

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL - CAMPUS FELIZ

CRISTIANE VON MÜHLEN

**OBTENÇÃO DE SÍLICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE CASCAS DE
ARROZ E SÍNTESE DE ZEÓLITA POR MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Orientadora: Nicéia Chies da Fré

FELIZ
2023

CRISTIANE VON MUHLEN

**OBTENÇÃO DE SÍLICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE CASCAS DE
ARROZ E SÍNTESE DE ZEÓLITA POR MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Francisco Cunha da Rosa

Prof. Matheus Felipe Pedrotti

ORIENTADOR

Prof. Nicéia Chies da Fré

Feliz, 03 de julho de 2023.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus pais, Sandro e Valdirene, e as minhas irmãs, Gabriela e Bruna.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que me apoiou durante toda a faculdade, principalmente nestes últimos meses, aos meus pais, Sandro e Valdirene, que não tiveram a oportunidade de fazer faculdade, mas me incentivaram a estudar e continuar aprendendo, me ajudaram e estiveram sempre presentes emanando amor, paciência e dedicação, e acreditando em mim. As minhas irmãs, Gabriela e Bruna, que estiveram presentes durante todo o processo com companheirismo, suporte e amizade.

A todo o resto da minha família e amigos pelo amor, pelos momentos bons que me foram proporcionados e por torcerem por mim durante esta etapa da minha vida.

Agradeço ao IFRS – *Campus Feliz*, por proporcionar a oportunidade de estudar de forma gratuita e de qualidade, aos professores pelos ensinamentos, em especial a professora Nicéia Chies da Fré, pela orientação durante a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de turma que chegaram comigo até este momento e aos que ficaram para trás, mas que contribuíram para minha chegada até aqui, pelo suporte, pelo conhecimento trocado e pelos bons momentos vividos nessa jornada juntos.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela ajuda e suporte, em especial ao professor Nilson Romeu Marcilio e a Dirléia dos Santos Lima, que cederam seu tempo, o laboratório e os equipamentos para a realização dos testes.

E a Gabriela Pagliarin, bolsista do projeto, pela ajuda na realização dos testes e pelo conhecimento trocado.

A todos os outros que não foram citados aqui, mas que de certa forma contribuíram para a minha chegada aqui.

Meu mais sincero, muito obrigada.

RESUMO

A utilização de resíduos agroindustriais ricos em sílica para aplicação na obtenção de zeólitas é um assunto que vem sendo explorado cada vez mais. Neste contexto, muitos estudos utilizam as cinzas de cascas de arroz como fonte de sílica, devido ao alto teor de sílica e sua grande geração durante o beneficiamento das cascas. Deste modo, este trabalho busca estudar obtenção de sílica de cinzas de cascas de arroz e posterior aplicação na síntese de zeólita. A fim de obter a sílica, dois processos foram aplicados: a lixiviação com ácido sulfúrico 10%, seguida de calcinação e a calcinação direta das cinzas, ambas realizadas a 600 °C, com rampa de queima de 5 °C/min, por 3, 4, 6 e 9 h. Já para a obtenção da zeólita foi utilizada as cinzas das cascas de arroz e esta foi realizada por método hidrotérmico alcalino a 190 °C por 24 h. Os resultados foram avaliados quanto à diferença na coloração obtida após os diferentes processos de obtenção da sílica e a perda ao fogo apresentado nos mesmos. Já as zeólitas e os materiais utilizados para a obtenção das zeólitas foram avaliados a partir das características apresentadas na difração de raios-x (DRX). A partir disso, foi possível perceber uma baixa perda ao fogo das cinzas de cascas de arroz, 97,7% ± 2,5 em massa foi mantido após a calcinação, com pouca ou nenhuma variação pra diferentes tempos de queima durante a calcinação. No caso das cinzas da grelha, estas não apresentaram grande diferença de coloração, enquanto as do leito fluidizado apresentaram tonalidade mais clara. Os resultados de DRX realizados nas cinzas de casca de arroz da grelha após tratamento de lixiviação e calcinação indicaram a presença sílica amorfa, de cristobalita e de quartzo. Por outro lado, as cinzas de leito fluidizado apresentaram apenas uma banda larga entre 18 e 24° que indica a presença de sílica amorfa. Já nos resultados de DRX pós-tratamento hidrotérmico, as cinzas de leito fluidizado apresentaram formação da zeólita do tipo ZSM-5, enquanto as cinzas de grelha não obtiveram os picos característicos desta zeólita. A fonte de sílica e o processo de geração destas demonstraram influência na formação das zeólitas, possibilitando ou não a formação de estruturas de zeólitas mais complexas.

Palavras-chave: cinzas de cascas de arroz; grelha; leito fluidizado; sílica; zeólita.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema estrutural da zeólita, onde x representa o átomo de compensação.....	6
Figura 2 - Zeólitas mais comuns formadas	7
Figura 3 - Estrutura da ZSM-5.....	9
Figura 4 - Padrão de difração da zeólita ZSM-5.....	10
Figura 5 - Padrão de DRX obtido para as cinzas de cascas de arroz por Karisma, et al. (2022).....	14
Figura 6 – Cinzas de cascas de arroz da grelha	18
Figura 7 – Cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado	18
Figura 8 – Fluxograma do processo de lixiviação para obtenção da sílica	19
Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção da sílica por calcinação	20
Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção da zeólita.....	21
Figura 11 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz da grelha, (b) após calcinação de 3 horas e (c) após calcinação de 6 horas.....	23
Figura 12 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz da grelha (b) após lixiviação e seguida de (c) calcinação de 3 h e (d) calcinação de 6 h	24
Figura 13 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado, (b) calcinada 3 h e (c) calcinada 6 h.....	24
Figura 14 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado, (b) após lixiviação e seguida de (c) calcinação de 3 h e (d) calcinação de 6 h.	25
Figura 15 – DRX das cinzas de cascas de arroz da grelha calcinadas por 3 h.....	26
Figura 16 – Gráfico comparativo de diferentes resultados de DRX para diferentes tratamentos das cinzas de cascas de arroz da grelha.....	27
Figura 17 – DRX das cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado após calcinação de 4 h.	28
Figura 18 – DRX da zeólita formada das cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado após calcinação de 4 h	30
Figura 19 – DRX das cinzas de cascas de arroz de grelha lixiviada e calcinada por 3 h após tratamento hidrotérmico	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das zeólitas segundo a Associação Internacional de Zeólitas.....	7
Tabela 2 – Relação entre tipo de zeólita formada e a temperatura e tempo de cristalização para diversos autores	8

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Objetivo geral	2
1.1.2	Objetivos específicos.....	2
1.2	Justificativa.....	2
1.3	Abrangência e limites do trabalho	3
2	Revisão da literatura	4
2.1	Resíduos agroindustriais.....	4
2.2	Processo de queima das cascas de arroz.....	4
2.4	Zeólitas.....	6
2.5	ZSM-5.....	8
2.6	Processo hidrotérmico convencional para obtenção de zeólitas	10
2.7	Obtenção da sílica.....	12
2.8	Aplicações de resíduos de casca de arroz na síntese se zeólitas.....	13
3	Materiais e métodos.....	18
3.1	Preparação dos resíduos	18
3.2	Obtenção da sílica a partir de resíduo agroindustrial	18
3.2.1	Processo de lixiviação	19
3.2.2	Calcinação para obtenção da sílica.....	19
3.3	Obtenção da zeólita	20
3.4	Caracterização das zeólitas, da sílica e das cinzas de casca de arroz	22
4	Resultados e discussão	23
4.1	Resultados de coloração das cinzas de cascas de arroz	23
4.2	Resultados da difração de raios-x.....	25
4.2.1	Cinza de cascas de arroz	25
4.2.2	Síntese de zeólita das cinzas das cascas de arroz	29

5 Conclusão	32
Referências	33

1 INTRODUÇÃO

As sílicas comerciais possuem valor elevado, desta forma, muitos estudos buscam fontes alternativas de sílica de baixo custo para produção de zeólitas. Por este motivo, as cinzas de cascas de arroz vem sendo estudadas para a aplicação na obtenção de zeólitas, considerando que esta possui elevado teor de sílica em sua composição. A utilização de um resíduo agroindustrial, em um país como o Brasil, que é um dos maiores produtores de grãos, representa um avanço no ponto de vista ambiental e econômico (SCHMITZ, 2019; PETKOWICS, 2009).

O arroz é um dos alimentos mais consumidos no mundo, desta forma, também é um dos que mais produz resíduos, sendo 20% deles as cascas. Porém as cascas não possuem valor nutricional, o que faz com que estas acabem sendo utilizadas como combustível para queima, gerando as cinzas, que correspondem a 4% do total de arroz colhido (CHANDRASEKHAR et al., 2003; CORREIA, 2015; PRESSI, 2021; SCHMITZ, 2019).

A extração da sílica, combinada com a calcinação, é um processo de baixo custo e extremamente eficiente, sendo possível obter sílica para a aplicação na produção de zeólitas. As zeólitas que são aluminossilicatos, formados por tetraedros de silício e alumínio conectados por átomos de oxigênio, que formam estruturas cristalinas com canais e cavidades. Elas podem ser utilizadas para uma ampla gama de aplicações, como por exemplo, secagem industrial de gases, separação de hidrocarbonetos lineares de ramificados, conversão orgânica por fotoquímica, além de outras aplicações como trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (PETKOWICS, 2009; RUTHEN, 1938; SCHMITZ, 2019).

As zeólitas são comumente obtidas a partir do método de síntese hidrotérmica, que utiliza uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um agente mineralizador, normalmente hidróxido de sódio, água e direcionadores de estrutura. Todavia, os direcionadores podem causar problemas a saúde, desta forma, vários estudos vêm sendo realizados sem a utilização de direcionadores (NASKAR, et al. 2012; OLEKSIK; RIMER, 2014).

Desta maneira, este trabalho buscou realizar um estudo sobre o aproveitamento de resíduos agroindustriais ricos em sílica, como as cinzas de cascas de arroz, para

a obtenção de sílica por um processo de calcinação e lixiviação. Posteriormente, as cascas de arroz foram aplicada na obtenção de zeólitas, sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura e utilizando o método de síntese hidrotérmica. Dessa forma, buscou-se encontrar uma alternativa economicamente favorável para a produção de zeólitas, buscando a reutilização de um resíduo que atualmente é descartado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Realizar um estudo sobre o aproveitamento de resíduos agroindustriais ricos em sílica (cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado e de grelha) para a obtenção de sílica com elevada pureza e a posterior aplicação desse material na obtenção de zeólitas, sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura e utilizando o método de síntese hidrotérmica.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetos específicos do presente projeto são:

- Obter sílica a partir dos resíduos de cascas de arroz por meio de processos de lixiviação ácida e por calcinação direta dos resíduos;
- Avaliar pureza da sílica obtida a partir dos diferentes processos de purificação a partir da diferença de coloração;
- Comparar esses dois resíduos de casca de arroz ricos em sílica quanto a capacidade de obtenção de zeólitas;
- Perda ao fogo;
- Avaliar a composição dos materiais utilizados e gerado partir dos picos apresentados no DRX.

1.2 Justificativa

Considerando a grande geração de resíduo resultante do beneficiamento de cereais como o arroz, cada vez mais se torna necessário alternativas ambientalmente favoráveis para a reutilização dos mesmos. A primeira utilização é para o queima das cascas em fornos do tipo fluidizado e de grelha, gerando como resíduo as cinzas de

cascas de arroz. A partir deste resíduo, então, que o presente trabalho busca a purificação da sílica e a obtenção de zeólitas. Desta forma, se utilizará o resíduo de um resíduo, que normalmente é descartado após a queima.

Além disso, a obtenção de zeólita ocorre sem a utilização de direcionadores de estrutura, que costumam ser prejudiciais ao meio ambiente e de alto custo. Portanto, de maneira geral, será obtida uma zeólita a partir de um resíduo sem valor de mercado, que costuma ser descartado, obtendo uma zeólita de menor custo, com processo mais limpo, quando comparado aos que usam direcionadores de estrutura.

1.3 Abrangência e Limites do Trabalho

O presente trabalho se limitará a obter a sílica dos resíduos de arroz e obter a zeólita em escala laboratorial. A obtenção da zeólita será testada preferencialmente a temperatura de 190 °C e com tempo de cristalização de 24 horas. Quanto aos testes, o trabalho se limitará a difração de raios-X, diferença de coloração e perda ao fogo.

Para trabalhos futuros, poderão ser avaliados diferentes tempos e temperaturas de cristalização, além de outras formas de obtenção da sílica. Outros resíduos agroindustriais ricos em sílica também poderão ser testados para a obtenção de sílica e obtenção de zeólitas, tais como as cinzas de trigo, as cinzas da casca do amendoim, as cinzas do carolo do milho e o caroço de azeitona, que possuem, respectivamente, aproximadamente 55, 54, 48 e 31% (m/m) de sílica, segundo Correia (2015). Também não abrangerá a destinação final dos materiais e a capacidade de regeneração dos materiais, o que pode vir a ser objeto de estudo no futuro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos agroindustriais

O Rio Grande do Sul se destaca como um dos maiores produtores do país, sendo, segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), o principal produtor de arroz. Portanto, o estado é um grande gerador de resíduos, que ocorrem ao longo de toda a cadeia produtiva. O principal resíduo gerado são as cascas de arroz, tendo uma taxa de geração de 20% (m/m) do arroz produzido, que no Brasil corresponde a mais de 11,5 milhões de toneladas de arroz com casca ao ano. Esta, devido a sua alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, leva a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste e muita cinza (PRESSI, 2021; DELLA, 2001).

Os principais constituintes da casca de arroz são a celulose, a lignina e outros componentes orgânicos como óleos e proteínas em menor quantidade (PERSEGIL, et al. 2002). Muitas vezes esta casca é utilizada no próprio beneficiamento do arroz, como combustível para queima, o que acaba por gerar as cinzas de cascas de arroz. Somente no Rio Grande do Sul, durante os anos de 2017/2018, foram geradas cerca de 340 mil toneladas de cinzas, sendo os processos mais comuns a queima em leito fluidizado e a queima em grelha. Estas cinzas, tem como principal componente o óxido de silício, variando entre 82,6 e 93,5% (m/m) (SCHMITZ, 2019).

Estas cinzas, apesar de serem consideradas como resíduos não perigosos, possuem alto teor de sílica e carbono e podem alterar o pH e as características gerais do solo (FOLETTTO et al., 2005).

2.2 Processo de queima das cascas de arroz

Dois processos de queima são amplamente utilizados, a queima em reator de leito fluidizado e a queima em reator de grelha. O reator de leito fluidizado é uma câmara de reação que contém partículas sólidas suspensas em um gás ou líquido que entra em fluxo ascendente no reator. Sua temperatura de combustão costuma ser relativamente baixa, de 700 a 900 °C (MARTINEZ, 2009; RIGON, 2015).

Dois tipos de reatores de leito fluidizado costumam ser bem comuns, o borbulhante e o circulante, a escolha irá depender do tamanho da partícula a ser queimada e a obtenção dos diferentes fluxos dependerá da velocidade aplicada. A vantagem de utilização do leito borbulhante é a maior flexibilidade em relação ao tamanho da partícula e da umidade da biomassa utilizada, enquanto o de leito circulante tem maior turbulência, gerando melhor transferência de calor e distribuição de temperatura de forma homogênea (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; RIGON, 2015).

De forma geral, a vantagem da utilização do leito fluidizado é o maior contato entre fase sólida e fase líquida ou gás, gerando maior controle de temperatura. O controle da temperatura, propicia a formação de sílica amorfa, com rendimento de combustão alto, superior a 91% (m/m) e baixos teores de carbono. Outro ponto, é a redução na emissão de poluentes quando comparado a outros incineradores, devido, também, ao controle de temperatura (CORDEIRO, 2009; DUAN, et al. 2013; RIGON 2015).

A queima por grelha é uma das principais tecnologias utilizadas para a geração de energia, isto porque, este sistema pode ser aplicado em diversas condições de umidade, tamanho de partícula e teor de cinzas. O sistema é composto por 4 elementos principais: a grelha, a entrada de combustível, a entrada de ar e a saída de cinzas (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; RIGON, 2015).

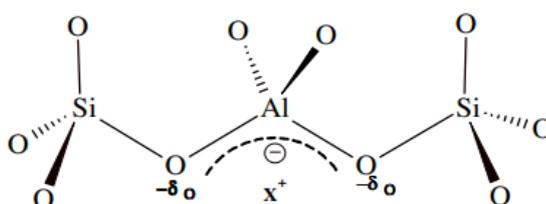
Quando bem projetado, a distribuição de combustível e de brasas no leito acontece de maneira homogênea, assim como uma boa distribuição de ar ao longo da grelha, o que garante baixa geração de escórias e cinzas volantes. Em contrapartida, a má distribuição de ar pode gerar um aumento na necessidade de excesso de oxigênio para que a combustão ocorra de forma completa, o que pode resultar em perda de calor. Além disso, estes fornos muitas vezes acabam sendo rotulados como fornos de baixa eficiência e elevada emissão de poluentes (RIGON, 2015; YIN, ROSENDAHL, KAER, 2008).

2.4 Zeólitas

As zeólitas, também conhecidas como peneiras moleculares, são um tipo de material adsorvente constituído por compostos de alumínio, silício e oxigênio, ou seja, são aluminossilicatos que são ligados uns aos outros por átomos de oxigênio. Todavia, atualmente, segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), o termo zeólita é mais abrangente e pode ser utilizado para materiais naturais e sintéticos, peneiras moleculares e outros materiais porosos com propriedades estruturais semelhantes baseadas em redes cristalinas tridimensionais, formadas por estruturas de tetraedros (RUTHEN, 1938; BRAGA, 2007).

Os tetraedros de silício e oxigênio levam a formação da sílica neutra, porém a substituição do átomo de Si^{4+} pelo átomo de Al^{3+} , cria um desequilíbrio eletrônico, fazendo com que a estrutura seja carregada negativamente, dessa forma, torna-se necessário a presença de cátions estruturais para a compensação de carga, formando a zeólita, Figura 1 (PETKOWICS, 2009). A partir deste processo formam-se as zeólitas que apresentam cavidades e canais interconectados, com elevada superfície interna, o que possibilitará a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém sendo limitada pelo seu tamanho de poro (LUZ, 1995).

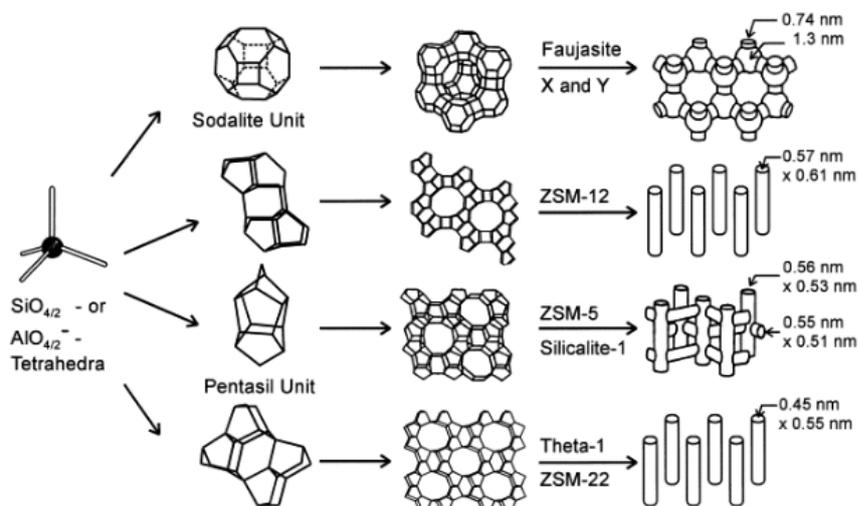
Figura 1 - Esquema estrutural da zeólita, onde x representa o átomo de compensação



Fonte: Petkowics (2009).

As zeólitas podem apresentar desde estruturas mais simples até estruturas mais complexas que se desenvolvem a partir da regra de Ostwald, em que a estrutura inicia em uma fase metaestável mais parecida aos componentes iniciais, passando para outras, conhecidas como unidades, até chegar uma fase estável (NAVROTSKY, 2004). A Figura 2 apresenta algumas zeólitas mais comuns formadas a partir dos tetraedros de alumínio e silício.

Figura 2 - Zeólitas mais comuns formadas



Fonte: Weitkamp (2000)

A classificação destas estruturas acontece a partir da recomendação da Associação Internacional de Zeólitas (IZA), que utiliza código de 3 letras, representado na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das zeólitas segundo a Associação Internacional de Zeólitas

Código	Nome
ANA	Analcima
FAU	Faujasita
GIS	Gismondina
LTA	Zeólita A
MFI	ZSM-5
MOR	Mordenita
SOD	Sodalita
CAN	Cancrinita

Fonte: Adaptado de Schimitz (2019)

O tempo de cristalização e temperatura influenciam diretamente na estrutura da zeólita, além é claro, do tipo de resíduo usado. A Tabela 2 compara resultados de diferentes autores utilizando as cinzas das cascas de arroz como fonte de sílica.

Tabela 2 – Relação entre tipo de zeólita formada e a temperatura e tempo de cristalização para diversos autores

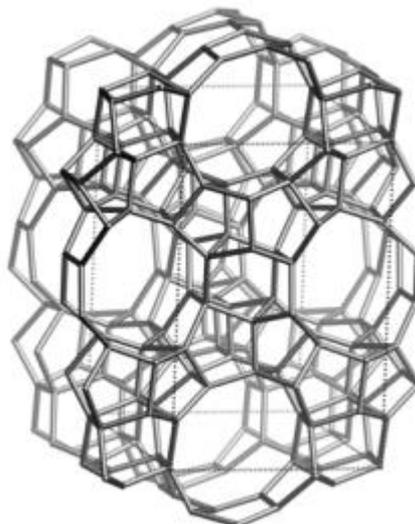
Autor	Tipo de zeólita	Temperatura, °C	Tempo de cristalização, h
Ali, et al. (2011)	ZSM-5	160	192
Chanda, et al. (2022)	FAU	70	48
Dasgupta, et al (2021)	Y	120	24
Dey, et al (2012)	ZSM-11	100	288
Ghasemi; Yousemi (2012)	A e X	40 – 60	18 – 96
Madhu, et al (2022)	SOD, LTA e NaX	90 – 100	8 – 20
Mai, et al (2021)	NaA	95	8
Mirshafiee et al. (2022)	ZSM-5	140	96
Mohamed, et al. (2008)	ZSM-5	150	96
Naskar, et al. (2012)	ZSM-5	130 – 170	12 – 120
Ng, et al. (2015)	LTJ	100	30
Petkowics (2009)	A	100	4 – 48
Schmitz (2019)	P, A, ANA e SOD	120 – 180	12 – 48
Simanjuntak, et al (2021)	A	100	48 – 96

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

2.5 ZSM-5

A ZSM-5, do inglês *Zeolite Socony Mobil Five*, onde 5 significa o tamanho da abertura dos poros em angstrom, é uma zeólita composta por 10 anéis tetraédricos que formam uma estrutura 3D do tipo MFI, *Modernite Framework Inverted*, de simetria ortorrômbica, Figura 3, que é formado a partir da combinação de 8 anéis de 5 tetraedros, que ao se associar dão origem a cadeias, essas cadeias se combinam e formam lâminas, que irão novamente se combinar e formar a estrutura da zeólita (FRANTZ, ROSA e MORTOLA, 2014; SALBEGO, 2014).

Figura 3 - Estrutura da ZSM-5

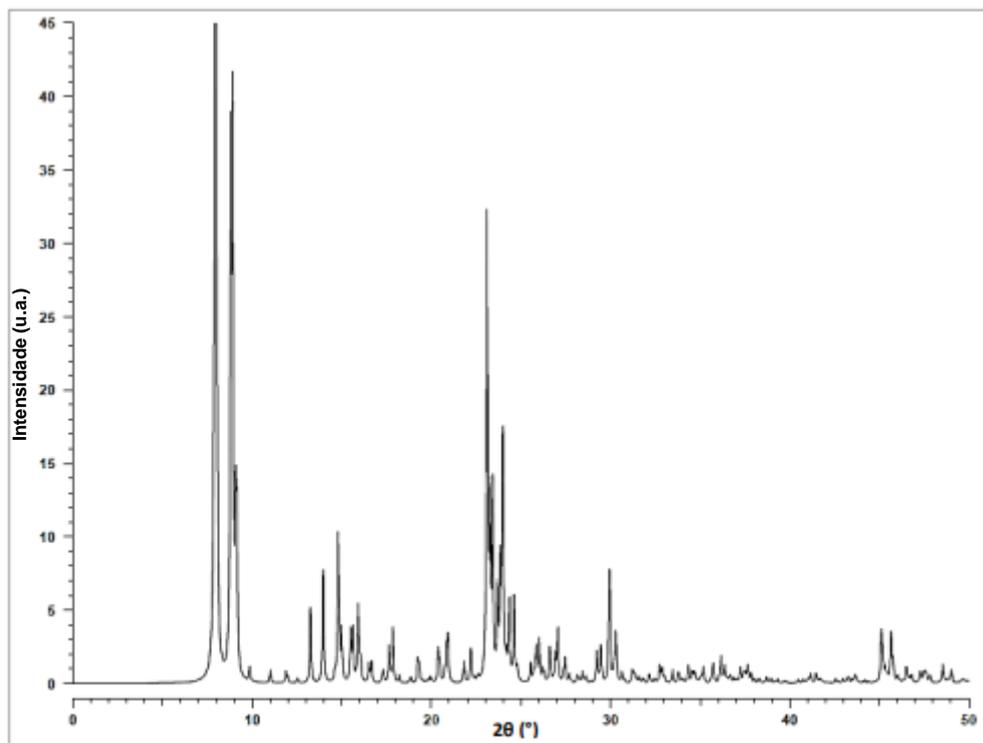


Fonte: Banco de dados de estruturas de zeólitas da IZA (2023).

Entre as características presentes nessas zeólitas estão a alta razão Si/Al, que ocorre devido a presença de íons quarternários em sua síntese, o que faz com que elas sejam eficazes, mesmo em baixas concentrações, na adsorção de moléculas orgânicas. Além disso, sua seletividade de forma alta, sua estabilidade térmica, hidrotérmica e ácida e sua capacidade de atuar em ambientes de alta temperatura e umidade, faz com que ela seja utilizada industrialmente como catalisador na conversão do metanol para hidrocarbonetos maiores, na produção de gasolina ou como catalisador no desproporcionamento do tolueno, subproduto do petróleo, em benzeno e para-xileno, que são produtos de maior valor, além de outros processos químicos, dessa forma é considerado um dos mais versáteis catalisadores conhecidos na forma sólida (FRANTZ, ROSA e MORTOLA, 2014; FERNANDES, 2006).

Por ser um material cristalino, sua estrutura atômica pode ser avaliada através da difração de raios-x, podendo obter informações como cristalinidade, tamanho do cristal e estrutura topológica. Desta forma, a Figura 4 apresenta a difração de raios-x padrão para a ZSM-5, que pode ser encontrado em Colletion of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, esta zeólita é caracterizada pela presença de picos nas posições $2\theta = 7,9^\circ, 8,01^\circ, 8,90^\circ, 23,10^\circ, 23,98^\circ, 24,61^\circ$ e $29,93^\circ$ (NEVES, 2017).

Figura 4 - Padrão de difração da zeólita ZSM-5



Fonte: Adaptado de NEVES (2017) apud TREACY; HIGGINS (2001).

2.6 Processo Hidrotérmico convencional para obtenção de zeólitas

A zeólita normalmente é sintetizada a partir do processo hidrotérmico convencional, utilizando como matéria-prima sílica gel, alumina, cátions metálicos e direcionadores de estrutura, todavia, os direcionadores possuem maior custo, maior risco de contaminação e necessidade de calcinação (NASKAR, et al. 2012; OLEKSIK; RIMER, 2014; DEY; GHOSH; KANTI, 2013).

De forma geral, diversos autores descrevem a sinterização da zeólita utilizando resíduo agroindustrial, como a dissolução da sílica e da alumina no meio alcalino seguida de agitação em temperatura ambiente; posteriormente ocorre a precipitação do material zeólito a altas temperaturas e, por consequência, altas pressões, geralmente em autoclave para atingir as condições necessárias (ZEN, 2016; NASKAR, et al. 2012; OLEKSIK; RIMER, 2014). Diversos fatores podem influenciar a síntese de zeólitas. Quanto aos parâmetros de condições de cristalização, os principais fatores são a temperatura, a agitação, a adição de semente e o tempo. Em relação

aos parâmetros que dependem da composição, os principais fatores são a alcalinidade, diluição, razão entre silício e outros elementos, concentração iônica e a presença de impurezas (ZEN, 2016).

Oleksiak e Rimer (2014) estudaram os fatores que governam a seleção do cristal e o polimorfismo na síntese de zeólitas sem uso de direcionadores de estrutura. Eles observaram a grande influência da temperatura e do tempo de cristalização na síntese da zeólita. Em muitos casos, o tempo e a temperatura têm efeitos similares na formação de estruturas metaestáveis. Quando o mesmo cristal é preparado em uma temperatura maior, menos tempo de cristalização é necessário e, quando o cristal é formado em baixas temperaturas, maior tempo de cristalização é necessário. Todavia, esta generalização não pode ser aplicada a certas estruturas de zeólitas, pois estas não poderiam ser obtidas a baixas temperaturas devido as barreiras de ativação cinética.

Outro parâmetro importante é o tempo de envelhecimento, este favorece a nucleação, enquanto a temperatura favorece o crescimento, portanto o tempo de nucleação pode afetar tanto a fase quanto o tamanho dos cristais formados. Dessa forma, utilizando maior tempo de envelhecimento é possível diminuir o tempo de síntese e atingir o mesmo grau de cristalização. Todavia, muitas vezes o tempo de síntese e envelhecimento são selecionados de maneira arbitrária ou baseada em estudos anteriores, sem o conhecimento exato do tempo que é necessário, o que pode levar a estruturas amorfas, no caso de um tempo ser muito curto, ou levar a formação de cristais polimorfos, no caso de um tempo muito longo (OLEKSIK; RIMER, 2014).

A alcalinidade é outro fator importante na síntese da zeólita, pois a solubilidade da sílica aumenta com o aumento dos íons OH^- , além disso, influencia em fatores como supersaturação, cinética, morfologia, tamanho e cristalinidade das partículas, nucleação e crescimento do cristal. Portanto o íons OH^- são utilizados como agentes mineralizantes, convertendo as fontes de silício e alumínio em formas móveis, que reagirão e formarão novas ligações, levando a formação da estrutura da zeólita (CUNDY; COX, 2005; BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

A adição de semente, que consiste em cristais pré-formados que atuam como núcleos de cristalização, também deve ser avaliada, pois a utilização desta leva ao direcionamento da reação para uma estrutura específica de zeólita e reduz o tempo

para a formação de estruturas. Portanto quando a composição e as condições operacionais levam a dois ou mais tipos de zeólita, muitas vezes se faz necessário o uso de semente (MORR, et al. 1999).

A razão entre silício e alumínio pode ser um fator muito importante, pois se ocorrer uma variação de alumínio na estrutura, pode se produzir um adsorvente hidrofílico, devido ao aumento do teor de cátions, e, também, resultar na obtenção de uma estrutura diferente da desejada, considerando que algumas zeólitas possuem razão Si/Al muito próximas. Todavia, nem todas as zeólitas são sensíveis a composição do meio reacional, pois dependem de outros fatores para a sua formação (SZOSTAK, 1989; PETKOWICS, 2009).

2.7 Obtenção da sílica

A sílica, abreviação para dióxido de silício, é um sólido branco, com alta resistência térmica, o que possibilita a purificação por calcinação, com ou sem tratamento prévio com substâncias que afetam a estabilidade de impurezas presentes nela (DUARTE, 2019).

A sílica pode ser obtida do resíduo antes de passar pelo processo de sinterização ou durante o processo. Apesar do processo direto ser mais vantajoso do ponto de vista da simplicidade do mesmo, em alguns casos, o resíduo pode conter contaminantes que impossibilitem a formação da zeólita desejada e se faz necessário a extração primária da sílica (NASKAR, et al. 2012).

De forma geral, a obtenção da sílica de um resíduo agroindustrial pode ocorrer por extração líquido-líquido, lixiviação ou calcinação. Devido a sua baixa solubilidade em $\text{pH} < 10$, o processo de extração da sílica do resíduo é realizado a partir da solubilização em condições alcalinas ($\text{pH} > 10$) e, posteriormente, precipitação em condições de pH mais baixo. Desta forma, utiliza-se, normalmente hidróxido de sódio para solubilizar compostos com silício e faz-se gotejamento de um ácido, como ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico ou ainda água régia, a fim de precipitá-la (ALBIEIRO, 2015; KALAPATHY, et al. 2000; DELLA et al., 2006). Outra opção é o tratamento térmico, que consiste em submeter a amostra a ciclos térmicos, sem tratamento prévio e depois moer a úmido o produto obtido (DELLA et al., 2006).

Della et al. (2006) estudaram diferentes formas de obtenção da sílica das cascas de arroz e das cinzas das cascas de arroz. A fim de testar diferentes ácidos no processo de lixiviação, utilizou-se ácido clorídrico, ácido sulfúrico e uma mistura dos dois ácidos. Depois o material obtido foi submetido a calcinação. Os melhores resultados obtidos foram com a solução de ácido clorídrico, todavia, a diferença deste resultado com o obtido por ácido sulfúrico é bastante baixa. Os mesmos autores também submeteram amostras diretamente ao tratamento térmico. A partir deste estudo, pode-se observar que maiores temperaturas, período de exposição a altas temperaturas e tempo de moagem, obtém-se uma sílica de maior qualidade. Todavia, os testes de composição realizados nas cinzas após o tratamento, apesar de mostrarem redução na matéria orgânica, também apresentaram aumento percentual das impurezas metálicas.

Albieiro (2015) também realizou a obtenção da sílica, porém utilizando ácido nítrico. Nesse processo, a extração foi realizada com hidróxido de sódio a 90 °C, seguida de precipitação ácida com gotejamento de ácido nítrico. A sílica obtida foi utilizada na síntese de zeólitas do tipo ZSM-5.

Já Kalapathy (2000) realizou a extração da sílica iniciando com a lavagem ácida das cascas de arroz com ácido clorídrico, seguida pela extração utilizando hidróxido de sódio para a dissolução da sílica, e posterior titulação com ácido clorídrico. Seguido de um tratamento para a limpeza, separação e secagem da sílica em gel. O autor obteve uma sílica gel com 93% de sílica e com baixa quantidade de contaminantes minerais.

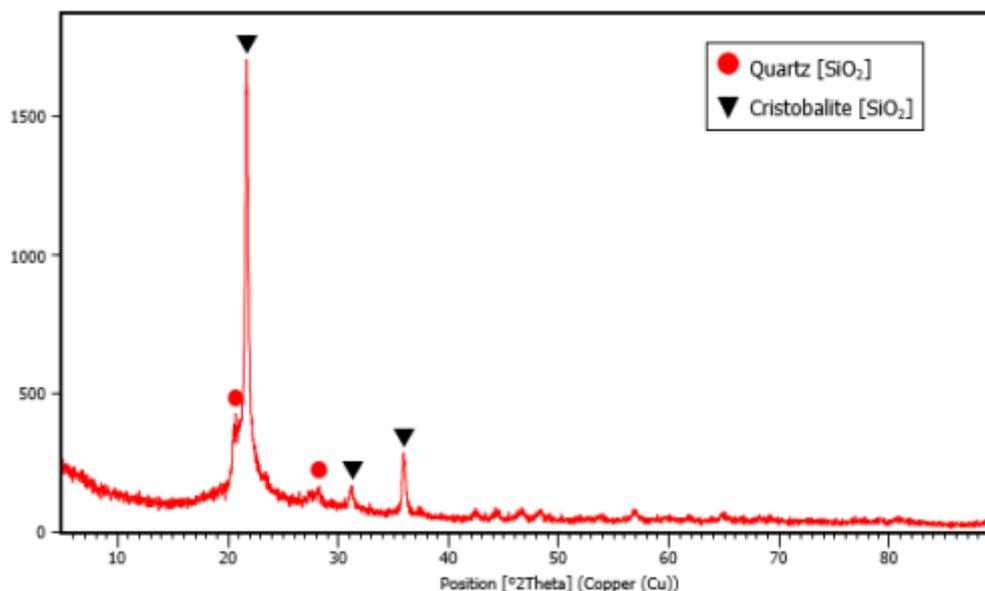
2.8 Aplicações de resíduos de casca de arroz na síntese de zeólitas

Ali, et al. (2011) utilizaram cinzas de cascas de arroz para a produção de zeólitas do tipo ZSM-5. Neste estudo, pode-se perceber que a razão entre hidróxido de sódio e óxido de silício tem influência em diversos parâmetros de estrutura da zeólita, apresentando um aumento significativo na cristalinidade da ZSM-5 com o aumento do hidróxido de sódio, indicando que este componente desempenha um papel de agente de balanceamento de carga do alumínio, carregado negativamente na estrutura, e acelera a taxa de nucleação e cristalização.

Chanda, et al. (2022) utilizaram cinzas de cascas de arroz para sintetizar uma zeólita do tipo faujasita, no forno a 70 °C por 48 h. A sílica foi previamente extraída da casca utilizando ácido clorídrico. A zeólita obtida foi testada para remoção de cromo e de chumbo da água e quanto a capacidade de regeneração. Obteve-se capacidade de remoção comparável aos adsorventes similares e boa capacidade de regeneração.

Karisma, et al. (2022) realizaram síntese de zeólitas NaY utilizando micro-ondas a partir das cinzas de cascas de arroz. A sílica foi previamente extraída das cinzas e a zeólita demonstrou alta área superficial com capacidade de adsorção dos corantes utilizados: 94,2% para o azul de metileno, 93,86% para o laranja de metila e 94,7% para o vermelho de metila, indicando um potencial alto para a aplicação na indústria têxtil. Todavia, inicialmente as cinzas continham fases cristalinas de sílica, cristobalita e quartzo, como é possível ver pela Figura 5. Estas costumam ser menos reativas durante a síntese de zeólitas, todavia, ainda foi possível obter uma zeólita.

Figura 5 - Padrão de DRX obtido para as cinzas de cascas de arroz por Karisma, et al. (2022).



Fonte: Karisma, et al. (2022).

Mai, et al (2021) usaram as cinzas de cascas de arroz na fabricação de zeólitas do tipo NaA e, também, combinaram a zeólita gerada com Fe_3O_4 , formando um compósito. Estudos de adsorção em batelada foram realizados para a remoção do íon cromo (VI) em solução aquosa. Os efeitos dos parâmetros de adsorção, incluindo pH

da solução, concentração inicial de íons de cromo, massa de adsorvente e tempo de contato foram investigados.

Mohamed et al. (2007) obtiveram a sílica a partir das cascas cruas de arroz, realizando sucessivos tratamentos químicos com hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Utilizando tratamento térmico, sintetizou duas zeólitas com diferentes proporções de sílica e alumínio, e impregnou óxidos de metais de transição nas amostras. Os resultados da caracterização dos catalisadores indicaram que a zeólita com maior razão Si/Al mediu maior área superficial e tamanho de cristal. Além disso, a zeólita com menor razão Si/Al apresentou uma fase distinta de sílica capaz de diminuir o raio e o volume dos poros em particular quando comparada com a de maior razão. Verificou-se que as amostras de zeólitas impregnadas óxidos de transição exibem maior atividade, comparativamente. Esta maior atividade é atribuída à exposição de sítios ativos na superfície do catalisador, alta área de superfície, tamanho moderado de cristais e presença de espécies de Co em um estado tripleto excitado.

Anang et al. (2020) utilizaram cascas de arroz para obter cinzas de cascas de arroz a partir de ataque ácido e calcinação para a eliminação de impurezas, posteriormente, esta cinza foi utilizada para obtenção de zeólita a partir de processo hidrotérmico convencional, a 110 °C por 24 h. A zeólita obtida foi a ZSM-11 que foi testada para tratar água subterrânea e demonstrou eficiência na adsorção de chumbo, zinco, fosfatos e nitratos, com redução maior de 90% para praticamente todos os elementos testados. A zeólita sintetizada também foi usada para fotodegradar azul de rodamina e laranja de metila, com redução na concentração de azul de rodamina de 90% e 63,3% de redução do laranja de metila.

Mirshafiee et al. (2022) utilizaram a cinzas de cascas de arroz sem pré-tratamento e sem uso de molde orgânico para obtenção de zeólitas do tipo Beta e ZSM-5 e combinaram as duas por meio da incorporação da zeólita beta no gel de síntese da zeólita ZSM-5. A síntese a 150 °C apresentou cristalinidade e propriedades de textura adequadas, sem danificação da estrutura da zeólita ZSM-5, pela adição da Beta. A zeólita composta foi testada para a retirada de aromáticos alquilados da gasolina e apresentou alta seletividade a estes compostos, além de aumentar o rendimento da produção de gasolina e a vida útil do catalisador. Estes resultados se devem ao maior

volume de mesoporos e menor acidez, pois possui menor número de sítios ativos ácidos responsáveis pela deposição do coque.

Schmitz (2019) utilizou o resíduo da combustão em grelha e da combustão em leito fluidizado das cascas de arroz, a fim de estudar a formação das zeólitas e os fatores que as determinam. Estas seguiram a regra de degraus de Ostwald, apresentando maior complexidade em suas estruturas, tendo os fatores que definiram tais estruturas a temperatura, tempo de envelhecimento e cristalização, e a alcalinidade. Concluindo que menores tempos e temperaturas levaram a materiais amorfos, pois há menor dissolução de fontes de sílica dos resíduos a menores temperaturas, já a maior quantidade do hidróxido leva a estruturas mais estáveis. Menores áreas superficiais combinadas com maiores temperaturas levam a zeólitas com menor tamanho de poro. Além disso, o tipo de cinzas gerou diferentes tipos de zeólitas, devido a diferença na área superficial, composição química e mineralógica. Quando as cinzas estão em seu estado amorfo, facilita a dissolução de NaOH o que auxilia na síntese das zeólitas. No final foram obtidas zeólitas do tipo P, A, ANA e SOD (SCHMITZ, 2019).

Tran-Nguyen, et al. (2021) estudaram o uso de uma síntese simples de zeólitas usando as cinzas das cascas de arroz sem tratamento prévio, a fim de obter economia de energia e de tempo, visando a obtenção de um método com potencial de ser aplicado na síntese de outras zeólitas. O método desenvolvido consiste na mistura de hidróxido de sódio com as cinzas sob agitação a 90 °C por 3 h, seguido de filtração, depois a solução aquosa da filtração é misturada a uma solução de $NaAlO_2$, a 50 ° sob agitação por 2 h. A mistura é aquecida a 90° C por um determinado período e, depois, o sobrenadante é envelhecido, filtrado, centrifugado e seco, obtendo a zeólita NaX em pó.

Simanjuntak, et al. (2021) produziram zeólita do tipo A utilizando sílica de cascas de arroz e folha de alumínio de grau alimentício. Sua obtenção foi realizada em temperatura de cristalização fixa, 100 °C, porém variando o tempo de cristalização entre 48 e 96 horas, seguidas por calcinação a 550 °C por 6 h. O tempo de cristalização de 72 h se mostrou ótimo para o crescimento da zeólita A. A zeólita produzida foi utilizada como catalisador no processo de pirólise para a obtenção de bio-óleo bruto a partir de resíduo de mandioca e óleo de palma.

Klunk, et al. (2020) estudaram o uso das cascas de arroz com diferentes fontes de alumínio (alumina, gibbsita e metacaulim) a partir de tratamento hidrotérmico. As diferentes fontes de alumínio levaram a diferentes relações de sílica e alumínio e a diferentes fases inorgânicas. Obteve-se uma mistura de fases de zeólitas do tipo Modernita e ZSM-5 que são ideias para a separação de gases e armazenamento de gases do efeito estufa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são descritos os materiais e as metodologias que serão testadas para obtenção e purificação da sílica a partir das cascas de arroz, síntese de zeólitas e caracterização dos materiais obtidos.

3.1 Preparação dos resíduos

O resíduos utilizados para a realização das análises foram as cinzas de cascas de arroz e as cascas de trigo. As cinzas de cascas de arroz utilizadas são de duas fontes, a proveniente da queima no forno a grelha (CCAG) e a proveniente da queima em forno de leito fluidizado (CCAF). Ambos foram peneirados utilizando a peneira de 50 MESH (TPL).

Figura 6 – Cinzas de cascas de arroz da grelha



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 7 – Cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

3.2 Obtenção da sílica a partir de resíduo agroindustrial

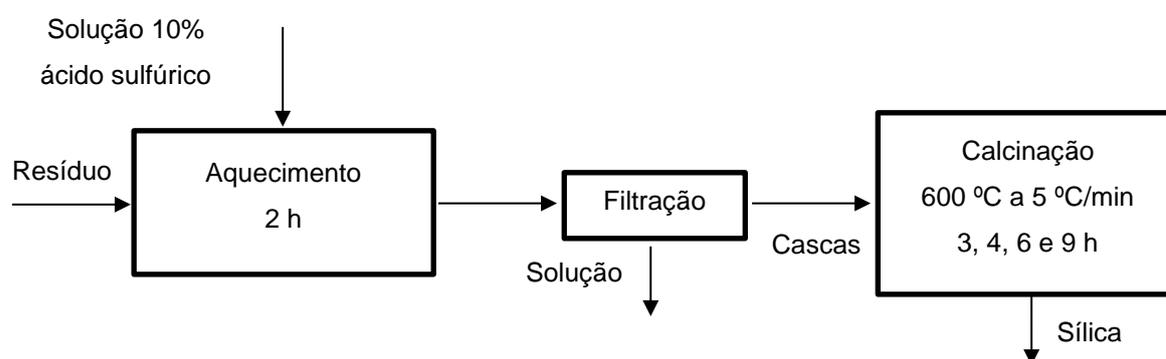
Para obtenção da sílica dois métodos foram utilizados, o de calcinação direta e o de lixiviação seguida por calcinação.

3.2.1 Processo de lixiviação

O processo de lixiviação foi realizado utilizando 30 g de cinzas para cada 500 mL de solução 10 % (v/v) de ácido sulfúrico (P.A. Neon, Brasil) (DELLA, 2006).

As soluções com as cinzas foram aquecidas até fervura e permaneceram por 2 h em aquecimento. Posteriormente, as cinzas são filtradas e lavadas com água deionizada a fim de retirar a solução ácida, para isso, são testadas com fitas de pH (Qualividros, 2019) até atingir o pH entre 5 e 6. As cinzas foram, então, secas na estufa a 100 °C por 24 h, após secagem são submetidas a calcinação no forno tipo mufla (24010, Jung, 2007) a 600 °C, sendo avaliadas 4 diferentes tempos de queima, sendo eles 3, 4, 6 e 9 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, como pode ser visto no fluxograma, Figura 8 (DELLA, 2006).

Figura 8 – Fluxograma do processo de lixiviação para obtenção da sílica

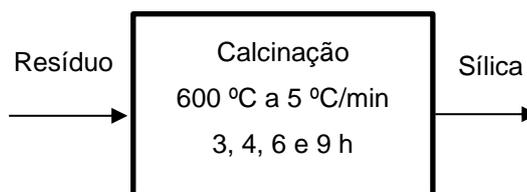


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

3.2.2 Calcinação para obtenção da sílica

A obtenção de sílica por calcinação consistiu em submeter as cinzas a calcinação a 600 °C, sendo avaliadas, também, 4 diferentes tempos de queima, 3, 4, 6 e 9 h, com rampa de queima de 5 °C/min, Figura 9 (DELLA, 2006).

Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção da sílica por calcinação



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

3.3 Obtenção da zeólita

O processo iniciou-se com a preparação da solução A, que consiste em misturar 20 mL de água sob agitação, utilizando um agitador magnético (78 HW-1, Even), com 5,0354 g de hidróxido de sódio em micro pérolas (P.A., Neon, Brasil), após, colocou-se 3,557 g de cinzas e misturou-se. A solução foi levada para o ultrassom (Cristófoli) para homogeneizar a mistura a uma frequência de 40 kHz e potência de 135 W, onde é colocado água no equipamento somente até cobrir o volume dentro do béquer e deixado por 10 min (SCHMITZ, 2019).

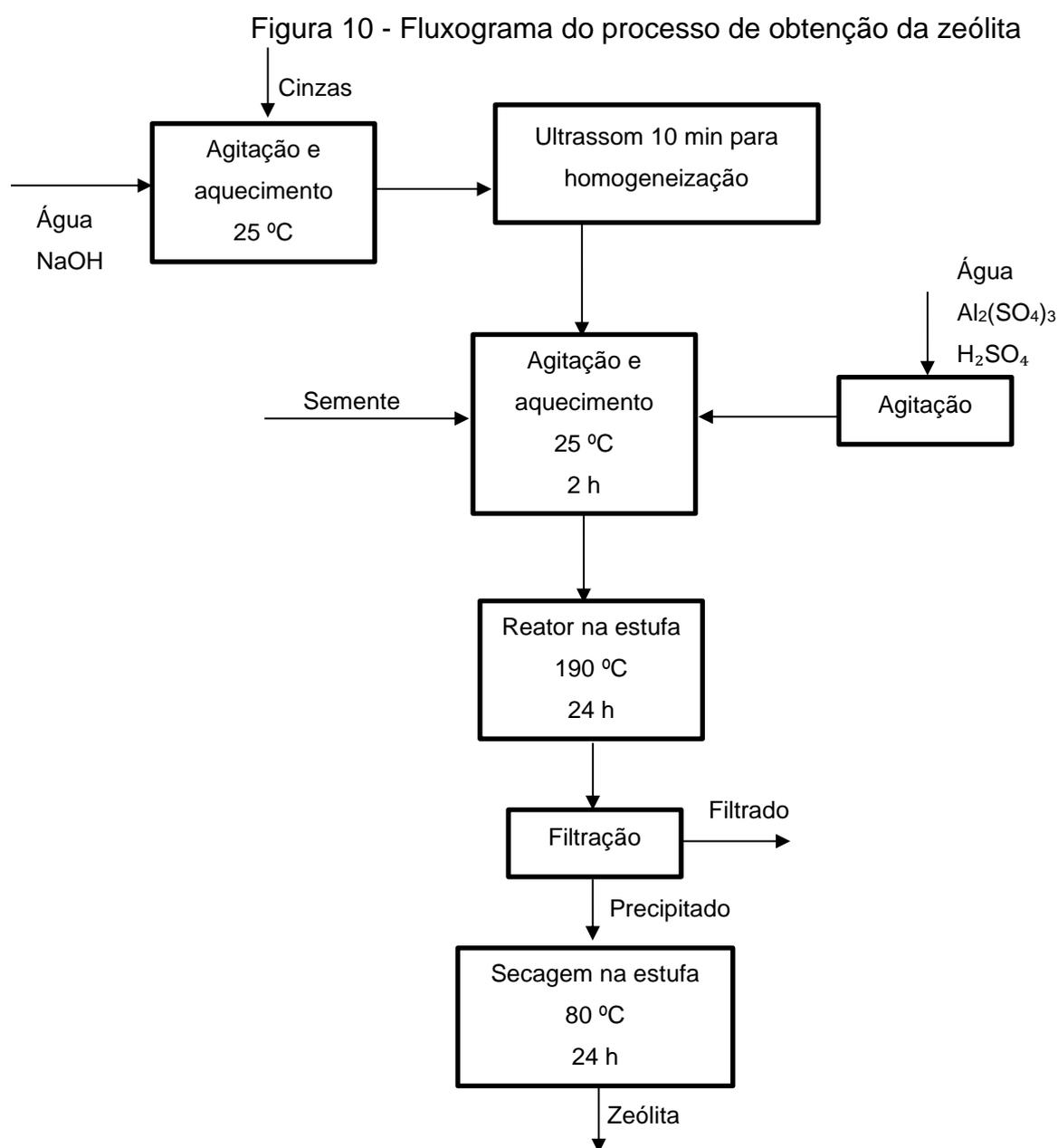
A solução A é retirada do ultrassom e colocada novamente sob agitação no agitador magnético enquanto prepara-se a solução B. A solução B consistiu em misturar 16 mL de água, também sob agitação, a 0,6712 g de sulfato de alumínio (P.A., Dinâmica, Brasil) e deixou-se dissolver na água, após a dissolução coloca-se 3 mL de ácido sulfúrico (P.A., Neon, Brasil) (SCHMITZ, 2019).

A solução A foi lentamente aquecida até aproximadamente 25 °C e adicionou-se lentamente a solução B na solução A utilizando uma bureta e mantendo o fluxo da solução B próximo a parede da solução A, a fim de não gotejar no vórtex da solução agitada. Posteriormente, foi pesado 0,0393 g de semente que foi adicionado à solução. A solução foi mantida sob aquecimento e agitação por 2 h, que consiste no tempo de envelhecimento (SCHMITZ, 2019).

Posteriormente, a solução foi colocada dentro de um reator cilíndrico de aço-inoxidável (Precisa, 2015) e interior de teflon com volume de 150 mL e pressão aproximada de 10 bar, o mesmo foi fechado apertando com a morsa, garantindo a vedação. O reator foi colocado na estufa a 190 °C por 24 h. Após este tempo o reator

foi retirado da estufa e colocado em um béquer com água a temperatura ambiente sob água corrente, até esfriar o suficiente para ser manuseado (SCHMITZ, 2019).

Após cristalização e resfriamento, a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando kitassato, funil de porcelana, filtro de papel faixa preta (J. Prolab) e bomba a vácuo (131, Primatec, 2006). O material resultante foi então lavado com água deionizada e a água de lavagem é testada no condutivímetro até atingir uma condutividade menor que $50 \mu\text{S}$ e então os sólidos retidos foram secos na estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h (SCHMITZ, 2019).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

3.4 Caracterização das zeólitas, da sílica e das cinzas de casca de arroz

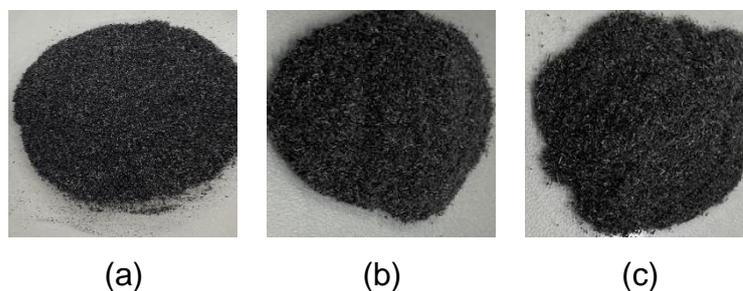
As cinzas de cascas de arroz da grelha e do leito fluidizado foram caracterizadas quanto a difração de raios-x, em um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D-5000 (θ - 2θ) equipado com tubo de ânodo de Cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 0 a $45^\circ 2\theta$ em passo de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$ utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0,2 mm no detector (SCHMITZ, 2019). O DRX foi realizado após processo de obtenção da sílica e após tratamento hidrotérmico para obtenção de zeólitas. Além disso avaliou-se a variação de coloração e a perda de massa do processo de obtenção da sílica em ambas as cinzas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados de coloração das cinzas de cascas de arroz

Como dito anteriormente, a cor característica da sílica é branca, desta forma, quanto mais clara a substância obtida, maior a possibilidade de alta pureza da sílica gerada. Nesse sentido, é possível observar variação de coloração das cinzas obtidas a partir de queima na grelha e as cinzas de leito fluidizado, sendo a da grelha mais escura. Todavia, comparando a perda ao fogo de ambas não foi constatado grande diferença entre elas, sobrando em ambas em torno de $97,7\% \pm 2,5$ (m/m) de cinza gerada após o processo de purificação das cinzas. Isto significa que nenhuma delas apresentou grande perda ao fogo, o que pode demonstrar que a composição já é majoritariamente sílica e/ou que as impurezas presentes nestas cinzas não são possíveis de serem retiradas com os tratamentos aos quais as cinzas foram expostas.

Figura 11 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz da grelha, (b) após calcinação de 3 horas e (c) após calcinação de 6 horas

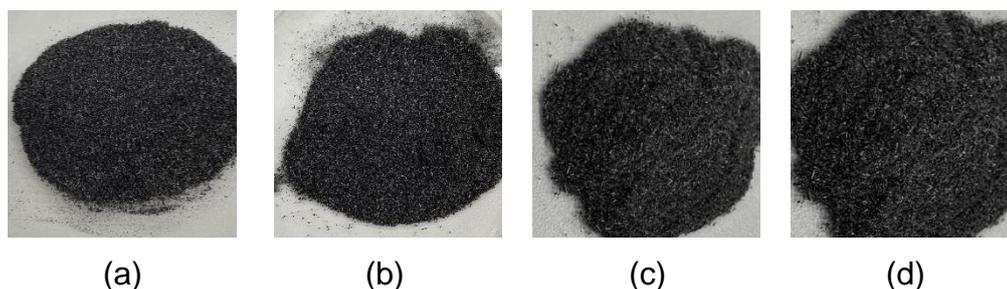


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As cinzas de arroz da grelha não apresentaram grande diferença de coloração após o processo calcinação, como é possível observar na Figuras 11, normalmente a coloração preta das cinzas é característica da presença de carbono residual, todavia quando as cinzas são queimadas a coloração resultante é acinzentada, branca ou púrpura, já que o carbono é eliminado. Como a coloração não foi alterada, pode indicar a presença de outro contaminante, que poderiam estar presentes no solo ou nos tipos de fertilizantes utilizados, ou ainda a presença de carbono remanescente (HOUSTON, 1972).

Da mesma forma, as cinzas de arroz da grelha não apresentaram diferença de coloração após o processo de lixiviação seguido de calcinação por 3 e 6 h, Figura 12. Portanto, os resultados levam a acreditar que nem mesmo o tratamento das cinzas ao ataque ácido é capaz de remover possíveis contaminantes presentes nas cinzas, que dão a elas a característica de coloração preta.

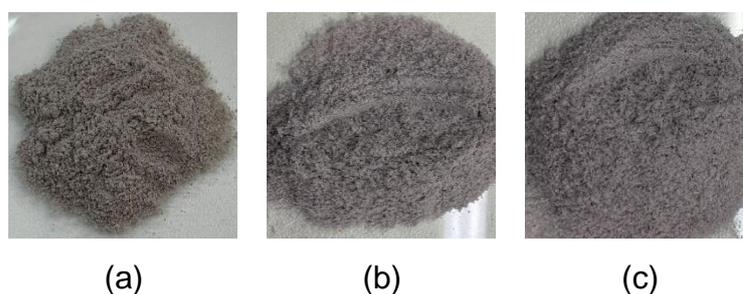
Figura 12 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz da grelha (b) após lixiviação e seguida de (c) calcinação de 3 h e (d) calcinação de 6 h



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Já as cinzas de arroz do leito fluidizado, inicialmente, já apresentavam coloração acinzentada e após os tratamentos, as cinzas ficaram mais claras, com coloração branca com tons de púrpura, característicos da sílica.

Figura 13 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado, (b) calcinada 3 h e (c) calcinada 6 h



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Independentemente do tratamento utilizado (lixiviação e calcinação ou calcinação simples) não foi observada diferença considerável de coloração, como é possível observar comparando a Figura 13 e 14.

Figura 14 – Coloração das (a) cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado, (b) após lixiviação e seguida de (c) calcinação de 3 h e (d) calcinação de 6 h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Enquanto no processo com leito fluidizado é possível manter a temperatura constante, no forno de grelha há um gradiente de temperatura que ultrapassa a temperatura de cristalização de algumas fases da sílica. Apesar do tratamento das cinzas ser realizado a 600°C, justamente para impedir a formação de fases cristalinas, provavelmente as cinzas de grelha já foram submetidas a temperaturas maiores no forno (SCHMITZ, 2019).

4.2 Resultados da Difração de Raios-X

A análise de cinzas de cascas de arroz de grelha e de leito fluidizado foram realizadas a partir do teste de difração de raios-x, apresentando diferença tanto na composição inicial das cinzas após tratamentos de lixiviação e calcinação, quanto após o tratamento de hidrotérmico para obtenção de zeólitas. Como visualmente as cinzas não apresentaram grande diferença de coloração escolheu-se as cinzas calcinadas por um tempo médio de 4 h para a cinza de casca de arroz de leito fluidizado e para de grelha, escolheu-se as cinzas lixiviadas e calcinadas por 3 h.

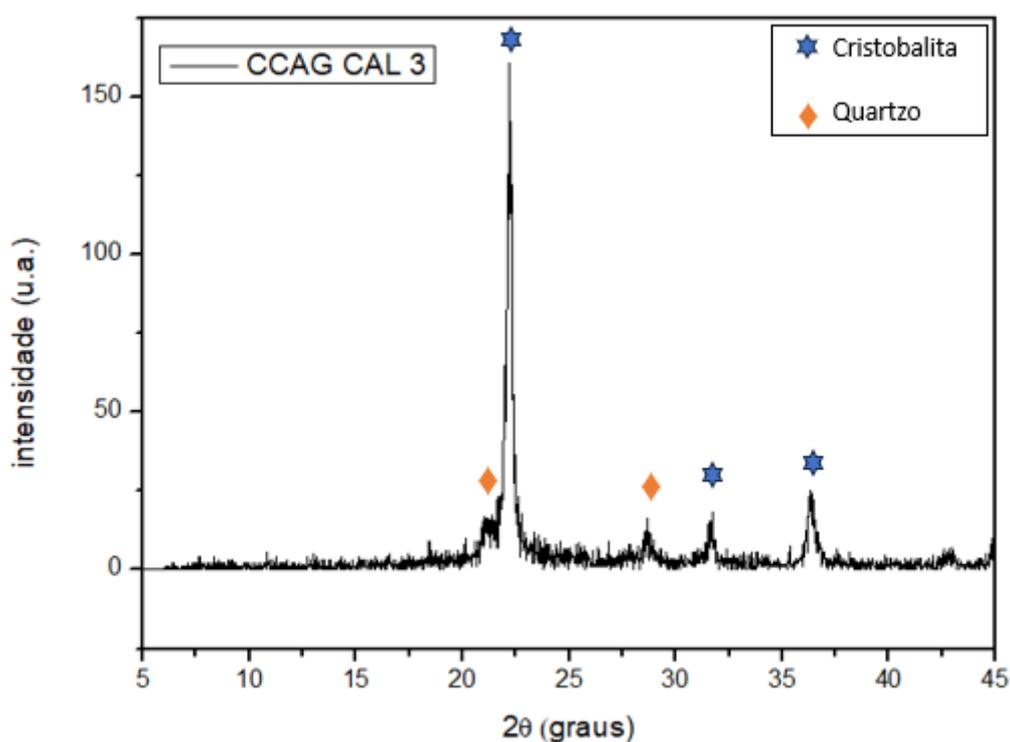
4.2.1 Cinza de cascas de arroz

A fim de avaliar os principais componentes presentes nas cinzas de cascas de arroz após o tratamento de lixiviação e calcinação, as cinzas foram submetidas ao

teste de difração de raios-x e a cinza de grelha apresentou diferença em sua composição, quando comparada as cinzas de leite fluidizado.

A difração de raios-X da cinza de casca de arroz da grelha após lixiviação e calcinação de 3 h (CCAG CAL 3), Figura 15, apresenta fase amorfa e fases cristalinas. A primeira (fase amorfa) é caracterizada pela presença de uma banda larga no nível 2θ entre 18 e 24°. Já a segunda (fase cristalina) é caracterizada pela presença de picos intensos em 21,9°, 31,5° e 36,3° presentes no gráfico (KORDATOS et al., 2008; SCHMITZ, 2019). Comparando este resultado de difração de raios-x ao resultado encontrado por Karisma, et al, (2022), Figura 5, pode-se afirmar que os outros 2 picos apresentados representam a presença de outra fase cristalina da sílica, o quartzo.

Figura 15 – DRX das cinzas de cascas de arroz da grelha calcinadas por 3 h.

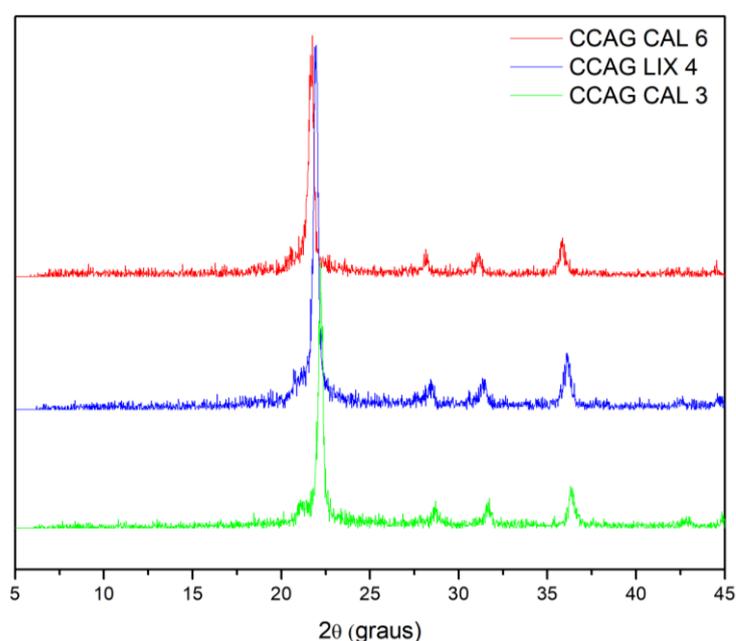


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Quanto ao método de calcinação direta da cinza de casca de arroz da queima na grelha, foram realizados testes a 3 h e 6 h de calcinação. Ambos apresentaram picos correspondentes a mesma formação de fase cristalina da cristobalita, como é possível perceber na Figura 16. Como visto anteriormente, a amostra CCAG CAL 6

indica a cinza de cascas de arroz da grelha que passou pelo método de calcinação por 6 h, CCAG CAL 3 indica a cinza de cascas de arroz da grelha que passou pelo método de calcinação por 3 h e a CCAG LIX 4 indica a cinza de cascas de arroz da grelha que passou pelo método de lixiviação, seguida de calcinação por 4 h. Isto indica que não houve diferença na composição mineralógica das cinzas de cascas de arroz da grelha entre um método de obtenção de sílica e outro, já que os picos se mantiveram os mesmos.

Figura 16 – Gráfico comparativo de diferentes resultados de DRX para diferentes tratamentos das cinzas de cascas de arroz da grelha



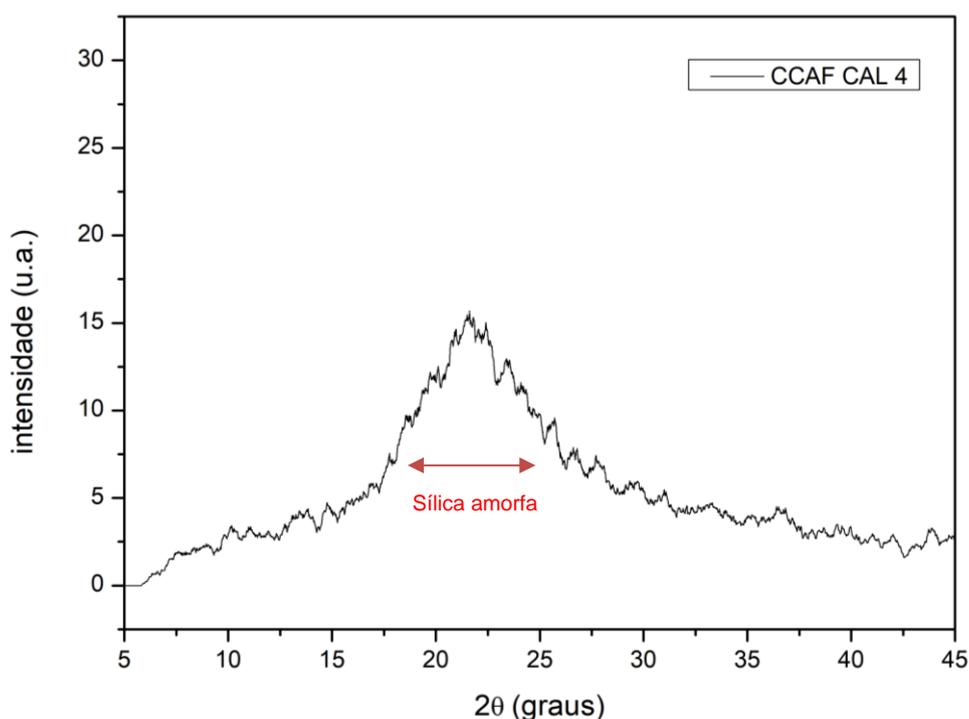
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A formação da cristobalita se deve ao mecanismo de aquecimento em que as cascas de arroz são submetidas, já que a formação de fases amorfas acontece em temperaturas próximas a 700 °C, enquanto as fases cristalinas se formam em temperaturas superiores a essa. O processo de queima na grelha possui diferentes temperaturas ao longo desta, temperaturas estas que superam a de 700 °C. Isto acontece principalmente nos pontos mais perto da chama, ponto este onde boa parte das cascas deslizam. Já as partes superiores da grelha não ultrapassam 700 °C, desta forma, criando um gradiente de temperatura que afeta a composição das cinzas formadas (SCHMITZ, 2019, p.55).

Outro fator que pode favorecer a formação de cristobalita ou tridimita nas cinzas de casca de arroz é a presença de óxidos alcalinos, principalmente K_2O e Na_2O , mesmo em baixas quantidades, podem reduzir a temperatura de formação destas fases cristalinas de 1200 °C para 800 °C. Todavia, uma lavagem apropriada das cascas antes do processo de queima, seria o suficiente para reduzir a quantidade destes compostos nas cinzas (ALI, et al., 2011).

Quanto as cinzas de cascas de arroz proveniente do leito fluidizado, o resultado do DRX da cinzas de cascas de arroz calcinadas por 4 horas (CCAF CAL 4), Figura 17, apresentaram ruído, sendo necessário que este fosse reduzido utilizando as ferramentas do software *Origin*. Desta maneira, o resultado de DRX não apresenta nenhum pico intenso ao longo da banda e poderá ser refeito ao longo do projeto de pesquisa. Todavia, mesmo reduzido é possível observar a presença de uma banda larga no nível 2θ entre 18 e 24°, que, como já comentado anteriormente no referencial teórico, representa a presença de sílica amorfa na composição desta cinza.

Figura 17 – DRX das cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado após calcinação de 4 h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Como já estudado por outros autores e de acordo com os resultados deste trabalho, as condições de combustão das cascas em seu beneficiamento definem as características das cinzas geradas apresentando estrutura amorfa ou cristalina (DUARTE, 2019; FERNANDES, et al, 2016). Portanto, a diferença na composição entre a cinza de leito fluidizado e de grelha pode ser atribuída a diferença de distribuição da temperatura entre os dois tipos de fornos. Enquanto o forno de grelha possui um gradiente de temperatura, o fluidizado tem como característica a inexistência de gradiente de temperatura, de regiões de estagnação e de pontos muito ativos, o que faz com que o rendimento seja alto, as cinzas tenham baixo teor de carbono, o que é perceptível pela coloração, além de forma estrutural constante, o que leva a formação de sílica amorfa (CORDEIRO, 2009; SCHMITZ, 2019).

4.2.2 Síntese de zeólita das cinzas das cascas de arroz

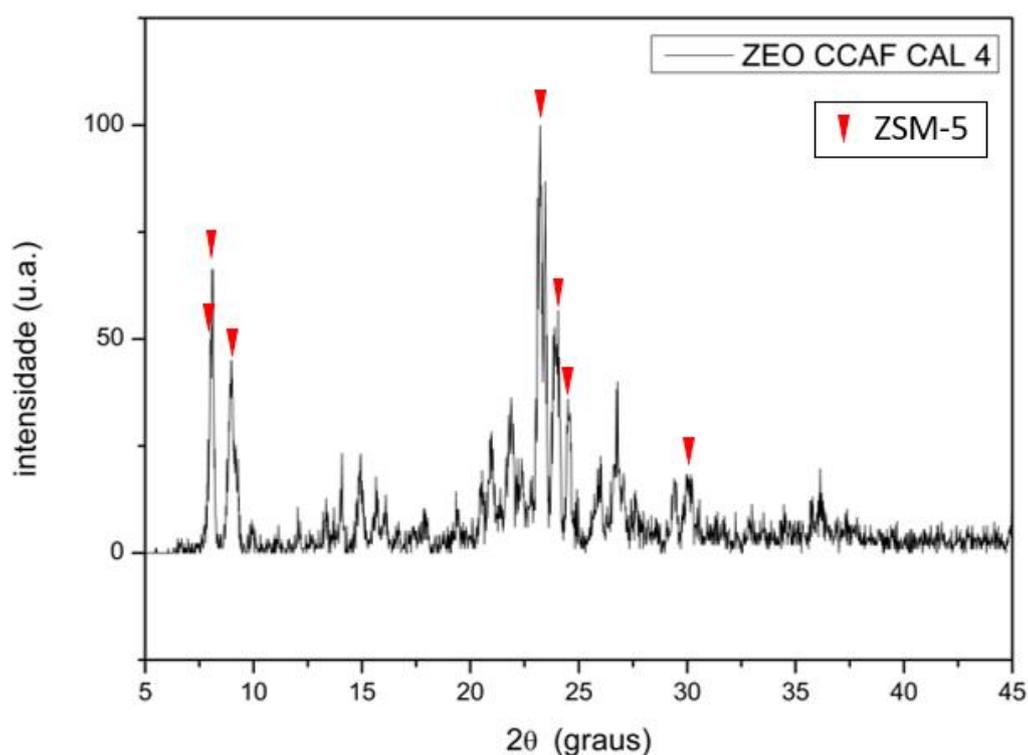
Após a síntese das zeólitas, o material obtido foi novamente avaliado quanto a composição mineralógica a partir da análise de DRX, enquanto as cinzas de leito fluidizado apresentaram formação de zeólita, as cinzas da grelha não formaram a zeólita.

Para a formação da zeólita a partir da cinza de leito fluidizado, foi utilizada a sílica obtida pelo processo de calcinação por 4h, mesma cinza avaliada no DRX discutido acima, Figura 17. A partir dos picos apresentados no diagrama de DRX da cinza de leito fluidizado das cascas de arroz após a síntese, Figura 18, é possível perceber a presença de picos intensos similares as posições características de formação da zeólita ZSM-5, que correspondem a $2\theta = 7,90^\circ$, $8,04^\circ$, $8,96^\circ$, $23,10^\circ$, $23,98^\circ$, $24,60^\circ$ e $29,96^\circ$, que foram marcados no gráfico.

Desta forma, é possível afirmar que a zeólita formada por estas cinzas é a ZSM-5. É possível corroborar este resultado também, a partir da comparação do mesmo com a Figura 4, que apresenta o DRX padrão para a ZSM-5, sendo possível perceber a similaridade dos picos formados, apesar da diferença de intensidade dos picos, a posição angular destes é a mesma. Além disso, a clara diminuição da banda larga no nível $2\theta = 18-24^\circ$ indica a sinterização da sílica amorfa para a formação de outros

compostos. Portanto, a formação além de outros picos, além dos picos característicos desta zeólita, são possíveis formações de outras fases cristalinas da sílica, que segundo Mohamed, Zidan e Thabet (2008) podem ser removidos com tratamento de lavagem com solução de NaOH.

Figura 18 – DRX da zeólita formada das cinzas de cascas de arroz de leito fluidizado após calcinação de 4 h



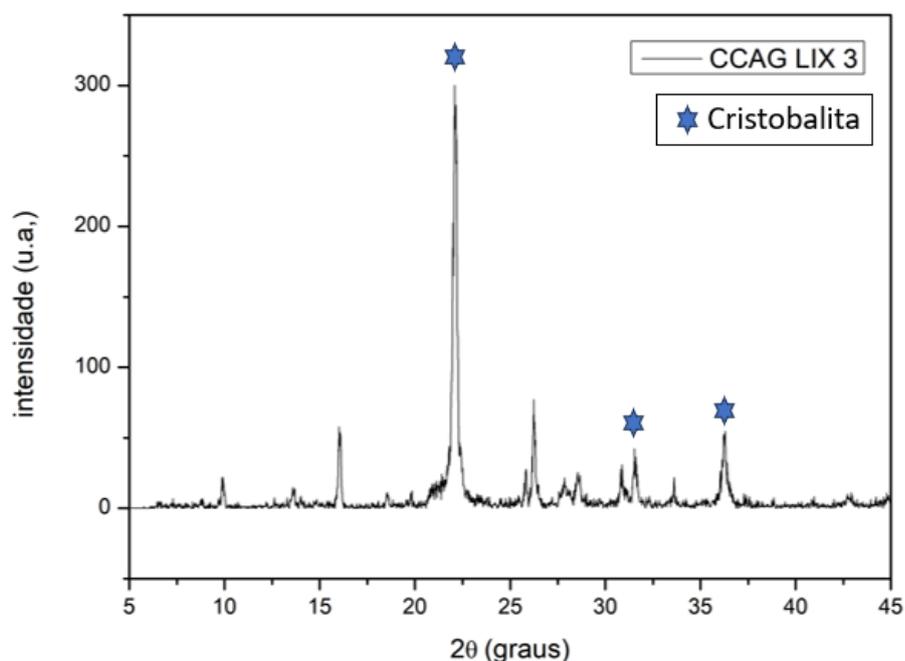
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Figura 19, apresenta a difração de raios-X das cinzas de cascas de arroz da grelha pós-tratamento térmico de lixiviação, seguida por calcinação de 3 horas (CCAG LIX 3), para formação da zeólita, todavia esta formação não ocorreu.

A fase amorfa da sílica é mais reativa e de mais fácil dissolução em solução de NaOH, o que pode propiciar a formação de materiais zeolíticos, à medida que a fase cristalina dificulta a formação. Desta forma, apesar das duas cinzas de cascas de arroz conterem sílica amorfa em sua composição mineralógica, as cinzas de grelha, por apresentar formas cristalinas de sílica, possivelmente, teve menos reatividade no seu processo de síntese, dificultando a formação da zeólita ZSM-5. Pode ser observado

no difratograma (Figura 1) das cinzas de grelha após o tratamento hidrotérmico que os picos $22,0^\circ$, $31,5^\circ$ e $36,3^\circ$, foram mantidos, o que caracteriza a presença de cristobalita e, possivelmente, impede a formação da zeólita.

Figura 19 – DRX das cinzas de cascas de arroz de grelha lixiviada e calcinada por 3 h após tratamento hidrotérmico



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Todavia, apesar da não formação de zeólita nas cinzas de cascas de arroz proveniente de grelha, o estudo de Karisma, et al. (2022), mostrou que o pré-tratamento com ácido tem um efeito significativo na zeólita sintetizada, sendo possível obter uma única fase cristalina de zeólita, com uma concentração 2 mol/L de HCl, mesmo com a presença inicial de cristobalita. Isto indica que seria possível obter uma zeólita a partir do método utilizado neste trabalho, substituindo o ácido sulfúrico pelo ácido clorídrico.

Entretanto, outro fator a ser considerado é a utilização de semente de ZSM-5, na síntese da zeólita, que pode ter interferido na formação de outra zeólita de menor complexidade estrutural e, portanto, de processo de síntese mais simples sem a utilização de semente.

5 CONCLUSÃO

O processo de queima das cascas de arroz demonstrou influência na formação de zeólitas. Como cada processo acontece por diferentes sistemas que possuem diferente capacidade de controle de temperatura, levou a formação de diferentes fases da sílica e, por consequência, a diferentes reações durante o processo de tratamento hidrotérmico.

As cinzas de leito fluidizado apresentaram a formação de sílica amorfa após processo de calcinação, o que, após o tratamento hidrotérmico, levou a formação de zeólita do tipo ZSM-5. Devido a maior reatividade da sílica amorfa favoreceu-se a formação da zeólita e a utilização de semente do tipo ZSM-5, levou a formação desta zeólita específica. Já as cinzas de cascas de arroz da grelha não formaram zeólitas. A fase cristalina da sílica, cristobalita, presente nas composições pré-tratamento hidrotérmico e após o mesmo, se mostrou uma das possíveis razões pela quais a formação de ZSM-5 não ocorreu. Todavia, a utilização de semente pode ter sido responsável por impedir a formação de zeólitas menos complexas, já que induzia a formação da ZSM-5.

REFERÊNCIAS

ALBIEIRO, Jalusa Kolsen. **Produção de olefinas leves a partir de etanol em ZSM-5 sintetizada sem direcionador nitrogenado**. 2015. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2015.

ALI, Ibraheem Othman, et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Separation and Purification Technology**, vol. 83, p. 38–44, setembro, 2011.

ALI, Mohammed M. Mohammed; AHMED, Muthanna J. Adsorption behavior of doxycycline antibiotic on NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum*) straws ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 81, p. 218-224, dezembro, 2017.

ALI, Mohammed M. Mohammed; AHMED, Muthanna J, HAMEED, B.H., NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline, **Journal of Cleaner Production**, 2018.

ANANG, Michael Akrofi; ZUGLE, Ruphino; SEFA-NTIRI, Baah. Assessing the adsorptive and photodegradative efficiencies of ZSM-11 synthesized from rice husk ash. **Journal of Chemistry**, Volume 2020, Article ID 6094126, p. 13, 2020.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, vol. 30, no. 1, p. 178, 2007.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. New York: William Andrew Publishing, 2001.

CHANDA, Rajesh. Removal of Chromium (VI) and Lead (II) from Aqueous Solution Using Domestic Rice Husk Ash- (RHA-) Based Zeolite Faujasite. **Adsorption Science & Technology**, vol. 2022, Article ID 4544611, julho, 2022.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Processing properties and applications of reactive silica from rice husk: an overview. **Journal of Materials Science**, v. 8, p. 3159 – 3168, 2003.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009.

CORREIA, Eva Filipa da Silva. **Resíduos agroindustriais como fonte de sílica para a produção de nanopartículas de sílica**. Dissertação de mestrado - Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Porto, 2015.

CUNDY, Colin S; Cox, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 82, No. 1-2, 1-78, julho, 2005.

DASGUPTA, Sudipta. Hydrothermal synthesis of zeolite Y from green materials. **Canadian journal of chemical engineering**, vol. 99, no.1, p. 179-189, 2021.

DELLA, Viviana Possamai KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, vol. 24, no. 6, 778-782, maio, 2001

DELLA, Viviana Possamai, et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, vol. 29, no. 6, 1175-1179, julho, 2006.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; KANTI, M. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2153–2157, 2013.

DEY, Kartick P.; GHOSH, Sourav; NASKAR, Milan K. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Materials Letters**, Vol 87, p. 87-89, novembro, 2012.

DUAN, F. et al. Pollutant emission characteristics of rice rusk combustion in a vortexing fluidized bed incinerator. **Journal of Environmental Sciences**. V. 29, n.2, p.335-339. Earthscan, London, 2008.

DUARTE, Eduardo Campos Proença. **Obtenção de novos materiais híbridos a base de quitosana**. Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Instituto de Química. Dissertação de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2019.

EMBRAPA, **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável**. Doc. 31. Empresa Brasileira de Pesquisa, Agropecuária Embrapa Agroenergia, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Agosto, 2020.

FERNANDES, A. DE A. **Síntese de Zeólitas e Wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. 2006. 108f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GHASEMI, Zahra; YOUNESI, Habibollah. Preparation of Free-Template Nanometer-Sized Na–A and –X Zeolites From Rice Husk Ash. *Waste Biomass Valor*, vol. 3, p. 61–74, agosto, 2012.

HOUSTON, D. F. *Rice: Chemistry and Technology*. Eagan, USA: American Association of Cereal Chemists, 1972.

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

KARISMA, Achmad Dwitama, et al. Synthesis of Zeolite as a Textile Dye Waste Adsorbent from Rice Husk Ash Using Microwave Heating Method. **Journal of Physics: Conference Series**, 2344 012014, 2022.

KLUNK, Marcos Antonio et al. Synthesis and characterization of mordenite zeolite from metakaolin and rice husk ash as a source of aluminum and silicon. **Chemical Papers**, vol. 74, p. 2481–2489, fevereiro, 2020.

KORDATOS, K. et al. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, n. 1–2, p. 189– 196, 2008.

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

LUZ, A. B. DA. *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Rio de Janeiro: **CETEM/CNPq**, 1995

MADHU, Jayaprakash, et al. Comparison of three different structures of zeolites prepared by template-free hydrothermal method and its CO₂ adsorption properties. **Environmental Research**, vol. 214, 113949, julho, 2022.

MAI, Ngo Truong Ngoc, et al. Adsorption of chromium (VI) ion using zeolite NaA/Fe₃O₄ composite derived from rice husk ash. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science** 947 012012, 2021.

MARTINEZ, et al. Caracterização da cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**. V. 32, n.5, p. 1110-1114, 2009.

MIRSHAFIEE, Faezeh; KHOSHBIN, Reza; KARIMZADEH, Ramin; A green approach for template free synthesis of Beta zeolite incorporated in ZSM-5 zeolite to enhance catalytic activity in MTG reaction: Effect of seed nature and temperature. **Journal of Cleaner Production**. vol. 361, p. 132-159, maio, 2022.

MOHAMED, Mokhtar Mohamed; ZIDAN, F.I.; THABET, M. Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**. Vol. 108, p 193-203, 2008.

MORR, P. E. A. et al. In situ observation of nucleation and Crystal growth in zeolite synthesis: A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI, **The journal of physical chemistry**, vol.103, no. 10, p.1639-1650, 1999.

NAVROTSKY, Alexandra. Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. **PNAS**, vol. 101, no. 33, p. 12096–12101, agosto, 2004.

NASKAR; Milan K.; KUNDU, CHATTERJEE, Debtosh; Minati. A Facile Hydrothermal Conversion of Rice Husk Ash to ZSM-5 Zeolite Powders. **J. American Ceramic Society**, vol. 95, no 3, p. 925–930, 2012.

NEVES, Thaís Martins. Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a desidratação do glycerol. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2017.

NG, Eng-Poh, et al. Synthesis of colloidal stable Linde Type J (LTJ) zeolite nanocrystals from rice husk silica and their catalytic performance in Knoevenagel reaction. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1-6, 2015.

OLEKSIK, Matthew D.; RIMER, Jeffrey D. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: factors governing crystal selection and polymorphism. **Rev. Chem. Eng.** Vol. 30, No. 1, p 1–49, 2014.

PETKOWISK, Diego Ívan. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio**: Aplicação em fotocatalise. 2009. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PRESSI, Letícia. **Análise do potencial uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos para metais no Rio Grande do Sul**. 2021. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

RIGON, Magali Rejane. **Avaliação ambiental do uso de casca de arroz como biomassa para fins energéticos e do coproduto cinza aplicado ao concreto**. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Vale dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

RUTHEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, Inc. 1939.

SALBEGO, Paulo Roberto dos Santos. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2014.

SCHMITZ, Thaís. **Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**. 2019. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

SIMANJUNTAK, Wasinton. The effect of crystallization time on structure, microstructure, and catalytic activity of zeolite-A synthesized from rice husk silica and food-grade aluminum foil. **Biomass and Bioenergy**, vol. 148, 106050, março, 2021.

SOUZA, Rodrigo Gomes de; FILHO, José Eustáquio Ribeiro Vieira; Produção de trigo no Brasil: Análise de políticas econômicas e seus impactos. **Revista de política agrícola**. n° 2, junho, 2021.

SZOSTAK, R. Molecular Sieves: Principles of synthesis and identification. Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.

Terzioglu, P.; Yucel, S. Synthesis of magnesium silicate from wheat: effects of parameters on structural and surface properties. **Bioresources**, 4, 5435– 5447, 2012.

TERZIOGLU, Pinar; YUCEL, Sevil; OZTURK, Mehmet. Synthesis of Zeolite NaA from a New Biosilica Source. **Waste Biomass Valor**, vol. 7, p. 1271-1277, março, 2016.

TRAN-NGUYEN, Phuong Lan, et al. Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 123, p. 338-345, junho, 2021.

VAN LOO, S; KOPPEJAN, J. The handbook of biomass combusting and co-firing, 2008.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, vol. 131, no. 1-2, p.175-188, junho, 2000.

YIN, C; ROSENDAHL, L; KAER S.K; Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress and Energy and Combustion Science**. V.34, p. 725-775, 2008.

ZEN, Barbara Potrich. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.