatures and atmospheres with or without pretreatments^{4,8,9,12,13}. Yalçın and Sevinç¹² demonstrated that incineration of rice husk at between 600°C and 800°C preceded by chemical and thermal pretreatment affords to obtain high purity silica.

The authors used different chemical and thermal treatment approaches, but reported that acid leaching pretreatment followed by oxygen-rich incineration and combustion of rice husk produced the highest silica content. The atmosphere with the highest partial pressure of oxygen induced the chemical reduction of carbon, and was more efficient than the other atmosphere settings evaluated.

Despite the numerous approaches to produce and purify silica, RHA is virtually not used for this purpose. Most studies to date have addressed the production of silica directly from

rice husk, not from its ash. Few investigations have looked into the potentialities of RHA as a source of silica, and the samples used generally were RHA produced under controlled laboratory conditions. The production of silica from RHA is very interesting from the industrial perspective, in view of fact that rice husk is normally used as direct source of energy. Yet another important aspect is that the purification method used today normally affects the features of the end product, changing morphology, structures, and reactivity¹⁴.

This study characterized and compared the silicas produced from RHA using different extraction and purification methods. We analyzed the effect of each process on the characteristics of the silicas produced and discuss the advantages of each approach.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

The RHA used in this study (called RHA FB) was supplied by a thermoelectric company established in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. The company uses rice husk as biomass for the generation of energy by fluidized bed combustion. Briefly, rice husk is loaded into the reactor and instantly burned on a sand bed with ascending air flow

at around 700°C. After combustion, RHA is milled by the producer company.

2.2 Processing and purification of RHA

The different processing and purification techniques were compared for the amount and properties of silica produced based on the literature review of the studies listed in Table 1. The different processing and purification treatments performed are compiled in Table 2.

2.3 Characterization of RHA and silica

Particle sizing was carried out by wet laser diffraction in a particle analyzer (S3500, Microtac) using water as solvent containing one drop of surfactant. Flowrate was 25% and ultrasound time was approximately 30 s. All samples were considered to have a refraction index of 1.6.

Specific weight was determined using a helium pycnometer (AccuPyc II 1340, Micrometrics). After drying in an oven at 105°C, approximately 5 g of each kind of RHA were placed in a 10-cm³ aluminum sample holder.

Specific surface area of samples was evaluated according to the nitrogen BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorption technique in a surface area analyzer (TriStar II Plus, Micrometrics). Samples were degassed under vacuum at 200°C for 34 h.

Table 2. Methods used to process and purify silica from RHA FB.

Method and References that treatments performed were based on	Treatment	Abbreviation
Thermal treatment of RHA at different temperatures with no pretreatment ^{4, 8, 9, 12} and ¹³	The samples were heated in a muffle oven in air at 700°C and 800°C for 1, 2, and 3 h with heating rate of 5 °C/min and spontaneous cooling in the oven down to environment temperature.	TT 700 1h TT 700 2h TT 700 3h TT 800 1h TT 800 2h TT 800 3h
Acid leaching followed by thermal treatment ^{4, 8, 9, 12} and ¹³	Washing, contact time, and acid solution were selected based on a literature review. RHA samples were washed with HCl 1M (10 g sample/100 mL acid) for 1 h. RHA was filtered and washed with deionized water upon neutral pH. Samples were dried at 105°C for 24 h and then treated in a muffle stove in air at 800°C for 1 h at 5 °C/min and cooling in the oven down to environment temperature.	LX TT 800 1h
Alkaline extraction at low temperature ^{3, 7, 10} and ¹¹	Extraction based on the solubility of amorphous silica in alkaline pH and precipitation in lower pH. All parameters used were based on a literature review of the articles shown in Table 1. Briefly, 200 mL NaOH 1 M were added to 20 g RHA. The material was boiled for 1 h with constant stirring. After cooling, samples were filtered and the filtrate obtained was titrated with HCl 1 M upon neutral pH. After aging time of 48 h, water was added and the mixture was centrifuged and washed serially. The material was dried in a stove at 105°C for 48 h.	EXT NaOH

Chemical composition was analyzed comparatively in an energy dispersive X-ray fluorescence (XRF) spectrometer (EDX 720 HS, Shimadzu). The results are expressed as percent by mass calculated over oxide content and normalized to 100% using carbon percent levels. The samples were previously ground and compared with a secondary RHA standard.

Total carbon (TC) was determined using previously dried samples according to the total combustion method at 1,350°C and infrared detection in a carbon analyzer (SC-144DR, Leco).

The mineralogical composition of samples was analyzed by X-ray diffraction (XRD) in an X-ray diffractometer (X'PERT, Philips) with copper emission lines ($\text{CuK}\alpha \rightarrow \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The experimental conditions were: 40 kV, 40 mA, 2 θ scanning range from 5 to 75°, angular step of 0.05°. Peaks were identified using the software X1Pert High Score 2.0a.

The morphological characteristics of gold-plated samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) (EVO MA15, Zeiss) under high vacuum and detection of secondary electrons.

3. Results and Discussion

Table 3 shows particle sizing results (obtained by laser diffraction) and specific weight and specific surface area values. The specific weight of samples, including the control sample without treatment, RHA FB, varied little, between 2.13 g/cm³ and 2.24 g/cm³. Obtaining silica from RHA using different chemical and thermal treatments (500°C - 800°C), Yalçın and Sevinç¹² observed that the density of most samples increased with silica contents. In the present study, specific weight of samples did not vary with silica levels. However, this may have been due to the fact that silica levels likewise did not oscillate significantly between RHA samples obtained under the conditions assessed.

Nevertheless, the surface area and mean diameter of silica particles varied significantly using different settings. The positive correlation between surface area with size, shape, and porosity has been discussed in the literature¹⁵. The results we obtained here show that specific surface

area was influenced less by particle size than by porosity and shape, since the sample with the longest mean diameter was also the one with the largest surface area. At 290 m²/g, the sample obtained by sol-gel method at low temperature (EXT NaOH) had a significantly large surface area, compared to other samples. This may be associated with the sol-gel process used to produce EXT NaOH. Large surface area is desirable in many applications, such as in the reinforcement of polymer compounds. At any rate, it is necessary to consider the chances that, at approximately 205 μm , the diameter of the particles obtained by the EXT NaOH method reached that length because the material is an agglomerate, which may have influenced surface area due to the markedly irregular shape of particles.

The results of the present study also indicate that specific surface area decreases with the temperature of thermal treatment. Surface area is reduced with thermal treatments. The untreated sample had specific surface area of 11.35 m²/g. Yet, independently of time, specific surface area of silica particles obtained at 700°C was around 2.8 m²/g, while for those obtained at 800°C the values ranged between 1.4 m²/g and 1.7 m²/g. In previous studies by our research group¹⁶, thermal treatments at even higher temperatures (1000°C, 1200°C, and 1400°C) reduced specific surface area of RHA even more, reaching 0.44 m²/g. Such finding was also observed by Bie et al.¹⁷ and Kapur¹⁸, who showed that the surface area of RHA is influenced by (i) combustion temperature (the higher the temperature, the smaller the resulting specific surface area); (ii) the amount of potassium present (high potassium levels reduce specific surface area and increase mean diameter, since the element works as fusing agent); and (iii) the material structure (crystalline silica has smaller surface area, compared to amorphous silica). In the present study, the sample previously leached with acid solution (LX TT 800 1h) had slightly larger specific surface area, compared with the other samples treated at the same temperature. So, it may be said that prior acid leaching increased porosity, or that the larger surface area values recorded are associated with potassium levels.

Table 3. Specific weight, specific surface area, and grain sizing of thermally treated RHA samples.

Sample	Mean diameter (μm)	Specific weight (g/cm ³)	Surface area (m ² /g)
RHA FB	19.56 \pm 0.49	2.22 \pm 0.0028	11.35 \pm 0.21
TT 700 1h	18.53 \pm 0.04	2.23 \pm 0.0030	2.83 \pm 0.046
TT 700 2h	18.01 \pm 0.10	2.23 \pm 0.0017	2.78 \pm 0.047
TT 700 3h	17.72 \pm 0.01	2.24 \pm 0.0017	2.74 \pm 0.045
TT 800 1h	22.55 \pm 0.23	2.23 \pm 0.0011	1.70 \pm 0.042
TT 800 2h	22.60 \pm 0.30	2.21 \pm 0.0026	1.70 \pm 0.040
TT 800 3h	22.78 \pm 0.11	2.22 \pm 0.0036	1.46 \pm 0.039
LX TT 800 1h	20.10 \pm 0.59	2.20 \pm 0.0034	2.97 \pm 0.017
EXT NaOH	205.10 \pm 4.60	2.13 \pm 0.0162	290.03 \pm 1.21

We also observed that the mean diameter of particles increased with temperature. The treatments at 700°C and 800°C produced particles with mean diameters of approximately 18 µm and 22.6 µm, respectively. This longer mean diameter may result from the mild pre-fusion of particle surfaces, possibly due to the presence of potassium. Mean diameter of particles of the sample pretreated with acid leaching was slightly shorter than that of the other samples treated at 800°C, which may also be associated with the lower potassium content in this sample.

The sample EXT NaOH had mean diameter of 205.10 µm. In addition, the specific surface area of EXT NaOH particles was of another order of magnitude, not affording comparison with the other treatments performed in this study.

The results of the chemical characterization by XRF and TC levels are shown in Table 4.

All treatments produced RHA with high silica content and low TC levels. The thermal treatments used did not affect the chemical composition of samples consistently. Potassium was the main contaminant, varying between 0.48 and 0.70. Also, high treatment temperatures produced samples with lower TC. But the sample obtained by alkaline extraction at low temperature (EXT NaOH) had high silica level, with Cl as a contaminant. This is explained in view of the treatment adopted, which included silica precipitation with HCl. Additional washing with deionized water may help remove this residual contaminant. It is also possible to see that, at both 700°C and 800°C, incineration time did not substantially influence composition, meaning that the period of 1 h of thermal treatment is enough to produce desirable results.

The highest silica content was obtained for the RHA submitted to the EXT NaOH treatment (99.61%), followed by the one submitted to the LX TT 800 1h protocol (99.25%). The other thermal treatments at 700°C and 800°C produced

similar contents of silica (between 98.7% and 98.9%). The two samples that had the highest silica levels were also those with the lowest TC content, EXT NaOH (0.10%) and LX TT 800 1h (0.09%).

Percent silica levels obtained in this study are considerably high, compared with data published in the literature (Table 1). The main reason may be the fact that the studies that obtained the highest silica contents, namely 99.98%⁴, 99.66%¹², 99.58%⁹, and 99.48%¹⁰ used rice husk as raw material, not RHA. In fact, considering the studies listed in Table 1, most^{4,8,9,10,12,13} obtained silica from rice husk, while a smaller number^{3,7,11} used RHA.

Ugheoke and Mamat¹⁹ explain that one of the reasons why it is more difficult to obtain silica with purity above 97% from rice husk by direct incineration is the presence of metallic contaminants, especially potassium and sodium oxides. These compounds affect the surface of silica particles, increasing their surface area and reactivity, and increase silica crystallization rate. Acid leaching followed by thermal treatment (LX TT 800 1h) induced the production of silica with the lowest carbon level (0.09%). Krishnarao et al.²⁰ explained that acid leaching prevents the formation of black particles, since it removes potassium, the main agent responsible for the presence of unburnt carbon in ash. The authors showed that potassium works as catalyst in the crystallization of silica and, when temperature rises above the dissociation temperature of K₂O (approximately 347°C), the surface of ash particles begins to melt, blocking the transportation of oxygen and CO₂ and increasing the amount of unburnt carbon. Therefore, the low potassium level (0.48%) found in this sample may explain the smaller amount of carbon.

In this sense, a pretreatment strategy to remove metallic contaminants affords to obtain high purity silica with particles of larger specific surface area, compared with direct combustion¹⁹.

Table 4. Chemical analysis by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and total carbon of samples (TC: total carbon; ND: not detected).

Sample/ Composition	RHA FB	TT 700 1h	TT 700 2h	TT 700 3h	TT 800 1h	TT 800 2h	TT 800 3h	LX TT 800 1h	EXT NaOH
SiO ₂	96.73	98.71	98.79	98.68	98.87	98.94	98.99	99.25	99.61
Al ₂ O ₃	0.09	0.09	0.07	0.07	0.04	ND	0.02	0.09	ND
P ₂ O ₅	0.23	0.07	ND	0.06	0.04	ND	ND	ND	ND
SO ₃	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	0.05	0.04	0.06
Cl	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08
K ₂ O	0.69	0.72	0.72	0.73	0.71	0.71	0.71	0.48	0.06
CaO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TiO ₂	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MnO	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.10
Fe ₂ O ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZnO	ND	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	ND	ND
TC	2.18	0.32	0.33	0.38	0.25	0.26	0.21	0.09	0.10

Figure 1 presents the diffractograms of the samples analyzed. Several studies have used different time and temperature conditions to produce amorphous or crystalline silica. However, most authors agree that amorphous silica is produced at temperatures below 800°C. Several studies have shown that higher temperatures induce the formation of crystalline dots.^{18,19,21,22}

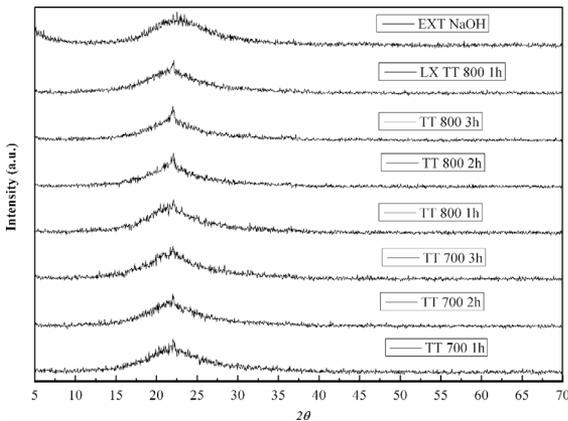


Figure 1. Diffractogram of the treatments used.

The results of the present study confirm previous findings, since all treatments led to the generation of predominantly amorphous silica. Kapur¹⁸ demonstrated that the cristobalite phase starts at 800°C. The results of the present study confirm the findings of the author, since, although they are predominantly amorphous, the samples treated at 800°C presented the cristobalite phase as main peak. The silica obtained by alkaline extraction at low temperature (EXT NaOH) was completely amorphous. This is due to the fact that NaOH solubilizes only amorphous silica, which is subsequently precipitated. The sample pretreated with acid leaching (LX TT 800 1h) did not differ from the sample that was incinerated at the same temperature but without previous leaching (TT 800 1h).

In a study that tested various temperatures between 500°C and 900°C to incinerate rice husk, Bakar et al.⁹ used raw samples and previously leached ones, and obtained amorphous silica. However, the authors highlighted that the sharpness of the peak increases with combustion temperature, mainly for non-leached samples, indicating that silica crystallization starts at around 900°C and that the removal of alkaline species during acid leaching is an obstacle to the eutectic reaction of silica. The behavior predicted in Figure 1 is similar to the findings reported by Bakar et al.⁹, since the sample heated to 800°C for 3 h had a sharper peak, compared to the others.

Figure 2 shows the SEM microphotographs of silica obtained from RHA samples subjected to the different treatments tested. The silica particles produced from all samples were irregular and jagged. Can be observed agglomerates of particles below 10 µm. Although the different pretreatments used affected the chemical composition of the silicas obtained,

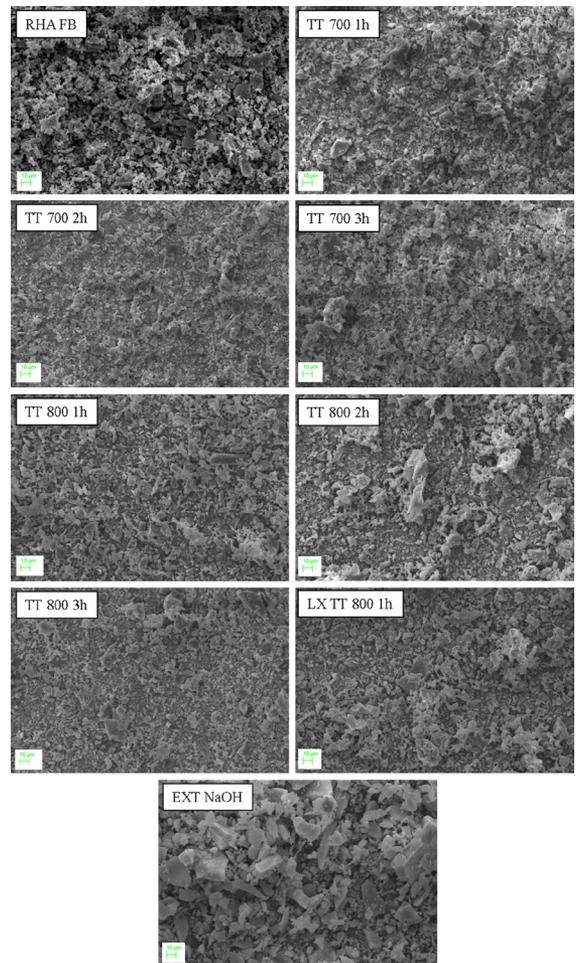


Figure 2. Microphotographs obtained by SEM of the different samples (Original magnification 1,000x).

it seems that the structure and the morphology of these particles was not altered.

4. Conclusion

The results of the present study show that it is possible to produce silica from RHA using simple processes. The various production methods tested afforded to obtain silica with purity above 98%, especially acid leaching followed by thermal treatment and sol-gel alkaline extraction at low temperature, when silica contents were between 99.3% and 99.6%, respectively. Alkaline extraction at low temperature also produced silica particles with large specific surface area (approximately 290 m²/g), compared with the other treatments evaluated, and proving to be the most advantageous technique.

The purity values observed, between 98.7% and 99.6%, are high, compared with data reported in the literature, especially considering the fact that most studies extracted silica directly from unburnt rice husk.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge CAPES (Coordination of the Improvement of Higher Education Personnel), CNPq (National Council for Scientific and Technological Development), and FAPERGS (Foundation for Research Support of Rio Grande do Sul) for financial support.

6. References

1. Ugheoke BI, Mamat O, Ari-Wahjoedi B. A direct comparison of processing methods of high purity rice husk silica. *Asian Journal of Scientific Research*. 2013;6(3):573-580.
2. Haus R, Prinz S, Priess C. Assessment of High Purity Quartz Resources. In: Götz J, Möckel R, eds. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2012. p. 29-51.
3. Ma X, Zhou B, Gao W, Qu Y, Wang L, Wang Z, et al. A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. *Powder Technology*. 2012;217:497-501.
4. Riveros H, Garza C. Rice husks as a source of high purity silica. *Journal of Crystal Growth*. 1986;75(1):126-131.
5. Jung DS, Ryou MH, Sung YJ, Park SB, Choi JW. Recycling rice husks for high-capacity lithium battery anodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2013;110(30):12229-12234.
6. 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*. 2012;2:29.
7. Kalapathy U, Proctor A, Shultz J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*. 2000;73(3):257-262.
8. Sankar S, Sharma SK, Kaur N, Lee B, Kim DY, Lee S, et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. *Ceramics International*. 2016;42(4):4875-4885.
9. Abu Bakar R, Yahya R, Gan SN. Production of High Purity Amorphous Silica From Rice Husk. *Procedia Chemistry*. 2016;19:189-195.
10. Liou TH, Yang CC. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials Science and Engineering B*. 2011;176(7):521-529.
11. Fernandes AA. *Síntese de Zeólitas e Wolastonita a Partir da Cinza da Casca do Arroz*. [Thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2006.
12. Yalçın N, Sevinç V. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*. 2001;27(2):219-224.
13. Conradt R, Pimkhaokham P, Leela-Adisorn U. Nano-structured silica from rice husk. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992;145:75-79.
14. Kaviyarasu K, Manikandan E, Kennedy J, Jayachandran M, Maaza M. Rice Husks As A Sustainable Source Of High Quality Nanostructured Silica For High Performance Li-Ion Battery Requiral By Sol-gel Method - A Review. *Advanced Materials Letters*. 2016;7(9):684-696.
15. Wypych G. *Handbook of Fillers*. 2nd ed. Toronto: ChemTec Publishing; 2000.
16. Fernandes IJ, Sánchez FAL, Jurado JR, Kieling AG, Rocha TLAC, Moraes CAM, et al. Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(4):1228-1236.
17. Bie RS, Song XF, Liu QQ, Ji XY, Chen P. Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement. *Cement and Concrete Composites*. 2015;55:162-168.
18. Kapur PC. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TiB) burner. *Powder Technology*. 1985;44(1):63-67.
19. Ugheoke IB, Mamat O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. *Maejo International Journal of Science and Technology*. 2012;6(3):430-448.
20. Krishnarao RV, Subrahmanyam J, Kumar TJ. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *Journal of European Ceramic Society*. 2001;21(1):99-104.
21. Cordeiro LDNP. *Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica*. [Dissertation]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
22. Ferro WP, Silva LGAE, Wiebeck H. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. *Polimeros*. 2007;17(3):240-243.