



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO POR LIXÍVIA
ALCALINA A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ
(CINZA DA CASCA DE ARROZ) PARA USO COMO
DEFLOCULANTE**

MICHEL JEAN FERREIRA

Florianópolis
2013

MICHEL JEAN FERREIRA

**OBTENÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO POR LIXÍVIA
ALCALINA A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ
(CINZA DA CASCA DE ARROZ) PARA USO COMO
DEFLOCULANTE**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis
2013

**OBTENÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO POR LIXÍVIA
ALCALINA A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ
(CINZA DA CASCA DE ARROZ) PARA USO COMO
DEFLOCULANTE**

Por

Michel Jean Ferreira

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Ciência dos Materiais**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Adriano Bernardini

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Florianópolis, 22 de abril de 2013

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Paulo e Bernardete, pelo presente da vida e por toda caminhada até aqui. À minha mãe ainda pela paciência e apoio, a minha irmã Soraya e meu irmão Charles pela credibilidade e incentivo de todos em casa.

Aos amigos do LabMAC pelo apoio nos momentos difíceis, em especial ao doutorando Geraldo Martins, não esquecendo de meu bolsista Rodrigo Schultz, parceiro na parte experimental.

A todos os professores amigos do colégio Instituto Estadual de Educação, que colaboraram também na minha formação.

Ao professor Humberto Gracher Riella, em especial, pela credibilidade, amizade, paciência e conhecimentos oportunizados ao longo deste trabalho.

Ao corpo discente vinculado ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao amigo Edevilson Silva pelo apoio e tempo dispendidos ao longo deste trabalho.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivos e alegrias.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.”

Charles Chaplin

RESUMO

Com reservas finitas, estima-se que o petróleo se esgotará em menos de um século. Para um país como o Brasil, a biomassa será um substituto natural para o petróleo na geração de energia ou na obtenção de novos materiais. É neste contexto que surge a casca de arroz como fonte de biomassa, que durante sua combustão, gera calor à secagem dos grãos. Como resultado deste processo, obtém-se a cinza da casca de arroz (CCA) que sendo rica em sílica (SiO_2), 90% de pureza, é uma potencial fonte alternativa de matéria-prima para aplicações diretas ou indiretas em alguns setores industriais. Neste trabalho utilizou-se a cinza da cascado arroz obtida a partir do processo de combustão da casca, na obtenção de uma substância a base de sílica, na forma de sal inorgânico, silicato de sódio. Ele pode ser utilizado como ligante para areia de fundição, para a obtenção de moldes utilizados no setor, como defloculante em barbotinas, dentre outros. A sílica foi extraída por lixívia alcalina com hidróxido de sódio, produzindo silicato de sódio e cinza de casca de arroz residual. A extração foi realizada nas concentrações de 1,5 e 3,0 N de hidróxido de sódio, nas temperaturas de 80 e 90 °C e avaliada nos tempos reacionais de 1 e 2 horas para cada concentração estudada. Os silicatos solúveis apresentaram módulos de sílica (MS) entre 2,04 e 2,83. Para este silicato resultante foram medidos a densidade, viscosidade e percentual de sílica. Assim, este silicato de sódio experimental foi testado como defloculante para matérias-primas cerâmicas com um percentual de 0,40, frente a um de 0,37% do silicato comercial.

Palavras Chaves: cinza da casca de arroz, lixívia alcalina e silicato de sódio.

ABSTRACT

With reserves finite, it is estimated that petroleum is exhausted in less than a century. For a country like Brazil, biomass going to a natural substitute for oil to power generation or or development of new materials., In this context that appears Rice Husk as a source of biomass, generates heat for drying the grains during its combustion. As results of this process, get it a Rice Husk (RHA), which being rich in silica (SiO_2), 90% purity is a potencial source alternative of raw material for direct and indirect application at some industrials sectors. Therefore, in this work was used the rice husk ash generated from the combustion process of Husk, obtaining of a substance based on silica, like a inorganic salt, sodium silicate. Ele pode ser utilizado como ligante para areia de fundição, para a obtenção de moldes utilizados no setor, como defloculante em barbotinas, dentre outros This silicate can be used like a binder to obtain sand molds for the foundry industry. Silica was extracted using sodium hydroxide (NaOH), producing sodium silicate and unreacted ash, The extraction was performed at concentrations of 1.5 and 3.0 N sodium hydroxide, at temperatures of 80 to 90 ° C and evaluated at reaction times of 1 and 2 hours for each concentration studied. Soluble silicates had silica modules (SM) between 2.04 and 2.83. For this resultant silicate were mensured, density, viscosity and amount of silica. Finally, obtained the sodium silicate was tested as a deflocculant and compared with a reference sodium silicate to thereby determine its deflocculant activity, needs a percentage of 0.40 of experimental silicate, against a 0.37% commercial silicate.

Keywords: Rice husk ash, alkaline leaching and sodium silicate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.-. Plantação de arroz.....	26
Figura 2.-. componentes orgânicos da casca de arroz.....	27
Figura 3.-. Depósito de CINZA DA CASCA DE ARROZ ao longo de.....	29
Figura 4.-. Estrutura da sílica amorfa e cristalina.....	36
Figura 5.-. Arranjos de tetraedros para os silicatos.....	37
Figura 6.-. Silicatos com estrutura em camadas.....	38
Figura 7.-. Estrutura 3D na forma cristobalita, SiO ₂ cristalizada.....	39
Figura 8.-. Modelo de Newton que define a viscosidade de laminas de.....	42
Figura 9.-. (a) sistema com predominância de forças atrativas, onde as partículas.....	45
Figura 10.-. Colóide circundado por íons e contra-íons. A esquerda se observa.....	46
Figura 11.-. Do lado esquerdo é mostrada a variação da densidade (concentração).....	47
Figura 12.-. Esquema mostrando a localização do potencial zeta...48	
Figura 13.-. Cinza da casca de arroz.....	51
Figura 14 - Reator ocorrendo lixivia alcalina com banho termostatzado.....	54
Figura 15 - Silicato de sódio sendo filtrado.....	54
Figura 16 - Amostras de silicato de sódio obtidas por lixivia alcalina e filtração.....	55
Figura 17 - Resído da filtração.....	55
Figura 18 - Fluxograma processo de produção de silicato de sódio..56	
Figura 19: Análise de significância com 5% de erro, para o tempo..65	
Figura 20: Análise de significância com 5% de erro, para a temperatura.....	66
Figura 21 - Análise de significância com 5% de erro, para a [NaOH].....	67

Figura 22.-. Representação do gráfico de rendimento versus número do experimento.....	68
Figura 23 - Segunda análise de significância com 5% de erro, para a temperatura.....	70
Figura 24 - Segunda Análise de significância com 5% de erro, para a [NaOH].....	71
Figura 25 - Curva de defloculação entre o silicato de sódio experimental (a) e o comercial (b).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.-. Viscosidade e seus principais componentes.....	43
Tabela 2.-. Principais defloculantes usados no setor cerâmico e suas características.....	44
Tabela 3.-. Formulação da planta industrial para produção de silicato de sódio.....	51
Tabela 4.-. Análise química da cinza da casca do arroz por espectrometria.....	52
Tabela 5.-. Mostra a sequência de ensaios realizados no primeiro planejamento.....	61
Tabela 6.-. Resultados de densidade.....	63
Tabela 7.-. Resultados de densidade, primeiro planejamento, com teste de tukey.....	64
Tabela 8 - Resultado do rendimento do processo, primeiro planejamento.....	67
Tabela 9 - Ensaios finais, segunda e última bateria deste processo.	69
Tabela 10 – Resultados de densidade, planejamento final.....	69
Tabela 11 - Comparação entre silicato de sódio produzido no laboratório e comercialmente.....	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 CASCA DE ARROZ (CA).....	25
3.1.1 Geração e utilização da Cinza da Casca do Arroz.....	28
3.1.2 Aplicação Industrial	30
3.2 SÍLICA.....	33
3.2.1 Sílica Natural.....	34
3.2.2 Sílica Sintética.....	35
3.3 SILICATOS	36
3.3.1 Silicatos com estruturas que contêm tetraedros SiO ₄ isolados	36
3.3.2 Silicatos com estruturas que contêm dois tetraedros ou cíclicos	37
3.3.3 Silicatos com estruturas constituídas por correntes de tetraedro	38
3.3.4 Silicatos com estruturas constituídas por camadas de tetraedro..	38
3.3.5 Silicatos com estruturas constituídas por sistemas tridimensionais	39
3.4 SILICATO DE SÓDIO	39
3.4.1 Produção dos silicatos de sódio.....	40
3.4.2 Composição química dos silicatos de sódio	40
3.4.3 Aplicações dos silicatos solúveis	41
3.5 REOLOGIA	41
3.5.1 Reologia das suspensões de argilominerais.....	43
3.5.2 Agentes estabilizadores	43
3.5.3 A dupla camada iônica.	44
3.6.-DEFLOCULAÇÃO	48
4 METODOLOGIA	51
4.1 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)	51
4.1.1 Análise Química Elementar.....	52
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53

4.2.1 Fluxograma do Processo	56
4.3 DENSIDADE DE SILICATO DE SÓDIO.....	57
4.4 MÓDULO DE SÍLICA.....	57
4.5 QUANTIDADE MOLAR DE SÍLICA.....	58
4.6 QUANTIDADE MOLAR DE ÓXIDO DE SÓDIO	58
4.7 VISCOSIDADE.....	59
4.8 EXTRAÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO	60
4.9 Teste de Tukey.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 DENSIDADE.....	63
5.5.1 Tempo	64
5.1.2 Temperatura	65
5.1.3 Hidróxido de sódio.....	66
5.2 RENDIMENTO	67
5.3 CURVA DE DEFLOCULAÇÃO	71
5.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS SILICATOS DE SÓDIO.....	72
6 CONCLUSÕES.....	75
7 TRABALHOS PUBLICADOS.....	75
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos como subprodutos nos processos industriais, tem crescido bastante nas últimas décadas, devido ao aumento populacional que demanda uma maior produção industrial. Este aumento de resíduos sólidos implica em problemas ambientais bem como disposição do mesmo, entrando assim em desarmonia com o meio ambiente. O arroz está entre os cereais mais consumidos em todos os continentes, sendo no asiático o de maior concentração, destacando-se: China, Índia, Indonésia, Vietnã e Tailândia, responsáveis respectivamente por 30,2%; 21,3%; 8,2%; 5,6% e 4,5% da produção mundial, sendo que esta deve alcançar 735.10⁶ toneladas de arroz com casca ou 467 milhões de toneladas beneficiadas em 2013, (RURAL BR Agricultura, 2012).

O Brasil ocupa a nona posição na produção mundial, por colher 11,26.10⁶ toneladas na safra 2009/2010. A produção no Brasil está distribuída nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2010). Dentre os principais cereais cultivados no mundo, a casca de arroz é um dos subprodutos que contém o maior percentual de casca, 23 %, seguido do bagaço da cana de açúcar com 15 %, a palha de arroz em 14 %, folha do milho na ordem de 12 %, as folhas e talo do girassol com 11 % e as folhas do trigo em 10 % de casca (DELLA, 2005). De acordo com tais valores, a produção anual deste rejeito, casca de arroz, será por volta de 200 milhões de toneladas no mundo.

A cinza da casca do arroz é um resíduo agroindustrial oriundo do processo de queima desta casca, sendo encontrada em abundância no Rio Grande do Sul, por ser historicamente este, o maior estado produtor de arroz no Brasil, com cerca de 67,2% da produção nacional (IBGE, 2012). Empregada como fonte de energia, a casca de arroz é queimada e devido à sua natureza, incorporada à alguns produto, mas a maioria por desconhecimento do seu valor faz do aterro o seu destino final. Há muito tempo que quase todo este resíduo era descartado nas lavouras e no fundo dos rios, o que era ilegal (FOLLETO *et al*, 2005). Assim a utilização desta cinza, é uma forma de minimizar os impactos que a disposição ou estocagem destes resíduos causa à comunidade e empresas geradoras. Com restrições cada vez mais rigorosas, da legislação ambiental a disposição de resíduos chega em alguns casos à proibição, pelas comunidades, da construção de aterros industriais próximos às zonas urbanas (CHEHEBE, 1994), crescendo assim as pesquisas por novos destinos a estes subprodutos.

No entanto, devido à presença de elevado percentual de sílica (SiO_2) na sua constituição e baixo custo de extração, torna-se uma boa matéria prima na indústria de silicatos (LIMA, 2010), a cinza da casca do arroz pode ter vários empregos (POUEY *et al*, 2008). Este pode ser utilizado como ligante para areia de fundição, para a obtenção de moldes utilizados no setor, como defloculante em barbotinas, dentre outros. A sílica foi extraída por lixívia alcalina com hidróxido de sódio, produzindo silicato de sódio e cinza da casca do arroz residual.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de silicato de sódio a partir da cinza da casca do arroz para uso como defloculante.

Além disto, apresenta os seguintes objetivos específicos:

- diminuir a disposição de resíduos de casca de arroz, logo como cinza de casca de arroz, utilizando o conceito de reaproveitamento transformando-o em um produto industrial.

- a análise das variáveis: temperatura, concentração de NaOH e tempo, no processo de lixivia da cinza da casca do arroz (CCA), no valor da densidade do silicato de sódio;

- avaliar o uso do silicato de sódio obtido como defloculante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CASCA DE ARROZ (CA)

Paralelamente com o crescente aumento da população mundial, a produção de cereais e grãos para a alimentação segue a mesma tendência. A população mundial está na ordem de $7,0 \cdot 10^9$ de habitantes, sendo que o Brasil apresenta-se em 5º colocado no ranking mundial, com $191,0 \cdot 10^6$ de pessoas (POPULATION REFERENCE BUREAU, 2012).

Sendo assim para manter a demanda de alimentos à população, deve-se aumentar sua produção, o que é justificado pelas estatísticas de produção de arroz. Em 1961, a produção mundial de arroz com casca era de $215,0 \cdot 10^6$ toneladas (AGROLINK, 2008), devendo chegar a aproximadamente $735,0 \cdot 10^6$ toneladas em 2013 (RURAL BR Agricultura, 2012). A produção de casca de arroz no mundo chega próximo de $200,0 \cdot 10^6$ toneladas ao ano. A produção brasileira esperada de casca de arroz de $11,7 \cdot 10^6$ toneladas sendo 1,3% maior que em 2012. O Rio Grande do Sul, maior produtor nacional com 67,2% da produção nacional, deve colher $7,77 \cdot 10^6$ toneladas, um aumento de 0,5% em relação ao ano passado. (IBGE, 2012). Sabendo-se que as cascas representam 23% desse valor, a produção anual desse rejeito no estado é da ordem de aproximadamente $1,8 \cdot 10^6$ toneladas. O arroz é um dos alimentos mais consumidos não só no Brasil como em quase todos os países do mundo, e sua plantação, Figura 1, só pode ser feita em locais que ofereçam condições adequadas de clima e solo, condições estas que podem ser encontradas em algumas regiões do Brasil (MUSSATTO, 2002).

Do total do arroz colhido no Brasil, em média 23% corresponde à casca e 11,4% desta casca, corresponde a cinza, têm-se cerca de $1,33 \cdot 10^6$ toneladas de resíduo gerado como cinza. Considerando que 75% da cinza é sílica amorfa, terá-se disposição $1,0 \cdot 10^6$ toneladas. Supondo que consiga-se processar 15% deste material obterá-se aproximadamente 150mil toneladas de sílica. Comercializada a um valor de R\$ 600,00 a tonelada, obterá-se um faturamento aproximado de R\$ 9,0 milhões/ano.

Figura 1.-. Plantação de arroz.

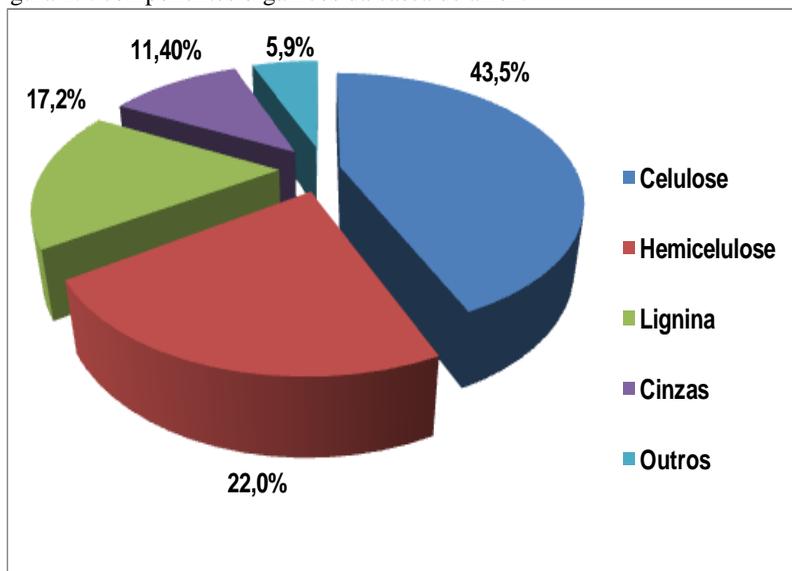


(IMA, 2008)

A casca de arroz forma-se durante seu crescimento, como revestimento ou capa protetora dos grãos e é removida durante o refino do arroz. Esta casca tem pouco valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras não possuem teor nutritivo, portanto não são usados na alimentação humana ou animal (AMICK,1982). A casca de arroz é formada basicamente por quatro camadas estruturais: epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosas e epiderme interna (HOUSTON, 1972). Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa (NATAKA, 1989).

A casca do arroz em sua composição apresenta um teor de cinzas de 11,4% (MUSSATTO, 2002) e, essas cinzas geralmente contêm 80 a 90% de SiO_2 , 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 e 1 a 2% de CaO e pequenas quantidade de Mg , Fe e Na (ARRESTO *et al*, 2002). Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, hemicelulose e lignina, nas proporções de acordo com a Figura 2.

Figura 2.-. componentes orgânicos da casca de arroz.



(MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C.; 2002),

Existem dois métodos para a obtenção da sílica a partir da cinza da casca de arroz, calcinação com faixa de temperatura controlada (entre 400 a 700 °C) e lixívia em meio alcalino. O primeiro consome muita energia e produz uma sílica cristalina e pouco reativa com uma área de superfície específica de cerca de 10 m²/g e baixo valor econômico. Existem estudos recentes que a cinza da casca do arroz é previamente tratada em lixívia ácida para remover os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes funcionam como fundentes, com parte da sílica, produzindo vidros soda-cal e diminuindo a área superficial específica (PERSEGIL *et al*, 2002)).

No segundo método a sílica amorfa pode ser extraída por lixívia alcalina em baixa temperatura, cerca de 90 °C. A solubilidade da sílica amorfa é muito baixa em pH inferior a 10 e aumenta bruscamente com pH superior a 10 (KALAPATHY *et al*, 2002). Este comportamento único permite a extração de sílica da cinza da casca do arroz, em uma forma pura, por solubilização sob condições alcalinas, e uma subsequente precipitação em baixo pH (BRINKER *et al*, 1990.).

Na obtenção da solução de silicato alcalino, como é usada uma cinza como matéria prima de origem orgânica contendo sílica amorfa, a quantidade de carbono pode chegar a 30% da cinza na lixiviação

alcalina. Este carbono é inerte durante a reação e o excesso não é prejudicial (STEPHENS *et al*, 2002). Assim a principal reação química do processo de extração alcalina é mostrada na $\text{NaOH} + n\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ **Equação 1:**



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

3.1.1 Geração e utilização da Cinza da Casca do Arroz

Do total do arroz colhido no Brasil, em média 23% corresponde à casca e 11,4% desta casca, são de cinza, têm-se cerca de $1,33 \cdot 10^6$ toneladas de resíduo gerado como cinza. Considerando que 75% da cinza é sílica amorfa, terá-se disposição $1,0 \cdot 10^6$ toneladas. Supondo que consiga-se processar 15% deste material obterá-se aproximadamente 150mil toneladas de sílica. Comercializada a um valor de R\$ 600,00 a tonelada, obterá-se um faturamento aproximado de R\$ 9,0 milhões/ano.

Em Santa Catarina, o plantio por meio do sistema pré-germinado, semente é colocada em lâmina de água, responde pelo segundo lugar na produção do grão irrigado, com $800,0 \cdot 10^3$ toneladas anuais. (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012). Sabendo-se que as cinzas representam cerca de 11,4% da porcentagem das cascas, a produção anual de cinza de casca de arroz é da ordem de $21,0 \cdot 10^3$. Resíduos provenientes da agricultura e agroindústrias são denominados de subprodutos como exemplo das cascas de arroz, milho, feijão e amendoim, derivados desta cadeia produtiva (TSAI *et al*, 2001).

Na indústria do arroz ocorrem alguns problemas no tratamento das suas cascas. Dentre estes estão: o grande volume produzido, local de armazenamento, manuseio e transporte das mesmas, devido a sua baixa densidade (ARRESTO, et al, 2002). Atualmente, as cascas de arroz são aproveitadas pelas próprias empresas de beneficiamento do arroz, como combustível, para a secagem e parboilização do cereal. Por se tratarem de empresas de pequeno porte, não possuem processos para aproveitamento e descartes adequados destas cinzas, geralmente depositadas em aterros baldios ou lançadas em cursos d'água, contaminando os mananciais.

Para minimizar o problema, órgãos ambientais têm buscado regulamentar o descarte dessas cinzas. No estado de Santa Catarina, por exemplo, a Fundação de Amparo e Tecnologia de Meio Ambiente -

FATMA, exige a instalação de um sistema com silo separador e decantação garantindo assim a permanência da cinza nas beneficiadoras, evitando, assim o descarte no meio ambiente. Mesmo com estas exigências, como boa parte das empresas não utiliza esta cinza, acaba sendo lançada em locais inadequados, como exemplo em estradas próximas, como mostra a Figura 3.

Figura 3.- Depósito de cinza da casca de arroz ao longo de estradas próximas às unidades de beneficiamento de arroz.



(SANTOS, 1997),

Os acúmulos de grandes quantidades cinza de casca de arroz no solo podem acarretar mudanças no ecossistema (SUN *et al*, 2000), bem como a queima destas cascas, praticadas ao longo de anos, a fim de eliminá-las pode ocasionar doenças respiratórias em crianças e adultos (JACOBS *et al*, 1997); além do prejuízo desta queima ao meio ambiente (ARMESTO *et al*, 2002). Uma alternativa para estes problemas é a geração de novos produtos a partir deste resíduo, que possuam utilidade ao homem, como exemplos:

- Na agricultura, a cinza de casca de arroz pode ser usada como fertilizante e corretivo de solos em termos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio presente;

- Na construção civil, associada à argila, a cinza de casca de arroz é utilizada na fabricação de tijolos e telhas,

com bom isolamento de calor e concreto de baixo peso (GOIVINDARAO, 1980).

3.1.2 Aplicação Industrial

A cinza da casca do arroz pode ser empregada industrialmente, de acordo com (FOLETTTO, 2005), nas seguintes situações:

Produção de carbetto de silício (SiC), onde são usadas como reforços para a produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas;

Produção de sílica pura, onde controlando o aquecimento pode-se obter sílica com aproximadamente 95% de pureza, com área superficial específica de 10 m²/g e partículas com um tamanho em torno de 20 µm; podendo ser utilizada como carga e amplificador em formulações de tintas, aumentando assim a resistência aos ataques químicos;

Utilização como carga em polímeros, principalmente em compostos de borracha natural, substituindo outros materiais melhorando propriedades mecânicas como: resistência, dureza e alongação;

Produção de cimento e utilização em concreto, onde a cinza diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade e reduz a porosidade;

Como adsorventes, removendo metais pesados como: Al, Cd, Cu, Pb e Zn presentes em efluentes;

Suporte de catalisadores metálicos, onde a cinza é utilizada como suporte para preparação de catalisadores à base de níquel;

Síntese de zeólitas, onde pode ser utilizada como fonte de SiO₂ na preparação de zeólitas;

Produção de diferentes tipos de silicatos, como a mulita (3Al₂O₃:2SiO₂), mineral raramente encontrado na natureza e com características refratárias muito interessante e, silicato de sódio (Na₂SiO₃) amplamente utilizado como defloculante cerâmico. Essas aplicabilidades serão abordadas em maior profundidade na sequência:

a) Produção de Carbetto de Silício (SiC): Para obtenção do carbetto de silício são necessárias uma fonte de silício e uma fonte de carbono. Uma fonte barata de silício que pode ser utilizada é a cinza de casca de arroz. A síntese de SiC através da cinza da casca de arroz foi iniciada por Lee e Cutler em 1957. Há várias rotas que levam à transformação da casca do arroz em SiC, tendo como etapa essencial

pirólise da casca em temperaturas entre 1200 a 2000 °C, dependendo do processo.

b) Uso em Cimento e Concreto: O uso da cinza da casca do arroz como fonte de sílica no cimento diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade, o que é extremamente importante em muitas aplicações, tais como canais de irrigação, concretos resistentes à poluição e às intempéries, pisos resistentes à abrasão, etc. Várias pesquisas mostram que o cimento pode ser produzido a partir de cinza da casca do arroz com sucesso, frente ao seu baixo custo em relação à areia. Pode ser produzido cimento com cinza de casca de arroz, pela variação da porcentagem de cinza constante na formulação do cimento, concluindo-se que a melhor porcentagem apresentada é 24,5%, (AJIWE, *et al*, 2000). A cinza diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade (FOLLETO, 2005).

c) Fabricação de Refratários de Sílica: Segundo Della (2001), as características apresentadas pela cinza da casca do arroz indicam a potencialidade desta como matéria-prima na fabricação de refratários. Estas características são: alto ponto de fusão, a baixa densidade picnométrica e a alta porosidade, aliados à grande disponibilidade e ao baixo custo da cinza, tornando-se potencialmente favorável a fabricação de tijolos refratários como os usados em fornos siderúrgicos.

d) Aplicação como Adsorventes: Conforme Folleto (2005), autores adsorveram com cinza de casca de arroz chumbo e mercúrio de águas residuais. As cinzas foram obtidas pela lixiviação das cascas de arroz com HCl 1 mol/L por 4 h e, subsequente calcinação a 700 °C por 4 h. Estudos de adsorção foram realizados com soluções aquosas de mercúrio e chumbo, preparadas de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Estudou-se a influência das seguintes variáveis na adsorção dos metais: força iônica, tamanho das partículas de cinzas e pH da solução. Os resultados mostraram que a retenção dos metais nas cinzas, usadas como adsorventes, foi favorecida com a diminuição do tamanho de partículas, aumento do pH da solução e a diminuição da concentração de eletrólitos (solução de nitrato de potássio). Outros usos de cinzas de casca de arroz têm sido citados na literatura com fins adsorptivos como na remoção de mercúrio de efluentes, na remoção de ácidos graxos livres em óleo de soja e em estudos de adsorção de cobre, níquel e zinco em soluções sintéticas.

Conforme estudo de Chaves (2009), os resultados obtidos comprovaram que é possível utilizar a cinza da casca do arroz obtida da queima em caldeiras secadoras de grãos para a remoção de Zn(II). A utilização

direta após a retirada da umidade residual do material, sem que sejam feitos pré-tratamentos, mostrou-se bastante eficiente e simples. Em tempos curtos de contato já são observadas remoções significativas, a agitação melhora em 20% a taxa de retenção do metal, sendo necessários apenas 5 min para remoções superiores a 99 %. Em pH=5 a remoção é máxima, chegando a valores de 99,25 % de retenção. A cinza da casca do arroz apresentou capacidade máxima de adsorção bastante elevada, mostrando que possui grande afinidade pelo metal.

e) Síntese de Zeólitas: Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) formando uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (SHINZATO, 2007). A cinza de casca de arroz, por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte deste elemento na preparação de zeólitas. Wang *et al.* realizaram a síntese da zeólita, ZSM-48 empregando cinza de casca de arroz como fonte de sílica e aplicaram este material como catalisador para craqueamento do n-hexano. Em outros estudos, preparou-se a zeólita ZSM-583-85 a partir de cinzas de casca de arroz como fonte de sílica, e esta apresentou atividade catalítica para a reação de hidrogenação do CO_2 comparável à ZSM-5 obtida com sílica comercial (FOLLETO, 2005).

f) Produção de Sílica Pura: As principais rotas para obtenção de sílica pura a partir da cinza de casca de arroz é o tratamento térmico para eliminação do carbono residual e o ataque químico sobre este resíduo, (DELLA, 2005), demonstrou em seu estudo que se pode obter 94,95 % de SiO_2 amorfa submetendo a cinza de casca de arroz a um tratamento térmico com temperatura de 700 °C e tempo de patamar de 6 horas. Neste mesmo estudo com apenas 400 °C e 1 hora de calcinação a cinza de casca de arroz já apresenta resultados satisfatórios, passando de 72, 10% de SiO_2 para 89,75 % de SiO_2 . Em outro estudo, (DELLA, 2006) obteve por lixívia ácida, empregando soluções de HCl, H_2SO_4 e uma mistura destes dois ácidos. Após tratamento químico foram levadas a tratamento térmico em temperaturas de 600 ou 700 °C. Com este processo obteve-se 96,91 % de SiO_2 oriundo da casca de arroz.

g) Carga em Polímeros: A cinza de casca de arroz pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades

mecânicas como tensão, dureza e alongação e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho (FOLLETO, 2005). Um dos primeiros trabalhos preliminares sobre o uso de cinzas de casca de arroz como carga em polímeros segundo HAXO e MEHTA,(1975), e o uso dessa carga em polietileno foi reportado por (FUAD, *et al*, 1995), que observaram um aumento significativo no módulo elástico do compósito, sendo comparável ao de outras cargas comerciais utilizadas, como por ex., a mica. (Costa, *et. al*, 2003) e estudaram a adição da cinza escura e cinza clara em composições de borracha natural, analisando a cinética de vulcanização. Revelaram em seu estudo ter a cinza escura um comportamento muito próximo ao negro de fumo, enquanto que a cinza clara tem um ligeiro efeito acelerador provocado pela adição de teores mais altos desta carga. Concluiu-se que a substituição parcial das cargas comerciais pelas cinzas, em especial a cinza clara, mostrou um efeito catalítico mais pronunciado e que pode ser atribuído à presença de pequenas quantidades de diferentes óxidos, que em combinação com o óxido de zinco introduzido na formulação produziram um sinergismo em relação à velocidade de vulcanização.

Em outro trabalho (FOLLETO, 2005), mostrou que um aumento do teor de cinzas de casca de arroz como carga numa blenda polimérica formada por borracha natural e polietileno de baixa densidade resultou na redução da resistência à tração, alongação e na densidade, porém no aumento da dureza e do módulo de elasticidade. Adicionando-se um compatibilizador, poli (propileno-etileno-ácido acrílico), observou-se um aumento na resistência à tração, dureza e alongação, mas uma redução na densidade. A cinza da casca de arroz também foi empregada por (ZANINI, 2008), adicionando-a em manopla de torneira, obtendo resultados interessantes como a redução do tempo de resfriamento das peças injetadas em aproximadamente 32% com estabilidade dimensional inalterada.

3.2 SÍLICA

Em par com o oxigênio, o silício é o elemento químico mais abundante (29,5%) na crosta terrestre (SJÖBERG, 1996). Em associação com o oxigênio, forma um óxido não metálico, SiO_2 , constantemente dissolvido e precipitado sobre uma grande parte da superfície terrestre, aparecendo com maior intensidade nos silicatos das rochas, minerais e constituintes dos solos, (AUDLEY, 1921). O mineral que contém

unicamente silício como cátion, denomina-se genericamente por sílica (BARBARA, *et al*, 1997).

Encontra-se a sílica solúvel em basicamente todas as plantas, animais e seres vivos. Por exemplo, sangue humano contém 1 ppm. Nas plantas, especialmente capim, incluindo grãos e cascas; a sílica é incorporada pelo solo depositando-se nos tecidos com característica microscópica amorfa, constituindo certas partes do esqueleto estrutural (ILER, 1979). Na CA distribui-se entre os três principais componentes orgânicos, a celulose, lignina e hemicelulose; mas é distribuída principalmente na epiderme externa da casca (JAUBERTHIE, *et al*, 2000).

A sílica pura ou na forma mineral é um composto amplamente utilizado na indústria inorgânica, principalmente na indústria cerâmica. Na forma de areia, a sílica serve como matéria-prima de vários materiais empregados na construção civil, dentre eles concreto, cimento e argamassas, respondendo pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento dos produtos, bem como na confecção de vidros (DELLA, 2001). A cinza da casca de arroz contém em torno de 92% de sílica em sua composição, logo seu descarte, é um grande desperdício de matéria prima (HOLFFMANN, 2010).

3.2.1 Sílica Natural

Existem vários tipos de sílicas naturais e sintéticas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Sílicas de diatomáceas apresentam valores superiores a 90 % de SiO₂. Esse tipo de sílica age reologicamente como a sílica sintética amorfa, onde as partículas são repletas de interstícios (poros abertos interligados). De acordo com Wiebeck e Harada (2005), os processos de fabricação da sílica podem ser:

- a) Sílica Cristalina: O minério é moído e processado para retirar impurezas;
- b) Sílica Microcristalina: Provém de depósitos naturais, onde moídas e pulverizadas, esse material após processamento apresenta tamanhos de partículas inferiores a 200 mesh (75 µm) até 1250 mesh (10 µm);
- c) Sílica Microcristalina Novaculit: Esse processo utiliza silanos em um tratamento químico modificando a superfície, tornando-a organofuncional e hidrofóbica;
- d) Sílica Diatomácea: A sílica é moída, seca e aquecida em corrente de ar, sendo posteriormente calcinada em fornos rotativos. Vários tamanhos de partículas são obtidos por classificação por ar;

e) Sílica Fundida: Produzida a partir de quartzo de alta pureza, em fornos de eletrodos de grafita.

3.2.2 Sílica Sintética

As sílicas sintéticas caracterizam-se pela diversidade de propriedades físicas como: distribuição do tamanho de partícula, porosidade, densidade, pH, absorção em óleo, superfície naturalmente hidrofílica ou hidrofóbica. A aplicação final da sílica sintética está baseada nas propriedades químicas e físicas. A maior aplicação da sílica sintética é como agente reforçante em borrachas, principalmente conferindo boa resistência à abrasão, à flexão, elevada dureza e melhor aspecto. Em menor grau é utilizada para controlar a reologia de polímeros termoplásticos (WIEBECK; HARADA, 2005), assim a sílica sintética pode ser classificada em cinco tipos:

- a) Sílica Precipitada;
- b) Dióxido de Silício;
- c) Silício Aluminato de Sódio;
- d) Sílica Gel;
- e) Sílica Anidra.

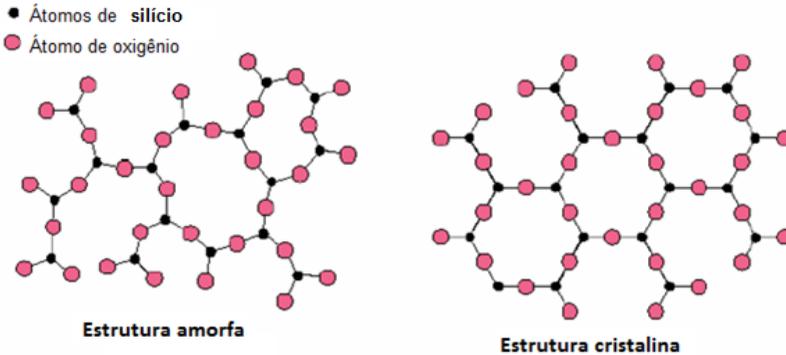
A extração da cinza da casca de arroz através de um processamento químico resultará em sílica gel. A sílica gel pode ser usada como suporte em fase sólida, como purificador, catalisador ou reagente. As principais vantagens oferecidas por este material são suas simples condições de reação. A sílica pode ser classificada como aquagel (poros preenchidos com água), xerogel (fase aquosa dos poros removida por evaporação) e aerogel (solvente removido por extração supercrítica) (BRINKER, 1990).

Se a extração da sílica for através de um processo químico, utilizando NaOH, obtém-se silicato de sódio solúvel (REIBER, 1998). Considerando a natureza amorfa da sílica, sua extração pode ser feita à baixa temperatura, configurando-se como um método de extração de baixo consumo energético (OHLWEILER, 1971), tornando-se uma alternativa ao método atual, de alto consumo de energia (KALAPATHY, 2000), em que os silicatos são obtidos normalmente pela fusão do quartzo puro de areia (mais de 99% de SiO_2) e soda (WOOLLATT, 1985). Assim o carvão residual inerte suspenso na solução de silicato de sódio, pode ser aproveitado como adsorvente de expressivo valor comercial (REIBER, 1998). A dissolução da sílica

envolvendo reação química ou hidrólise em excesso de água, de acordo com a Equação 2 fornece sílica solúvel ou $\text{Si}(\text{OH})_4$ (ILER, 1979,)



Figura 4.-. Estrutura da sílica amorfa e cristalina.



(CALLISTER, 1994).

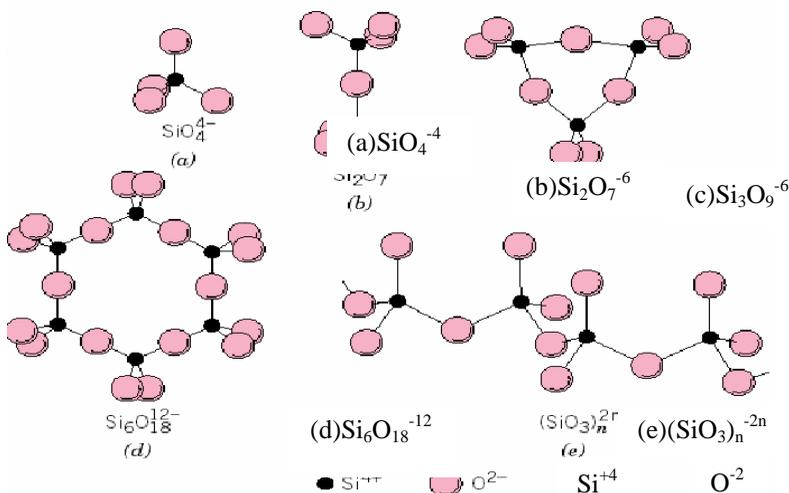
3.3 SILICATOS

Os silicatos são formados de tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ isolados ou como polímeros no qual a união se dá via oxigênios, arranjados em cadeias, camadas ou sistemas tridimensionais (SJÖBERG, 1996), como pode ser visto através da classificação estrutural (AMORÓS, 1994):

3.3.1 Silicatos com estruturas que contêm tetraedros SiO_4 isolados

Também conhecidos por Nesosilicatos, esses silicatos são os mais simples e formados por unidades independentes de tetraedros SiO_4 que se encontram unidos por cátions mono-, di-, tri-, ou tetravalentes, podendo apresentar índices de coordenação de 4, 6, 8 ou 12, Figura 5.

Figura 5.-. Arranjos de tetraedros para os silicatos.



(CALLISTER, 1994).

3.3.2 Silicatos com estruturas que contêm dois tetraedros ou cíclicos

As estruturas de alguns silicatos se baseiam na possibilidade de dois ou mais tetraedros SiO_4 unirem-se, compartilhando vértices (íons óxidos), por meio da ligação Si-O-Si. Assim, se conhece o grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, em que há um oxigênio ponte e seis oxigênios que podem interagir com outros cátions (Figura 5b). Esse silicato é conhecido como Sorosilicato.

Há também silicatos que apresentam grupos (Si, O) mais complicados, em que estes se unem de tal maneira formando ânions de composição $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ e $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (Figuras 5c e 5d) com cada tetraedro compartilhando dois oxigênios; nestes grupos existem 6, 8 e 12 oxigênios que podem interagir com outros cátions e 3, 4 e 6 oxigênios ponte. Esses são os Ciclosilicatos.

3.3.3 Silicatos com estruturas constituídas por correntes de tetraedro

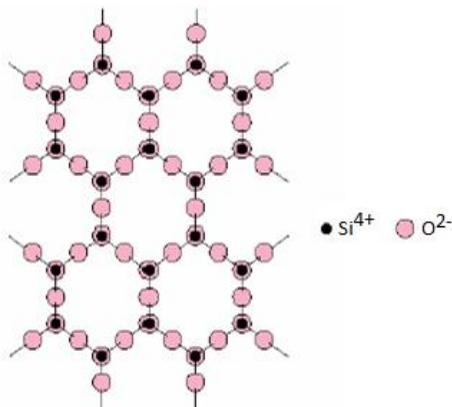
Mais conhecido como Inossilicato, essas estruturas em forma de corrente de silicatos originam de cada unidade SiO_4 atuarem como ponte e a estrutura resultante é capaz de estender indefinidamente em forma de correntes.

Cada tetraedro da corrente suporta dois íons óxidos, com carga negativa em cada um dos elos, saturando-se com a presença de cátions externos. Como consequência, a composição da corrente completa será $(\text{SiO}_3)^{-2}$ (Figura 5e).

3.3.4 Silicatos com estruturas constituídas por camadas de tetraedro

Resultam da união de três íons óxidos, de cada unidade tetraédrica SiO_4 com outras três unidades adjacentes. Em cada unidade SiO_4 só cabe um íon óxido com uma carga negativa e as unidades tetraédricas se dispõem nos espaços formando camadas de anéis hexagonais, e a estrutura se estende indefinidamente, Figura 6. A composição de cada camada é $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. Esse tipo é conhecido como filossilicato.

Figura 6.-. Silicatos com estrutura em camadas.

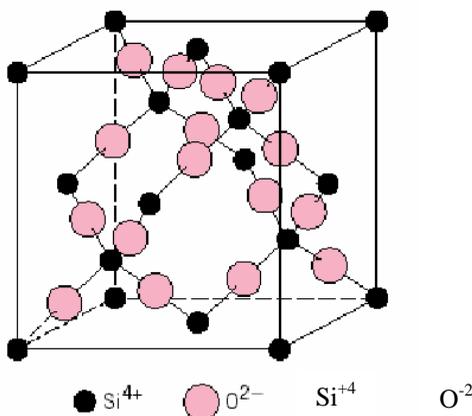


(CALLISTER, 1994).

3.3.5 Silicatos com estruturas constituídas por sistemas tridimensionais

Neste tipo, cada unidade de SiO_4 compartilha quatro outras unidades tetraédricas SiO_4 adjacentes em três dimensões. Essa estrutura ideal se encontra na sílica, em sua forma de quartzo, cristobalita, e tridimita, todas elas de composição SiO_2 .

Figura 7.-. Estrutura 3D na forma cristobalita, SiO_2 cristalizada.



(CALLISTER, 1994).

3.4 SILICATO DE SÓDIO

Os silicatos de sódio solúveis, são combinações de SiO_2 , Na_2O e H_2O , sendo os mais comuns. No ano de 1640 Van Helmont constatou que vidros com excesso de álcalis se mostravam muito solúveis em água e no final da segunda década do século 19 Von Fuchs estudava experimentos sistemáticos com estes produtos, que chamou de “waterglass” ou “vidros líquidos” (VAIL, 1952). Fuchs percebeu que estes produtos serviriam como adesivos, cimentos e pinturas à prova de fogo (ILER, 1979). Em 1841 Kuhlman, professor da Universidade de Lille, implantou uma fábrica para produzi-lo (VAIL, 1952).

3.4.1 Produção dos silicatos de sódio

Industrialmente, os silicatos de sódio são preparados pelos métodos (BARBARA, *et al*, 1997):

- Fusão de sílica com carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 1300 °C;
- Fusão de sílica com sulfato de sódio (Na_2SO_4), também a 1300 °C;
- Pelo vapor d'água em uma mistura fortemente aquecida de areia e cloreto de sódio;
- Em soluções de hidróxido de sódio (NaOH), pelo aquecimento em autoclaves de minerais siliciosos (areia, calcedônia, opala, diatomita, etc.), à alta temperatura e pressão. No Brasil a produção é feita com esta tecnologia.

3.4.2 Composição química dos silicatos de sódio

São muitas misturas existentes no mercado, com a denominação de silicato de sódio, sendo assim uma expressão genérica. A composição química dos silicatos solúveis varia numa faixa ampla. Para o caso dos silicatos de sódio à razão $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, denominada **módulo de sílica**, podem ser atribuídas fórmulas desde 1,6 até 4,9 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. Industrialmente utiliza-se 3,2 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de módulo (GUIMARÃES, 1952).

A concentração máxima de silicato de sódio em solução é limitada pela viscosidade, uma vez que não há limite de saturação (VAIL, 1952). A viscosidade é diretamente proporcional à concentração, logo aumentando a concentração, aumenta a viscosidade até tornar-se um sólido.

A viscosidade ainda depende diretamente da relação $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, quanto maior esta relação, maior a viscosidade. Sendo assim, soluções comerciais com maior módulo de sílica são fornecidas com menor concentração de sólidos totais (WELDES, LANGE, 1969). O pH das soluções cresce aumentando o teor de Na_2O e diminui com o crescimento do módulo de sílica (VAIL, 1952). As soluções de silicato de sódio podem ser identificadas completamente a partir de duas das seguintes variáveis: densidade, concentração de álcalis, viscosidade e o módulo de sílica ((WELDES, LANGE, 1969).

3.4.3 Aplicações dos silicatos solúveis

Há três maiores aplicações e usos dos silicatos solúveis, particularmente os silicatos de sódio (AUDLEY, 1921):

(1) Detergentes e sabões, onde há chance de emulsificação e saponificação dos óleos orgânicos e gorduras, a partir de silicatos com razão $2,5 \text{ SiO}_2 : \text{Na}_2 \text{O}$ molar;

(2) Adesivos, colas e aplicações defloculantes, que dependem da presença de íons polisilicatos, requerem silicatos geralmente com razões entre 2,5 até 3,8;

(3) Na obtenção de sílicas precipitadas, sol-gel, sendo necessários silicatos de sódio com razão em torno de 3,3.

3.5 REOLOGIA

Ciência que surgiu no início do século XX, e cujo principal propósito é o estudo das deformações e do escoamento dos materiais, conforme indicado pelos radicais de origem grega *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) (RODRIGUES NETO, J. B., 1994; MACOSCO, C. W., 1994). O objetivo da reologia consiste no estudo do comportamento mecânico da matéria, isto é, no estabelecimento de relações entre as forças aplicadas e as deformações resultantes (PANDOFELLI, V. C. et al., 2001; NETO, J. B. R., 1999; ROSA, A. S. N., 1999), Bingham define reologia como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria (REED, J.S., 1995).

Em 1676, para materiais isotrópicos, Hooke propôs que a relação entre a tensão aplicada (τ) e a deformação (γ) resultante são proporcionais (NETO, J. B. R., 1999). Esta lei, porém, não era consistente para explicar estes materiais se deformam de maneira proporcional à força aplicada. A constante de proporcionalidade (G), oferece a rigidez ou resistência apresentada pela estrutura do sólido a sua deformação. Portanto em um sólido ideal, a tensão aplicada (τ) será igual ao produto do módulo de rigidez (G) do material pela deformação (γ) produzida, equação 3 (RODRIGUES NETO, J. B., 1994).

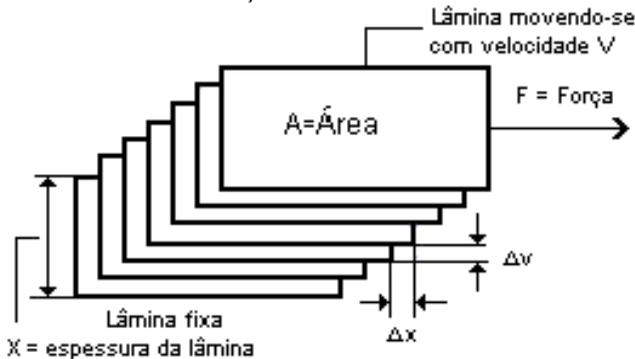
$$\tau = G \cdot \gamma \qquad \text{Equação 3}$$

No entanto foi Isaac Newton que primeiro possibilitou uma relação entre a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido, pois no caso dos fluidos, a tensão aplicada (τ) e a

deformação (γ) somente são proporcionais até se deformarem com uma barreira física que impeçam o escoamento esta característica se deve à ausência de ligações primárias entre as moléculas ou átomos que o compõem. Em virtude disto, a caracterização reológica dos fluídos não é definida pela deformação absoluta, mas da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) do material com o tempo.

Para relacionar a tensão aplicada (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) resultante, Newton sugeriu um modelo configurado por lâminas paralelas de área igual a “a”, separadas por uma distância infinitesimal “ Δx ”, e movidas com variação de velocidade “ Δv ” na mesma direção (CRUZ, R. C. D., 1996; MORENO, A e SANZ, V., 2001), conforme indicado esquematicamente na Figura 8.

Figura 8.-. Modelo de Newton que define a viscosidade de laminas de fluídos ou planos paralelos área igual a “a”, separadas por uma distância infinitesimal “ Δx ”, e movidas com uma variação de velocidade “ Δv ”.



(CRUZ, R. C. D., 1996).

Em virtude da variação de velocidade “ Δv ”, o volume de fluido contido entre as lâminas e submetido a uma solitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “ Δx ” e é conhecido como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = \Delta v / \Delta x$). Em reômetros rotacionais de cilindros concêntricos, como o usado neste estudo. A taxa de cisalhamento aplicada é diretamente proporcional à velocidade de rotação do cilindro interno (NETO, J. B. R., 1999, T. A. Instruments, 1995).

A viscosidade é considerada a principal propriedade reológica de um fluído e é mostrada na tabela 1, junto com suas principais componentes.

Tabela 1.-. Viscosidade e seus principais componentes.

		Unidades		
		S. I.	C. G. S.	Fator
τ = força de cisalhamento =	força área	N.m ⁻² (Pa)	dina.cm ⁻²	10
$\dot{\gamma}$ - Gradiente de velocidade =	velocidade distância	s ⁻¹	s ⁻¹	-
η - Viscosidade dinâmica =	força de cisalhamento gradiente de velocidade	Pa.s	dina.s.cm ⁻²	10
ν - viscosidade cinemática =	viscosidade dinâmica densidade	m ² .s ⁻¹	cm ² .s ⁻¹ (St)	10 ⁴

(MORENO, 2001).

3.5.1 Reologia das suspensões de argilominerais

Uma suspensão de partículas sólidas em um meio líquido deve apresentar, pela sua característica de líquido + sólido disperso, um comportamento reológico intermediário entre o sólido e o líquido. A fase sólida influi diretamente nas características reológicas da suspensão através da concentração volumétrica de sólidos, distribuição de tamanhos de partículas (BARBA, A, 1997). formato das partículas (VELEGOL, D; 2000), à distância de separação entre as partículas (IPS, *inter-particle spacing*) (PILEGGI, R., et al, 2001)

e a existência e magnitude das forças de atração e repulsão entre elas (PANDOFELLI, V. C. et al., 2001).

3.5.2 Agentes estabilizadores

Com o objetivo de reduzir a viscosidade, elevar o teor de sólidos na moagem, prevenir a sedimentação, melhorar a dispersabilidade dos grânulos secos, modificar as propriedades reológicas da suspensão, otimizar o processo de moagem, etc., são encontrados no mercado inúmeros agentes defloculantes. A tabela 2(SILVA, I. A. M e BUECHNER, K. H,-1997).mostra os principais tipos de defloculantes usados na industria cerâmica, enquanto para

esmaltes cerâmicos são mais usados agentes de efeito eletroestérico (polieletrólitos).

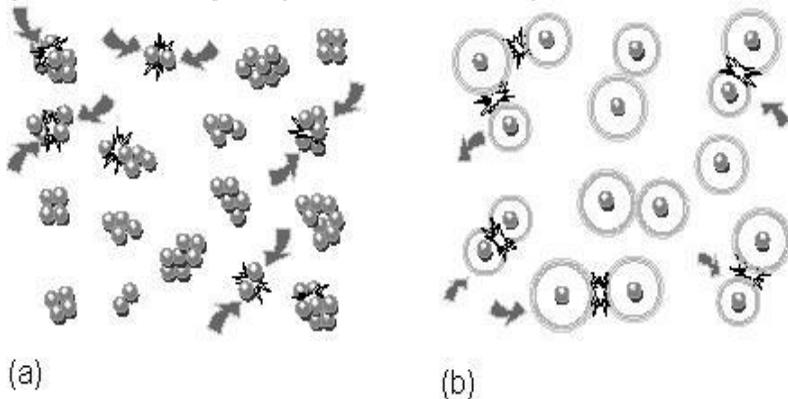
Tabela 2.-. Principais defloculantes usados no setor cerâmico e suas características.

	Vantagens	Desvantagens
<p>Eletrostáticos:</p> <p>Silicato de sódio - Na₂SiO₃</p> <p>Carbonato de sódio - Na₂CO₃</p> <p>Polifosfato de sódio - Na₅P₃O₁₀</p>	<p>Baixo custo, tradição ao uso, boas propriedades defloculantes.</p>	<p>Corrosivo, elevado consumo, sensíveis a eletrólitos, sensíveis a íons Me²⁺, características reológicas instáveis.</p>
<p>Estéricos:</p> <p>Tensoativos, não iônicos (copolímeros óxidos de etileno- óxido de propileno)</p>	<p>Características reológicas estáveis com pequena sensibilidade e não corrosivo.</p>	<p>Pequena tradição, custo elevado, maior eficiência para partículas hidrofóbicas.</p>
<p>Eletroestéricos:</p> <p>Poliacrilato de sódio</p> <p>Copolímeros acrílicos</p>	<p>Características reológicas estáveis com elevada resistência à moagem.</p>	<p>Pequena tradição, custo elevado.</p>

3.5.3 A dupla camada iônica.

Uma partícula de argilomineral quando em suspensão, os íons e moléculas polares presentes no líquido que a envolve tendendo a ter algum tipo de interação com a mesma (NETO, J. B. R., 1999). Dependendo do tipo de cargas presentes nas partículas predominarão as forças atrativas, Figura 9a ou repulsivas, Figura b .

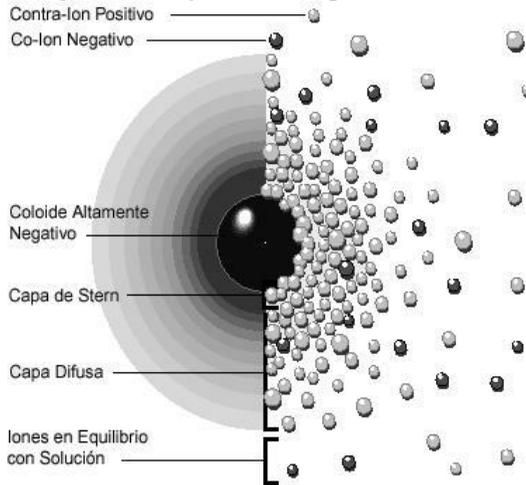
Figura 9.- (a) sistema com predominância de forças atrativas, onde as partículas se chocam e se agrupam. O sistema (b) mostra uma predominância das forças repulsivas, embora haja choques, não há a adesão de partículas.



(ZETA METER INC).

Moléculas polares e os íons com cargas opostas se aproximam da partícula, através de forças atrativas, elevando sua concentração em relação àquela do líquido. Pode-se concluir, então, que se forma ao redor da partícula uma dupla camada iônica (ZetaPlus Zeta Analyzer Potencial Manual, 1985), com íons que geram a carga superficial da mesma, H^+ e OH^- , e os íons de carga oposta, contra-íons, que dela se aproximam (NETO, J. B. R., 1999; SANTOS, P. S., 1989) o tipo e tamanho da dupla camada dependerá diretamente do tipo e interação que ocorre entre os contra-íons, que circundam a partícula e a sua superfície carregada como mostrado na Figura 10. Este fenômeno acontece devido aos íons que são sujeitos apenas a forças de tração ou repulsão em relação à superfície, onde é maior a densidade de cargas que vai diminuindo com o incremento da distância, e através de íons adsorvíveis, que possuem uma interação específica de curta distância com a superfície, mais próximos à partícula, distância de máxima interação.

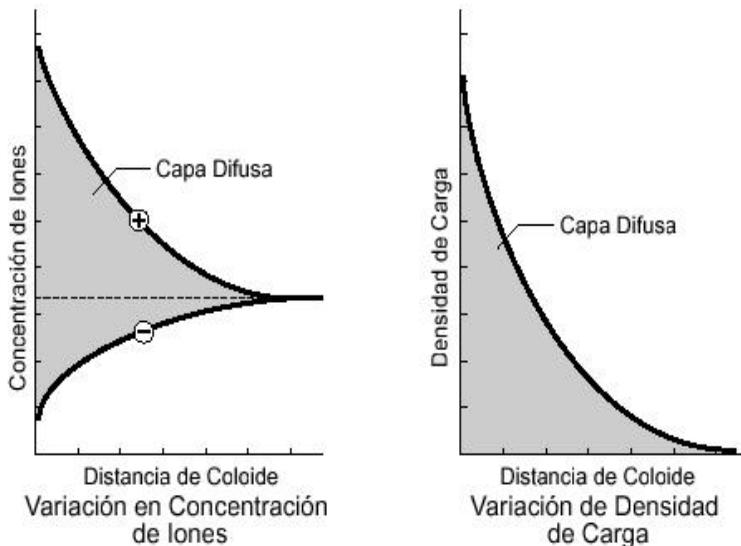
Figura 10.-. Colóide circundado por íons e contra-íons. A esquerda se observa às trocas e densidades das cargas ao redor do colóide, enquanto que a direita é mostrada a distribuição dos íons positivos e negativos em volta da partícula.



(ZETA METER INC).

O modelo de dupla camada é utilizado para vislumbrar a atmosfera iônica próxima a partícula e para explicar a atuação das forças elétricas de repulsão. Este modelo mostra uma sequência de camadas ao redor de um colóide negativo, onde os íons que neutralizam suas cargas são rapidamente retirados. Se analisarmos seu efeito sobre um íon positivo, contra-íon, da suspensão, a atração do colóide negativo fará com que se forme uma camada rígida e adjacente ao redor da superfície da partícula chamada camada de Stern. Outros íons positivos adicionais serão atraídos pelo colóide, mas serão repelidos pela camada de Stern e por outros íons que tentam envolver o colóide, desta maneira, é criada uma camada difusa de contra-íons que vai diminuindo de intensidade com o incremento da distância, Figura 11. Este fenômeno acontece de maneira similar para partículas positivas, onde os co-íons formarão a camada de Stern. A camada difusa e a de Stern são as que chamamos de dupla camada.

Figura 11.-. Do lado esquerdo é mostrada a variação da densidade (concentração) dos íons positivos e negativos com o incremento da distância em relação ao colóide. À direita é mostrado o efeito zeta, que é a diferença entre as densidades de carga positiva e negativa.

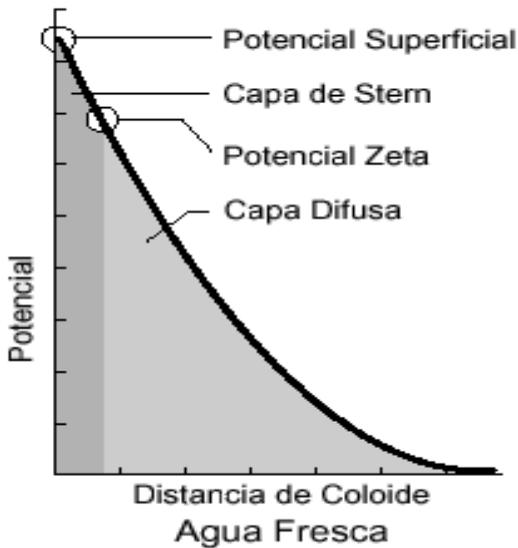


(ZETA METER INC).

O colóide negativo e a atmosfera carregada positivamente produzem um potencial elétrico relativo à suspensão com valor máximo na superfície. Este diminui gradativamente com a distância aproximando-se a zero fora da camada difusa. A queda do potencial com a distancia em relação ao colóide é um indicador da força repulsiva em função da distância.

Um ponto particular onde se unem os potenciais da camada difusa e a de Stern é o potencial zeta, de grande importância devido à facilidade de medição, Figura 12.

Figura 12.-. Esquema mostrando a localização do potencial zeta. A relação entre o potencial de superfície e o potencial zeta depende do nível de íons da solução ou suspensão. Para a água “pura”, o tamanho da dupla camada faz com que o potencial zeta seja próximo ao potencial de superfície.



(ZETA METER INC).

Quando disperso em água e defloculado por um agente dispersante ou defloculante, o argilomineral captura em sua superfície o íon OH^- , devido à presença do cátion, por exemplo, Na^+ . Este efeito provocará uma repulsão entre elas. Ao se elevar à carga positiva do meio, por exemplo, adicionando os cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes na água dura, o potencial eletrocinético da partícula do argilomineral diminui e a repulsão entre as partículas diminuirá facilitando o aglomerados de partículas (KOBAYASHI, M. HASHIMOTO, A. Y. et al, 2001).

3.6.-.DEFLOCULAÇÃO

Ao contrário da floculação a defloculação é originada a partir da densidade de cargas superficiais, como exemplo resultante de uma das

reações entre a superfície de óxidos e íons conforme [H⁺] e [OH⁻]:
 $\text{AlOH}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{AlOH}_2^+_{(s)}$ **Equação 3** e $\text{AlOH}_{(s)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AlO}^-_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ **Equação 4**



onde dependendo, se a concentração de sítios AlOH_2^+ ou AlO^- é maior ou menor, o que determinará a densidade de cargas superficiais o que por sua vez originará a dupla camada elétrica. Quanto maior a densidade de cargas superficiais, maior será a espessura da dupla camada elétrica e a energia de repulsão resultante entre as partículas. Desta forma se o pH da suspensão estiver significativamente distante do ponto isoelétrico (ponto onde a densidade das cargas negativas e positivas são iguais), esta suspensão estará dispersa não necessitando de defloculante (ORTEGA *et al*, 1997).

Por outro lado, quando o pH se encontra suficiente próximo do ponto isoelétrico, verifica-se que nestes sistemas a energia de repulsão entre as partículas é baixa, não superando as forças de atração de Van der Waals, a exemplo nos concretos refratários a elevada concentração de íons Ca^{++} , ajuda a comprimir a dupla camada elétrica, diminuindo ainda mais a repulsão do sistema, tornando mais fácil a floculação do sistema.

Segundo Ortega (1997), uma vez aberta a estrutura dos flocos, grande quantidade de água é retida em seu interior, não contribuindo para promover o fluxo da suspensão, desta forma a viscosidade da suspensão aumenta violentamente, fazendo-se necessário o uso de defloculante para promover a dispersão das partículas. Desta forma a água retida no interior dos flocos é liberada promovendo o fluxo do material, diminuindo sensivelmente a viscosidade. Isto possibilita a diminuição da quantidade de água necessária para uma boa trabalhabilidade, proporcionando mais densidade e homogeneidade à microestrutura, melhorando assim as propriedades mecânicas do produto.

4 METODOLOGIA

Os experimentos deste trabalho foram executados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMAC) do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Física Química do SENAI/CTC em Criciúma/SC. Os ensaios iniciais foram baseados na formulação utilizada em planta industrial na produção de silicato de sódio.

O método utilizado na extração foi o de Kalapathy *et al*, (2000), modificado, que busca a produção de sílica pura, passando pelo silicato de sódio.

Tabela 3.-. Formulação da planta industrial para produção de silicato de sódio.

massa de água (kg)	massa de cinza (kg)	massa de NaOH (kg)
1350	250	187

Para a realização dos ensaios em laboratório, pelo processo de lixívia alcalina, foi feita uma redução de escala que possibilitou a produção de um litro por experimento obedecendo às proporções fabris, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

4.1 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

A CINZA DA CASCA DE ARROZ utilizada nos experimentos foi fornecida pela empresa Arroz Fumacense, localizada no município de Criciúma/SC. Essa cinza, conforme ilustra na Figura 13, foi gerada a partir da queima da CA, em uma câmara de combustão.

Figura 13.-. Cinza da casca de arroz.



(FERREIRA, 2005).

4.1.1 Análise Química Elementar

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é o método para determinar a composição química dos materiais cerâmicos em geral. A técnica FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que permite uma radiação secundária chamada fluorescência. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes.

A preparação da amostra segue da seguinte maneira. Primeiramente moeu-se a amostra em moinho anelar para deixar, passante em 325 mesh. Separou-se 2 gramas para a peda ao fogo, queimada a 1000 °C, durante 1h o ensaio é realizado em duplicata e paralelamente pesou-se a amostra e o fundente tetraborato de lítio numa proporção de 1:10 e levou-se a fusão na máquina de fusão modelo: vulcam 6 posições a 1000 °C. Realizada a pastilha de vidro, encaminhou-se para leitura no FRX PW 2510 PHILIPS. Realizou-se esta análise mostrando a composição real desta cinza. Executou-se estes ensaios no SENAI/ CTCMat, em Criciúma/SC.de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4.-. Análise química da cinza da casca do arroz por espectrometria de fluorescência de raios X e espectrometria de absorção atômica.

Elementos	Teor (%)
Al ₂ O ₃	0,23
CaO	0,63
Fe ₂ O ₃	0,16
K ₂ O	0,33
MgO	0,38
MnO	0,16
Na ₂ O	0,11
P ₂ O ₅	0,52
SiO ₂	89,68
Perda ao fogo	7,78

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

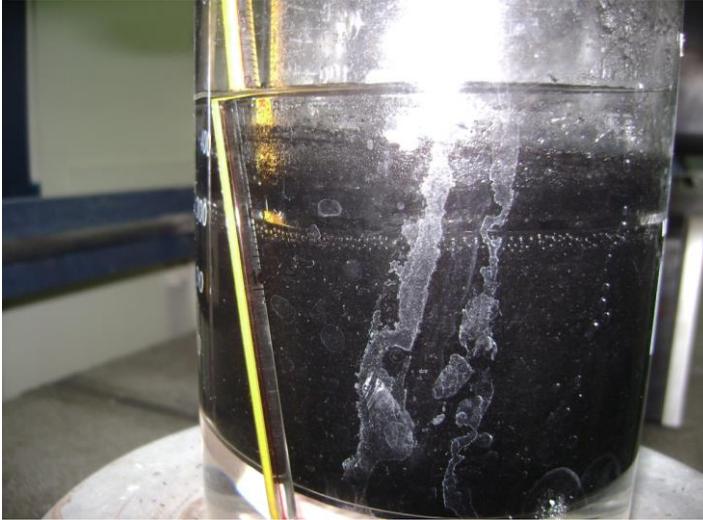
Executou-se um planejamento experimental usando delineamento de 2^4 . Isto levou à realização de 16 experimentos, Tabela 5; permitindo uma análise de relevância, o que possibilitou a construção de outro delineamento de 2^2 com quatro ensaios, chegando-se assim em uma condição de: concentração de NaOH, temperatura e tempo, que fornecessem a densidade procurada.

Sabendo-se o número de ensaios, que foram realizados em réplicas. Cada uma das três vezes, usou-se uma amostra de cinza padrão, que foi homogenizada, possibilitando-se alíquotas mais uniformes quanto a composição. Assim colocou-se 300g de água destilada, para evitar contaminação, em um béquer de 1L com agitação, dentro de outro béquer com água formando-se um banho termostático com a temperatura registrada por um termômetro, estando este reator, sobre uma chapa, aquecido-se, até a temperatura pretendida, Tabela 3. Quando atingiu-se a temperatura desejada, adicionou-se ao licor escuro (água+cinza), o volume de hidróxido de sódio, tabela 3, iniciando-se assim a lixívia alcalina, como mostra na Figura 9.

Depois de completado o tempo de reação, processo de lixívia, tabela 3, deixou-se a solução descansar de 15 min a meia hora, para evitar danos ao papel filtro, em seguida filtrou-se a a solução lixiviada em um funil de büchner, acoplado a um kitasato, Figura 10, durante 1 hora até a secagem do resíduo retido no papel filtro, obtendo-se o silicato de sódio de cor caramelo, devido a baixa pureza da solução.

Mediu-se a densidade deste silicato com um balão volumétrico aferido em 50 mL, no qual para cada uma das três vezes de cada experimento, pesou-se o balão volumétrico vazio e depois com 50 mL de silicato em uma balança (Gehaka BG 1000), com o valor da massa do silicato de sódio, calculou-se a densidade através da $[H^+]$ e $[OH^-]: AlOH_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow AlOH_2^+_{(s)}$ **Equação 3**. Uma vez extraído o silicato de sódio, realizou-se o teste como defloculante, juntamente com outro silicato de sódio referência, através de uma curva de defloculação. Desta forma pode-se acompanhar um resumo do processo pela Figura 14 à Figura 17.

Figura 14 - Reator ocorrendo lixivia alcalina com banho termostaticado para produção de silicato de sódio.



Etapa onde ocorreu a extração da sílica, pelo NaOH, que formou-se silicato de sódio alcalino, através da lixivia alcalina que possibilita esta reação, mediante aquecimento e agitação.

Figura 15 - Silicato de sódio sendo filtrado.



Após ter passado por lixívia, licor (água +cinza), foi filtrado, obtendo-se silicato de sódio que foi separado da matéria orgânica e outras substâncias, não interessantes à este trabalho, retidas no papel filtro.

Figura 16 - Amostras de silicato de sódio obtidas por lixívia alcalina e filtração.



Algumas das amostras, logo após filtração, com diferentes tons de caramelo, devido ao resíduo de matéria orgânica ainda presente, ainda assim pode-se mencionar que as amostras mais escuras tiveram as maiores densidades, relação esta que não foi foco de estudo neste trabalho.

Figura 17 - Resíduo da filtração.

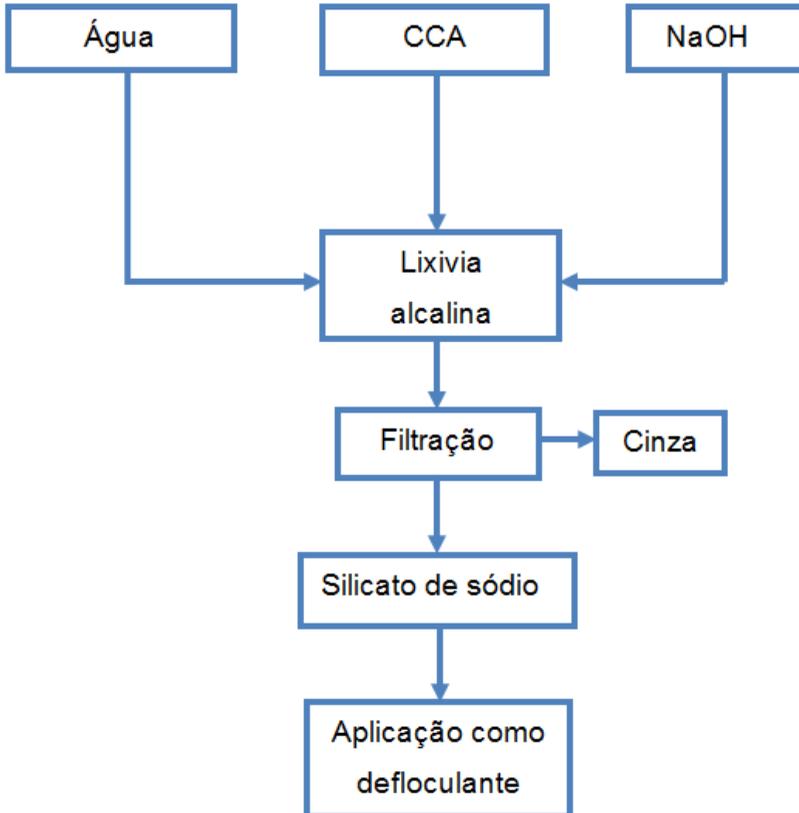


Da filtração tem-se um resíduo, com sílica residual matéria orgânica e outras substâncias, que pelo interesse no silicato, é levado para descarte.

4.2.1 Fluxograma do Processo

O fluxograma do processo, Figura 18 mostra todas as etapas utilizadas para a obtenção do silicato de sódio alcalino.

Figura 18 - Fluxograma processo de produção de silicato de sódio.



4.3 DENSIDADE DE SILICATO DE SÓDIO

A densidade foi determinada pesando-se, em balança analítica de quatro dígitos, um volume conhecido de silicato de sódio, a partir de um balão volumétrico, picnômetro, aferido de 50 mL, e posteriormente encontrando a razão entre a massa e o volume conformed = m/V Equação 5.

$$d = m/V \quad \text{Equação 5}$$

ouonde:

d = densidade, g/ml

m = massa em gramas

V = volume em mililitros

A densidade da solução de silicato solúvel é normalmente representada em graus Baumé (°Bé). A escala Baumé é bastante utilizada para líquidos mais pesados que a água (VAIL, 1952). A Bé = $145 \cdot (1 - \frac{1}{GS})$ Equação 6 mostra como a unidade Baumé se relaciona com a densidade dada em g/mL (GS).

$$Bé = 145 \cdot (1 - \frac{1}{GS}) \quad \text{Equação 6}$$

onde:

°Bé = densidade em graus Baumé

GS = densidade em g/mL

4.4 MÓDULO DE SÍLICA

Foi obtido pela razão entre a quantidades molares de SiO_2 e Na_2O presentes na solução de silicato de sódio da seguinte maneira, MS = $\frac{n(SiO_2)}{n(Na_2O)}$ Equação 7.

$$MS = \frac{n(SiO_2)}{n(Na_2O)} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

MS = módulo de sílica

n (SiO_2) = quantidade molar de sílica, em mol;

$n(\text{Na}_2\text{O})$ = quantidade molar de óxido de sódio, em mol.

4.5 QUANTIDADE MOLAR DE SÍLICA

A quantidade molar de sílica foi determinada pela diferença de peso entre a quantidade inicial de CINZA DA CASCA DE ARROZ no início da reação e a residual, previamente seca, de acordo com $m(\text{SiO}_2)_{\text{ex}} = m(\text{CCA}) - m(\text{CCA residual})$Equação

8 e $n(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}}{MM(\text{SiO}_2)}$ Equação 9, respectivamente:

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{ex}} = m(\text{CCA}) - m(\text{CCA residual}) \dots \text{Equação 8;}$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}}{MM(\text{SiO}_2)} \text{Equação 9.}$$

Onde:

$m(\text{SiO}_2)_{\text{ex}}$ = massa de sílica extraída presente no silicato (g);

$m(\text{CCA})$ = massa de CINZA DA CASCA DE ARROZ inicialmente adicionada à extração (g);

$m(\text{CCA residual})$ = massa de CINZA DA CASCA DE ARROZ depois da extração (g);

$n(\text{SiO}_2)$ = quantidade molar de sílica presente no silicato (mol);

$MM(\text{SiO}_2)$ = Massa molar do dióxido de silício.

4.6 QUANTIDADE MOLAR DE ÓXIDO DE SÓDIO

Para determinação da quantidade molar de Na_2O presente no silicato de sódio, foi feita uma titulação com ácido sulfúrico (1% em peso) até pH 7. A neutralização que ocorre entre o Na_2O e H_2SO_4 é representada na $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Equação 10., e a partir de um volume conhecido e correlacionado com o volume total produzido como mostrado na $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot d(\text{H}_2\text{SO}_4)$ Equação 11 á $n(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{n(\text{Na}_2\text{O}) \cdot V_t}{V}$

Equação 14. Nessa etapa, como não se tem o objetivo de precipitar da sílica presente no silicato, tem-se que efetuar a neutralização com ácido em condição diluída.



$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot d(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad \text{Equação 11}$$

$$m(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \text{MM}(\text{Na}_2\text{O})}{\text{MM}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad \text{Equação 12}$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O})}{\text{MM}(\text{Na}_2\text{O})} \quad \text{Equação 13}$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{n(\text{Na}_2\text{O}) \cdot V_t}{V} \quad \text{Equação 14}$$

onde:

$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = massa de ácido usado na titulação

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = volume de ácido usado na titulação

$d(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = densidade do ácido diluído utilizado

$m(\text{Na}_2\text{O})$ = massa de óxido presente no volume conhecido

$\text{MM}(\text{Na}_2\text{O})$ = massa molar do óxido

$\text{MM}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ = massa molar do ácido

$n(\text{Na}_2\text{O})$ = quantidade de óxido presente no volume conhecido

$n(\text{Na}_2\text{O})_t$ = quantidade de óxido presente total de silicato produzido

V = volume conhecido de silicato utilizado na titulação

V_t = volume total de silicato produzido

4.7 VISCOSIDADE

A viscosidade de um fluido, inverso da fluidez, é a resistência interna oferecida ao movimento relativo a diferentes lugares deste fluido. É medida pela resistência de um líquido em escoar, não estando assim diretamente relacionada com a densidade deste fluido, relação massa/volume. Apesar da nítida diferença entre viscosidade e densidade, ainda assim ouve-se a expressão, “este líquido é muito denso”, referindo-se a um líquido que tem dificuldade em escoar, de forma que a

frase a ser escutada deveria ser “este líquido é muito viscoso”. Pode-se entender graficamente a viscosidade (η) como sendo a derivada da força de cisalhamento por unidade da área entre dois planos paralelos de um líquido em movimento relativo, tensão de cisalhamento versus o gradiente de velocidade dv/dx (taxa de cisalhamento) entre os planos (MINATTI, 2009).

A Unidade de viscosidade no SI é:

$$[\eta] = \frac{N/m^2}{ms^{-1}/m} = \frac{N/m^2}{1/(s)} \dots \quad .\text{Equação 15}$$

Onde:

$[\eta]$ =viscosidade (Pa.s)

Antigamente utilizava-se como unidade de viscosidade no sistema cgs era denominada o “poise” (símbolo: P), que corresponde à relação: dina/s.cm². Devido à viscosidade da água a 20 °C ser próxima a 1 centipoise (1 cP, valor exato: 1,002 cP) os valores de viscosidade eram apresentados em cP; sendo assim a relação entre a atual unidade SI e a anterior unidade é 1 mPa.s = 1cP,

4.8 EXTRAÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO

Esta extração foi realizada em laboratório. Foram colocados aproximados 400 mL de água em um béquer de 1000 mL, utilizado para aquecer a água destilada contida em outro béquer com o volume desejado de 300 mL, com um termômetro entre os béquers, registrando a temperatura necessária para a reação que com a agitação ajustada em rotação x rpm. A cinza foi pesada e adicionada em quantidades não superiores a 60 g então foi adicionada água aquecida em agitação, na sequencia foi adicionada a mistura um volume de NaOH de 26,44 ou de 52,88 mL. O conteúdo ficou em lixívia durante um tempo máximo de 2 horas.

A Tabela 5 mostra a sequência de ensaios realizados no primeiro planejamento.

Ensaio	Normalidade		V _{NaOH} (mL)	T (°C)	tempo(h)	mCCA(g)
	(N)					
1	1,5		26,44	80	1	54,41
2	1,5		26,44	90	1	54,41
3	3		52,88	80	1	54,41
4	3		52,88	90	1	54,41
5	1,5		26,44	80	2	54,41
6	1,5		26,44	90	2	54,41
7	3		52,88	80	2	54,41
8	3		52,88	90	2	54,41
9	1,5		26,44	80	1	60
10	1,5		26,44	90	1	60
11	3		52,88	80	1	60
12		3	52,88	90	1	60
13		1,5	26,44	80	2	60
14		1,5	26,44	90	2	60
15		3	52,88	80	2	60
16		3	52,88	90	2	60

4.9 Teste de Tukey

Permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na diferença mínima de significativa Δ . A estatística do teste é dada pela Equação 16,

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QMRes}{r}} \quad \text{Equação 16}$$

onde, q é a amplitude total studentizada, $QMRes$ é o quadrado médio do resíduo, e r é o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações, de médias, deve-se determinar um nível de significância α para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de significância de 5 ou 1%..

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, entre duas médias de tratamentos e assim permitindo a detecção de valores diferentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do trabalho são analisados e comentados os experimentos realizados .

5.1 DENSIDADE

A densidade foi calculada, para os primeiros planejamentos, usando o método de cálculo conforme, item 4.1, onde os valores obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 5.-. Resultados de densidade

Ensaio	d₁ (g/mL)	d₂(g/mL)	Média (g/mL)	Desvio padrão (g/mL)
1	1,2131	1,2132	1,2131	0
2	1,1663	1,1735	1,1699	0,0050
3	1,2046	1,2034	1,2040	0,0008
4	1,1270	1,1250	1,1260	0,0014
5	1,1495	1,1482	1,1488	0,0009
6	1,2161	1,2128	1,2144	0,0023
7	1,1753	1,1757	1,1755	0,0003
8	1,2987	1,3015	1,3001	0,0020
9	1,2418	1,2390	1,2404	0,0020
10	1,1377	1,1388	1,1382	0,0008
11	1,1577	1,1618	1,1597	0,0029
12	1,1088	1,1404	1,1246	0,0223
13	1,1956	1,1950	1,1953	0,0004
14	1,1562	1,1573	1,1567	0,0007
15	1,1765	1,1775	1,1770	0,0007
16	1,2729	1,2712	1,2720	0,0012

Pode-se observar que o maior valor de densidade, mostrado na terceira coluna, pelo valor da média foi obtido no experimento 8, d =

1,3001 g/mL, possuindo um pequeno desvio padrão, na ordem de 2 milésimos, deixando claro uma execução satisfatória entre os ensaios. A formulação do ensaio nº 8 é a sequência de massa de Cinza da Casca de Arroz = 60 g, N = 3 N, -VNaOH = 52,88 mL, T = 90 °C e t = 2 h.

Tabela 6.-. Resultados de densidade, primeiro planejamento, com teste de tukey.

Ensaio	d1(g/mL)	d2(g/mL)	Md(g/mL)	Desv. P.(g/mL)	
1	1,1270	1,1250	1,1260	0,0014	bc
2	1,1577	1,1618	1,1597	0,0029	df
3	1,1956	1,1950	1,1953	0,0004	ei
4	1,1663	1,1735	1,1699	0,0050	bc
5	1,1562	1,1573	1,1567	0,0007	f
6	1,1765	1,1775	1,1770	0,0007	c
7	1,2161	1,2128	1,2144	0,0023	c
8	1,2987	1,3015	1,3001	0,0020	g
9	1,1088	1,1404	1,1246	0,0223	J
10	1,1377	1,1388	1,1382	0,0008	ai
11	1,2046	1,2034	1,2040	0,0008	d
12	1,2418	1,2390	1,2404	0,0020	h
13	1,1495	1,1482	1,1488	0,0009	be
14	1,2131	1,2132	1,2131	0	a
15	1,1753	1,1757	1,1755	0,0003	f
16	1,2729	1,2712	1,2720	0,0012	k

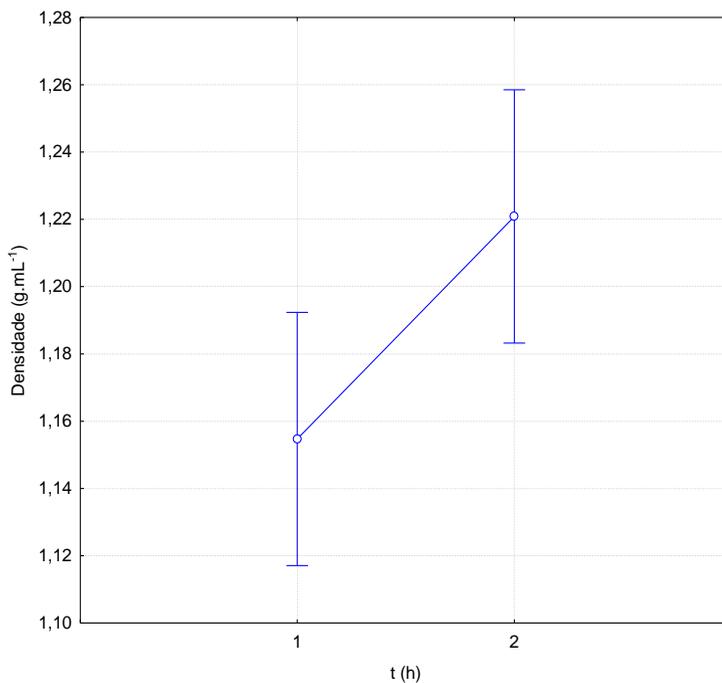
Os conjuntos de ensaios realizados em laboratório, foram analisados no programa Estatística 8, por análise de significância para a resposta de densidade, mostrando efetivamente o que seria para a resposta de densidade. As Figuras 19, Figura 20 e Figura 21 mostram no eixo x, respectivamente: tempo, temperatura e [NaOH].

5.1.1 Tempo

Com base na Figura 19, pode-se constatar que a diferença de tempo é muito significativa no cálculo da densidade, caracterizando uma expressiva diferença nos valores de densidade, tendo-se o tempo de duas horas de síntese resultando-se nos maiores valores de densidade frente

aos de uma hora, devido ao maior tempo para ocorrer a conversão na extração da sílica pela lixívia alcalina.

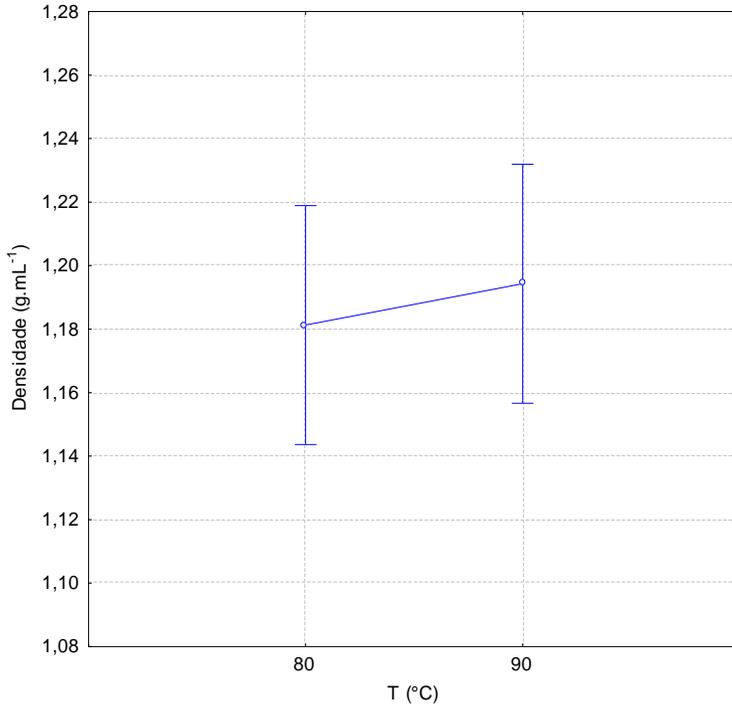
Figura 19: Análise de significância com 5% de erro, para o tempo.



5.1.2 Temperatura

A temperatura afeta menos a densidade, porque de 80 para 90°C, há pouca variação, um pouco mais que 11%, não representando grande diferença na agitação molecular.

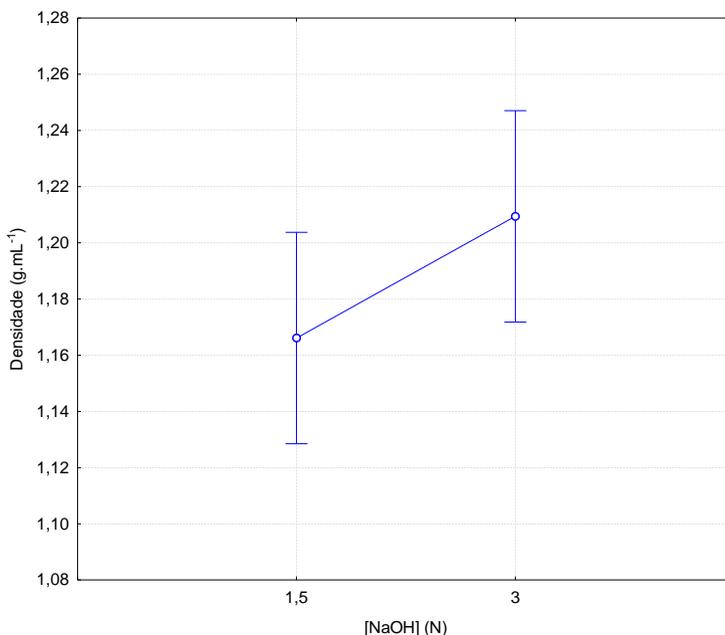
Figura 20: Análise de significância com 5% de erro, para a temperatura.



5.1.3 Hidróxido de sódio

A concentração de NaOH afeta mais a densidade, por ter-se mais moléculas disponíveis, isto é, passa-se de um volume de 26,44 ml para 52,88 ml, durante a reação com a sílica durante a lixívia

Figura 21 - Análise de significância com 5% de erro, para a [NaOH].



5.2 RENDIMENTO

Com estes dados de rendimento, de acordo com a Tabela 7 pode-se observar que todos os valores médios de rendimento foram superiores a 63%. Ainda de acordo com a Tabela 7, o rendimento referente à maior densidade é o ensaio 8 com o valor de 72,72%.

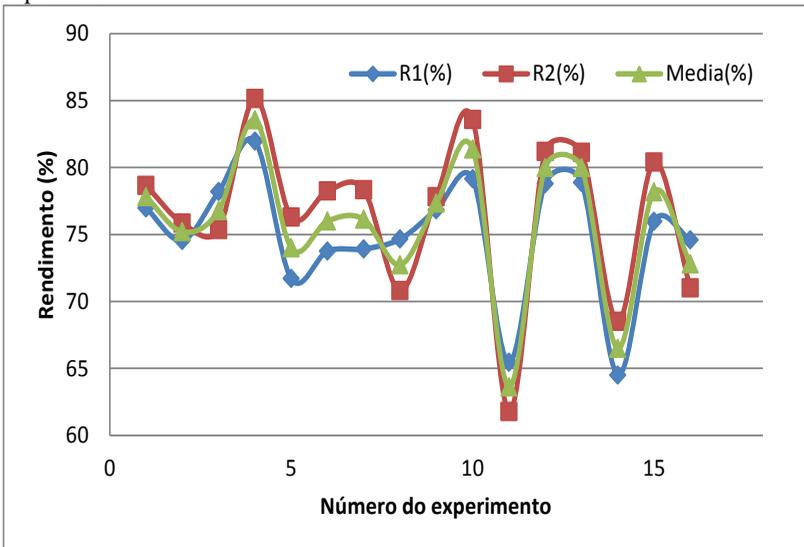
Tabela 7 - Resultado do rendimento do processo, primeiro planejamento.

Ensaio	R1 (%)	R2 (%)	Média (%)	Desvio Padrão
1	76,98	78,66	77,82	1,19
2	74,55	75,85	75,2	0,92
3	78,19	75,36	76,77	2
4	81,96	85,14	83,55	2,25
5	71,7	76,3	74,00	3,25
6	73,75	78,25	76,00	3,18

7	73,92	78,34	76,13	3,12
8	74,65	70,8	72,73	2,72
9	76,85	77,82	77,33	0,68
10	79,15	83,59	81,37	3,14
11	65,44	61,77	63,61	2,59
12	78,8	81,2	80,00	1,7
13	78,88	81,12	80,00	1,58
14	64,5	68,5	66,5	2,83
15	75,97	80,39	78,18	3,13
16	74,6	70,2	72,8	2,55

Como pode-se observar na Figura 17 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, o rendimento médio correspondente a maior densidade, do ensaio 8, está, entre 70 e 75%, assim caracterizando um bom rendimento.

Figura 22.-. Representação do gráfico de rendimento versus número do experimento.



Assim de acordo com os testes de significância mostrados nas, Figura 19, Figura 20 e Figura 21, pode-se chegar a um novo planejamento experimental delineado em 2^2 , , reduzindo assim em apenas quatro experimentos, como indicado na Tabela 8.

Nesta segunda etapa, Tabela 8, pode-se observar a nova sequência de ensaios, construídos à partir das análises de significâncias, partindo-se do primeiro planejamento, Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

Tabela 8 - Ensaios finais, segunda e última bateria deste processo.

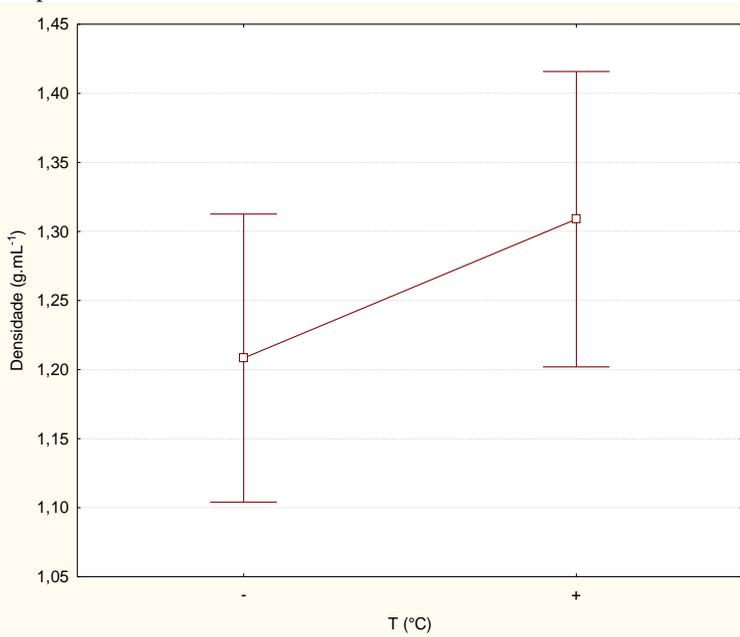
Ensaios	mH₂O (g)	mCCA (g)	VNaOH (mL)	Normalidade (N)	T (°C)	Tempo (h)
1	300	60	52,88	3,00	90	2
2	300	60	52,88	3,00	80	2
3	300	60	26,44	1,5	90	2
4	300	60	26,44	1,5	80	2

Depois de finalizar a última bateria de quatro ensaios, Tabela 9, nota-se claramente o aumento significativo da densidade nos três primeiros ensaios, bem como um aumento de 5%, para o ensaio 8, do experimento 1 Tabela 6, (1,3001) e ensaio 1 do experimento 2, Tabela 9, (1,3675), o que atesta a adequação das ferramentas estatísticas na elaboração do segundo delineamento.

Tabela 9 – Resultados de densidade, planejamento final.

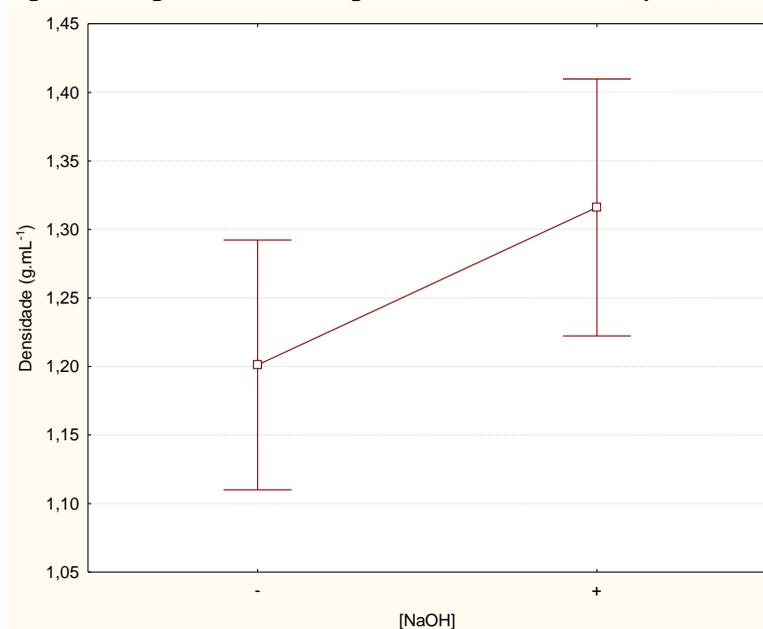
Ensaio	d1 (g.mL-1)	d2 (g.mL-1)	dmed(g.mL-1)	Des. Padrão (g.mL⁻¹)
1	1,3675	1,3666	1,3670	0,0006
2	1,2658	1,2644	1,2651	0,0010
3	1,2510	1,2504	1,2507	0,0004
4	1,1513	1,1519	1,1516	0,0004

Figura 23 - Segunda análise de significância com 5% de erro, para a temperatura.



A Figura 23 mostra mais uma vez a influência da temperatura do sistema sobre a densidade do silicato, indicando assim a temperatura adequada para se processar esta lixívia alcalina, em relação às outras variáveis já descritas.

Figura 24 - Segunda Análise de significância com 5% de erro, para a [NaOH].



Ainda após a segunda análise estatística, Figura 24, pode-se ver claramente o quanto a concentração de NaOH é significativa ao processo, isto é, os resultados em termos de densidade serão melhores à concentrações de 3M(+) frente as de 1,5(-); o que é confirmado por este gráfico.

5.3 CURVA DE DEFLOCULAÇÃO

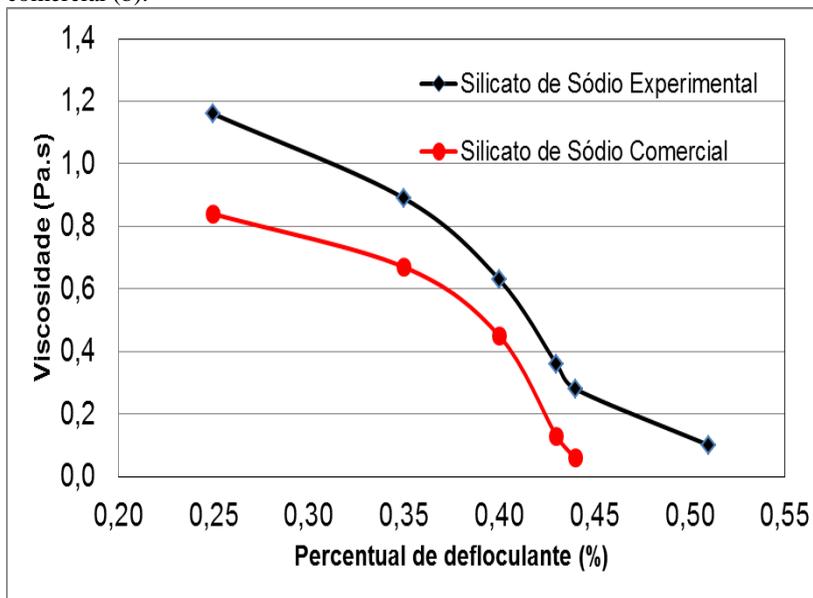
Estes ensaios foram realizados no SENAI/CTCMat, em Criciúma/SC, realizado segundo, método: viscosímetro rotacional, para viscosidade absoluta e método viscosímetro rotacional, para viscosidade aparente. A Figura 25, mostra uma curva de defloculação que é a relação entre percentual de silicato de sódio utilizado em uma amostra de caulim e a viscosidade obtida.

A viscosidade foi obtida com um gradiente de velocidade de 40 s^{-1} e concentração de sólidos 55 %, valores de referência para medidas de viscosidade na maioria das etapas de processos de agitação industrial no setor cerâmico.

Uma suspensão cerâmica, para ser processada em uma fábrica, para poder ser bombeada e injetada em um atomizador, precisa apresentar uma viscosidade máxima próxima a 0,6 Pa.s. Este valor foi obtido com a inserção na suspensão de aproximadamente 0,37% de silicato comercial e 0,4% de silicato experimental, como mostrado na Figura 20.

Com isto percebe-se que a eficiência de ambos os silicatos está muito próxima. Para ter o mesmo efeito do silicato comercial é necessário utilizar 8%(diferença entre os dois), em massa, a mais de silicato experimental para ser utilizado no setor cerâmico como defloculante.

Figura 25 - Curva de defloculação entre o silicato de sódio experimental (a) e o comercial (b).



5.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS SILICATOS DE SÓDIO

Ao trabalhar com a extração de alguma substância já existente no mercado é necessário comprovar a qualidade desta em relação à amostra comercial. Para atestar a qualidade do silicato de sódio produzido em laboratório, este foi comparado com outros dois existentes no mercado através das características físicas mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre silicato de sódio produzido no laboratório e comercialmente.

Características físicas	DIATOM	QUIMESP	LabMAC
SiO ₂ /Na ₂ O	2,15 - 2,40	2,15 - 2,40	1,92
Densidade (g/mL)	1,567	1,563 - 1,600	1,367
Viscosidade (Pa.s)	0,9 - 1,35	0,9 - 1,35	0,8 - 1,2
°Be	52,54	39,0 - 41,2	33,35

A relação de sílica e óxido de sódio está próxima de dois terços dos outros dois silicatos comerciais, enquanto sua densidade é 14% menor que os demais. Outra importante análise para a qualidade do silicato de sódio obtido esta em sua densidade, que apresenta uma faixa de valores similar aos produtos comerciais, cerca de apenas 15% menor, resultado satisfatório. Da mesma forma, o grau baumé, grandeza com significado para líquidos com densidades superiores à da água, levando-se em consideração as diferentes condições operacionais encontradas em um laboratório e no meio industrial, a se relatar também a diferença de expertise entre a parte operacional nos dois cenários em comparação.

Quanto à viscosidade, medida a uma temperatura de 25 °C, os valores das amostras obtidas apresentaram valores bastantes similares nos intervalos de densidade produzidos. Este valor pode ser facilmente alterado por processamentos de concentração ou diluição da amostra.

6 CONCLUSÕES

O silicato de sódio extraído de casca de arroz apresentou uma densidade similar ao comercial, mesmo sem serem utilizadas etapas de concentração, comuns no setor fabril.

O rendimento obtido em relação à densidade foi satisfatório em torno de 65%, lembrando que esta extração é proveniente de matéria-prima descartada, CCA.

Este silicato de sódio pode ser usado como defloculante por ter apresentado uma tendência de comportamento próprio para este fenômeno, permitindo seu uso comercial.

Há possibilidade de ampliação de escala laboratorial para escala industrial.

7- TRABALHO PUBLICADO

Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (CCA) para uso como defloculante – Artigo aceito no: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica-(Abril -2013). Autores: FERREIRA, M.J. (1); MARTINS, G.J.M. (1,2); SILVA, R.R. (1); MATSINHE, J.V. (1,3); KNISS, C.T. (4); RIELLA, H.G. (1).Instituição: (1) UFSC; (2) UNIBAVE; (3) UEM – Moçambique; (4) UNINOVE.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJIWE, V. I. E., *et al.* **A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash.** Bioresource Technology 7337-39, 2000.

AGROLINK. Arroz. Estatística. NUNES, José Luis da Silva Nunes, Dr. Eng. Agr^o. 2008. Disponível em: <<http://www.agrolink.com.br/culturas/arroz/estatisticas.aspx>>Acesso em agosto de 2012.

AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, p. 864-66, 1982.

AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras Cristalinas de los Silicatos y Óxidos de Iões Materiais Primas Cerâmicas.** Instituto de Tecnologia Cerâmica: Castellón de La Plana, p 61-66, 1994.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. **Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed.** Biomass and Bioenergy, v. 23, P 171-179, 2002.

AUDLEY, J. A. **Sílica and the Silicates.** D. Van Nostrand Company, eight warren street, New York,72, 1921.

BARBARA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C. **Matérias primas para la Fabrication de Suportes de Baldosas Ceramicas.** Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica - AICE, Cap III e IV, p 291, 1997.

BRINKER, C.; SCHERER, G. **The physics and chemistry of Sol-Gel processing.** Academic Press, San Diego CA, p-839-880, 1990.

CALLISTER, W. D. **Material Science and Engineering an Introduction.** 5 ed. Department of Metallurgical Engineering the University of Utah, 1994.

CHEHEBE, J. R.; YAN, M. C. CASELATO, L. M. T. **Gestão ambiental na Siderurgia, Metalurgia e Materiais,** 868-882, 1994.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F. SOUZA, D. N. R.; GIRÃO, J. H.S.; RODRIGUES, E. A. **Uso da cinza de casca do arroz obtida da geração de energia térmica como adsorventes de Zn (II) em soluções aquosas.** Química Nova, São Paulo, v. 32, nº 6, p. 1378-1383, 2009.

COSTA, H. M. da, VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. **Cinética de vulcanização de composições de borracha natural com incorporação de cinza de casca de arroz.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, nº 2, p. 102-106, 2003.

CRUZ, R. C. D. **Comportamento reológico de suspensões cerâmicas e a interação com as etapas de processamento de cerâmicos convencionais.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.

DELLA, V. P. **Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a Partir de Cinza de Casca de Arroz.** 2001, 69f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. SC, 2001.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica.** Cerâmica Industrial, v. 10, nº 2, p. 22-25, 2005.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OILIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Química Nova*, v. 29, nº 6, 1175-1179, 2006.

Diatom. Produtos. Silicato. Sub-produtos. Silicato de sódio. Disponível em: <<http://www.diatom.com.br/pt-BR/produtos/silicato/silicato-de-sodio>>. Acessado em Outubro de 2012.

EPAGRI. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina 2010-2011.** AGOSTINI, I.; VIEIRA, L.M. Disponível em: <http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/Sintese_2011/sintese%202010-2011.pdf>. Acessado em: julho de 2012.

FERREIRA, Carlos Sergio. **Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Filme Polimérico a partir da Cinza da Casca de Arroz.**

Orientado por Humberto Gracher riella, 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2005.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; JÚNIOR, U. L. P. I; JAHN, Sérgio Luiz. **Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz**. Química Nova, São Paulo, v. 28, nº 6, p. 1055-1060, 2005.

FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; MANSOR, M. S.; ISHAK, M. Z.; OMAR, M. K.; *Polym. J.*, v. 27, 1002, 1995.

GOIVINDARAO, V. M. H.; **Utilization of Rice Husk - A Preliminary Analysis**. Journal Sci. Ind. Res., v. 39, sep., p. 495-515, 1980.

GUIMARÃES, A., P. **A Tecnologia do Silício**. Instituto de Tecnologia da Bahia .2. Bahia, 1952.

HAXO, H.E.; MEHTA, p.k. **Ground Rice-hull Ash as a Filler For Rubber**. RubberChemistry and Technology, 48(2): 271-288, 1975.

HOLFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. **Aproveitamento da Cinza Produzida na Combustão de Arroz: Estado da Arte**. Universidade Federal Santa Maria., 2010.

HOUSTON, D. F.; **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemists. St. Paul: MN, p. 301-52, 1972.

ILER, R. K.; **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. Wiley-Sons, New York, 1979.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sala de imprensa. Notícias. 2012.Em 2013, IBGE prevê safra de grãos 6,9% maior. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2280>>. Acessado em: novembro de 2012.

INSTITUTO DE MERCADEO AGROPECUÁRIO(IMA). Servicios en Línea Estadística del Arroz. 2008. “Foto da cultura de arroz”.

Disponível em:
<http://www.ima.gob.pa/ima/sipanpagedetail.aspx?pcode=Vigi9874&spcode=Esta5241&sspcode=Esta7293> >. Acessado em julho de 2012.

JACOBS, J.; KREUTZER, R.; SMITH, D. **Rice Burning and Asthma Hospitalizations, Butte Country, California.** 1983-1992. *Environmental Health Perspectives*, v.105, p.980-985, 1997.

JAUBERTHIE, R., RENDELL, F., TAMBA, S., CISSE. I. **Origin of the pozzolanic effect of rice husks.** *Journal of Construction and Building Material*. v. 14, pp. 419 - 423, 2000.

KADAM, K. L.; FORREST, L.H., JACOBSON, W.A. **Rice Straw as a Ligno Cellulosic Resource: Collection, Processing, Transportation, and Environmental Aspects.** *Biomass and Bioenergy*. v. 18, p. 369-389, 2000.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A; SHULTZ, J. **An improved method for production of silica from rice hull ash.** *Department of Food Science*. University of Arkansas, 272 Young Avenue, Fayetteville, AR 72704, USA *Arkansas Analytical Laboratory, High Density Electronics Center, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA Bioresource Technology*, 85, 285–289b, 2002.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; **Production and Properties of Flexible Sodium Silicate Films From Rice Hull Ash Silica.** *Bioresource Technology* , 2000.

KOBAYASHI, M. HASHIMOTO, A. Y. et al. **Obtenção das curvas de isoviscosidade comparando diferentes defloculantes utilizados em argilas brancas.** *Universidade Federal de São Carlos/UFSCar*

LIMA, Raquel B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da ixívia alcalina da cinza da casca do arroz.** Orientado por Humberto Gracher Riella, 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2010.

LINS, B. F. E. *Ferramentas básicas da qualidade.* Brasília, 1993.

MACOSCO, C. W. **Reology: principles, Measurements and applications**. Minneapolis, VCH publishers, inc., 1994.

MANCHESTER QUÍMICA. Produtos. Disponível em: <<http://www.manchesterchemical.com.br/produtos/SILICATO-DE-SODIO.htm>>. Acessado em outubro de 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Vegetal. Culturas. **Arroz**. Disponível em :< <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acessado em março de 2013. 2010

MORENO, A e SANZ, V. **Reologia de esmaltes e técnicas de aplicação**. São Carlos, ITC/LaRC, 2001.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. **Produção Biotecnológica de Xilitol a Partir da Palha e Arroz**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, nº 28, setembro/outubro 2002.

NAKATA, Y.; SUZUKI, M. **Preparation and Properties of SiO₂ From Rice Hulls**. Journal Ceramic Society of Japan International Edition. V. 97, p. 830-36, 1989.

NASCIMENTO, Guilherme Colle. **Estudo da Adição da Cinza de Casca de Arroz como Carga Mineral em Polipropileno**. Orientado por Humberto Gracher riella, 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2011.

NETO, J. B. R. **Caracterização do processo de moagem de uma massa cerâmica grês**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.

NETO, J. B. R. Mecanismos de deflocação de suspensões coloidais de argilas. 1999. 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. São Paulo: Edgard Blücher, p. 272-75, p 428, 1971.

ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J. A, SEPULVEDA, P.A. **Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos**. Universidade Federal de São Carlos, DEMa; Revista Cerâmica volume 2-número 5/6, Setembro/Dezembro-1997.

PANDOLFELLI, V. C. et al. Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico. Editora Fazendo a Arte, São Paulo, 224 pag, 2000.

PERSEGIL, M.; SOUZA, M.; MAGALHÃES, W. **Silica derived from burned rice hulls**. Materials Research - v.5, n^o4, p-467-474, 2002.

PILEGGI, R.. G. A. R. STUDART , et al **Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas**. Cerâmica v.46 n^o. 299, São Paulo jul./ago./set. 2000.

PLANETA ARROZ, Notícias, safra, 05/02/2011. Disponível em: < <http://www.planetaarroz.com.br/site/noticias.php> >. Acessado em: junho de 2012.

PRETZ, R. **Potencial bioenergético do setor arrozeiro do Rio Grande do Sul: uma abordagem termelétrica**. Tese de Doutorado, PROMEC/UFRGS, Porto Alegre/RS, p78, 2001.

POPULATION REFERENCE BUREAU. World Population Data Sheet 2012. Disponível em: <<http://www.prb.org/Publications/Datasheets/2012/world-population-data-sheet/data-sheet.aspx>>. Acessado em junho de 2012.

POUEY, Maria Tereza, Dr^a Eng^a. Civil e Arquiteta,. Departamento de Engenharia Agrícola - Faculdade de Engenharia Agrícola – UFPel. Grupo de Pesquisa em Construções Rurais, Materiais e Ambiência.MADALUZ, Lauricio M.; FOSTER, Lucas C. **Avaliação de diferentes cinzas de casca de arroz. residuais em ação conjunta com aditivo plastificante**.XVII CIC/X ENPOS, Novembro de 2008.

Química Minatti; Reologia Viscosidade de líquidos - 2009. Disponível em;
<http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/exp_2_reologia_fluidos_nao_newtonianos.pdf>. Acessado em outubro de 2012.

REIBER, R. S.; MALLOW, W. A; CONNER J. R. **Production of Soluble Silicates from Biogenetic Silica**. Patente N° 5833940. Nov/1998.

REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.

ROSA, A. S. N. **Influencia das características de matérias-primas e de tipos de defloculantes sobre o comportamento reológico de barbotina de massa cerâmica para a monoporosa**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

Rural br agricultura. Capa. Notícias de agricultura. Ibge prevê queda na produção de arroz e de feijão em 2012. 10/01/2012. Disponível em: <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2012/01/ibge-preve-queda-na-producao-de-arroz-e-de-feijao-em-2012-3626462.html>>. Acessado em: abril de 2013.

RURAL BR AGRICULTURA. Capa. Notícias de agricultura. Produção mundial de arroz deve ser maior na safra 2012/2013. 15/06/2012. Disponível em: <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2012/06/producao-mundial-de-arroz-deve-ser-maior-na-safra-2012-2013-3791504.html>> **Acessado em abril 2013.**

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blucher Ltda., 2^a edição, vol. 1, 1989.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SILVA, L. A. M e BUECHNER, K. H. **Auxiliares químicos para moagem e dispersão**. BASF, VII FETEC – Forum de reologia, II Seminário de Tecnologia Cerâmica, Cocal do Sul/SC, 1997.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica**. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SJÖBERG, S. **Sílica in Aqueous Environments**. Journal of Non-Crystalline Solids v. 196, 51-57, 1996.

STEPHENS, D.; WELLEN, C.; SMITH, J. **Precipitated silicas, silicas gel with and free deposited carbon from caustic biomass ash solutions**. United States Patent/US 6,375,735 - Apr. 23, 2002.

SUN, R.C.; TOMKINSON, J.; MA, P.L.; LIANG, S.F. **Comparative Study of Hemicelluloses From Rice Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Treatments**. Carbo-hydrate Polymers, v.42, p.111-122, 2000.

T. A. Instruments. Thermal Analysis & Rheology. Rheology Solutions. Oscillation for CSL. **Software Manual**. Issued June 1995©1994,1995 by TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, 1995. Disponível em :<<http://www.geminibv.nl/labware/ta-instruments-carri-med-rheometer-1/ta-instruments-rheology-oscillation-csl2-software-manual-eng.pdf>>. Acessado em abril 2013.

TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; WANG, S.Y.; CHANG, C.F.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F. **Cleaner Production of Carbon Adsorbents by Utilizing Agricultural Waste Corn Cob**. Resources, Conservation and Recycling v. 32 (2001) 43-53, 2000.

VAIL, J. G. **Sible Silicates - Their Properties and Uses**. Book Division Reinhold Publishing Corporation. New York, USA, 1952.

VELEGOL, D. , FEICK, J. D. et all. **Eletrophoresis of spherical particles with a random distribution or zeta potential or surface charge**. Journal of colloid and Interfaces Science, n°. 230, pages 114-121, 2000.

WELDES, H.H.; LANGE, K.R. **Properties of soluble silicates**. Ind. & Eng. Chemistry, v. 61, n. 4, p.29-44, april, 1969.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. São Paulo . Artliber, 349 p, 2005.

WOOLLATT, E. **The Manufacture of Soaps, Other Detergents and Glycerine**. Ed. Ellis Horwood Limited, New York, pg. 39, 1985.

YAN LIU, *et al.* **A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash**. College of Chemistry, Jilin University, Qianjin Street, 2699, Changchun 130012, China. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1314–1319.

ZANINI, L. C. **Adição de Carga Mineral em Peças de Polipropileno Injetadas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 53 f, 2008.

Brookhaven Instruments Corporation. ZetaPlus. **Zeta Potencial Analyzer**. Features at a glance, 1985. Disponível em :< http://www.brookhaveninstruments.com/products/zeta_potential/p_ZP_ZetaPlus.html> Acessado em abril de 2013

ZETA METER INC. **Zeta potential: a complete course in 5 minutes..** Disponível em:< <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>>. Acessado em de abril 2013.