

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**THIAGO HENRIQUE RUBIO KLEIN**

**OBTENÇÃO DE SILÍCIO METÁLICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DO  
ARROZ**

**Bagé  
2021**

**THIAGO HENRIQUE RUBIO KLEIN**

**OBTENÇÃO DE SILÍCIO METÁLICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DO  
ARROZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Meth Morgenbesser

**Bagé  
2021**

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

K64o Klein, Thiago Henrique Rubio  
Obtenção de silício metálico a partir da cinza  
da casca do arroz / Thiago Henrique Rubio Klein.  
81 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA,  
2021.

"Orientação: Sérgio Meth Morgenbesser".

1. Silício metálico. 2. Redução aluminotérmica.  
3. Alumínio. 4. Sílica (xerogel). 5. Cinza da  
casca de arroz (CCA). I. Título.

**THIAGO HENRIQUE RUBIO KLEIN**

**OBTENÇÃO DE SILÍCIO METÁLICO A PARTIR DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 06 de outubro de 2021.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Sérgio Meth Morgenbesser

Orientador

UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Udo Eckard Sinks

Unipampa

---

Prof. Dra. Tânia Regina de Souza

Unipampa

---

Prof. Dr. Edson Abel dos Santos Chiaramonte

UNIPAMPA

---



Assinado eletronicamente por **SERGIO METH MORGENBESSER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

---



Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/10/2021, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

---



Assinado eletronicamente por **EDSON ABEL DOS SANTOS CHIARAMONTE, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/10/2021, às 11:49, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

---



Assinado eletronicamente por **UDO ECKARD SINKS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 08/10/2021, às 14:44, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0621967** e o código CRC **EB6B852A**.

---

Dedico este trabalho a minha querida família.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a todas as forças que regem o universo, às quais permitiram que eu alcançasse essa conquista.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando, sendo verdadeiros alicerces da minha existência, assim como meus irmãos e demais familiares.

Aos meus queridos amigos Franciele, Paloma, Camila, Klayryen, Julian, Lucas, Marcelo e tantos outros que me acompanharam e completaram meu processo de formação profissional e principalmente pessoal.

Ao meu professor orientador Sérgio Meth Morgenbesser que sugeriu o tema do presente trabalho além de todo auxílio prestado ao longo dele.

Aos meus professores da graduação que abriram nossos olhos para novos horizontes através de seus conhecimentos e histórias de vida.

Aos professores e técnicos que se prontificaram a realizar as análises demandadas por este trabalho e que sempre auxiliaram de alguma forma, sugerindo melhorias, buscando ajudar sempre que possível, em especial para os Professores Marcílio, Gabriela, André, Vladimir, César e técnicos Ângela, Rui e Mozer.

A UNIPAMPA por proporcionar aos seus alunos oportunidades de aprender de maneira privilegiada com os professores que sempre acompanham os alunos muito de perto e dão atenção especial para cada um deles, por proporcionar uma estrutura que mesmo que nova, completa, na medida do possível para aprendizado dos alunos.

A todos que de alguma forma contribuíram e ajudaram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho e que não foram diretamente mencionados.

*“Meu cérebro é apenas um receptor, no Universo existe um núcleo a partir do qual obtemos conhecimento, força e inspiração. Eu não penetrei nos segredos deste núcleo, mas eu sei que ele existe.”*

Nikola Tesla



## RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo e conseqüentemente dos resíduos gerados por ele. Resíduos esses, que podem prejudicar o meio ambiente se descartados de forma incorreta, o que muitas vezes é o que acontece. Além disso, este é um resíduo que pode vir a ter alto valor agregado, caso seja processado da maneira correta, por seu alto teor de sílica amorfa. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter silício metálico através de uma redução aluminotérmica da sílica amorfa extraída da cinza da casca de arroz, agregando valor ao que antes era um resíduo. Para início do trabalho, fez-se a caracterização da CCA recebida, após submetê-la a uma separação física para retirar cascas e outros sólidos grandes, obtendo-se 92,06% de SiO<sub>2</sub>, sendo a maior parte amorfa, e uma pequena parte cristalina, com diâmetro médio de 42 µm, massa específica de 1,969 g/cm<sup>3</sup> e com área superficial específica de 57,744 m<sup>2</sup>/g, estando de acordo com a CCA utilizada por outros autores. A partir da CCA já separada e com aspecto homogêneo, submeteu-se ela a uma lixiviação ácida com ácido clorídrico para retirar óxidos que são impurezas para a sílica, seguido de uma digestão alcalina da CCA lixiviada para extrair a sílica. Após a obtenção do gel de sílica, fez-se lavagens com água deionizada para retirada de sais e secou-se para obter o xerogel. A sílica obtida, foi mais uma vez lavada, obtendo uma pureza de 99,31% de SiO<sub>2</sub>, completamente amorfa, com diâmetro médio de partícula de 36,33 µm e com massa específica real de 2,305 g/cm<sup>3</sup>, sendo similar ao que foi obtido por diversos autores. O silício foi obtido, submetendo-se a sílica obtida (xerogel) a uma redução, utilizando o alumínio como agente redutor em um forno do tipo forja convencional, sem atmosfera controlada. Embora a reação necessite de ausência de oxigênio para converter a sílica em silício, o consumo dele na queima do gás injetado dentro do forno e os gases do produto de combustão, foram suficientes para fornecer a atmosfera pobre em O<sub>2</sub>. O silício foi obtido, sendo comprovada sua formação, através do uso conjunto das micrografias, que davam indícios de sua formação, com a análise de difração de raios X feita na amostra, evidenciando os picos dele.

**Palavras-chave:** Silício metálico. Redução aluminotérmica. Alumínio. Sílica (xerogel). Cinza da casca de arroz (CCA).

## ABSTRACT

Brazil is one of the largest rice producers in the world and consequently of the waste generated by it. These wastes can harm the environment if incorrectly disposed of what often happens. Furthermore, this is a residue that can have high added value if processed correctly, due to its high content of amorphous silica. In this context, the present work aims to obtain metallic silicon through an aluminothermic reduction of amorphous silica extracted from rice husk ash, adding value to what was previously a residue. At the beginning of the work, the characterization of the received CCA was carried out, after submitting it to a physical separation to remove husks and other large solids, getting 92.06% of SiO<sub>2</sub> most of it amorphous, and a small part crystalline, with an average diameter of 42 μm, specific mass of 1.969 g/cm<sup>3</sup> and specific surface area of 57,744 m<sup>2</sup>/g, in accordance with the CCA used by other authors. From this separated CCA with a homogeneous aspect, it was leached with hydrochloric acid to remove oxides which are impurities for the original silica, followed by an alkaline digestion of the leached CCA to extract the silica. After obtaining the silica gel, it was washed with deionized water to remove salts and dried to obtain xerogel. The silica obtained was washed then once more, obtaining 99.31% SiO<sub>2</sub>, completely amorphous, with an average particle diameter of 36.33 μm and a real specific mass of 2.305 g/cm<sup>3</sup>, which was very similar to the one obtained by other authors. Silicon was obtained by submitting the obtained silica (xerogel) to a reduction, using aluminum as a reducing agent in a conventional forging furnace, without controlled atmosphere. Although the reaction requires oxygen absence to convert the silica into silicon, its consumption by the burning gas in the furnace were sufficient to an provide the atmosphere poor in O<sub>2</sub>. Silicon was obtained and its formation was proven, through the joint use of micrographs, which gave evidence of its formation, with the X-ray diffraction analysis carried out on the sample, showing the metallic silicon peaks.

**Keywords:** Metallic silicon. Aluminothermic reduction. Aluminum. Silica (xerogel). Rice Husk Ash (CCA).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade básica dos tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) .....	27
Figura 2 – Estrutura molecular da sílica cristalina (a) e da sílica amorfa (b).....	28
Figura 3 – Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos de sílica.....	29
Figura 4 – Padrão de um difratograma de uma sílica amorfa (A) e difratograma de uma sílica cristalina (Cristobalita) (B).....	30
Figura 5 – Esquema dos tipos de sílicas amorfas, diferenciando a gel da coloidal/sol e precipitada .....	32
Figura 6 – Processo de polimerização do ácido silícico para formação do gel.....	33
Figura 7 – Diagrama de Ellingham .....	35
Figura 8 – Fragmento de silício metálico puro.....	37
Figura 9 – Esquema de uma planta de produção de silício por redução carbotérmica.....	38
Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental.....	40
Figura 11 – Cinza da casca de arroz conforme recebida .....	41
Figura 12 – Agitador eletromagnético de peneiras.....	42
Figura 13 – Amostra acondicionada para análise de FRX .....	42
Figura 14 – Difratômetro de Raios X Rigaku.....	43
Figura 15 – Granulômetro a laser Cilas.....	44
Figura 16 – Picnômetro gasoso Quantachrome (A) e Balança analítica Shimadzu (B).....	45
Figura 17 – Analisador de área superficial Quantachrome .....	46
Figura 18 – Disposição utilizada na digestão alcalina da CCA lixiviada.....	48
Figura 19 – Disposição utilizada para neutralização e conseqüente formação do gel de sílica .....	49
Figura 20 – Forno forja utilizado para redução. ....	50
Figura 21 – Limalha de alumínio (A) e cadinho utilizado para redução com a mistura sílica/alumínio (B).....	51
Figura 22 – Cadinho com mistura sílica/alumínio e camada sílica por cima já dentro do forno forja.....	51
Figura 23 – Cinza após a separação, retida na peneira 115 <i>mesh</i> .....	53
Figura 24 – Micrografia com aumento de 400x da CCA após a separação por peneiras.....	54
Figura 25 – Filtrado pós lixiviação ácida com HCl.....	59
Figura 26 – Cinza residual pós digestão alcalina .....	60
Figura 27 – Micrografia com 400x de aumento da cinza residual pós digestão alcalina .....	61

Figura 28 – Xerogel obtido após secagem .....	63
Figura 29 – Xerogel de sílica obtido (A) e micrografia com 400x de aumento do xerogel (B) .....	64
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do xerogel obtido por Fernandes <i>et al.</i> (2014) .....	65
Figura 31 – Forno funcionando após atingir a temperatura alvo.....	68
Figura 32 – Material recém retirado do forno .....	68
Figura 33 – Material pós redução sem a camada superior de sílica, após ser retirado do forno .....	69
Figura 34 – Micrografia com aumento de 400x da parte cinza do bloco. ....	70
Figura 35 – Micrografias com 400x de aumento de diferentes regiões da parte mais escura do bloco pós redução .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média da CCA de acordo com alguns autores .....	25
Tabela 2 – Valores médios para os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, cinzas e poder calorífico superior de diversas biomassas .....	26
Tabela 3 – Propriedades das sílicas amorfas comerciais .....	31
Tabela 4 – Níveis de impurezas presentes no Si-GM.....	39
Tabela 5 – Condições testadas a para avaliar melhor desempenho de lixiviação .....	47
Tabela 6 – Resultado da FRX da CCA utilizada, juntamente com os resultados obtidos por outros autores.....	55
Tabela 7 – Comparação do tamanho de partícula da CCA com outros autores .....	57
Tabela 8 – Comparação da massa específica e área superficial específica comparados com os obtidos por outros trabalhos .....	58
Tabela 9 – Condições de lixiviação investigadas .....	58
Tabela 10 – Comparação da composição da cinza ao longo do processo. ....	62
Tabela 11 – Comparação do tamanho de partícula do xerogel obtido com outros autores .....	65
Tabela 12 – Comparação de massa específica real do xerogel de sílica .....	66
Tabela 13 – Composição do xerogel obtido por FRX.....	66
Tabela 14 – Comparação do teor de SiO <sub>2</sub> em xerogéis de diversas fontes da literatura .....	66

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Levantamento de setembro de 2019 da produção de arroz em diversas regiões do Brasil.....	22
Gráfico 2 – Difratoograma da CCA utilizada.....	56
Gráfico 3 – Distribuição granulométrica da CCA utilizada .....	57
Gráfico 4 – Comparação da distribuição granulométrica da CCA e da cinza residual do processo, onde CCA P.D.A é a cinza pós digestão alcalina.....	60
Gráfico 5 – Difratoograma da cinza residual pós digestão alcalina .....	62
Gráfico 6 – Sobreposição das análises de distribuição granulométrica do xerogel de sílica obtido.....	65
Gráfico 7 – Difratoograma do xerogel obtido .....	67
Gráfico 8 – Difratoograma da parte escura do bloco pós redução .....	72
Gráfico 9 – Difratoograma da parte cinza do bloco pós redução .....	73
Gráfico 10 – Difratoograma com fase passante e fase retida na peneira de 60 <i>mesh</i> da parte escura da pastilha.....	73

## **LISTA DE SIGLAS**

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza da Casca de Arroz

DRX – Difração de Raios X

FRX – Fluorescência de Raios X

IARC – International Agency for Research on Cancer

LATRAM – Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minérios

PCS – Poder Calorífico Superior

RS – Rio Grande do Sul

Si-GE – Silício de Grau Eletrônico

Si-GM – Silício de Grau Metalúrgico

Si-GS – Silício de Grau Solar

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Variável</b>	<b>Dimensão</b>
$m_a$	Massa do analito	[M]
$\rho$	Massa específica	[M.L <sup>-3</sup> ]
$v_a$	Volume do Analito	[L <sup>3</sup> ]



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
3.1 ARROZ.....	22
<b>3.1.1 Produção</b> .....	22
<b>3.1.2 Casca de arroz</b> .....	23
<b>3.1.3 Cinza da casca de arroz</b> .....	24
3.2 SÍLICA .....	26
<b>3.2.1 Sílicas cristalinas</b> .....	28
<b>3.2.2 Sílicas amorfas</b> .....	29
3.2.2.1 Sílica gel .....	32
3.2.2.2 Xerogel .....	34
3.3 REDUÇÃO METALOTÉRMICA .....	34
<b>3.3.1 Redução aluminotérmica</b> .....	36
3.4 SILÍCIO .....	36
<b>3.4.1 Aplicações</b> .....	37
<b>3.4.2 Produção</b> .....	38
<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	40
4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA .....	41
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CCA.....	42
<b>4.2.1 Composição elementar</b> .....	42
<b>4.2.2 Cristalinidade</b> .....	43
<b>4.2.3 Distribuição granulométrica</b> .....	44
<b>4.2.4 Massa específica</b> .....	44

<b>4.2.5 Área superficial específica</b> .....	45
4.3 TRATAMENTO DE PURIFICAÇÃO DA CCA.....	46
<b>4.3.1 Lixiviação ácida</b> .....	46
4.4 OBTENÇÃO DA SÍLICA GEL .....	47
<b>4.4.1 Digestão alcalina</b> .....	47
<b>4.4.2 Sol-Gel</b> .....	48
<b>4.4.3 Lavagem do gel</b> .....	49
<b>4.4.4 Obtenção do xerogel</b> .....	50
4.5 REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DA SÍLICA AMORFA .....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
5.1 PREPARO DA AMOSTRA.....	53
5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA CCA.....	54
<b>5.2.1 Microscopia óptica da CCA utilizada</b> .....	54
<b>5.2.2 Composição da CCA</b> .....	55
<b>5.2.3 Cristalinidade da CCA</b> .....	55
<b>5.2.4 Distribuição granulométrica da CCA</b> .....	56
<b>5.2.5 Massa específica e área superficial da CCA</b> .....	57
5.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA CCA.....	58
5.4 DIGESTÃO ALCALINA DA CCA LIXIVIADA .....	59
<b>5.4.1 Cinza residual pós digestão alcalina</b> .....	59
<b>5.4.2 Obtenção do xerogel</b> .....	63
5.5 REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DO XEROGEL .....	67
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	74
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
REFERÊNCIAS .....	76

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo e com esse título uma grande responsabilidade surge: dar destino ao resíduo gerado pela indústria do arroz, proveniente de cascas de arroz e cinzas produzidas pela queima delas, que só tende a aumentar nos próximos anos, visto que as projeções são sempre de aumento da população. Para se somar a este fato, o descarte, normalmente indevido, destes resíduos acaba gerando problemas ao meio ambiente. Ambos, tem tempo de decomposição relativamente lento, de aproximadamente 5 anos e quando são descartados de forma incorreta podem gerar gases mais agressivos a camada de ozônio do que o próprio gás carbônico produzido na queima da casca, como metano e óxido nitroso (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2004; ZUCCO, 2007).

Em paralelo a isso, nos deparamos com a transição energética em que o planeta se encontra, procurando soluções às matrizes energéticas atuais, que são majoritariamente baseadas em carvão e petróleo, emitem muito CO<sub>2</sub> e trazem prejuízos a sociedade e ao meio ambiente, quando emitido em demasia para atmosfera. Esse, talvez, seja um dos principais motivos para o mercado de energia solar ter aumentado tanto, ano a ano, na demanda por painéis solares a base de silício. Para se ter ideia da magnitude deste aumento, somente em 2019, subiu 83% em relação ao ano anterior (CHEN, 2019).

A partir deste cenário, surge a oportunidade de mitigar os danos ao meio ambiente causado pelo descarte inadequado das cinzas, dando um destino apropriado ao que hoje se trata como resíduo. Desta forma, as beneficiadoras de arroz se tornam ainda mais eficientes do que são, pois além de utilizar seu resíduo (cascas do arroz) para gerar energia através de sua queima, o resíduo desta (cinza da casca de arroz) poderá, novamente, ser reutilizado, aumentando assim sua lucratividade e ainda por cima ajudando o meio ambiente pelo não descarte de resíduos e contribuindo a uma matriz energética mais limpa, a energia solar.

Levando em consideração os aspectos mencionados, este trabalho traz à tona um conceito que além de atenuar um dos problemas ambientais que o planeta está passando, pode beneficiar diversas esferas e não só as empresas de arroz, mas também o público em geral que almeja ter sua conta de luz reduzida através do uso de placas solares para produzir energia, pois com a tecnologia mais acessível, o preço tende a cair e mais pessoas podem ter acesso. Além disso, pode beneficiar novos profissionais que terão que ser contratados para conduzir este novo processo dentro de uma empresa.

Através de uma solução que visa utilizar a cinza da casca de arroz (CCA) para chegar no silício metálico, em um processo relativamente simples, quando comparado com processos

usais, que é a matéria-prima para as placas solares, que são utilizadas para produzir energia através da luz solar.

Este trabalho foi importante para resolver duas importantes questões a respeito do uso deste resíduo como matéria-prima, tendo sido coletado diretamente em uma empresa local para se aproximar de uma situação real, a cinza recém queimada, chamada de CCA no decorrer deste trabalho:

- Se seria possível obter a sílica amorfa com pureza próxima de 99% pelo processo escolhido?
- Se a redução da sílica amorfa obtida neste trabalho, utilizando alumínio em forno forja convencional, sem atmosfera alterada, será possível?

Como proposta para resolver essas questões, objetivou-se extrair da cinza da casca de arroz, uma sílica com caráter completamente amorfo, de elevada pureza para então ser utilizada para obter o silício metálico, através de uma redução metalotérmica da sílica obtida da CCA com alumínio, um metal barato e abundante. Para tanto, foi feita uma caracterização da CCA que foi utilizada, retirada de contaminantes da cinza, seguida de uma digestão alcalina seguida de lavagens e neutralização para obter o xerogel (sílica amorfa). Finaliza-se com a redução da sílica amorfa pelo alumínio.

Para a distribuição de conteúdo deste trabalho, separou-se em três principais seções. A primeira seção refere-se à revisão bibliográfica que traz para o leitor alguns conceitos importantes para o entendimento dos assuntos abordados ao longo do trabalho. A segunda, apresenta a metodologia experimental que detalha os procedimentos, técnicas e análises empregadas para realização da pesquisa. E a terceira seção expõe os resultados e algumas discussões pertinentes aos mesmos, conciliando-os com os objetivos que foram propostos

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo geral obter o silício metálico através de uma redução aluminotérmica da sílica amorfa extraída da cinza da casca de arroz, agregando valor ao que antes era um resíduo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, destacam-se:

- caracterizar a cinza da casca de arroz através de análises de microscopia óptica, fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição granulométrica, massa específica e BET;
- extrair da cinza da casca de arroz uma sílica com elevada pureza, conhecida como xerogel;
- obter silício metálico através da redução com alumínio, a partir da sílica amorfa obtida da cinza da casca de arroz;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão abordadas informações no que tange ao arroz, à sílica, à redução metalotérmica e ao silício, que são fundamentais para a análise do presente estudo.

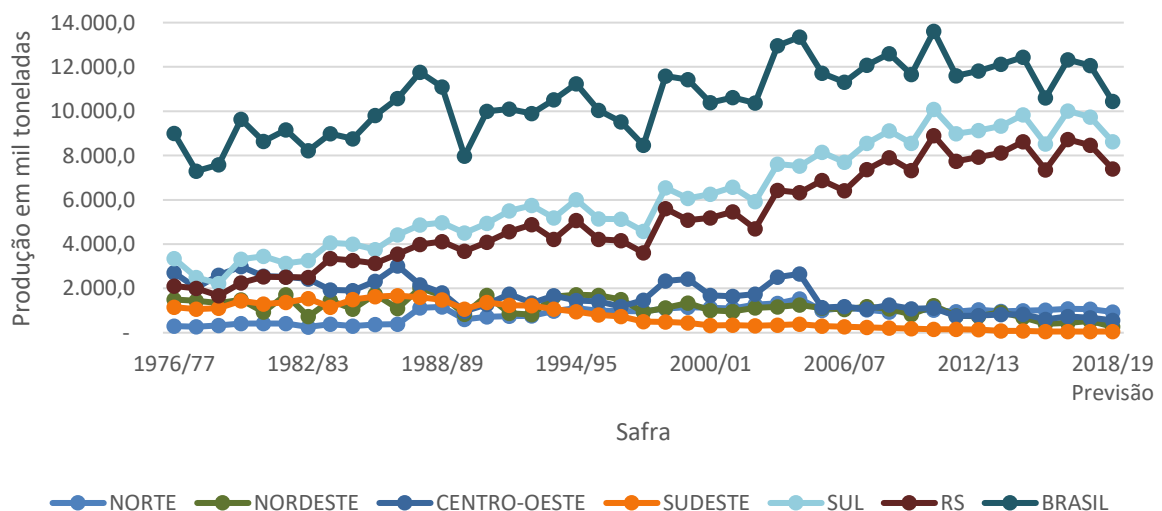
#### 3.1 ARROZ

##### 3.1.1 Produção

Considerado o principal alimento da população mundial, o arroz (*Oryza sativa*), é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo. Sua produção mundial atingiu em 2017, o valor de 756 milhões de toneladas. Os dez principais produtores são asiáticos, exceto o Brasil que se encontra na 9ª posição, produzindo o equivalente a quase 1,5% da produção mundial (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2004, 2017).

Conforme dados publicados pela Companhia Nacional de Abastecimento (BRASIL, 2019), os quais estão dispostos no Gráfico 1, é possível notar que nos últimos 30 anos, o estado do Rio Grande do Sul (RS) é responsável pela maior produção de arroz do Brasil, incluindo o montante acumulado pelas regiões brasileiras, representando cerca de 70% da produção nacional nos últimos quatro anos. De acordo com Miranda *et al.* (2009), a maioria desse grão é beneficiado no próprio RS, pelos engenhos e indústrias de beneficiamento que se localizam principalmente no sul do estado, região central e parte da divisa da Argentina.

Gráfico 1 – Levantamento de setembro de 2019 da produção de arroz em diversas regiões do Brasil



Fonte: Adaptado de Brasil (2019)

### 3.1.2 Casca de arroz

A casca do arroz é uma película envoltória que serve para proteger o grão e é composta de 50% de celulose, 25 a 30% de lignina e 15 a 20% de sílica e representa cerca de 20% da massa de arroz colhido. No beneficiamento do grão, a casca é separada dele, e se torna um subproduto, não interessante ao consumo humano por ter baixo valor nutricional pelo alto teor de sílica e fibras. Por outro lado, a casca tem um alto poder calorífico que se torna uma ótima alternativa para geração de energia e a sílica presente pode ser útil para diversas aplicações industriais que agregam valor a esse resíduo, muitas vezes mal aproveitado, ou simplesmente descartado (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; CHAVES, 2008; BAKAR; PUTRAJAYA; ABDULAZIZ, 2012).

As cascas, mesmo quando descartadas corretamente, geralmente em aterros, podem representar um impacto no meio ambiente, já que, além de sua decomposição demorar por volta de 5 anos, este processo ainda libera grandes quantidades de metano na atmosfera ( $\text{CH}_4$ ), o qual é 20 vezes mais prejudicial que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006; ZUCCO, 2007). Entretanto, Foletto *et al.* (2005) menciona que quase toda casca residual é descartada incorretamente em lavouras e rios configurando grande prejuízo ambiental e até mesmo, crime ambiental.

Uma alternativa, é a queima desse resíduo, que é ainda, economicamente viável e tecnologicamente simples de ser realizado. A queima deste material, não raramente é associada ao aproveitamento da energia proveniente da combustão para gerar energia elétrica, resulta na cinza da casca de arroz, a qual representa, em média, 18% da massa de casca e gera 3863,8 kcal/kg de poder calorífico superior (PCS), o que representa cerca de 80% do calor gerado na queima de pinus (HOFFMANN *et al.*, 1996; PROTÁSIO *et al.*, 2011).

Além de todos os benefícios do uso da casca de arroz como biomassa, um estudo da distribuição da oferta dela, mostrou que na região sul do Brasil, onde essa mesma oferta é abundante, há um déficit de geração de energia. Esse fato traz solução ao problema de transporte de combustíveis para implementação de termelétricas, já que a casca pode ser convertida no mesmo local de beneficiamento do grão, pois com seu grande volume, dificulta o transporte (PRETZ (1998) *apud* FOLETTO *et al.* (2005, p. 1055)).

Somente no Rio Grande do Sul, a safra de 2017/18 somou aproximadamente 8,5 milhões de toneladas de arroz em casca, sendo a quarta maior produção dos últimos 30 anos. A casca de arroz representa aproximadamente 20% da massa total da colheita e chega a totalizar 150 milhões de toneladas ao ano no mundo todo. A safra de 2017/18 produziu aproximadamente

1,7 milhões de toneladas de casca de arroz e 305 mil toneladas de cinza da casca de arroz, se toda a casca gerada fosse queimada, somente no estado do Rio Grande do Sul (HOFFMANN *et al.*, 1996; BRASIL, 2019).

### 3.1.3 Cinza da casca de arroz

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo da cadeia produtiva do arroz, muito porosa, volumosa e muito leve e é um subproduto da combustão da casca de arroz, a qual tem alto teor energético, 12-18 MJ/kg e corresponde a, aproximadamente, 4% da massa total de arroz em casca colhido ou cerca de 20% da massa total de casca (MANSARAY; GHALY, 1998; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; POUHEY, 2006). Sua aparência, ainda, pode variar de acordo com as impurezas presentes e tipo de queima, encontrando cinzas com coloração entre preto (mais comumente encontrada e indicando alto teor de carbono), cinza, branca, branco rosado até púrpura (RODRIGUES, 2008).

Além disso, tem alto teor de sílica, aproximadamente 92%, tornando-a um resíduo bastante valorizado, porém para que isso ocorra, ela precisa ser de alta qualidade, considerando parâmetros como área superficial, tamanho das partículas e pureza (HOFFMANN *et al.*, 1996).

Nakata *et al.* (1989), citados por Della, Kühn e Hotza (2001), concluíram que a cinza tem sua composição química variável de acordo com as condições do solo onde o arroz foi plantado, tipos e quantidades de fertilizantes utilizados, bem como a variedade do arroz. De acordo com alguns autores da literatura, a composição média da cinza da casca de arroz pode ser composta conforme dados dispostos na Tabela 1.

Nakata *et al.* (1989), citados por Della, Kühn e Hotza (2001), também apontaram que a cinza pode chegar a atingir cerca de 147 m<sup>2</sup>/g de área superficial, em condições de queima de até 400°C e baixando para 0,8-0,4 m<sup>2</sup>/g, quando queimadas acima de 900°C, indicando uma tendência na redução da área específica com o aumento da temperatura.

Silva Junior (2009) concluiu que essa diminuição se deve a sinterização da sílica causada pela presença de íons metálicos na casca, mais precisamente, os íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, com destaque aos íons de potássio, os quais têm forte interação com a sílica. A presença destes compostos, aceleram a cristalização da sílica para a fase cristobalita, diminuindo consideravelmente a área superficial específica.

Segundo Ludwig, Araújo e Putti (2012), a fase cristalina da sílica pode ser evitada, realizando uma queima controlada, no intervalo de 450°C e 700°C, ou de acordo com Junior



(2009), realizando uma lixiviação ácida nas casca, antes da queima, em ambos os casos, gerando sílica altamente reativa, ou seja, com caráter estrutural amorfo.

Tabela 1 – Composição média da CCA de acordo com alguns autores

Composto	Composição (% em massa)		
	Cordeiro (2006, p.176)	Larbi (2010, p.47)	Qingge <i>et al.</i> (2004, p.522)
SiO <sub>2</sub>	82,62	91,5	92,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,62	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,42	0,40
CaO	0,85	0,57	0,70
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,18	0,70
K <sub>2</sub> O	1,81	1,23	2,54
MnO	0,3	0,04	0,11
SO <sub>3</sub>	0,08	NR <sup>1</sup>	NR <sup>1</sup>
MgO	0,67	0,30	0,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,87	0,30	0,51
Perda ao fogo	11,88	3,05	2,31

Fonte: Autor (2021)

Quando a queima da casca do arroz é feita sem nenhum critério e controle, a cinza obtida é chamada de cinza residual, apresentando caráter estrutural cristalino, considerado por Bezerra *et al.* (2011), prejudicial à saúde. Somando a isto, a presença de carbono fixo que agride o solo e a presença de óxidos alcalinizantes como CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, que causam elevação do pH de águas onde ele for descartado, o aproveitamento deste resíduo se torna ainda mais importante, contribuindo para a não poluição do ambiente, gerando benefícios técnicos, econômicos, energéticos e ecológicos (ZUCCO, 2007; BEZERRA *et al.*, 2011).

Se toda casca disponível no Brasil for queimada, utilizando como base a safra de 2017/2018, seriam produzidas cerca de 482,6 mil toneladas de cinza. Por outro lado, segundo Hoffmann *et al.* (1996), se toda a cinza gerada for descartada, acaba por trazer complicações para o meio ambiente, pois essa cinza apresenta em sua composição, carbono residual, caracterizado como prejudicial para o solo. Dada estas características, seria um desperdício de um material com tal potencial ser descartado, visto que tem uma grande gama de aplicações industriais, como eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros.

<sup>1</sup> Não Relatado

Conforme apontado por Nunes *et al.* (2017), a queima da cinza da casca de arroz traz benefícios energéticos, já que seu poder calorífico é 33% maior que o da lenha comercial. Na Tabela 2, podemos comparar algumas características de várias biomassas e nota-se que a quantidade de cinzas geradas na queima da casca de arroz é bem maior do que nos outros resíduos lignocelulósicos, além de liberar 20% menos calor na sua queima.

Tabela 2 – Valores médios para os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, cinzas e poder calorífico superior de diversas biomassas

<b>Resíduos Lignocelulósicos</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>CINZAS (%)</b>	<b>PCS (kcal/kg)</b>
Maravalhas de eucalipto	48,20	6,36	45,04	0,25	4572,2
Maravalhas de pinus	49,00	6,65	43,76	0,39	4864,2
Maravalhas de cedro	50,00	6,26	42,34	1,01	4756,2
Bagaço de cana-de-açúcar	46,80	6,34	45,44	0,93	4511,8
Polpa celulósica de bambu	45,20	6,43	46,67	1,56	4192,4
Processamento de café	46,50	6,38	39,86	4,92	4606,4
Colheita do milho	45,20	6,43	39,32	6,83	4515,4
Casca de arroz	36,00	5,12	41,56	16,78	3863,8

Fonte: Adaptada de Protásio *et al.* (2011, p. 116)

A princípio, esses fatores podem parecer desvantajosos, porém dada sua disponibilidade, a sua queima acaba se tornando mais atraente para aqueles que dispõem desse material, além do fato da cinza ocupar menos espaço que a casca para transporte e/ou armazenamento. Partindo do princípio que será dado destino a esse resíduo, eventualmente será gerada energia elétrica, e o produtor poderá ainda, se beneficiar do valor comercial que a cinza gerada pode vir a ter, de acordo com sua qualidade, grau de pureza, tamanho de partículas e superfície específica (HOFFMANN *et al.*, 1996).

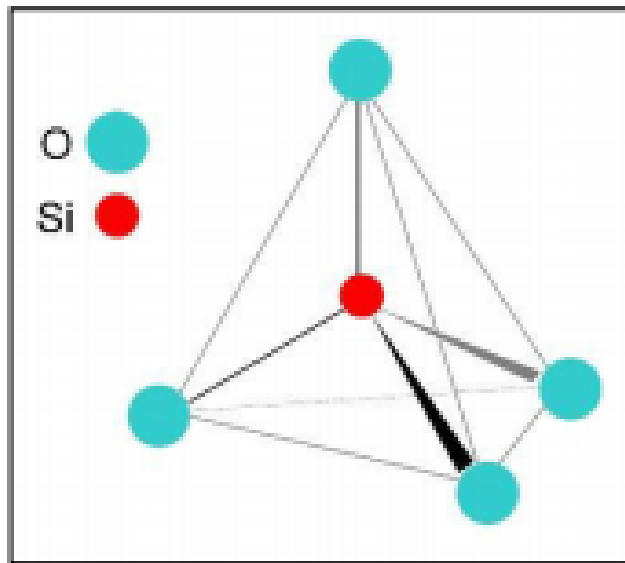
Conforme explorado por Foletto *et al.* (2005) e Larbi (2010), a cinza pode ter diversas aplicações em diversas áreas, como por exemplo: produção de carvão de silício (SiC); produção de sílica pura; utilização como carga em polímeros; produção de cimento e uso em concreto; uso como adsorvente; suporte para catalisadores metálicos; síntese de zeólitas; produção de silicatos; e uso para obtenção de Si-GM.

### 3.2 SÍLICA

O dióxido de silício, ou simplesmente, a sílica (SiO<sub>2</sub>) é um composto inorgânico, formado por um átomo de silício e dois de oxigênio. Juntos, representam cerca de 80% dos átomos presentes na superfície do globo (SILVA JUNIOR, 2009). A sílica tem ligações

interatômicas de caráter iônico (51%) e de caráter covalente (49%). Tem uma estrutura atômica caracterizada por um átomo de silício envolvido por quatro átomos de oxigênio (Figura 1), com os quais o silício faz ligações coordenadas, formando uma estrutura de um tetraedro, onde seu arranjo é dependente da sua fase polimórfica. É também, considerada um material cerâmico refratário pela sua alta temperatura de fusão (1700°C) e por ser inerte mesmo em ambientes severos (CALLISTER, 2002).

Figura 1 – Unidade básica dos tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )

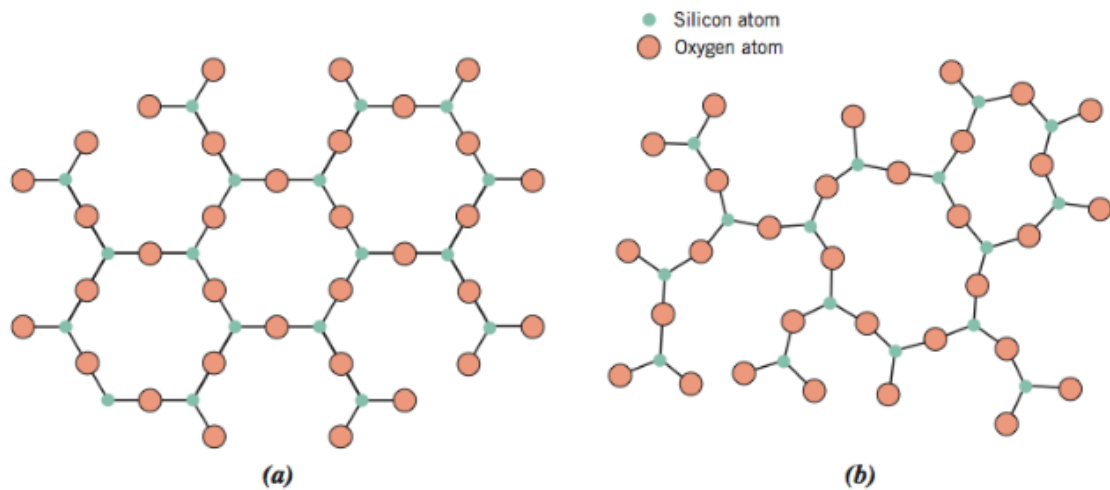


Fonte: Gomes; Furtado; Souza (2018, p. 3)

A sílica tem uma densidade que varia entre 2 e 3 g/cm<sup>3</sup> e seu índice de refração varia entre 1,4 e 1,6. Tem resistência a ataque químico e choque térmico (para temperaturas acima de 600°C), baixa condutividade térmica e boa resistência mecânica (FONSECA, 1999). Ela pode se apresentar em diversas formas, como: cristalina, amorfa, hidratada e hidroxilada. Na sílica cristalina, por exemplo, os átomos de oxigênio e silício se organizam de forma a obter-se um padrão regular tridimensional que se repete ao longo de toda estrutura cristalina, ou seja, um aglomerado de tetraedros ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) formam um cristal com fórmula molecular média  $\text{SiO}_2$ . As três principais formas de sílica cristalina são: quartzo, cristobalita e tridimita (CHAVES, 2008; GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

A principal diferença entre a sílica amorfa e a sílica cristalina está na forma como as suas estruturas moleculares são organizadas no espaço (Figura 2). Além disso, a sílica amorfa é muito mais reativa, enquanto a sílica cristalina é muito estável e apresenta polimorfismo acentuado (FONSECA, 1999).

Figura 2 – Estrutura molecular da sílica cristalina (a) e da sílica amorfa (b)



Fonte: Callister (2002, p. 39)

### 3.2.1 Sílicas cristalinas

A sílica cristalina tem oito fases conhecidas, porém como dito anteriormente, existem 3 que são mais comuns, a cristobalita, a tridimita e o quartzo que são formas livres da sílica. Essa variedade de modificações se deve aos ângulos de ligação entre o oxigênio e o silício, resultando em diferentes orientações dos 5 orbitais 3d do silício que fazem ligações  $\pi$  com os átomos de oxigênio, independentemente da localização espacial dentro dos tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  (SCHMELZER; POLYAKOVA, 2014).

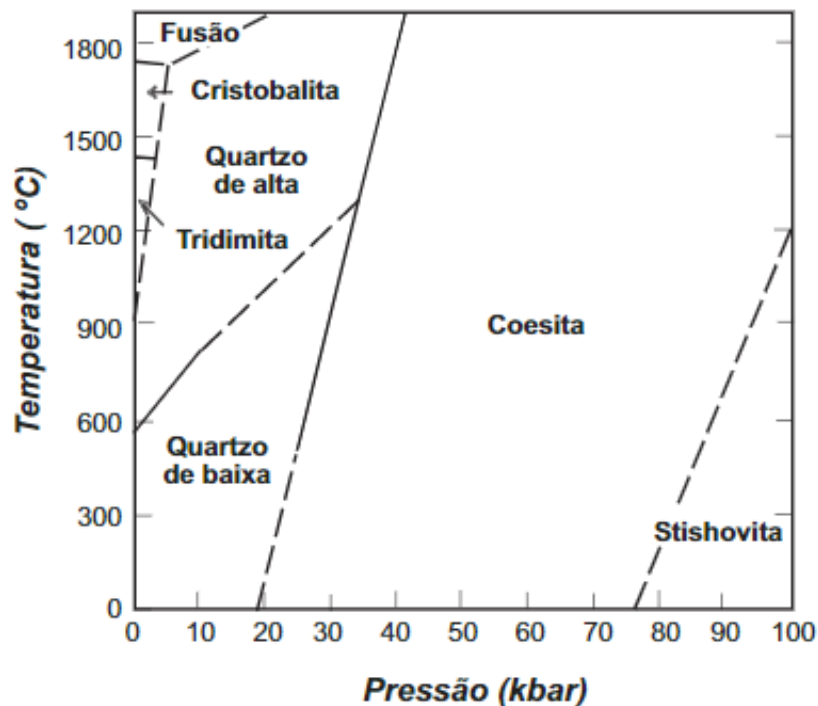
O quartzo é a forma mais estável termodinamicamente em condições ambientes e por isso, é a fase mais conhecida da sílica, pois pode ser encontrada na forma de areia. Está presente nos solos e nos mais variados tipos de rochas (arenitos, folhelhos e calcários) (FLÖRKE *et al.*, 2007; CAVALCANTE, 2015).

A tridimita é uma fase formada a altas temperaturas (1200 e 1800 K) na presença de impurezas (preferencialmente metais alcalinos) que atuam como mineralizadores e resfriada relativamente rápido, evitando a sua transformação para a fase do quartzo. Já a cristobalita é a modificação de baixa pressão e alta temperatura da sílica e persiste como fase metaestável a baixas temperaturas (FLÖRKE *et al.*, 2007; NELSON, 2014).

Além dos polimorfos de sílica citados existem outros, como moganita, keatita, coesita e stishovita e algumas delas possuem ainda, estados de maior e menor energia, por vezes representado por  $\beta$  e  $\alpha$ , respectivamente. Alguns desses polimorfos podem ser vistos no diagrama de fases da Figura 3 (CAVALCANTE, 2015).

A sílica cristalina por ser inerte, pode se acumular no corpo, especificamente no pulmão, causando doenças respiratórias após exposição crônica a sua inalação. Quadros como bronquite crônica, enfisema pulmonar ou a doença conhecida como silicose, podem surgir devido a prolongada exposição a poeira de sílica do tipo quartzo ou cristobalita podendo evoluir a quadros mais graves e até cancerígenos, dependendo do tempo de exposição (NAPIERSKA *et al.*, 2010).

Figura 3 – Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos de sílica



Fonte: Adaptada de Klein; Hurlbut (2002, p. 135)

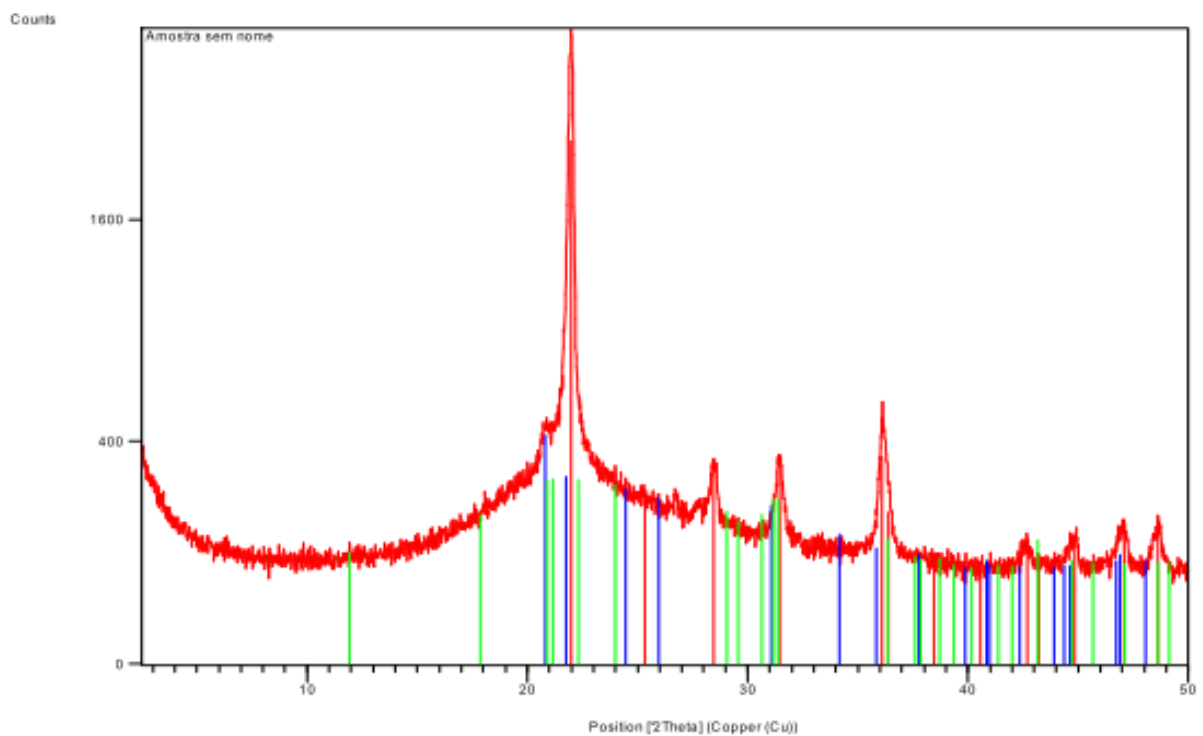
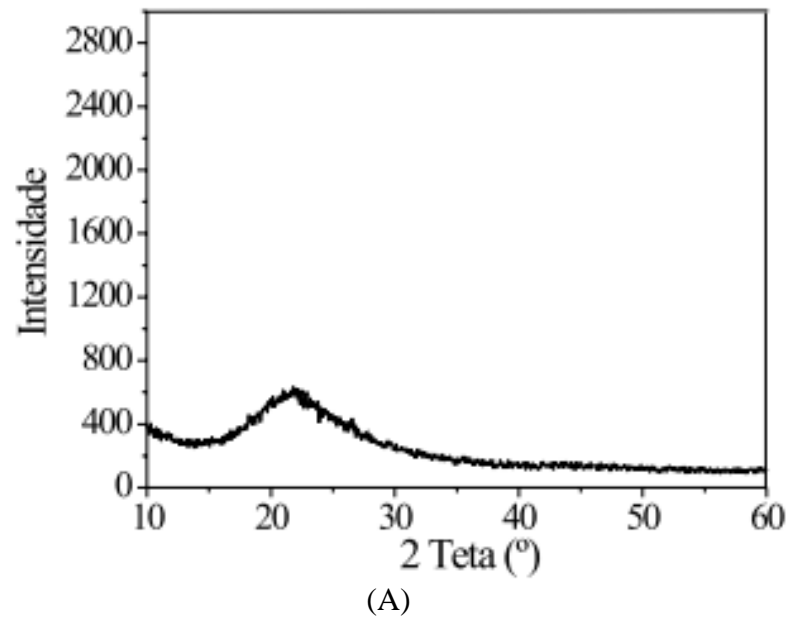
As evidências de que a sílica cristalina tem ligação com câncer pulmonar são antigas, porém somente em 1997 foi considerada uma substância carcinogênica para humanos e foi incluída no grupo 1 (evidência suficiente para a carcinogenicidade em animais experimentais e humanos) pela IARC – International Agency for Research on Cancer (1997).

### 3.2.2 Sílicas amorfas

Conforme discorrido por Flörke *et al.* (2007), existem vários tipos de sílicas amorfas sintéticas, entre as principais: sílica pirogênica, sílica precipitada, sílica coloidal e sílica gel, cada uma delas com propriedades características e específicas para um tipo de aplicação diferente. É importante conhecer e entender o processo de obtenção delas, pois cada uma tem

propriedades características e aplicações específicas. De forma geral, as sílicas com caráter amorfo, apresentam um padrão de difração dos raios X (DRX) diferente dos padrões das formas de sílica cristalina, em forma de halo e não de pico, em torno de  $22^\circ 2\theta$ , conforme Figura 4.

Figura 4 – Padrão de um difratograma de uma sílica amorfa (A) e difratograma de uma sílica cristalina (Cristobalita) (B)



Fonte: (A) Della, Kühn e Hotza (2001, p. 779) e (B) Rodrigues (2008, p. 58)

Os principais fatores que diferenciam os tipos de sílicas amorfas citadas, está na área superficial, formato das partículas e seus tamanhos no momento de sua formação. Através da Tabela 3 pode-se comparar as principais características dos tipos de sílica amorfas apresentadas.

Tabela 3 – Propriedades das sílicas amorfas comerciais

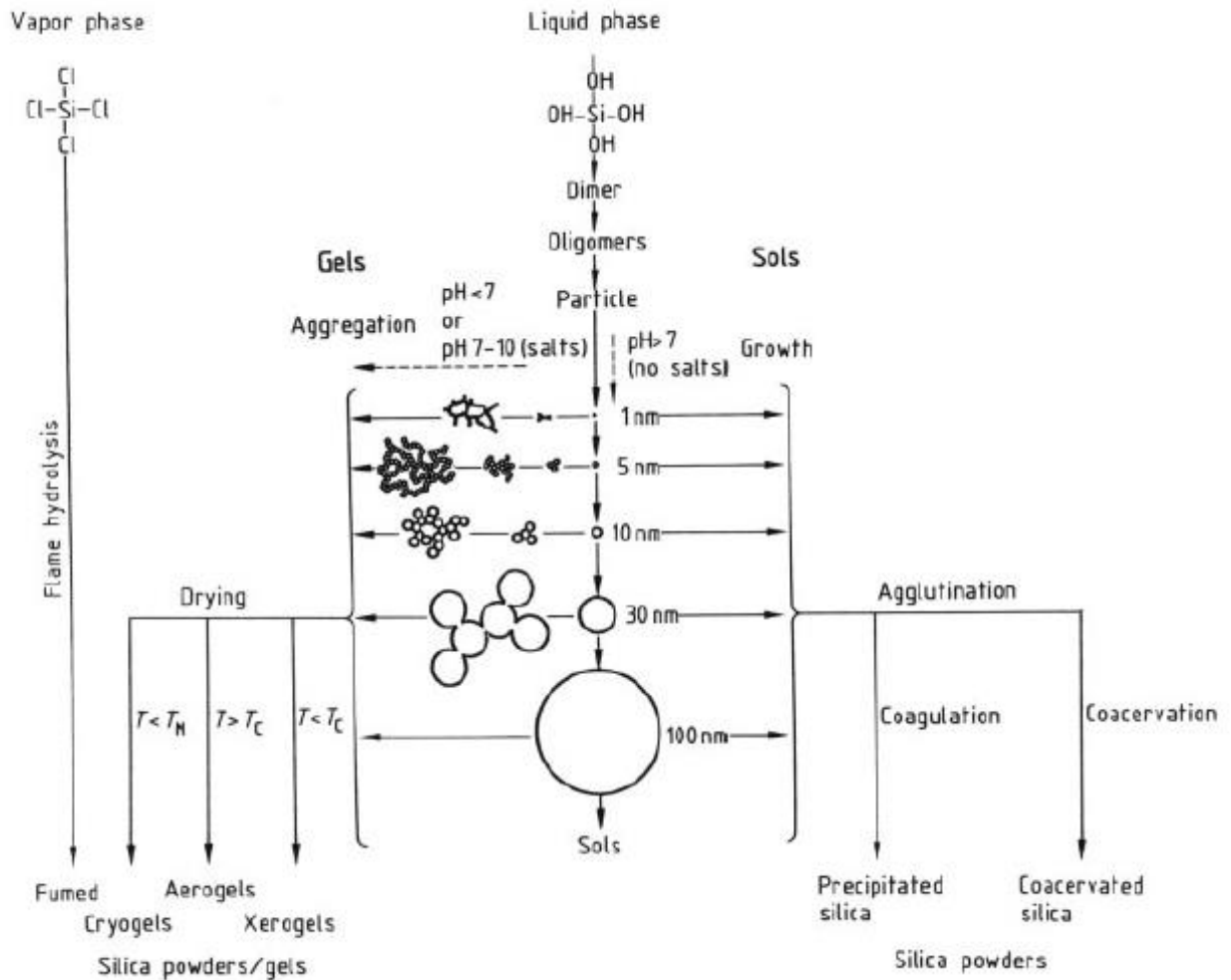
<b>Propriedade</b>	<b>Coloidal</b>	<b>Gel</b>	<b>Precipitada</b>	<b>Pirogênica</b>
SiO <sub>2</sub> (%)	15–50	96,5–99,6	85–95	98,3–99,8
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	50–750	200–800	25–700	35–410
Absorção de óleo (g/g)	0,9–3,0	1,5	1,5–3,5	0,5–3,0
pH em suspensão aquosa	3–5, 8–11	2,3–7,4	5,0–9,0	3,5–5,0
Perda ao fogo a 1200°C (%)	50–90	2–17,5	10–14	1–4
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,2–2,3	2,22	1,9–2,1	2,16
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,2–1,4	0,1–0,9	0,03–3,0	0,03–0,12
Tamanho de partícula (nm)	4–60	1–100	5–50	5–50
Índice de refração ( <i>n<sub>D</sub></i> )	1,35–1,45	1,35–1,45	1,45	1,45
Máximo de Na <sub>2</sub> O (%)	1	1	2	0,2

Fonte: Adaptada de Waddell (2006, p. 21)

A sílica pirogênica é uma sílica de pureza muito alta e obtida em partículas finamente divididas, porém muito cara, pelo seu alto custo de produção e pelas suas características de elevada qualidade, sendo obtida como um subproduto do processo de produção de silício conduzido por uma redução carbotérmica da sílica (geralmente na forma de quartzo), em forno de arco elétrico, ou ainda, via um processo realizado em fase gasosa, chamado de hidrólise e oxidação em chama do SiCl<sub>4</sub> (WADDELL, 2006; FLÖRKE *et al.*, 2007).

As outras três (coloidal, gel e precipitada), são obtidas em fase aquosa a partir da reação entre um uma solução aquosa de silicato de um metal alcalino com ácidos minerais, geralmente ácido sulfúrico ou clorídrico, mas a grosso modo, o que diferencia uma da outra é o tamanho da partícula na sua formação, conforme ilustrado na Figura 5. Dependendo dos parâmetros pH, concentração de SiO<sub>2</sub> no meio e temperatura, uma ou outra sílica pode ser formada. Em condições de baixa concentração de sílica em meio alcalino (<50%) e eletrólitos (< 0,2 N), pH entre 8 e 9 e agitação forma-se a sílica coloidal, se mantendo em suspensão durante anos, sem precipitar pelo baixo tamanho das partículas. Com o aumento das concentrações de sílica e eletrólitos e com pouca agitação, os géis passam a ser formados. A sílica precipitada é obtida com altas temperaturas e agitações em pH básico (7 – 10), impedindo a formação do gel e formando partículas grandes rapidamente até sua precipitação (WADDELL, 2006; FLÖRKE *et al.*, 2007).

Figura 5 – Esquema dos tipos de sílicas amorfas, diferenciando a gel da coloidal/sol e precipitada



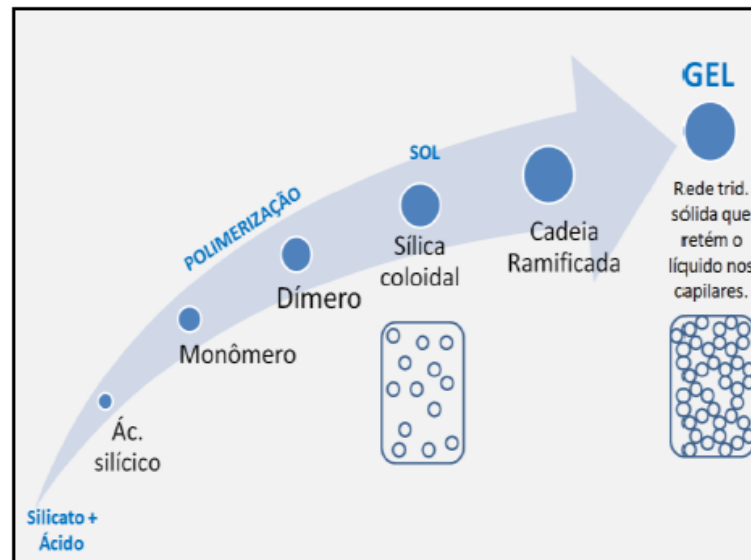
Fonte: Flörke *et al.* (2007, p. 37)

### 3.2.2.1 Sílica gel

A sílica gel é um polímero inorgânico e amorfo obtido através da aglutinação dos tetraedros de silicatos (Figura 1), formado a partir de ligações siloxanas (Si – O – Si) (CHAVES, 2008). O processo responsável pela formação da sílica gel é conhecido como sol-gel. Este processo consiste na formação de uma rede polimérica inorgânica tridimensional, por meio de reações químicas conduzidas em meio aquoso e a baixas temperaturas, comparado as da sílica pirogênica ou precipitada, onde através de uma suspensão coloidal ou solução se obtém o gel pela agregação de monômeros, neste caso o ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), conforme ilustrado pela Figura 6.

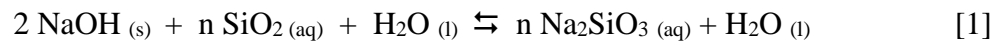


Figura 6 – Processo de polimerização do ácido silícico para formação do gel



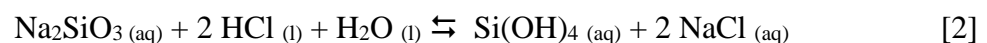
Fonte: Lima (2009, p. 48)

Conforme estudos feitos por Iler (1979) e Kalapathy, Proctor e Shultz (1999), sabe-se que é possível solubilizar a sílica amorfa presente na cinza da casca do arroz através de uma solução com pH maior que 10, geralmente hidróxido de sódio, formando silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), com uma solubilidade de 876 mg/l (Equação [1]).



onde n pode variar de 1,6 a 3,8.

A partir da neutralização do silicato de sódio, ácido silícico começa a ser formado e então, inicia-se a polimerização (Equação [2]). Em concentrações menores que 2 mmol/l o ácido silícico permanece como monômero. Conforme a concentração aumenta, ocorre a condensação do monômero em dímeros, iniciando-se a polimerização pois é termodinamicamente instável, até a formação de ácido polissilícico, evoluindo para partículas coloidais, conforme mostrado na Figura 6 (CHAVES, 2008).



Quando as partículas coloidais se formam, tem-se o que se chama de uma solução sol, definida pela dispersão de partículas coloidais em um meio líquido. O sol precisa estar estabilizado para permanecer neste estado, caso contrário, as partículas se agregam formando cadeias ramificadas, resultando em uma rede tridimensional sólida que retém o líquido nos

capilares, chamado de aquagel ou de álcogel quando o solvente for álcool (HOFFMANN *et al.*, 1996; CHAVES, 2008).

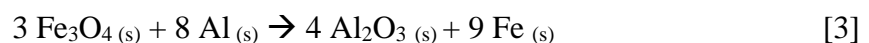
Neste processo (sol-gel), os principais parâmetros que governam a formação de sílica gel são: concentração de SiO<sub>2</sub>, pH do meio, tipo de solvente, concentração de eletrólitos, temperatura, velocidade e tipo de tecnologia usada na secagem e uso de aglutinantes. O pH afeta o tamanho para qual as partículas crescem. Entre valores de pH 5 e 7 a aglomeração é maior. Partículas menores são formadas em pH menores de 5 e maiores em pH de 6 a 10. Já no pH 2 a aglutinação não acontece pois corresponde ao ponto isoelétrico. Com o aumento da concentração o gel se forma mais rapidamente e quanto maior a temperatura, maior as partículas coloidais formadas (CHAVES, 2008).

### 3.2.2.2 Xerogel

Durante a remoção do líquido da estrutura do gel, geralmente por evaporação, o fenômeno é governado pela tensão superficial líquido-vapor, que causa o encolhimento da rede e a porosidade reduz consideravelmente. Com secagem lenta, o gradiente de tensão é reduzido e com a substituição de água por álcool, a tensão superficial é reduzida durante a evaporação, diminuindo o encolhimento dos poros e conseqüentemente, obtendo um sólido com maior área superficial específica. Após a remoção completa, é formado o xerogel. Suas características físico-químicas e mecânicas dependem diretamente das características do sol, bem como da agregação dessas (CHAVES, 2008; LIMA, 2009).

## 3.3 REDUÇÃO METALOTÉRMICA

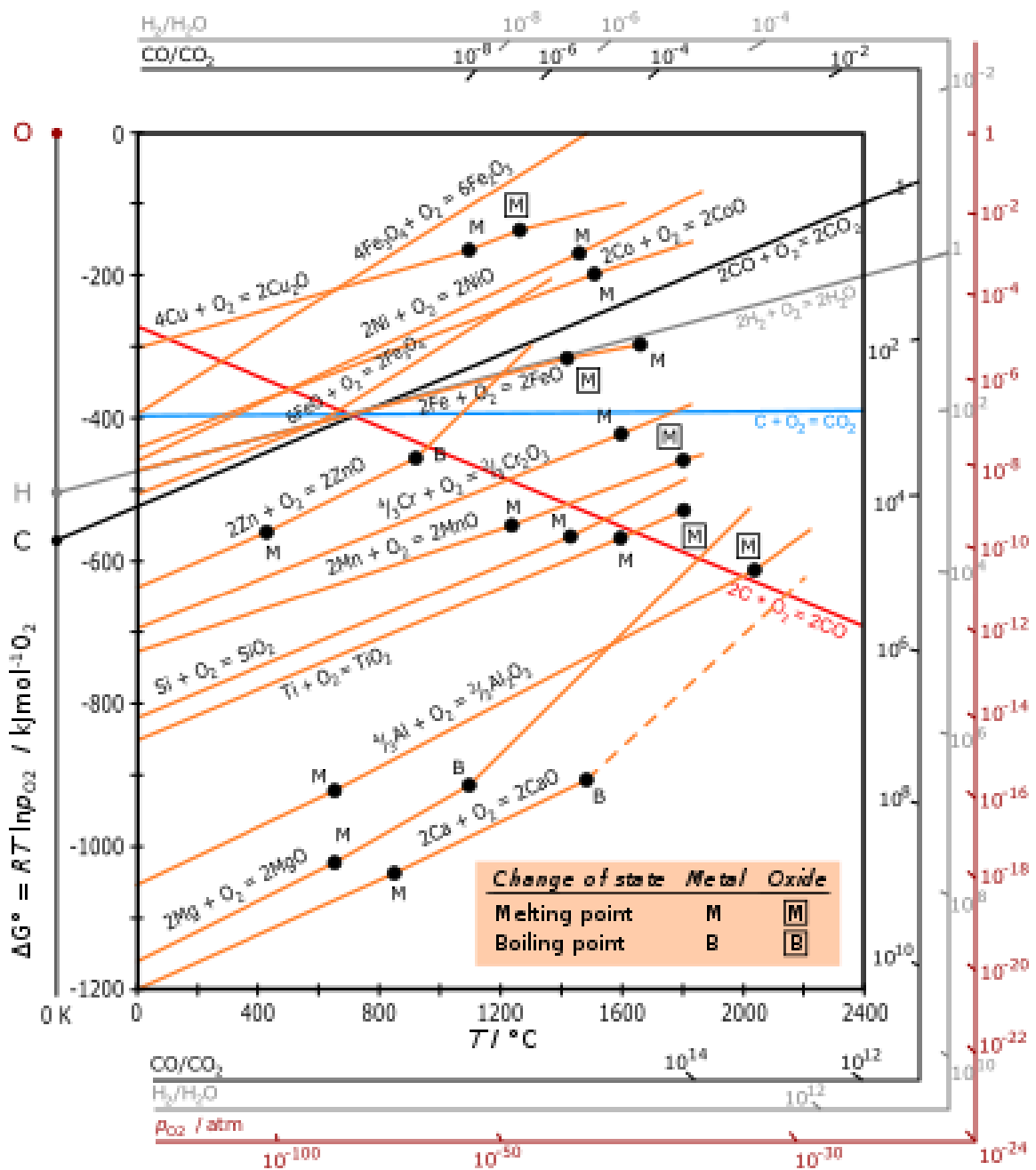
A redução metalotérmica é definida por Seetharaman *et al.* (2014) como um tratamento químico de redução de um óxido através de um metal que atue como agente redutor para a produção de um óxido ou outro metal. Um exemplo deste tipo de reação que é largamente utilizada é a produção de ferro a partir de óxido de ferro (II, III) e alumínio metálico, conforme Equação [3] (LIMA, 2000).



A redução metalotérmica é extremamente exotérmica, quanto maior a afinidade do agente redutor pelo oxigênio, tanto mais exotérmica a redução será. Por conta disso, as reações

necessitam somente de uma ignição inicial e após a própria reação se sustenta pela liberação de energia da reação. Este processo é fundamentalmente baseado no diagrama de Ellingham (Figura 7), onde a energia livre de cada substância é dada em função da temperatura e a diferença entre elas é a energia livre que será absorvida ou liberada na reação (SEETHARAMAN *et al.*, 2014).

Figura 7 – Diagrama de Ellingham

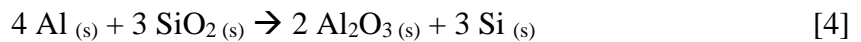


Fonte: Wikimedia Commons (2016)

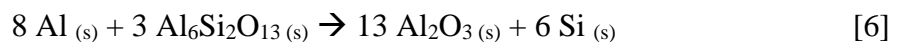
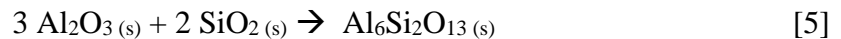
### 3.3.1 Redução aluminotérmica

A produção de silício metálico a partir da sílica é uma das reações possíveis utilizando a redução metalotérmica, ou mais especificamente para este trabalho, a redução aluminotérmica. Com base no diagrama de Ellingham, pode-se inferir que todos os metais, cuja curva está abaixo da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), são termodinamicamente favoráveis a redução da mesma (LARBI, 2010).

O princípio do processo de redução da sílica com alumínio está baseado na alta energia livre de formação da alumina em relação a sílica. Esta reação ocorre conforme mostrado na Equação [4] (KRISHNAN *et al.*, 1957).



Com a formação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), existe outras duas reações possíveis envolvendo a mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), a sua formação (Equação [5]) e sua subsequente redução, favorecida por temperaturas maiores que  $800^\circ\text{C}$  (Equação [6]) (DEQING; ZIYUAN, 2001):



Segundo Krishnan *et al.* (1957), com a adição de criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) a reação diminuiu a formação de alumina, formando uma escória de alumina-criolita, o que facilita a remoção de ambos os contaminantes do silício. Portanto, elevando a temperatura a  $800^\circ\text{C}$  e adicionando criolita à reação, a posterior purificação do silício se torna mais simples.

## 3.4 SILÍCIO

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, totalizando cerca de 28% da massa da crosta terrestre. Ele não é encontrado na sua forma metálica na natureza, apenas seus compostos. Seu principal composto é encontrado na forma de quartzo. Compõem a formação de diversos minerais de argila, como caulinita e de rochas, como arenitos e granitos. É relativamente inerte e resistente a maioria dos ácidos, porém reage com haletos e bases. Uma das suas principais propriedades é transmitir 95% dos comprimentos de onda das radiações

infravermelhas além de ser um semicondutor quando em seu estado cristalino. Estado esse que tem forma octaédrica, aparência azul acinzentado e brilho metálico (Figura 8). Já sua forma amorfa é mais reativa e com coloração parda (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014; SILVA, 2016).

Figura 8 – Fragmento de silício metálico puro



Fonte: Wikimedia Commons (2007)

### 3.4.1 Aplicações

As aplicações para esse elemento são várias e é tido como indispensável em diversos setores industriais. A argila e o quartzo são compostos importantes na produção de cimento *portland*. Por ser um material semicondutor e de grande disponibilidade, a indústria eletrônica, de células fotovoltaicas e circuitos eletrônicos têm grande interesse no silício. Além de entrar como componente para vidros, cristais, carbetos de silício e fontes laser (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014). No mercado, o silício é encontrado principalmente em três formas e cada uma delas está associada a um grau diferente de pureza. Essas formas, em ordem crescente de pureza são: silício grau metalúrgico (Si-GM), silício grau solar (Si-GS) ou silício policristalino e silício grau eletrônico (Si-GE) ou silício monocristalino. Ambos, Si-GS e Si-GE são obtidos utilizando como ponto de partida o de grau metalúrgico que tem pureza entre 98 a 99,5% e então purificado de acordo com o grau necessário. A pureza do Si-GS deve ser próxima a 9N (99,9999999%), enquanto o Si-GE deve ter entre 9N e 11N (SERODIO, 2009).

### 3.4.2 Produção

A produção de Si-GM da forma mais utilizada e barata atualmente é através da redução carbotérmica do quartzo puro em forno elétrico a arco convencional. O processo se baseia na redução do quartzo a temperaturas próximas a 2000°C, utilizando coque como agente redutor, de acordo com a reação da Equação [7]. Conforme o silício vai sendo formado, se acumula no fundo e depois é extraído e solidificado, conforme Figura 9 (SERODIO, 2009).

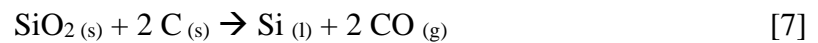
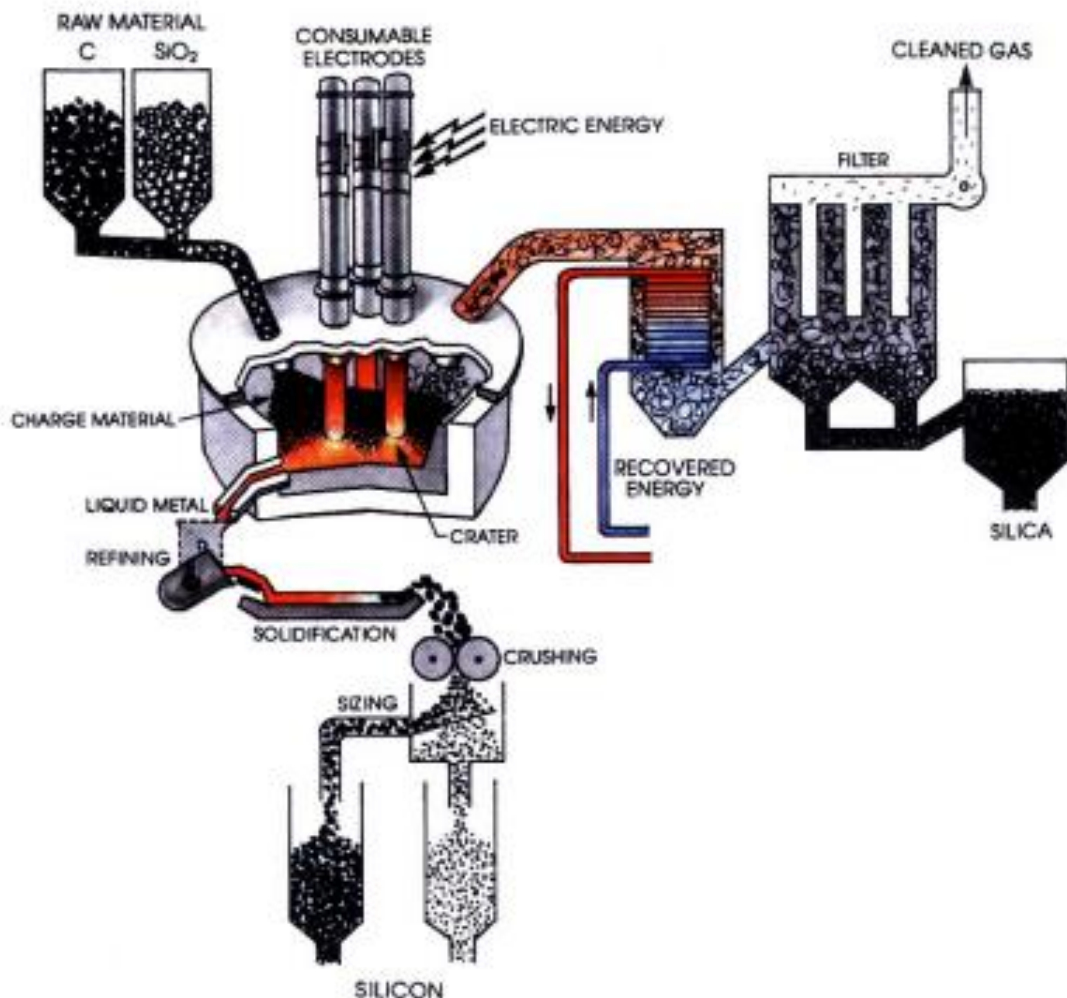


Figura 9 – Esquema de uma planta de produção de silício por redução carbotérmica



Fonte: Schei; Tuset; Tveit (1998)

O Si-GM, sai deste processo com até 99,5% de pureza contendo como impurezas os compostos presentes na Tabela 4.

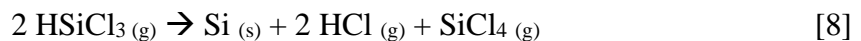
Tabela 4 – Níveis de impurezas presentes no Si-GM

<b>Impureza</b>	<b>Nível de contaminação (ppm)</b>
Al	1200
Fe	4000
Ca	1600 a 3000
B	20 a 60
P	20 a 60

Fonte: Adaptado de Serodio (2009, p. 8)

Após a produção, para ter seu uso ligado a placas fotovoltaicas, precisa passar pelo processo de purificação. O mais barato e utilizado é um método simplesmente físico, chamado de fusão por zonas. O processo consiste em fundir a extremidade superior de uma barra de silício fundido e deslocar o calor lentamente através da barra. As impurezas, vão decantando e sendo arrastadas pela fase líquida, enquanto a parte sólida fica com uma pureza bem mais elevada. Ao fim da barra, uma parte é cortada, pois é onde as impurezas se encontram. O processo se repete até se obter a pureza desejada (BRASIL, 2014).

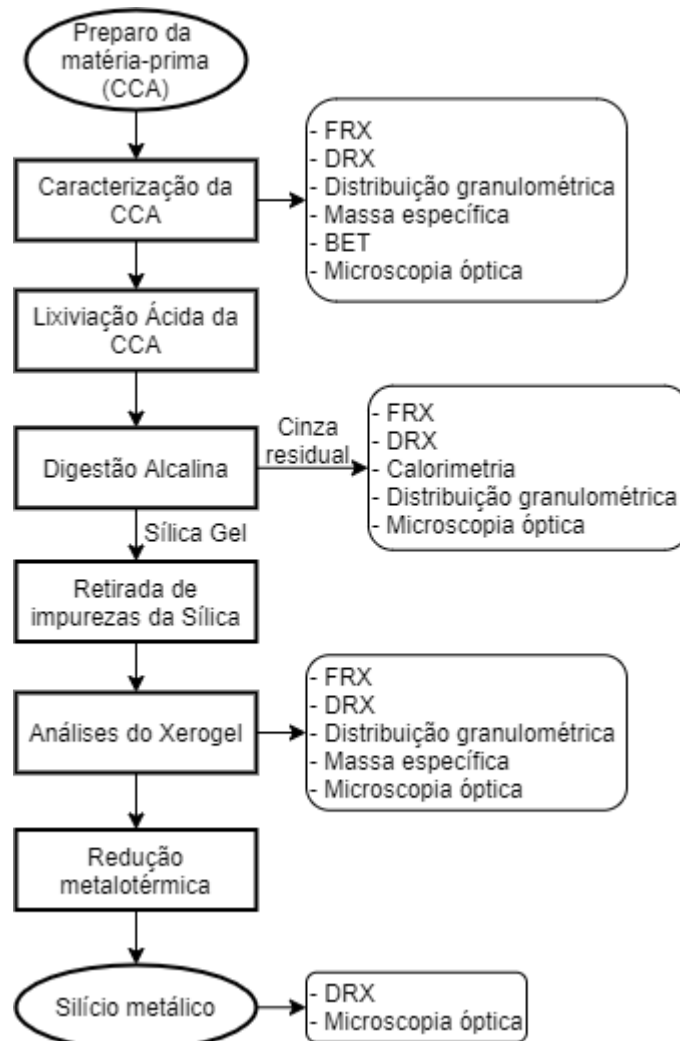
No processo Siemens, método químico de purificação, as barras de silício são submetidas a temperatura de 1150°C e expostas ao gás triclorossilano (HSiCl<sub>3</sub>). O gás se decompõe, depositando silício puro nas barras, atingindo níveis de impurezas na casa de uma parte por bilhão, ou seja, uma pureza de 99,9999999%. A decomposição do triclorossilano ocorre conforme Equação [8] (BRASIL, 2014).



## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção, é abordada a metodologia adotada para realização do trabalho, que basicamente se divide em três partes principais: caracterização da CCA; obtenção da sílica amorfa de elevada pureza, ou como chamada pela literatura, xerogel; e obtenção do silício metálico. O procedimento resumido pode ser consultado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Autor (2021)

Todos os procedimentos e equipamentos mencionados neste trabalho, foram realizados nos laboratórios da UNIPAMPA campus Bagé, exceto a Fluorescência de raios X que foi realizada na UNIPAMPA campus Caçapava do Sul. Por padrão, as secagens utilizadas neste trabalho serão feitas em estufa a 105°C durante 24 horas e a água utilizada é filtrada por osmose reversa, exceto quando especificado de forma diferente para ambos os casos.



#### 4.1 OBTENÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

Pensando no reaproveitamento de resíduos gerados por indústrias da região, decidiu-se utilizar a cinza da casca de arroz fornecida por uma empresa local, uma beneficiadora de arroz situada na cidade de Bagé, Rio Grande do Sul. O material cedido passou por uma queima controlada em uma caldeira industrial.

A cinza, como recebida da empresa que a cedeu, é muito heterogênea, com a presença de cascas não queimadas, aglomerados de cinza e partículas de sílica cristalina (flocos brancos), conforme pode-se observar na Figura 11.

Figura 11 – Cinza da casca de arroz conforme recebida



Fonte: Autor (2021)

A cinza apresenta características de um pó finamente dividido e para deixar a cinza da casca de arroz mais homogêneas, foi feita classificação granulométrica para separar as partículas por tamanho, além de retirar outras partículas não interessantes ao processo que possam estar presentes. O equipamento que foi utilizado para tal é um agitador de peneiras eletromagnético, conforme Figura 12.

Utilizou-se as peneiras de abertura 32, 64, 115 e 270 *mesh*. Após a peneira de 64 *mesh*, que já retira a maior parte dos interferentes, aquela que apresentar maior quantidade retida de cinzas foi caracterizada e utilizada como matéria-prima inicial para o processo de obtenção da sílica.

Figura 12 – Agitador eletromagnético de peneiras



Fonte: Didática Artigos para Laboratórios Ltda (2019)

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CCA

A partir do material que foi preparado na seção 4.1, foram realizadas análises para determinar as condições iniciais da matéria-prima que foi utilizada. A partir destas, é possível comparar com resultados da literatura.

### 4.2.1 Composição elementar

As análises de Fluorescência de Raios X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Bruker, modelo S1 TURBO<sup>SD</sup> dos laboratórios LATRAM da UNIPAMPA campus Caçapava do Sul. O equipamento detecta todos os elementos com número atômico maior ou igual a 12, ou seja, a partir do magnésio. As amostras foram submetidas aos ensaios na condição natural em que se encontram, acondicionadas em um saquinho transparente, conforme Figura 13.

Figura 13 – Amostra acondicionada para análise de FRX



Fonte: Autor (2021)

O equipamento utiliza uma técnica não-destrutiva que se baseia na emissão de radiação eletromagnética de alta energia, como raios X e/ou gama, excitando os elétrons e promovendo uma transição eletrônica para um orbital de maior energia. Durante o retorno ao seu estado fundamental, é emitida energia. Esta, é característica para cada elemento químico, permitindo sua identificação, além de sua quantificação de acordo com a intensidade de energia liberada (FERRETTI, 2009; LIMA, 2009).

Além da CCA, a cinza pós digestão alcalina e a sílica também foram submetidas a FRX para quantificação de óxido de silício além de possíveis contaminantes.

#### 4.2.2 Cristalinidade

De acordo com IARC (1997), a presença de fases cristalinas de sílica, quando inaladas, implicam em riscos à saúde, portanto busca-se produzir sílica que não atinja grau de cristalinidade, ou seja, ausência de quartzo e cristobalita. Além disso, a DRX pode ajudar a prever qualitativamente algumas espécies presentes na amostra analisada. Para verificar as estruturas moleculares das espécies presentes nas amostras, foi utilizado um difratômetro de raios X, marca Rigaku e modelo Ultima-IV, conforme Figura 14.

Figura 14 – Difratômetro de Raios X Rigaku



Fonte: Rigaku Corporation (2019)

A difratometria de raios X é uma técnica responsável pela identificação de estruturas atômicas e moleculares, muito difundida e largamente utilizada. Uma onda de raios X incide sobre o material, onde as estruturas cristalinas difratam esse feixe em várias direções específicas. Os ângulos e intensidades dos feixes difratados são lidos e a partir deles as posições

dos átomos dentro dos cristais podem ser determinadas, revelando a estrutura molecular do material analisado, bem como suas ligações químicas (EWALD, 1999).

Essa análise é essencial para definir se o objetivo deste trabalho pode ser alcançado, visto que ele é o melhor método para avaliar se a sílica foi reduzida para silício metálico.

#### 4.2.3 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica da matéria-prima foi obtida através de um granulômetro a laser, marca Cilas, modelo 1190L, como o que é mostrado na Figura 15, onde é lida uma faixa de tamanhos de partículas e a faixa com maior concentração de partículas é considerada como o tamanho médio das partículas contidas na amostra analisada.

Figura 15 – Granulômetro a laser Cilas



Fonte: CPS US (2019)

A técnica empregada para a determinação da distribuição granulométrica é a difração laser. Ela consiste na dispersão do material sólido em um fluido em movimento. As partículas do material causam uma descontinuidade no feixe do laser. De acordo com a leitura do feixe após passar pelo meio particulado, é calculada a distribuição de tamanhos de partículas (PAPINI, 2003).

#### 4.2.4 Massa específica

A massa específica foi obtida a partir de um picnômetro gasoso alimentado com hélio de marca Quantachrome Instruments e modelo: ULTRAPYC 1200e, equipado com balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, conforme Figura 16.

Figura 16 – Picnômetro gasoso Quantachrome (A) e Balança analítica Shimadzu (B)



(A)



(B)

Fonte: Quantachrome Instruments (2019a)

O picnômetro gasoso, geralmente, utiliza o hélio como gás dispersante, pois penetra facilmente nos poros pelo seu pequeno diâmetro atômico, além de ser inerte, revelando o verdadeiro volume de uma partícula. A partir da massa da amostra e do volume obtido no picnômetro, a massa específica real pode ser calculada conforme Equação [9] (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

$$\rho = \frac{m_a}{v_a} \quad [9]$$

#### 4.2.5 Área superficial específica

A área superficial da partícula foi obtida a partir de um analisador de área superficial de marca Quantachrome Instruments e modelo NOVA 4200e, utilizando gás nitrogênio para adsorção nos poros, conforme Figura 17.

A técnica utilizada na aquisição de dados para a área superficial específica é a BET. Ela se baseia na determinação da quantidade de moléculas de adsorvato necessárias para formar uma monocamada sobre a superfície e poros do sólido de interesse, obtendo assim, a área superficial específica (SANTANA *et al.*, 2012).

Figura 17 – Analisador de área superficial Quantachrome



Fonte: Quantachrome Instruments (2019b)

### 4.3 TRATAMENTO DE PURIFICAÇÃO DA CCA

A cinza, como obtida da empresa, contém diversos óxidos inorgânicos presentes, mas principalmente e de menor interesse para este trabalho, é a presença dos óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Para a remoção destes óxidos, uma lixiviação ácida foi utilizada.

#### 4.3.1 Lixiviação ácida

Larbi (2010) avaliou a melhor condição para remoção dos contaminantes da cinza da casca de arroz, variando o tempo de lixiviação de 1 a 4 horas e a temperatura de 60 a 90°C, utilizando HCl com pureza de 37% a uma concentração de 10% em massa. Quanto maior o tempo e a temperatura, mais impurezas eram removidas. Porém, como o autor utilizou somente um ácido, foi analisado, neste trabalho, algumas outras opções de ácidos para avaliar se uma melhor performance pode ser alcançada na remoção dos contaminantes, conforme Tabela 5. Foi utilizado a mesma condição do autor citado, além de utilizar HCl menos concentrado e duas variações da combinação de ácido clorídrico e ácido nítrico, comumente chamadas de “água régia”, escolhidas por seu alto poder corrosivo de metais.

A cinza utilizada foi submetida a uma lixiviação ácida com a melhor condição ácida analisada por 4 horas a aproximadamente 100°C sob agitação constante e feita em béquer fechado com vidro de relógio para diminuir a taxa de evaporação, mantendo todo o conjunto dentro da capela. Após o tempo de lixívia, foi filtrado com papel filtro analítico, a cinza lavada

com água até pH constante e o filtrado descartado. A cinza lixiviada foi seca em estufa e acondicionada para o próximo passo.

Tabela 5 – Condições testadas a para avaliar melhor desempenho de lixiviação

Ácido	Concentração	Tempo (h)
HCl	2,74 M (10 w%)	4
HCl	1 M	4
HCl e HNO <sub>3</sub>	3:1 v	4
HCl e HNO <sub>3</sub>	1:1 m	4

Fonte: Autor (2021)

#### 4.4 OBTENÇÃO DA SÍLICA GEL

A sílica presente na cinza foi extraída através de uma digestão alcalina, seguida do processo sol-gel e passou por lavagens para retirada de eletrólitos do meio, buscando obter uma sílica com baixa quantidade de contaminantes.

##### 4.4.1 Digestão alcalina

Para estabelecer a melhor condição de digestão alcalina, usou-se como base o trabalho de Oliveira *et al.* (2007), fazendo algumas modificações. A quantidade de NaOH foi aumentada em 4% para reagir com possíveis resquícios de ácidos na cinza lixiviada. Por questões de disponibilidade e por saber empiricamente que a redução de NaHCO<sub>3</sub> não altera muito a quantidade de sílica extraída, optou-se em diminuí-lo em 50% e o tempo de 4 horas foi mantido.

A cinza lixiviada foi submetida a uma digestão alcalina por 4 horas com hidróxido de sódio na proporção de 1:1,3 em massa (uma parte de cinza, para 1,3 parte de hidróxido de sódio), juntamente com o equivalente a 50% da massa de cinza de bicarbonato de sódio que atuará como agente catalisador da reação.

Segundo Iler (1979), o catalisador para este caso funciona sendo quimicamente absorvido, fazendo com que as coordenações na superfície do átomo de silício aumente em quatro vezes e com que as ligações dos átomos de silício subjacentes com oxigênio sejam enfraquecidas. Rambo (2009), mostra que a extração de sílica aumenta consideravelmente ao utilizar grande quantidade deste catalisador.

A cinza e os reagentes foram colocados em um balão de fundo redondo e adicionado o equivalente a 10 vezes a massa de cinza em água e submetido a aquecimento (ponto de fervura) e conectados a um condensador para diminuir as perdas de solvente por evaporação, conforme Figura 18.

Figura 18 – Disposição utilizada na digestão alcalina da CCA lixiviada



Fonte: Autor (2021)

Após as 4 horas de digestão e esfriar, filtrou-se com papel filtro analítico, para separar a cinza residual do líquido de interesse (silicato de sódio). Lavou-se a cinza deste processo com água até pH constante, secou-se e acondicionou-se para as análises de FRX, DRX, distribuição granulométrica, microscopia e calorimetria. Analisou-se a cinza residual em um calorímetro da marca Parr, modelo 6200 com bomba calorimétrica, para avaliar se este resíduo tem propriedades energéticas aproveitáveis. O filtrado foi utilizado conforme descreve o próximo item.

#### 4.4.2 Sol-Gel

De acordo com Chaves (2008), quando duas partículas com baixa carga de superfície colidem, ocorre a agregação de partículas. O autor explica que a agregação das partículas de sílica é maior em pH neutro. Portanto, no momento em que a neutralização estiver ocorrendo, quando atingido o pH 7, o melhor estado de agregação de partículas e subsequente formação de gel é obtido, maximizando a polimerização do ácido silícico.



A neutralização foi feita pingando ácido sulfúrico concentrado diretamente na solução de silicato de sódio utilizando uma pipeta, acompanhando o pH com o auxílio de um medidor de pH de bancada da marca Metrohm e modelo 827 pH lab, previamente calibrado, sob agitação com agitador mecânico para que o gel não solidifique todo o meio e mantê-lo homogêneo até o final da reação, que é atingido no pH 7, conforme Figura 19.

Figura 19 – Disposição utilizada para neutralização e consequente formação do gel de sílica



Fonte: Autor (2021)

#### 4.4.3 Lavagem do gel

Como o objetivo é obter uma sílica o mais pura possível, quanto menor a quantidade de eletrólitos presentes mais pura a sílica obtida será. Portanto, lavagens foram feitas no gel com o intuito de retirar os sais dissolvidos provenientes da neutralização.

Por ser uma estrutura relativamente rígida, o gel não permite o uso de filtração a vácuo comum, pois dificulta a passagem de água através dele. Então, a lavagem foi conduzida através da utilização de decantação da sílica gel por gravidade, esperando 24 horas para que a sílica decante, enquanto o sobrenadante (água com eletrólitos) foi retirado e descartado. Após decantação e subsequente retirada do sobrenadante, o béquer é novamente cheio de água deionizada e submetido a agitação por 20 minutos em agitador mecânico para homogeneizar toda a solução e deixado decantar novamente por 24 horas. Repetiu-se este processo 6 vezes, que foi suficiente para baixar consideravelmente a condutividade do sobrenadante retirado.

#### 4.4.4 Obtenção do xerogel

Após as lavagens, para obter o xerogel, o gel foi submetido a secagem em estufa a 105°C por aproximadamente 48 horas, pois ele contém muita água em sua estrutura polimérica. Após o período de secagem, o xerogel foi submetido a um moinho analítico para quebrar os aglomerados de partículas e lavado novamente com água para retirar possíveis resquícios de sais e filtrado a vácuo.

Após ser seco, pesado e embalado encaminhou-se para as análises de DFR, FRX, distribuição granulométrica, massa específica e microscopia óptica para comparar com xerogéis obtidos por outros autores.

#### 4.5 REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DA SÍLICA AMORFA

A redução do xerogel de sílica com alumínio, necessita de uma atmosfera sem oxigênio, porém não foi possível encontrar um equipamento apropriado que operasse com atmosfera controlada e, portanto, foi necessário encontrar alguma maneira de conduzir o experimento de forma que a atmosfera tivesse o mínimo possível de oxigênio. O forno forja (Figura 20) foi a opção com maior chance de atingir o propósito de atmosfera sem oxigênio, pois ele trabalha queimando gás e para a queima ocorrer é necessário utilizar o oxigênio, em tese, deixando a região interna do forno sem oxigênio ou com baixa quantidade do mesmo.

Figura 20 – Forno forja utilizado para redução.



Fonte: Autor (2021)

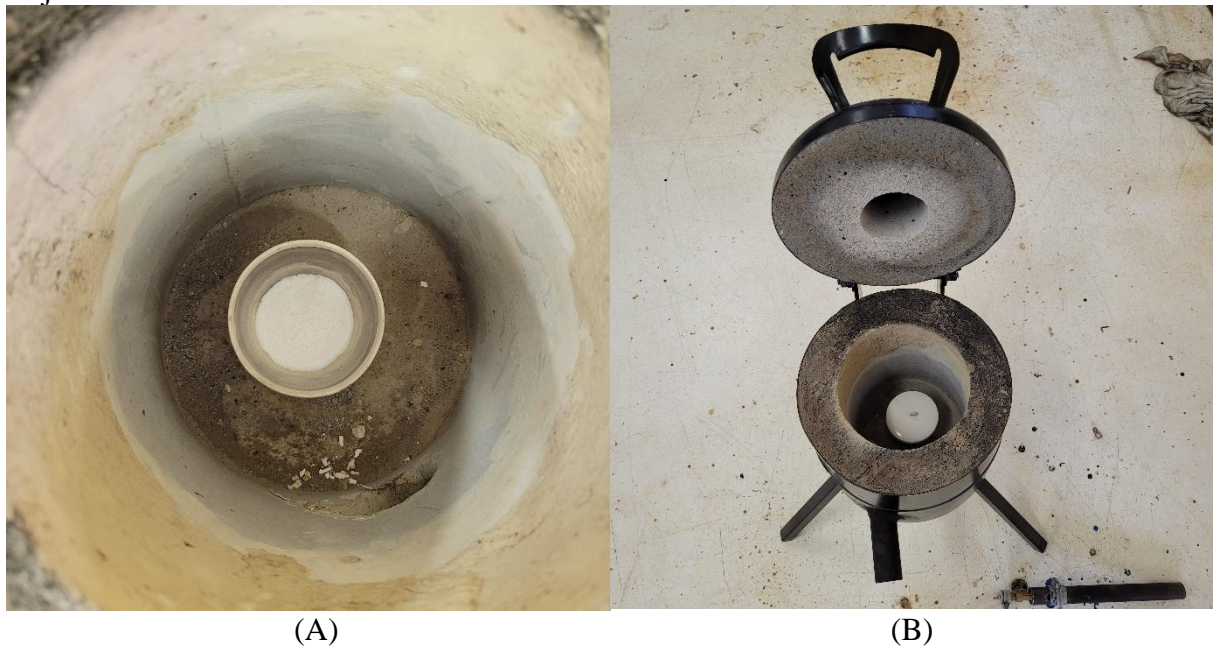
A reação foi realizada utilizando uma mistura de xerogel de sílica, anteriormente obtido, com limalha de alumínio P.A. (Figura 21) em um cadinho cerâmico com uma camada adicional sobre a mistura sílica/alumínio de sílica xerogel (Figura 22 A) e com uma tampa do mesmo material do cadinho (Figura 22 B), como proteção adicional contra a entrada de oxigênio, conforme mostra a.

Figura 21 – Limalha de alumínio (A) e cadinho utilizado para redução com a mistura sílica/alumínio (B).



Fonte: Autor 2021

Figura 22 – Cadinho com mistura sílica/alumínio e camada sílica por cima já dentro do forno forja



Fonte: Autor (2021)

De acordo com Larbi (2010) e Krishnan *et al.* (1957), um excesso de agente redutor é necessário para concluir a redução nos momentos finais do processo. Foi utilizado 5% em excesso de alumínio em massa para este fim, levando em conta a devida proporção estequiométrica.

Um forno foi ajustado para atingir a temperatura necessária, de aproximadamente 800°C e foi mantido nesta temperatura por 40 minutos. Aferiu-se a temperatura geral interna do forno com auxílio de um pirômetro e após o interior do mesmo atingir a temperatura começou-se a contar o tempo.

Após este procedimento, resfriou-se lentamente, deixando dentro do próprio forno até a temperatura atingir 200°C e então retirou-se do forno, deixando resfriar até temperatura ambiente. O material foi cuidadosamente separado da camada superior de sílica e encaminhado para análise de DRX para verificar a formação de silício.

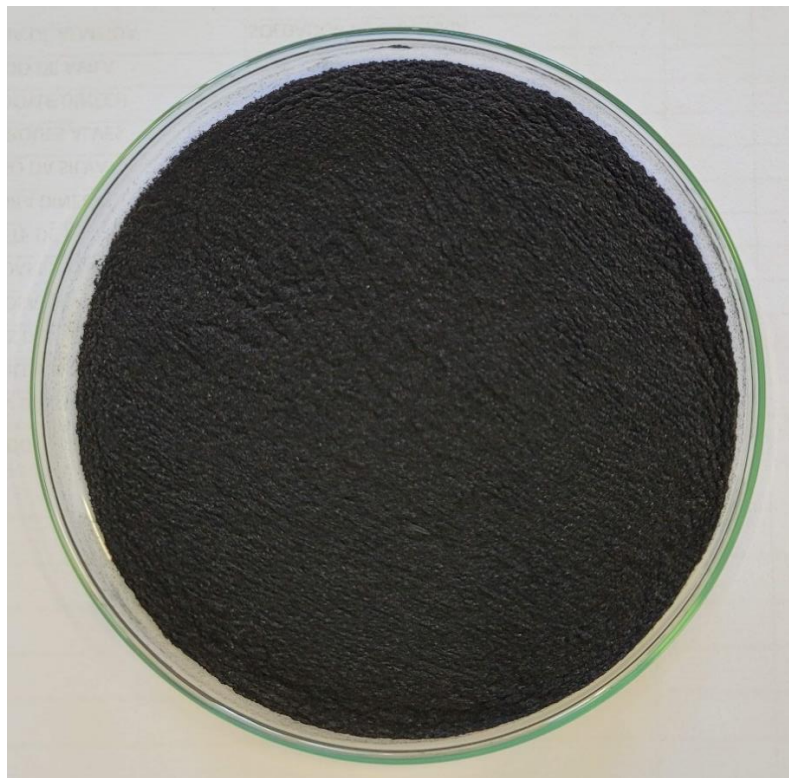
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos nos processos descritos na seção anterior e devidamente discutidos além de comparar alguns resultados com a literatura.

### 5.1 PREPARO DA AMOSTRA

Pouca cinza ficou retida na peneira de *270 mesh* e não seria suficiente para o processo, por conta disso a cinza que foi utilizada para os procedimentos, foi a que ficou retida na peneira de *115 mesh*. Após a separação, a cinza ficou com o aspecto bem homogêneo, conforme pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 – Cinza após a separação, retida na peneira *115 mesh*



Fonte: Autor (2021)

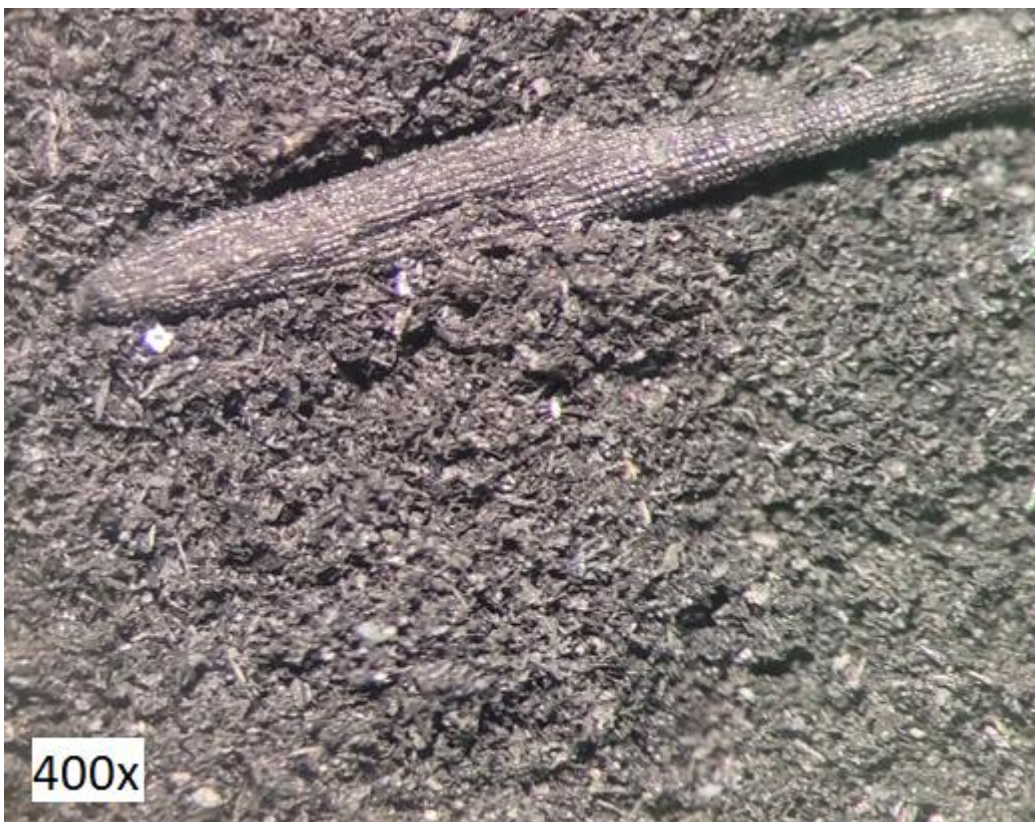
Sem auxílio de um microscópio já é possível verificar que a separação realizada não foi capaz de retirar as pequenas partículas de sílica cristalina, pois é possível observar pequenos pontos brancos reflexivos na cinza, o que indica presença de composto cristalino.

## 5.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA CCA

### 5.2.1 Microscopia óptica da CCA utilizada

A cinza foi analisada por microscopia para avaliar se é possível observar a diferença de tamanho entre partículas, para observar as partículas de sílica cristalina e ver se alguma outra estrutura está presente, conforme Figura 24.

Figura 24 – Micrografia com aumento de 400x da CCA após a separação por peneiras



Fonte: Autor (2021)

Após realizar a microscopia é possível verificar com facilidade a presença das pequenas partículas de sílica cristalina, que inclusive podem ser vistas brilhando por conta do reflexo da luz do microscópio no canto superior esquerdo da micrografia. A maioria dessas partículas são bem pequenas, vistas como pequenos pontos brancos mesmo com aumento de 400 vezes.

Mesmo após a separação por peneiras, ainda ficaram alguns poucos resquícios de cascas queimadas, porém fragmentos delas, pouco perceptíveis a olho nu. Já as partículas de cinza em si, são bem difíceis de observar, mas é possível perceber que elas ficam aglomeradas.

### 5.2.2 Composição da CCA

Quanto maior a quantidade de sílica na cinza da casca de arroz, mais rentável se torna a retirada da mesma além de deixar o processo mais eficiente. Para descobrir a quantidade sílica na CCA utilizada neste trabalho, a composição elementar da cinza foi analisada por FRX e pode ser verificada na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado da FRX da CCA utilizada, juntamente com os resultados obtidos por outros autores

	Compostos (% em massa)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
CCA presente trabalho	92,06	<0,01	0,26	1,15	NR <sup>2</sup>	3,12	0,23	<0,01	0,44	2,45
Cordeiro (2006, p.176)	82,62	0,38	0,49	0,85	0,05	1,8	0,3	0,1	0,67	0,9
Larbi (2010, p.47)	91,5	1	0,42	0,57	0,18	1,23	0,04	NR <sup>2</sup>	0,3	0,3
Qingge <i>et al.</i> (2004, p.522)	92,4	0,3	0,4	0,7	0,7	2,54	0,11	NR <sup>2</sup>	0,3	0,51

Fonte: Autor (2021)

O equipamento utilizado para realizar a análise de fluorescência de raios X, lia somente elementos com número atômico a partir de 12, ou seja, a partir do magnésio. Por conta disso, a quantidade de sódio, foi deixada com uma nota. Como pode ser visto, a cinza contém diversos óxidos minerais que variam conforme composição do solo em que o arroz originalmente foi plantado e também dos produtos que recebeu durante o plantio. A retirada desses óxidos, principalmente aqueles de metais alcalinos e alcalinos terrosos são essenciais para obter uma sílica com alta pureza.

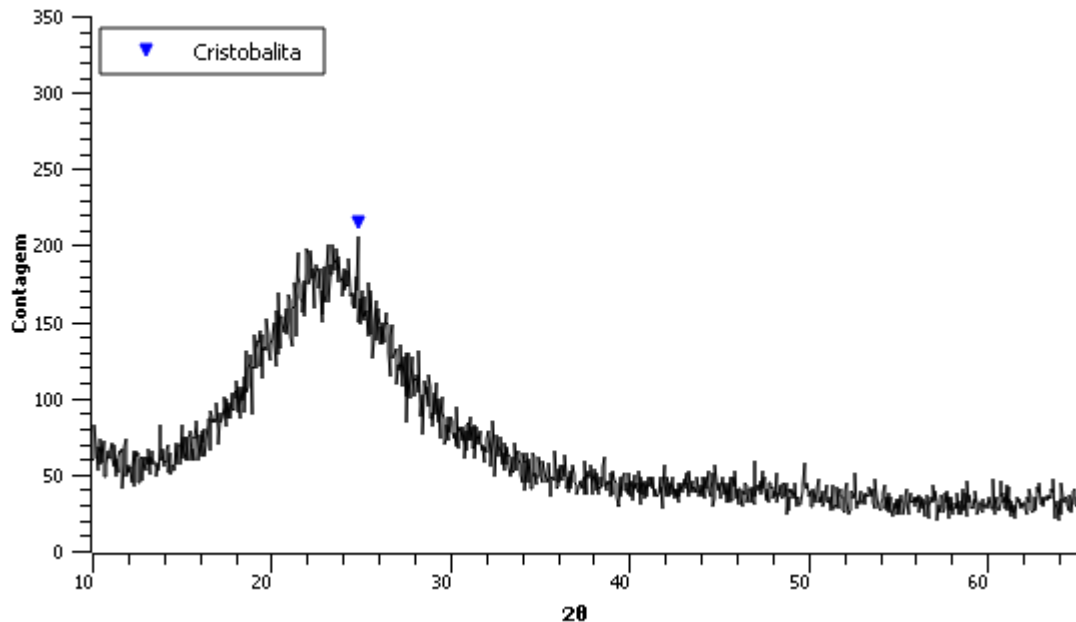
### 5.2.3 Cristalinidade da CCA

Como já foi verificado na microscopia, supostamente, existe a presença de sílica cristalina na cinza e através da DRX, podemos comprová-la. Como pode ser visto no Gráfico 2, pode-se notar a presença predominante da sílica amorfa que é a de interesse do presente trabalho identificada pelo pico largo por volta dos 24°. Porém, o pico indicado no difratograma, mostra a presença de estruturas cristalinas presentes na CCA, indicando ser cristobalita, porém,

<sup>2</sup> Não Relatado

em quantidades bem menores se comparadas com a amorfa, pois seus picos ficaram sobrepostos ou pouco perceptíveis, ficando difícil dizer o que é ruído e o que realmente é um sinal.

Gráfico 2 – Difratoograma da CCA utilizada



Fonte: Autor (2021)

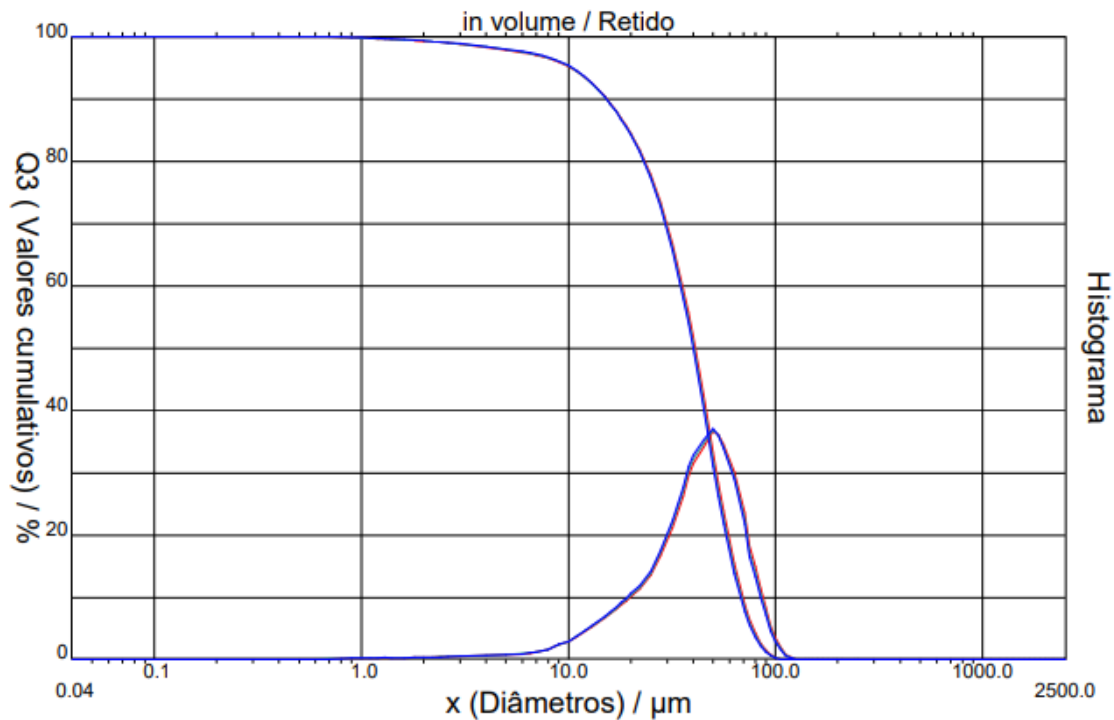
RAMBO (2009), FONSECA (1999) e diversos outros autores apontaram para presença de sílica cristalina na cinza. O fato de conter as sílicas cristalinas não afeta nos próximos passos, pois ela sai junto da cinza residual, após a digestão alcalina, pois não dissolve no processo proposto. Porém, o problema fica mais ligado a uma questão de rendimento do processo, pois é uma sílica que foi “perdida”, pelo menos para o processo em questão, quando foi transformada em cristalina no processo de queima da casca. Uma maneira simples de resolver este problema, seria realizando uma queima mais controlada, não deixando ultrapassar de 700°C para evitar a cristalização da sílica amorfa presente na casca do arroz.

#### 5.2.4 Distribuição granulométrica da CCA

A distribuição granulométrica da cinza utilizada pode ser verificada conforme Gráfico 3, onde encontra-se a sobreposição de 3 medidas.



Gráfico 3 – Distribuição granulométrica da CCA utilizada



Fonte: Autor (2021)

A partir dos dados da análise, pode-se inferir que o tamanho médio das partículas fica em torno de  $42 \mu\text{m}$ . Além disso, 10% das partículas têm diâmetro inferior a  $15 \mu\text{m}$  e 90% das partículas têm diâmetro inferior a  $70 \mu\text{m}$ . Os valores obtidos se enquadram na faixa encontrada por outros autores da literatura, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação do tamanho de partícula da CCA com outros autores

Item	Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ )			
	CCA presente trabalho	Rambo (2009, p.69)	Pouey (2006, p.67)	Rodrigues (2008, p.54)
Tamanho médio	42	20,75	39 - 73	16
10% das partículas	< 15	< 3,3	< 10 - 27	< 3
90% das partículas	< 70	< 38	< 67 - 170	< 50

Fonte: Autor (2021)

### 5.2.5 Massa específica e área superficial da CCA

Os resultados obtidos pelas análises de picnometria gasosa e BET podem ser conferidos na Tabela 8, juntamente com resultados comparativos de outros trabalhos.

Tabela 8 – Comparação da massa específica e área superficial específica comparados com os obtidos por outros trabalhos

<b>Propriedade</b>	CCA presente trabalho	POUEY (2006, p.69)	RÊGO (2004, p.90)
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,969	1,764 – 1,88	2,1 – 2,3
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	57,744	23,27 – 46,31	4,01 – 21,33

Fonte: Autor (2021)

O valor de massa específica real obtido está dentro do esperado e do encontrado por outros autores. Já a área superficial específica apresentou um valor um pouco maior do que os autores citados, porém nada acima do normal. Este valor propicia uma melhor interação entre a partícula e a os reagentes que com ela reagiram.

Após toda a caracterização percebe-se que a CCA utilizada neste trabalho é muito similar a que outros autores utilizaram, mesmo tendo uma variação natural ligada ao solo em que o arroz foi cultivado, não apresentando grandes diferenças.

### 5.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA CCA

O resultado da investigação levou em consideração a quantidade de sílica remanescente na cinza após a lixiviação, obtido por FRX, em comparação com a cinza sem nenhum tratamento identificada pelo item zero, conforme exposto na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições de lixiviação investigadas

#	Ácidos	Concentração	Tempo (h)	SiO <sub>2</sub> (%)
0	-	-	-	92,06
1	HCl	2,74 M (10 w%)	4	96,16
2	HCl	1 M	4	95,35
3	Acqua Regia	3:1 v	4	95,4
4	HCl e HNO <sub>3</sub>	1:1 m	4	95,73

Fonte: Autor (2021)

Através dos percentuais de sílica após as lixiviações, pode-se concluir que todos eles atingem percentuais de remoção muito próximos. Por conta disso e por questões de disponibilidade de reagentes, optou-se pela condição #2. Após a lixiviação com HCl a 1 M, o filtrado ficou com aparência verde claro, conforme Figura 25.

Figura 25 – Filtrado pós lixiviação ácida com HCl



Fonte: Autor (2021)

## 5.4 DIGESTÃO ALCALINA DA CCA LIXIVIADA

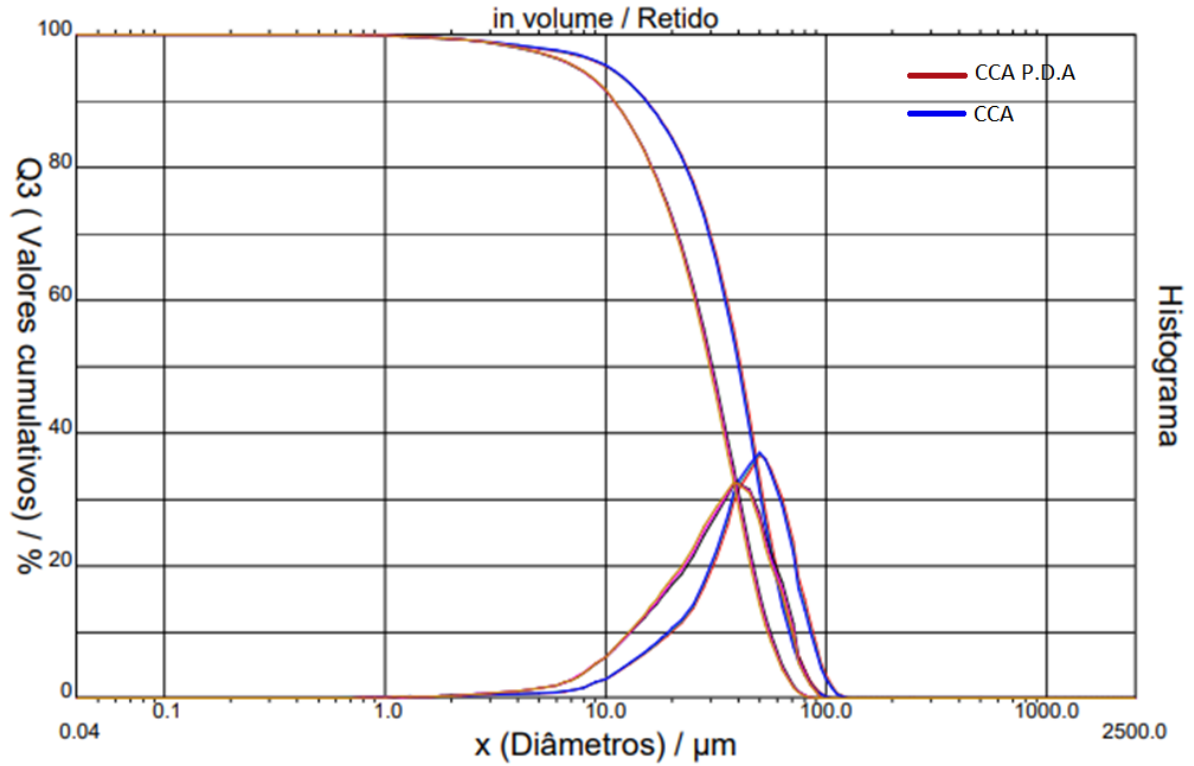
### 5.4.1 Cinza residual pós digestão alcalina

Após separar o filtrado pós digestão (silicato de sódio), que após a neutralização se tornará o gel de sílica, da cinza residual, pôde se perceber que as partículas tiveram uma considerável redução no seu tamanho, pois algumas passaram pelo mesmo filtro que na lixiviação as reteve. Para constatar este fato, uma análise granulométrica foi feita com a cinza residual, conforme Gráfico 4.

Através do gráfico, podemos comprovar de fato uma redução homogênea em praticamente todas as faixas de tamanho de partículas, que ocorreu devido a remoção da sílica da mesma, observando o deslocamento de toda a curva para a esquerda (vermelha)..

Esta cinza residual apresentou um aspecto mais uniforme após a digestão em comparação com a CCA antes dos processos, como pode ser visto na Figura 26. Através da micrografia da cinza residual com um aumento de 400 vezes (Figura 27), percebe-se com maior nível de detalhes essa uniformidade.

Gráfico 4 – Comparação da distribuição granulométrica da CCA e da cinza residual do processo, onde CCA P.D.A é a cinza pós digestão alcalina



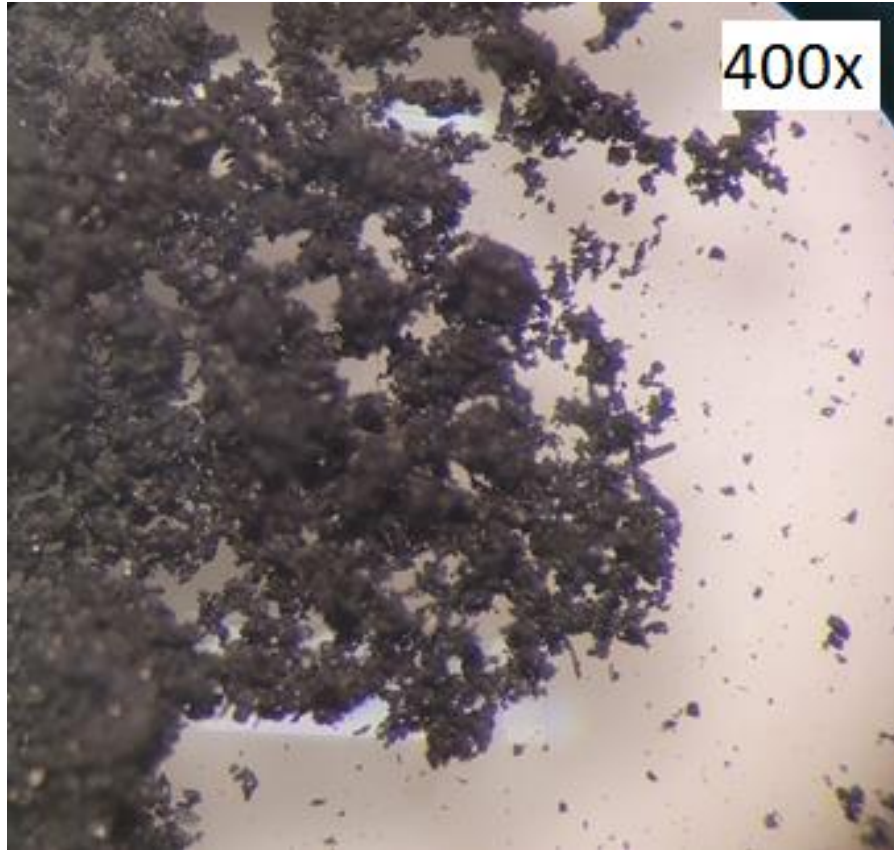
Fonte: Autor (2021)

Figura 26 – Cinza residual pós digestão alcalina



Fonte: Autor (2021)

Figura 27 – Micrografia com 400x de aumento da cinza residual pós digestão alcalina



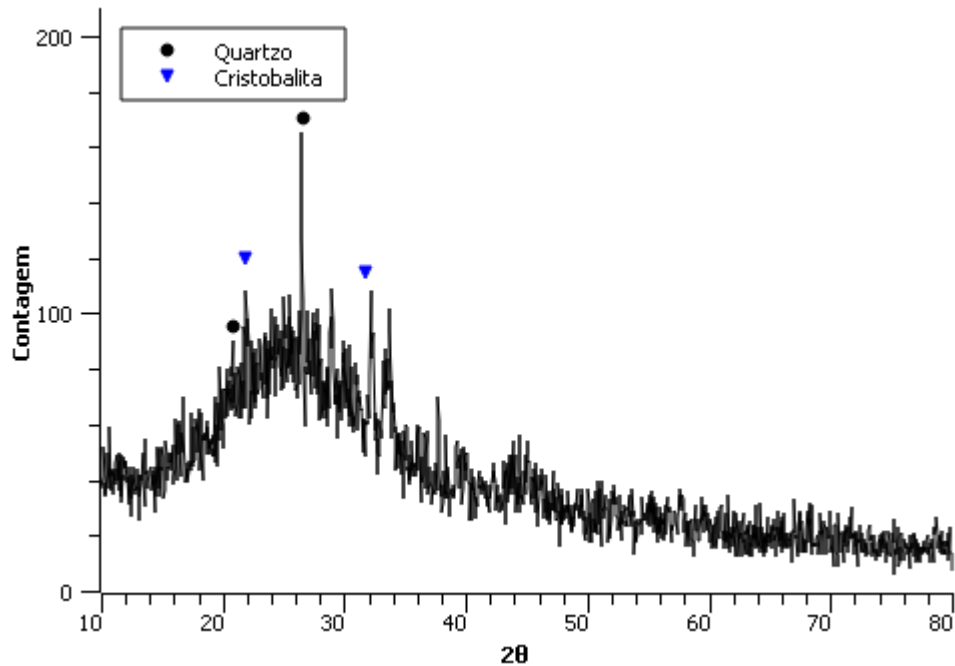
Fonte: Autor (2021)

Através da granulometria também podemos ressaltar que o tamanho médio das partículas foi de aproximadamente  $32\ \mu\text{m}$  e pode-se concluir que 10% das partículas apresentam diâmetro inferior a  $11\ \mu\text{m}$  e 90% delas são menores que  $56\ \mu\text{m}$ .

A presença dos pontos brancos na cinza continuou evidente, mesmo a olho nu, mostrando que a remoção da sílica cristalina realmente não ocorre por este método. Uma análise de DRX (Gráfico 5 – Difratoograma da cinza residual pós digestão alcalina Gráfico 5) comprova essa presença através dos picos identificados no gráfico, além de ainda evidenciar a presença de sílica amorfa, pelo mesmo pico largo em  $22^\circ$  já evidenciado anteriormente, porém com menor intensidade, demonstrando uma menor quantidade da mesma, em relação a cinza inicial.

Uma análise de FRX (Tabela 10) mostra que a quantidade de sílica comparada aos outros compostos ainda é grande, porém vale ressaltar que essa quantidade de sílica é relativa aos compostos que são lidos pelo equipamento de FRX, que são uma fração da composição geral da mesma, ou seja, isso não significa que resta muita sílica na cinza residual, pois a quantidade de carbono neste resíduo é bem grande e não é lida pelo equipamento e isso se comprova através do teste de calorimetria realizado no material. Outro fato que explica a leitura consideravelmente alta de sílica neste resíduo é a presença da sílica cristalina.

Gráfico 5 – Difratoograma da cinza residual pós digestão alcalina



Fonte: Autor (2021)

Tabela 10 – Comparação da composição da cinza ao longo do processo.

	Compostos (% em massa)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>CCA pré-tratamento</b>	92,06	<0,01	0,26	1,15	NR <sup>3</sup>	3,12	0,23	<0,01	0,44	2,45
<b>CCA lixiviada</b>	96,26	<0,01	0,1	0,41	NR <sup>3</sup>	1,15	0,15	<0,01	1,13	<0,01
<b>Cinza residual</b>	69,9	<0,01	2,04	12,52	NR <sup>3</sup>	0,97	1,94	0,44	11,25	0,26

Fonte: Autor (2021)

A lixiviação apresentou uma boa retirada de contaminantes ao processo, exceto o MgO. Já na cinza residual, os mesmos compostos apresentaram quantidade aparentemente maior, pois a remoção da sílica pelo NaOH é mais eficiente do que dos outros, aumentando assim a sua quantidade relativa a sílica.

Além disso, considerando uma maior eficiência no processo para minimizar a quantidade de sílica que resta na cinza, este resíduo pode, mais uma vez ser reaproveitado, conforme análise de calorimetria realizada, apontando para um poder calorífico de 4838,81 cal/g. Valor superior a própria casca de arroz que originou a cinza utilizada neste trabalho como ponto de partida, conforme valor apresentado na Tabela 2, onde se mostra, inclusive,

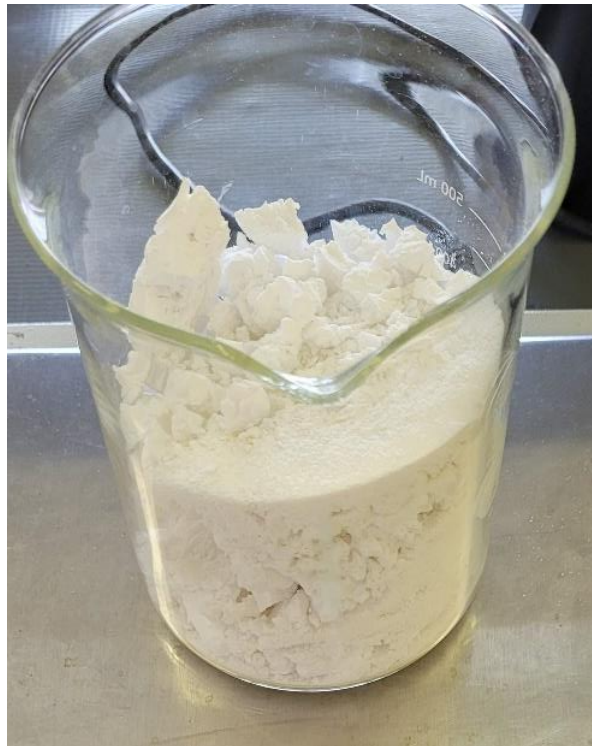
<sup>3</sup> Não Relatado pelo equipamento que só lê elementos com número atômico a partir de 12.

competitivo até mesmo as biomassas comuns, como pinus e eucalipto. Esse valor consideravelmente alto, pode ser explicado pelo fato da CCA ter passado por processos de extração, começando pela lixiviação que já retirou algumas impurezas, seguido da digestão alcalina que se encarregou retirar a sílica, que somava 96,26% da massa da cinza antes da digestão, restando praticamente somente carbono, que obviamente pode ser convertido em fonte de energia para mais uma queima.

#### 5.4.2 Obtenção do xerogel

A condutividade do meio onde o gel de sílica foi formado, reduziu de 70.200  $\mu\text{S}$  para 400  $\mu\text{S}$  na última água de lavagem retirada, que equivale a uma redução de mais de 99,4% da condutividade. Uma resina de troca iônica resolveria o problema de forma bem mais prática. O xerogel obtido após a secagem do gel lavado apresentava cor branca e uma densidade aparente baixa, conforme pode ser visto na Figura 28, onde tinham pouco mais de 70 g, porém quase chegou na marcação de 500 ml do béquer.

Figura 28 – Xerogel obtido após secagem

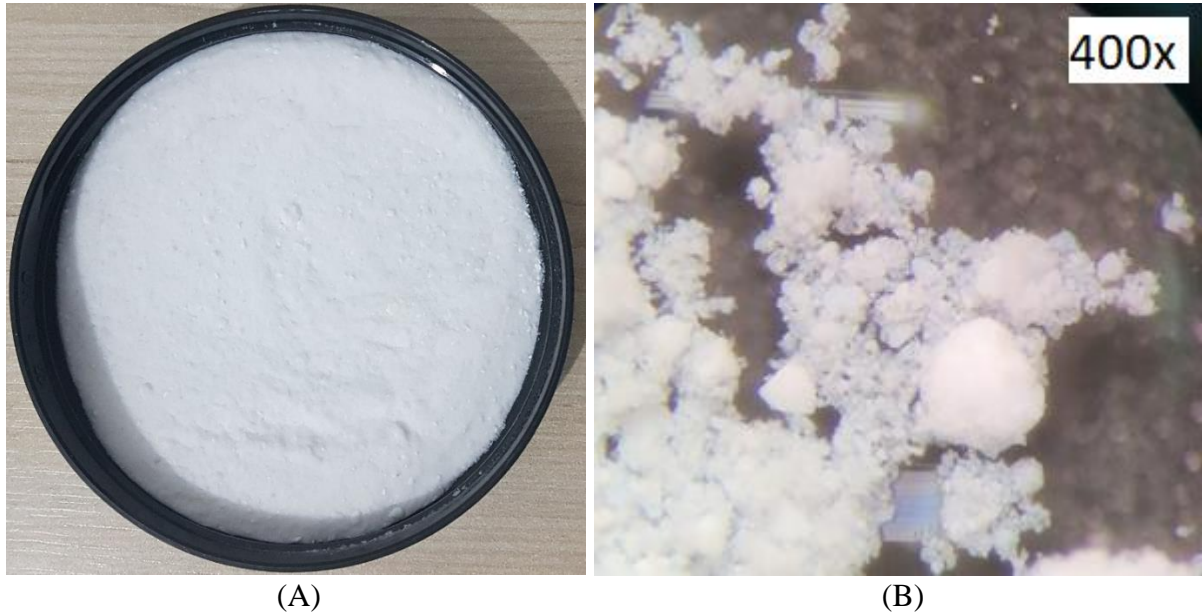


Fonte: Autor (2021)

Após a lavagem, a sílica já apresentava um aspecto mais homogêneo, conforme Figura 29 (A). Já na Figura 29 (B), podemos observar uma micrografia com aumento de 400 vezes e

verificar que as partículas têm uma grande variação de tamanho, porém em muitos casos devido a aglomerados de partículas.

Figura 29 – Xerogel de sílica obtido (A) e micrografia com 400x de aumento do xerogel (B)



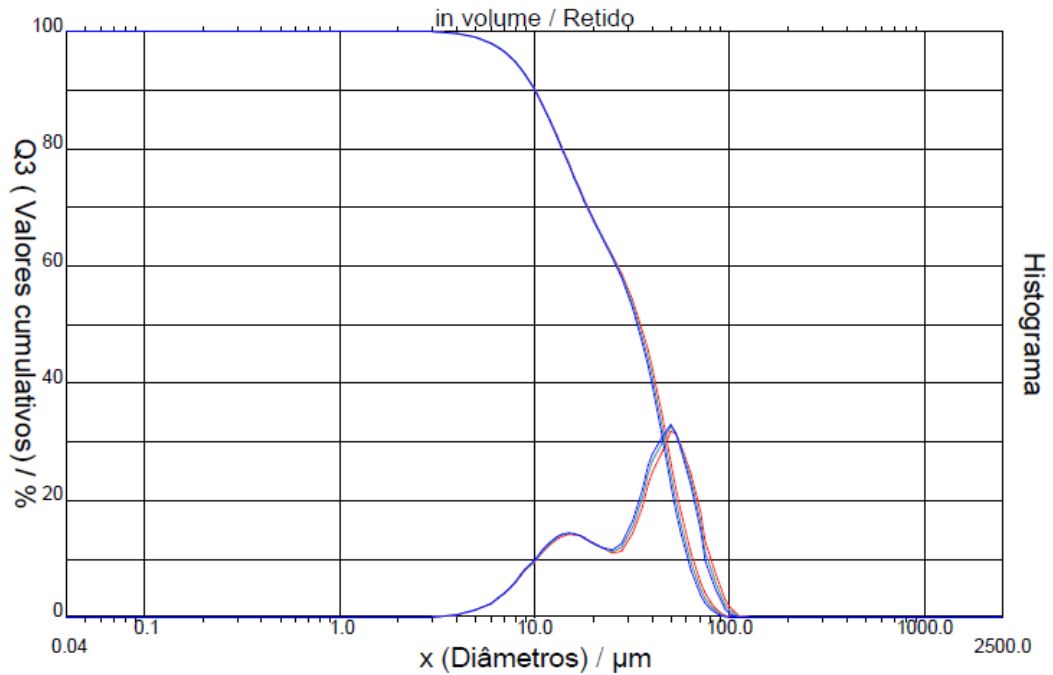
Fonte: Autor (2021)

Uma análise granulométrica pode mostrar essa variação com mais facilidade, conforme Gráfico 6 e as informações principais estão destacadas na Tabela 11. Os valores de distribuição granulométrica referentes a xerogéis de sílica são bem variados na literatura. Uma provável causa a esta divergência se deve ao fato de as partículas se aglomerarem e formarem partículas maiores. Conforme observado por Fernandes *et al.* (2014) em microscopia eletrônica de varredura, partículas primárias muito pequenas formam os aglomerados, como pode ser visto na Figura 30. Interessante reparar que, mantendo as devidas proporções, o padrão de partículas que se viu na Figura 29 (B) se repete na Figura 30 mesmo a última sendo 250 vezes mais ampliada.

Outro motivo pela divergência de resultados está na forma como a análise é feita. Lima (2009), explica que para realizar a sua leitura de distribuição granulométrica esperou as partículas a olho nu decantarem para, então realizar a medida com as partículas em suspensão. No caso dele, análise não contemplou os aglomerados, os quais foram considerados na análise deste trabalho. Porém, não significa que no caso dos valores encontrados no presente trabalho não contemplem esta mesma faixa de resultado encontrado pelo referido autor, apenas estando deslocada para uma faixa com menor quantidade de partículas desta magnitude.



Gráfico 6 – Sobreposição das análises de distribuição granulométrica do xerogel de sílica obtido

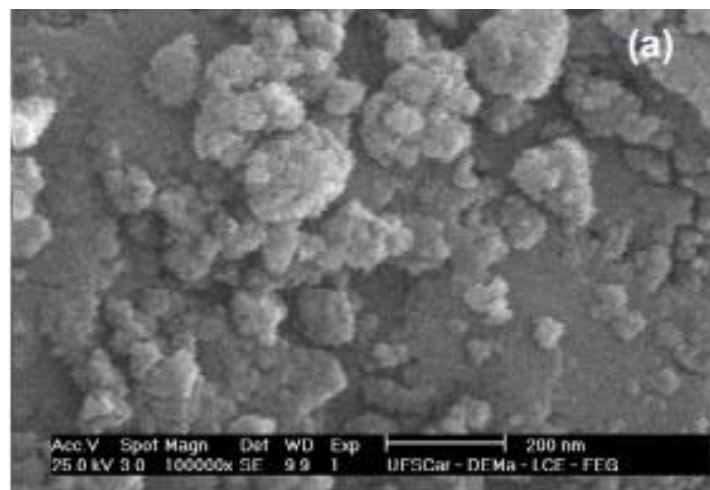


Fonte: Autor (2021)

Tabela 11 – Comparação do tamanho de partícula do xerogel obtido com outros autores

Item	Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ )			
	Xerogel obtido	Rambo (2009, p.69)	Lima (2009, p.115)	Fernandes <i>et al.</i> (2014, p.163)
Tamanho médio	36,33	28,41	0,22	0,05 – 0,06
10% das partículas	< 10	< 9	< 0,07	NR <sup>4</sup>
90% das partículas	< 65	< 150	< 0,78	NR <sup>4</sup>

Fonte: Autor (2021)

Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do xerogel obtido por Fernandes *et al.* (2014)

Fonte: Fernandes *et al.* (2014, p.162)

<sup>4</sup> Não Relatado

Para a massa específica real do xerogel, foi obtido o valor de 2,3205 g/cm<sup>3</sup>. Comparando-o com valores obtidos pela literatura (Tabela 12), é possível afirmar que o resultado encontrado está dentro do esperado. Conforme Fonseca (1999), a massa específica da sílica pode variar de 2 a 3 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 12 – Comparação de massa específica real do xerogel de sílica

Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )		
Xerogel obtido	Flörke et al., (2007, p.53)	Lima (2009, p.115)
2,3205	2,19	2,756

Fonte: Autor (2021)

Uma das principais características neste tipo de sílica é a sua pureza, ou seja, quantidade de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) presente. Obteve-se a composição do xerogel através de FRX, conforme mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição do xerogel obtido por FRX

Xerogel obtido	Compostos (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl
	99,31	<0,01	0,01	<0,01	NR <sup>5</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	0,59	<0,01	0,09

Fonte: Autor (2021)

A análise mostra uma pureza acima de 99% de sílica no xerogel obtido, atingindo um dos principais objetivos deste trabalho. Conforme comparação feita na Tabela 14 com outros autores que chegaram em xerogéis similares ao deste trabalho, o valor encontrado é muito satisfatório. Observando a presença de Cl na amostra, pode se concluir que ainda havia, mesmo que em pequenas quantidades, presença de sais de neutralização.

Tabela 14 – Comparação do teor de SiO<sub>2</sub> em xerogéis de diversas fontes da literatura

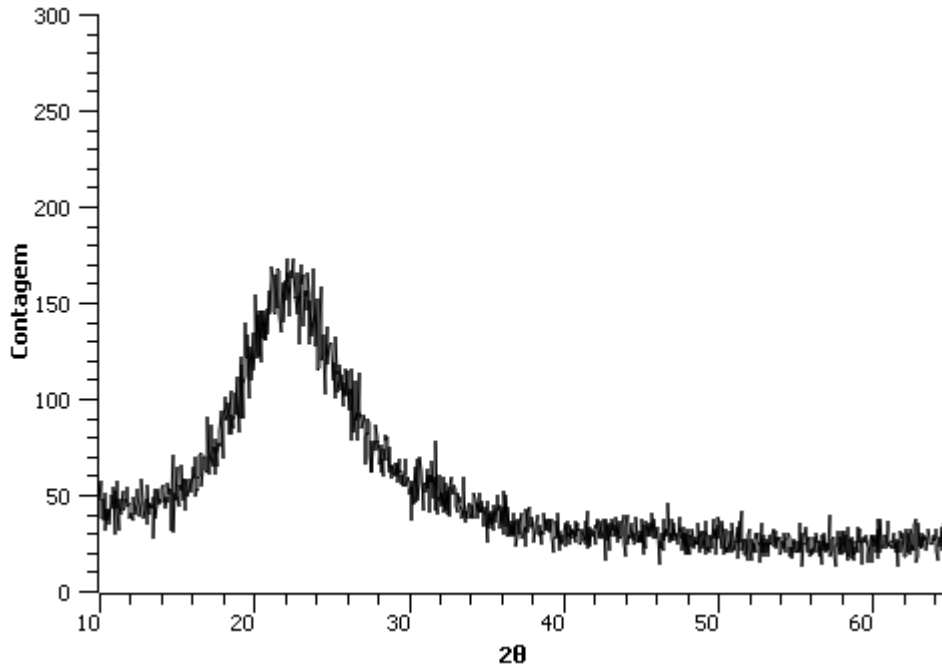
	Xerogel obtido	João <i>et al.</i> (2007, p.1)	Flörke <i>et al.</i> (2007, p.53)	Kalapathy <i>et al.</i> (1999, p.259)	Chaves (2008, p.65)
<b>Teor de SiO<sub>2</sub> (% em massa)</b>	99,31	99,4	99,71	93,0	98,8

Fonte: Autor (2021)

<sup>5</sup> Não Relatado pelo equipamento que só lê elementos com número atômico a partir de 12.

Outra característica essencial para caracterizar um xerogel é a sua estrutura molecular, ou seja, identificá-la como amorfa ou cristalina. Através da análise de DRX obteve-se o difratograma do Gráfico 7. Nele podemos ver que somente temos a presença do pico largo em  $22^\circ$ , o que indica a presença de sílica amorfa, sem outros sinais relevantes, o que reforça a que o xerogel obteve uma elevada pureza, pois não apresenta contaminantes em níveis perceptíveis.

Gráfico 7 – Difratograma do xerogel obtido



Fonte: Autor (2021)

## 5.5 REDUÇÃO ALUMINOTÉRMICA DO XEROGEL

Como o equipamento utilizado é um forno utilizado apenas para fundir alumínio, ele não tem um sistema para controle de temperatura, então a temperatura do forno passou da temperatura alvo, chegando na casa dos  $900^\circ\text{C}$ , deixando o cadinho incandescente (Figura 31), porém como a mistura sílica/alumínio estava dentro de um cadinho de cerâmica refratária a transferência de calor é um pouco mais lenta, principalmente dentro do cadinho, pois a sílica também não é um bom condutor de calor, por conta disso, provavelmente a temperatura das partículas da mistura sílica/alumínio de dentro dele não estava tão alta assim.

Após a retirada do forno, o material de dentro do cadinho ficou compactado, formando uma estrutura relativamente rígida como um bloco, conforme mostra a Figura 32. Nesta imagem, é possível ver a espessura de sílica utilizada acima da mistura sílica/alumínio e que esta camada ficou parcialmente preta, porém é uma camada bem superficial.

Figura 31 – Forno funcionando após atingir a temperatura alvo



Fonte: Autor (2021)

Figura 32 – Material recém retirado do forno



Fonte: Autor (2021)

Já na Figura 33, podemos ver o material pós redução com a camada de sílica superior completamente removida. Fica nítido a diferença entre as partes do material. Isso mostra que a temperatura das partículas dentro do cadinho realmente não estava tão alta quanto a temperatura

do forno, visto que a reação começa em torno de 650°C, conforme identificado por Deqing e Ziyuan (2001) e somente parte do bloco parecia ter reagido. Concluiu-se também que essa região que parece ter reagido, era onde a chama do queimador estava pegando no cadinho, que significa ser a região mais quente do cadinho, atingindo a temperatura necessária, mais facilmente.

Figura 33 – Material pós redução sem a camada superior de sílica, após ser retirado do forno



Fonte: Autor (2021)

Uma microscopia foi feita nas duas regiões do bloco retirado do forno para identificar a diferença entre elas. A parte cinza (Figura 34) é composta predominantemente de pontos brancos, a sílica e os pedaços de alumínio, sem nenhum sinal de mudança, o que pode reforçar a ideia de que a temperatura realmente não atingiu, ou não ficou tempo suficiente na temperatura necessária, nesta região do bloco.

Já na parte mais escura, percebe-se uma mudança nos componentes da imagem, embora ainda seja perceptível a presença de sílica, destacas com círculos brancos, porém em quantidades visualmente bem menores que na Figura 34. Entretanto, em todas as 4 imagens presentes na Figura 35, podemos observar a presença de partículas escuras, aparentemente pretas, destacas pelos círculos de cor vermelha, onde podem ser vistos com maior facilidade, porém a amostra parece ser composta por grande parte dessas partículas escuras, o que se

supõem que seja o silício. Os círculos pretos, destacam algo interessante, principalmente na Figura 35 (C), a superfície de alguns fragmentos de alumínio parecia estar com uma coloração que muda de acordo com o ângulo observado, atribuído a um efeito óptico chamado de iridescência. Inferiu-se que este efeito pode ser devido a deposição de silício a superfície do alumínio através de partículas finamente divididas de sílica em contato com o alumínio, que ocorreu, provavelmente, quando o alumínio estava fundido, ou ainda, conforme apontado por Deqing e Ziyuan (2001) atribuída a uma possível fusão do silício, formando uma liga de Al-Si, devido ao calor liberado pela reação exotérmica da reação unido ao isolamento térmico da sílica, formam um cenário propício para tal.

Figura 34 – Micrografia com aumento de 400x da parte cinza do bloco.

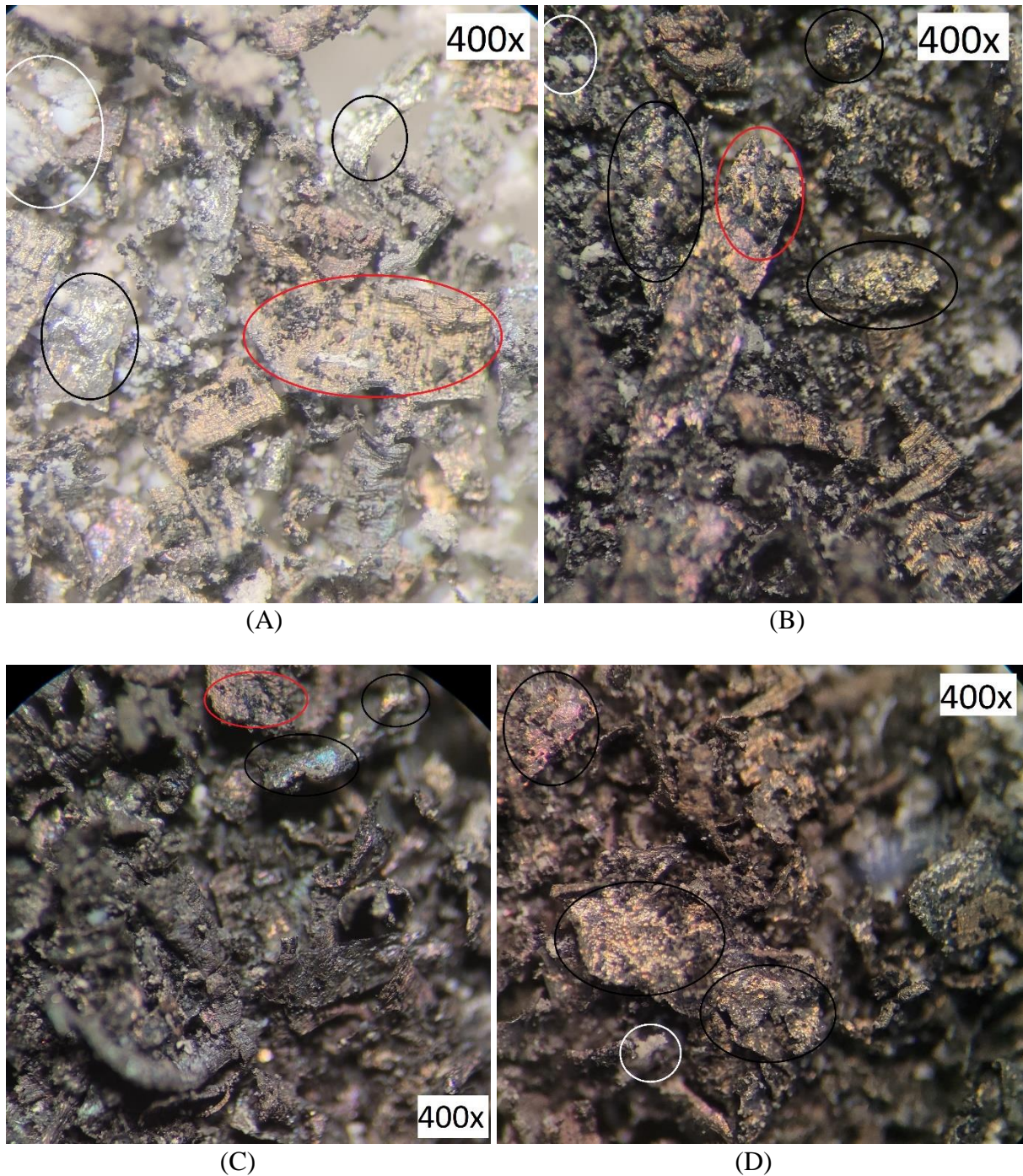


Fonte: Autor (2021)

Porém, somente a microscopia não é capaz de confirmar a presença do silício, ela apenas pode dar indícios de sua presença. Com a DRX, pode-se facilmente, chegarmos a uma conclusão quanto a formação do silício. Conforme Gráfico 8, podemos comprovar que existe a presença de silício na amostra analisada da parte mais escura, através dos picos indicados no próprio gráfico, podemos perceber a presença de alumínio, o qual já era esperado, pois estava

em excesso e também podemos notar a presença de uma fase cristalina de cristobalita. Além disso, entende-se que a corrente de gás e de seus subprodutos provenientes da sua queima propiciaram uma atmosfera pobre em  $O_2$ , permitindo a formação de silício.

Figura 35 – Micrografias com 400x de aumento de diferentes regiões da parte mais escura do bloco pós redução

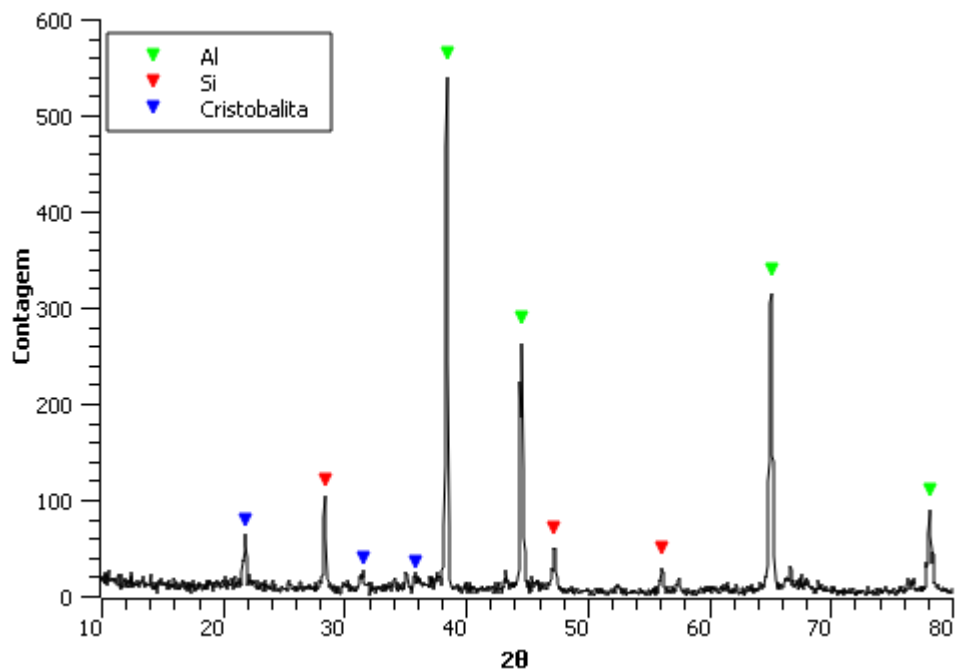


Fonte: Autor (2021)

A cristalização aconteceu com aquelas partículas de sílica que ainda não tinham reagido, quando a temperatura naquela região ultrapassou os 700°C. No difratograma da parte cinza do bloco (Gráfico 9), comprova-se que não ocorreu a formação de silício e nem a formação de cristobalita, pois só aparece o pico do alumínio e o pico largo da sílica amorfa, comprovando que o gradiente de temperatura do disco foi considerável entre a parte escura e a parte cinza.

Uma forma de minimizar este efeito seria utilizando uma prensa hidráulica para formar uma pastilha comprimida da mistura sílica/alumínio para aumentar a condução de calor por indução, porém não foi possível realizá-lo por falta de um molde para obter a pastilha.

Gráfico 8 – Difratograma da parte escura do bloco pós redução



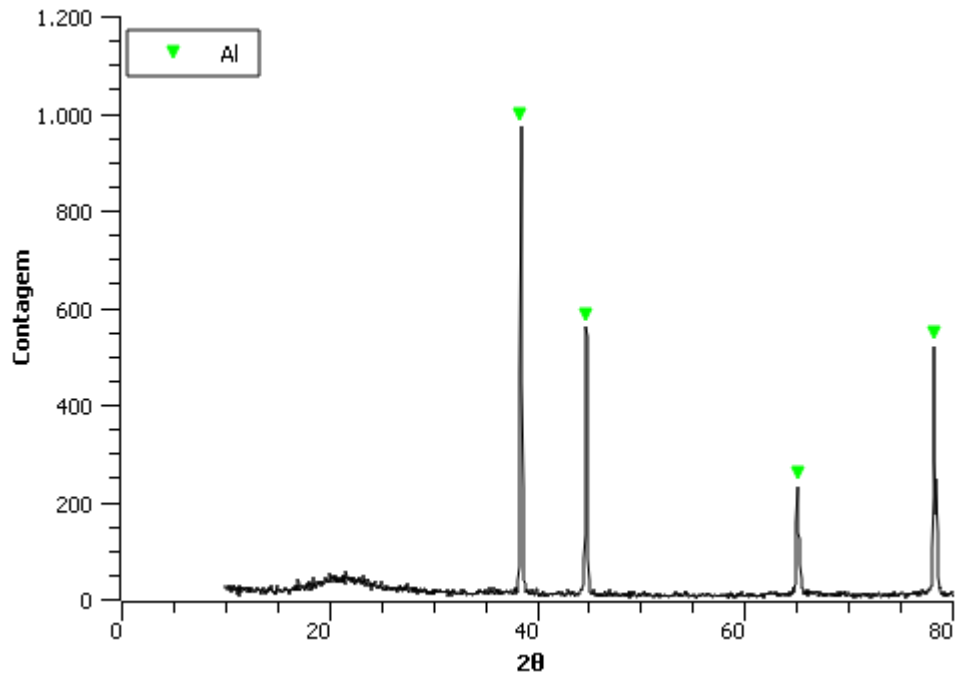
Fonte: Autor (2021)

Para tentar entender um pouco melhor a formação do silício, separou a amostra escura que continha silício através de uma peneira de 60 *mesh* e as duas fases foram analisadas separadamente. No Gráfico 10 foram plotadas as duas leituras, facilitando a comparação entre as fases. Analisando as partículas que ficaram retidas na peneira, podemos verificar que os picos de cristobalita estão bem mais baixos, indicando que a maior parte dela passou pela peneira, embora ainda apareça. O alumínio também aparece nas duas fases em proporção diferente da que ficou retida. No caso da fase passante, é possível observar os picos da alumina, os quais não davam para observar com precisão quando as fases estavam misturadas. E por fim, o silício



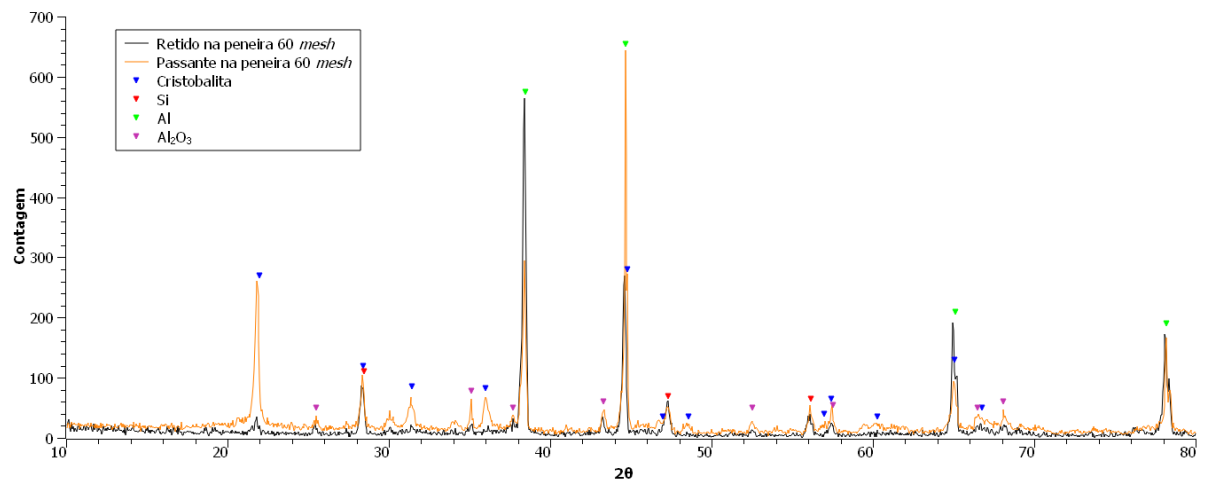
é encontrado nas duas fases, com picos de intensidade muito similares. Não foram encontrados indícios de formação de outros produtos de reação como a mulita.

Gráfico 9 – Difratoograma da parte cinza do bloco pós redução



Fonte: Autor (2021)

Gráfico 10 – Difratoograma com fase passante e fase retida na peneira de 60 *mesh* da parte escura da pastilha



Fonte: Autor (2021)

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com base nos resultados obtidos e nas discussões que foram feitas sobre eles, pode-se concluir que:

### **Caracterização da CCA utilizada**

A cinza utilizada neste trabalho, é muito heterogênea na forma como foi obtida, apresenta 92,06% de SiO<sub>2</sub> dos quais, a maior parte é amorfa e uma fração deste valor é cristalina na forma de cristobalita, com diâmetro médio de partículas de 42 µm, uma massa específica de 1,969 g/cm<sup>3</sup> e com uma área superficial específica de 57,744 m<sup>2</sup>/g. Todos esses valores estão de acordo com CCA utilizadas por outros autores, mesmo considerando diferenças regionais, e de cultivo.

### **Extrair da CCA um xerogel com elevada pureza**

Através de uma lixiviação da CCA e de sucessivas lavagens para tirar os sais da reação de neutralização, obteve-se um xerogel bem branco, com pureza de 99,31% de SiO<sub>2</sub> completamente amorfo, com tamanho médio das partículas de 36,33 µm e com massa específica real de 2,305 g/cm<sup>3</sup>. Resultados esses que caracterizam um xerogel de excelente qualidade e com poucos contaminantes, mesmo comparado com a literatura, atingindo o objetivo proposto.

### **Obter silício metálico a partir da redução da sílica obtida com alumínio**

Obteve-se silício metálico a partir do mecanismo proposto, comprovado através dos difratogramas dos Gráfico 8 e Gráfico 10, utilizando um forno do tipo forja sem atmosfera controlada, porém no final das contas, a corrente de gás e seus produtos de queima serviam como uma atmosfera pobre em O<sub>2</sub>. O silício obtido, pode ter se formado tanto na superfície das partículas de sílica, quanto na superfície do alumínio além da hipótese de formar uma liga com alumínio durante o processo por conta da energia liberada. Atingindo assim, todos os objetivos propostos por este trabalho.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a eficiência de remoção dos sais presentes na sílica, através do uso de uma resina de troca iônica ou submeter o gel a mais lavagens para alcançar uma condutividade próxima à da água deionizada para obter um xerogel com maior pureza;
- Utilizar alumínio em pó para uma melhor homogeneidade, facilitando a ocorrência da reação de forma mais balanceada;
- Formar um disco compactado com o material que será reduzido para aumentar a transferência de calor por condução;
- Utilizar um forno apropriado, tendo a certeza da ausência de oxigênio para que toda sílica seja convertida em silício;
- Estudar a melhor condição de lixiviação para o produto da redução com intuito de obter um silício com elevada pureza (>99%).

## REFERÊNCIAS

- BAKAR, B. H. A.; PUTRAJAYA, R.; ABDULAZIZ, H. Malaysian Rice Husk Ash – Improving the Durability and Corrosion Resistance of Concrete: Pre-review. **Concrete Research Letters**, v. 1, n. 1, p. 6–13, 2010. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/6f5b/180be42ee5bc89c11ed0e6c6dcd6d88a1a.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.
- BEZERRA, I. M. T. *et al.* Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v15n6/v15n06a15.pdf>. Acesso em: 28 out. 2019.
- BRASIL. Conselho Nacional de Abastecimento. **Arroz total (irrigado e sequeiro)**. Brasília: CONAB, 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=10>. Acesso em: 4 out. 2019.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589 p.
- CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; ROCIO, M. A. R. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira?. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 40, p. 205-233, set. 2014. Disponível em: <http://pergamum/docs/000026/000026C0.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.
- CAVALCANTE, C. M. **A sílica livre cristalizada e as condições de trabalho em Santarém-PA**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Processos Construtivos e Saneamento Urbano) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Programa de Pós-Graduação em Processos Construtivos e Saneamento Urbano, Belém, 2015. Disponível em: <http://ppcs.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/2015/clarissa.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- CHAVES, M. R. M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, São Paulo, 2008. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-06042009-180516/pt-br.php>. Acesso em: 15 out. 2019.
- CHEN, S. **Global demand for pv modules temporarily decreases in 3q19, but annual demand may still go above 120gw, says energytrend**. 17 de jul. 2019. Disponível em: <https://www.energytrend.com/research/20190717-14551.html>. Acesso em: 29 nov. 2019.
- CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 485 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro. de Programa de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=33430](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=33430). Acesso em: 26 out. 2019.
- CPS US. **Cilas 1190 PARTICLE SIZE ANALYZER**. 2019. Disponível em: [https://www.particle-size.com/cilas\\_1180\\_particle.htm](https://www.particle-size.com/cilas_1180_particle.htm). Acesso em: 28 nov. 2019.

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. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6785.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.

DEQING, W.; ZIYUAN, S. Aluminothermic reduction of silica for the synthesis of alumina-aluminum-silicon composite. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 5, p. 241–246, 2001. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/233625054\\_Aluminothermic\\_Reduction\\_of\\_Silica\\_for\\_the\\_Synthesis\\_of\\_Alumina-Aluminum-Silicon\\_Composite](https://www.researchgate.net/publication/233625054_Aluminothermic_Reduction_of_Silica_for_the_Synthesis_of_Alumina-Aluminum-Silicon_Composite). Acesso em: 10 nov. 2019.

DIDÁTICA ARTIGOS PARA LABORATÓRIOS LTDA. **Agitador para 6 peneiras granulométricas (tamis) redondas eletromagnético**. 2019. Disponível em: <https://www.didaticasp.com.br/agitador-para-6-peneiras-granulometricas-tamis-redondas-eletromagnetico>. Acesso em: 4 out. 2019

EWALD, P. P. **Fifty years of X-ray diffraction**. Utrecht: International Union of Crystallography, 1999. Disponível em: <https://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text/principles>. Acesso em: 27 nov. 2019.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74-98, 2009. Disponível em: [http://www.usp.br/cpc/v1/imagem/conteudo\\_revista\\_conservacao\\_arquivo\\_pdf/maferretti.pdf](http://www.usp.br/cpc/v1/imagem/conteudo_revista_conservacao_arquivo_pdf/maferretti.pdf). Acesso em: 3 out. 2019.

FLÖRKE, O. W. *et al.* **Silica**. In: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/14356007.a23\\_583.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub2). Acesso em: 1 nov. 2019.

FOLETTTO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n6/26837.pdf>. Acesso em: 5 out. 2019.

FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. 1999. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 1999. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/189681>. Acesso em: 9 nov. 2019.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Rice is life**. 2004. Disponível em: <http://www.fao.org/rice2004/en/rice-us.htm>. Acesso em: 12 out. 2019. 52

\_\_\_\_\_. **Faostat**. 2017. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC/visualize>. Acesso em: 12 out. 2019.

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. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/Y4HRJCLs6j3L6bty7fMFKhQ/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em 20 set. 2021.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas particularidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 22, 2018. Disponível em: <http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/GomesLNoPrelo.pdf>. Acesso em: 31 out. 2019.

HOFFMANN, R. *et al.* Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 6, p. 1-14, 1996. Disponível em: [http://coral.ufsm.br/cenergia/images/arte\\_final.pdf](http://coral.ufsm.br/cenergia/images/arte_final.pdf). Acesso em: 11 out. 2019.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. United States of America: Jhon Wiley & Sons, 1979, 980 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils**. Lyon: France; IARC; 1997. (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 68). Disponível em: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Silica-Some-Silicates-Coal-Dust-And-Em-Para-Em--Aramid-Fibrils-1997>. Acesso em: 20 nov. 2019.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257–262, 1999. Disponível em: [https://www.academia.edu/11132400/A\\_simple\\_method\\_for\\_production\\_of\\_pure\\_silica\\_from\\_rice\\_hull\\_ash](https://www.academia.edu/11132400/A_simple_method_for_production_of_pure_silica_from_rice_hull_ash). Acesso em: 31 out. 2019.

KLEIN, C.; HURLBUT JUNIOR, C. S. **Manual of mineralogy**. 22. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 641 p.

KRISHNAN, R. M. *et al.* Preparation of Aluminium-Silicon Alloys By Aluminothermic Reduction. **Journal of Materials Science**, Jamshedpur, p. 166–173, 1957. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparation-of-Aluminium-Silicon-Alloys-by-Krishnan-Khanna/b468056e0cd39ddf82246b1819daffee73f59f0e3>. Acesso em: 25 out. 2019.

LARBI, K. K. **Synthesis of high purity silicon from rice husks**. 2010. 128 f. Thesis (Master of Applied Science) – Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto. Pos-Graduation Program in Applied Science, Toronto, Canada, 2010. Disponível em: <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/24595>. Acesso em: 25 set. 2019.

LIMA, E. S. **Caracterização de pós do compósito al 2 o 3 -tic produzidos por shs**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 2000. Disponível em: <http://aquarius.ime.eb.br/~debiasi/teses.html>. Acesso em: 28 nov. 2019.

LIMA, S. P. B. **Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel proveniente das cinzas da casca de arroz**. 2009. 219 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Manaus, 2009. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/3483>. Acesso em: 4 out. 2019. 53

LUDWIG, R.; ARAÚJO, A. S.; PUTTI, F. F. Usina termelétrica a partir da casca de arroz. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, n. 7, p. 79–93, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.17271/19800827872012331>. Acesso em: 26 out. 2019.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Thermal degradation of rice husks in an oxygen atmosphere. **Bioresource Trchnolog**, v. 65, p. 13–20, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00031-5). Acesso em: 26 nov. 2019.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 13., 2006, Bauru. **Anais [...]**. Bauru: FEB/UNESP, 2006. Disponível em: [www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais\\_13/artigos/124.pdf](http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf). Acesso em: 10 out. 2019.

MIRANDA, S. H. G. *et al.* A Cadeia Agroindustrial orizícola do Rio Grande do Sul. **Análise Econômica**, v. 27, n. 52, p. 75–96, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.22456/2176-5456.5113>. Acesso em: 12 out. 2019.

MOURA, M.; FIGUEIREDO, M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207–216, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/pdf/slu/v10n2/10n2a07.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2019.

NAPIERSKA, D. *et al.* The nanosilica hazard: Another variable entity. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 7, n. 39, p. 1–32, 2010. Disponível em: <https://particleandfibretoxicology.biomedcentral.com/articles/10.1186/1743-8977-7-39>. Acesso em: 20 nov. 2019.

NELSON, S. A. Tectosilicates (Framework Silicates). Nova Orleães: **Tulane University, Department of Earth & Environmental Sciences**, 2014. Disponível em: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/tectosilicates&others.htm>. Acesso em: 20 nov. 2019.

NUNES, O. M. *et al.* O uso da casca de arroz como alternativa energética: um estudo de caso no município de Dom Pedrito - RS. **Informe GEPEC**, v. 21, n. 2, p. 42–62, 2017. Disponível em: <http://e-revista.unioeste.br/index.php/gepec/article/view/15315>. Acesso em: 12 out. 2019.

MOURA, M.; FIGUEIREDO, M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207–216, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/pdf/slu/v10n2/10n2a07.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2019.

NAPIERSKA, D. *et al.* The nanosilica hazard: Another variable entity. **Particle and Fibre Toxicology**, v. 7, n. 39, p. 1–32, 2010. Disponível em: <https://particleandfibretoxicology.biomedcentral.com/articles/10.1186/1743-8977-7-39>. Acesso em: 20 nov. 2019.

NELSON, S. A. Tectosilicates (Framework Silicates). Nova Orleães: **Tulane University, Department of Earth & Environmental Sciences**, 2014. Disponível em: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/tectosilicates&others.htm>. Acesso em: 20 nov. 2019.

NUNES, O. M. *et al.* O uso da casca de arroz como alternativa energética: um estudo de caso no município de Dom Pedrito - RS. **Informe GEPEC**, v. 21, n. 2, p. 42–62, 2017. Disponível em: <http://e-revista.unioeste.br/index.php/gepec/article/view/15315>. Acesso em: 12 out. 2019.

OLIVEIRA, D. C. *et al.* Obtenção de sílica a partir da cinza da casca do arroz utilizando misturas de hidróxido e bicarbonato de sódio como catalisadores. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 30., 2007, Águas de Lindóia. **Resumos**. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2007. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0393-2.pdf>. Acesso em: 5 out. 2019.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula**. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, São Paulo, 2003. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Claudemir Jose Papini\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Claudemir Jose Papini_M.pdf). Acesso em: 27 nov. 2019. 54

POUEY, M. T. F. **Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 345 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/7733>. Acesso em: 20 out. 2019.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 113–122, 2011. Disponível em: <https://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/200>. Acesso em: 4 out. 2019.

QINGGE, F. *et al.* Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 521–526, 2004. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/248357538\\_Study\\_on\\_the\\_pozzolanic\\_properties\\_of\\_rice\\_husk\\_ash\\_by\\_hydrochloric\\_acid\\_pretreatment](https://www.researchgate.net/publication/248357538_Study_on_the_pozzolanic_properties_of_rice_husk_ash_by_hydrochloric_acid_pretreatment). Acesso em: 28 out. 2019.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Autopycnometers density analysis by gas pycnometer**. 2019a. Disponível em: [http://www.quantachrome.com/density/auto\\_pycnometer.html](http://www.quantachrome.com/density/auto_pycnometer.html). Acesso em: 28 nov. 2019.

\_\_\_\_\_. Nova surface area and pore size by gas sorption. 2019b. Disponível em: [http://www.quantachrome.com/gassorption/nova\\_series.html](http://www.quantachrome.com/gassorption/nova_series.html). Acesso em: 28 nov. 2019.

RAMBO, M. K. D. **Aproveitamento Da Casca De Arroz Para Produção De Xilitol E Sílica Xerogel**. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado em química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal De Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Química, Santa Maria, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10460>. Acesso em 20 set. 2021.

RÊGO, J. H. da S. **As Cinzas de Casca de Arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento- aspectos microestruturais da pasta**. 2004. 301 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, 2004. Disponível em: <http://www.pecc.unb.br/wp-content/uploads/teses/D04-9A-João-Rêgo.pdf>. Acesso em: 20 set. 2021.

RIGAKU CORPORATION. **RESE Última IV training**. 2019. Disponível em: <https://www.rigaku.com/pt-br/service/xrd/training/ultima>. Acesso em: 28 nov. 2019.

RODRIGUES, M. S. **Caracterização de cinza residual da queima de casca de arroz para a produção de argamassa**. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Campinas, 2008. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257020>. Acesso em: 28 out. 2019.



SANTANA, M. F. S. *et al.* Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261–273, 2012. Disponível em: <http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev143/Art1439.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2019.

SCHEI, A.; TUSET, J. K.; TVEIT, H. **Production of high silicon alloys**. Trondheim: Tapir Forlag, 1998. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/247268907\\_Production\\_of\\_High\\_Silicon\\_Alloys/citations](https://www.researchgate.net/publication/247268907_Production_of_High_Silicon_Alloys/citations). Acesso em: 25 nov. 2019.

SCHMELZER, J.; POLYAKOVA, I. G. **Glass: selected properties and crystallization**. Rostock: De Gruyter, 2014.

SEETHARAMAN, S. *et al.* **Treatise on process metallurgy**. Industrial process, part A. Oxford: Elsevier, 2014. (v. 3).

SERODIO, L. M. **Estado da arte da obtenção de silício grau solar**. Orientador: Flávio Teixeira da Silva. 2009. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/8036>. Acesso em: 4 out. 2019.

SILVA JUNIOR, J. D. **Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação bottom-up para produção de materiais em eletrônica**. 2009. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93406/266490.pdf?sequence=1>. Acesso em: 5 out. 2019.

SILVA, R. R. **Purificação hidrometalúrgica do silício obtido por magnesioterapia**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/175073>. Acesso em: 03 out. 2019.

WADDELL, W. H. **Silica, Amorphous**. In: KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0113151823010404.a01.pub2>. Acesso em: 20 nov. 2019.

WIKIMEDIA COMMONS. **File: Ellingham Richardson-diagram English.svg**. 2016. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham\\_Richardson-diagram\\_english.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham_Richardson-diagram_english.svg). Acesso em: 28 nov. 2019.

WIKIMEDIA COMMONS. **File: SiliconCroda.jpg**. 2007. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SiliconCroda.jpg>. Acesso em: 28 nov. 2019.

ZUCCO, L. L. **Avaliação do comportamento físico-químico-mecânico de misturas cimento-cinza-casca de arroz por meio de corpos de prova cilíndricos e placas prensadas**. 2007. 417 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Campinas, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/257028>. Acesso em: 11 out. 2019.