



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Francine Gastaldon

**Desenvolvimento de membranas celulósicas suportadas com sílica oriunda casca de
arroz para liberação lenta no solo**

Araranguá

2021

Francine Gastaldon

Desenvolvimento de membranas celulósicas suportadas com sílica oriunda da casca de arroz para liberação lenta no solo

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação da
Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção
do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade
Orientador: Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Coorientadora: Prof. Tatiana Gisset Pineda Vásquez Dra.
Coorientador: Prof. Claus Tröger Pich, Dr.

Araranguá

2021

Ficha de identificação da obra

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gastaldon, Francine

Desenvolvimento de membranas celulósicas suportadas com sílica oriunda da casca de arroz para liberação lenta no solo / Francine Gastaldon ; orientador, Tiago Elias Allievi Frizon, orientador, Tatiana Gisset Pineda Vásquez , coorientador, Claus Tröger Pich, 2021.
64 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2021.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Casca de arroz. 3. cinza da casca de arroz. 4. sílica. 5. liberação controlada. I. Elias Allievi Frizon, Tiago. II. Gisset Pineda Vásquez , Tatiana. III. Tröger Pich, Claus. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. V. Título.

Francine Gastaldon

Desenvolvimento de membranas celulósicas suportadas com sílica oriunda da casca de arroz para liberação lenta no solo

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Cláudio Michel Poffo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Ana Elisa Casas Botero, Dr.(a)
Universidad Pontifica Bolivariana

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Energia e Sustentabilidade.

Prof. Claus Tröger Pich Dr.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Orientador

Araranguá, 2021.

A Deus

A meus orientadores pela força e determinação.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me iluminado e dado forças no meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos professores orientadores, Prof. Tiago Elias Allievi Frizon e Profa. Dra. Tatiana Gisset Pineda Vásquez, pela ajuda, pelas palavras sempre motivadoras, pelas experiências, pelos ensinamentos repassados e pela paciência e dedicação no desenvolvimento da dissertação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, por terem contribuído de forma significativa para o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Materiais Avançados, em especial, à Natália, o Cassiano e a Chaiane, por sempre me ajudarem nos experimentos.

Aos professores Claudio Michel Poffo e Ana Elisa Casas Botero, por aceitarem serem avaliadores da proposta para qualificação.

Aos colegas de trabalho e profissionais que compartilhei vários momentos vividos ao longo desta jornada e, assim, colaboraram para o alcance dos resultados do presente estudo. A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada.

“Os que se encantam com a prática sem ciência são como timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.” Sócrates

RESUMO

O trabalho consiste no desenvolvimento de membranas celulósicas, funcionalizadas com sílica oriunda da casca de arroz (CA) e da cinza da casca de arroz (CCA), para posterior avaliação de liberação lenta de sílica. Primeiramente foi realizada a extração de sílica presente na CA e CCA através de processo de lixiviação utilizando solução extratora a água Mili-Q e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M. A quantificação de sílica foi determinada através de teste rápido utilizando o método fotocolorimétrico e espectrofotômetro UV Vis. O lixiviado de Casca de Arroz (CA) e Cinza da Casca de Arroz (CCA) resultante da extração em solvente alcalino apresentou quantidade de sílica superior quando comparado ao extrato resultante da extração em água Mili-Q como solvente. Posteriormente foram desenvolvidas membranas celulósicas utilizando o microrganismo *Komagataeibacter Hansenii*, seguida de purificação e secagem. As membranas foram impregnadas com os extratos lixiviados e ricos em sílica, com agitação constante durante 24 horas e realização dos testes de liberação lenta da sílica em condições controladas de pH e temperatura. A caracterização das membranas funcionalizadas foi realizada através de análises estruturais (FTIR), físico-química (pH), microestrutural (MEV) e resistência mecânica. Os resultados indicaram que o lixiviado de Casca de Arroz (CA) e Cinza da Casca de Arroz (CCA) resultante do solvente alcalino apresentou quantidade de sílica superior quando comparado ao extrato resultante da utilização da água Mili-Q como solvente. As membranas de Celulose Bacteriana (CB) suportadas com SiO₂ proveniente do extrato aquoso da CA liberaram nas primeiras 24h, 58% da sílica adsorvida enquanto as CB impregnadas a partir da CCA-H₂O liberaram 67% da sílica. No extrato lixiviado com NaOH o percentual de liberação foi de 62% para CA e 60% para CCA. As membranas apresentaram elevada capacidade de retenção tanto de água como de sílica, o que pode ser uma alternativa para diminuir perdas econômicas relativas a solubilização de fertilizantes no setor agrário.

Palavras-chave: Casca de arroz, cinza da casca de arroz, sílica, membrana celulósica, liberação controlada.

ABSTRACT

The work consists in the development of cellulosic membranes, functionalized with silica from rice husk (CA) and rice husk ash (CCA), for further evaluation of the slow release of silica. First, the extraction of silica present in CA and CCA was carried out through a leaching process using Mili-Q water-extracting solution and 0.1M sodium hydroxide (NaOH). Quantification of silica was determined through rapid testing using the photolorimetric method and UV Vis spectrophotometer. The Rice Husk (CA) and Rice Husk Ash (CCA) leachate resulting from the extraction in alkaline solvent presented a higher amount of silica when compared to the extract resulting from the extraction in Mili-Q water as solvent. Later, cellulosic membranes were developed using the microorganism *Komagataeibacter Hansenii*, followed by purification and drying. The membranes were impregnated with the leached extracts and rich in silica, with constant agitation for 24 hours and performance of the slow silica release tests under controlled conditions of pH and temperature. The characterization of functionalized membranes was performed through structural (FTIR), physical-chemical (pH), microstructural (MEV), and mechanical strength analysis. The results indicated that the Rice Husk (CA) and Rice Husk Ash (CCA) leachate resulting from the alkaline solvent presented a higher amount of silica when compared to the extract resulting from the use of Mili-Q water as solvent. Bacterial Cellulose (CB) membranes supported with SiO₂ from the aqueous extract of CA released 58% of the adsorbed silica in the first 24 hours, while the CB impregnated from CCA-H₂O released 67% of the silica. In the extract leached with NaOH, the release percentage was 62% for CA and 60% for CCA. The membranes showed high retention capacity for both water and silica, which can be an alternative to reduce economic losses related to fertilizer solubilization in the agrarian sector.

Keywords: Rice husks, rice husk ash, silica, cellulosic membrane, controlled release.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da CB.....	20
Figura 2 - Estrutura química da CB.....	25
Figura 3 - Tipos de fertilizantes de liberação lenta	30
Figura 4 - Efeito de FLL baseado em hidrogel	31
Figura 5 - Fluxograma das etapas de execução experimental	33
Figura 6 - Fluxograma do processo de extração da sílica da CA e CCA.....	35
Figura 7 - Método colorimétrico para a determinação da sílica.....	36
Figura 8 - Celulose bacteriana após purificação	38
Figura 9 - Funcionalização das membranas com solução de água mili-Q.....	39
Figura 10 - Liberação controlada de sílica suportada na CB a partir de extratos de sílica usando como agente extrator água mili-Q.....	46
Figura 11- Liberação controlada de sílica suportada na CB a partir de extratos de sílica usando como agente extrator NaOH.....	46
Figura 12 - Espectros de FTIR para as amostras CA, CCA, CAL e CCAL.....	48
Figura 13 - Capacidade de troca iônica das membranas de CB suportadas com sílica oriunda do processo de lixiviação da CA e CCA.	49
Figura 14 - Interação entre as membranas de CB suportadas com sílica oriunda do processo de lixiviação da CA e CCA e cátions presentes solo.....	50
Figura 15 - Micrografias correspondentes das 4 amostras de CB analisadas.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substratos e microrganismos empregados para síntese de CB.....	25
Tabela 2 - Quantidade de sílica lixiviada das soluções extratoras	42
Tabela 3 - Capacidade de retenção de água das CB suportadas com sílica.....	44
Tabela 4 - Resultados de Módulo de Elasticidade e Tensão Máxima para as CB pura e funcionalizadas	51
Tabela 5 - Porcentagem de Silício nas membranas de CB.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL Agência Nacional de Energia Elétrica

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATCC - *American Type Culture Collection*

BIG - Banco de Informações sobre Geração

CA - Casca de Arroz

CCA - Cinza da Casca de Arroz

CEN - Comitê Europeu de Normalização

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento CB Celulose Bacteriana

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPAGRI - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

IEC - Capacidade de troca iônica

LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LMA - Laboratório de Materiais Avançados

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento NaOH Hidróxido de Sódio

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NaCl - Cloreto de Sódio

NBR - Norma Brasileira

pH - potencial hidrogeniônico

TGA - Análise Termogravimétrica

UV- Vis - Radiação Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	Revisão da literatura	18
2.1	AGRICULTURA NO BRASIL.....	18
2.2	CULTIVO DO ARROZ	19
2.3	SUBPRODUTOS	21
2.3.1	Casca de Arroz.....	21
2.3.2	Cinza da casca de Arroz.....	22
2.3.3	Cinza da casca de Arroz.....	23
2.4	Biopolímeros.....	24
2.4.1	Celulose Bacteriana	25
2.4.2	Celulose na Agroindústria	26
3	FERTILIZANTES	27
3.1	FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA (FLL).....	29
4	Metodologia	32
4.1	CASCA DE ARROZ (CA) E CINZA DA CASCA DO ARROZ (CCA).....	33
4.2	REAGENTES E SOLVENTES.....	33
4.3	EXTRAÇÃO DE SÍLICA	34
4.4	DETERMINAÇÃO DE SÍLICA	35
4.5	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA (PH).....	36
4.6	PRODUÇÃO DA MEMBRANA.....	37

4.7	FUNCCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA.....	38
4.8	CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS.....	39
4.8.1	Análise Resistência Mecânica	39
4.8.2	Análise Química - FTIR	40
4.8.3	Capacidade de troca iônica -IEC	40
4.8.4	Capacidade de Absorção de água.....	40
4.8.5	Testes de liberação controlada de sílica.....	41
5	RESULTADOS	41
5.1	EXTRAÇÃO DE SÍLICA	41
5.2	CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA.....	44
5.3	LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SÍLICA.....	44
5.4	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA (PH).....	47
5.5	ANÁLISE QUÍMICA - FTIR.....	47
5.6	CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA.....	48
5.7	RESISTÊNCIA MECÂNICA	50
5.8	MEV	52
6	RESULTADOS	55
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

O uso da biomassa como fonte de energia precede o aparecimento do *homo sapiens*. Estudos arqueológicos indicam o uso do fogo por homínídeos há mais de 1 milhão de anos. Entretanto, o uso regular desta fonte deve ter se iniciado entre 350.000 e 320.000 anos atrás (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

O aproveitamento da biomassa disponível foi importante para a evolução humana, através do seu uso e meio de obtenção. A evolução foi paralela com o uso da lenha catada para a cocção de alimentos, aquecimento e proteção até a modernidade de sistemas de produção agro-silvipastoris, industriais e de transformação com a geração de calor e eletricidade através de biocombustíveis (TOLMASQUIM, 2016).

Segundo o Banco de Informações sobre Geração (BIG) da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) de 2016, as principais fontes de biomassa são agroindustriais, florestal, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais e biocombustíveis líquidos. A principal biomassa empregada para a geração de energia no Brasil é o bagaço de cana, devido a grande disponibilidade decorrente da crescente produção de etanol e açúcar em grande escala. O Brasil possui ainda outras culturas importantes, como a de arroz, onde a casca pode ser aproveitada energeticamente.

Em janeiro de 2016, o BIG contabilizou 12 unidades de usinas termoelétricas em operação movidas a biomassa da casca de arroz, com potência total instalada de 45.333 (kW) (TOLMASQUIM, 2016).

Devido à crise energética mundial e à busca de fontes alternativas de energia renovável, a tendência do aproveitamento integral de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna. Neste sentido, as cascas residuais oriundas dos engenhos de beneficiamento de arroz vêm sendo utilizadas como combustível, visando o aproveitamento energético (SCHMITT et al., 2016).

A gaseificação é a conversão termoquímica de um material sólido ou líquido (que contenha carbono na sua composição) em um produto gasoso combustível. Esses gases possuem geralmente composição de CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, outros hidrocarbonetos, gases inertes e diversos contaminantes (ex. particulados e alcatrões). Os materiais lignocelulósicos devido ao seu caráter renovável, abundante e de baixo custo, constituem-se como matéria prima

na sua utilização em diversos segmentos industriais. Uma mistura de gases constituída principalmente de monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, metano, enxofre e outros hidrocarbonetos são produtos da gaseificação, e estes dependerão das condições de operação como temperatura, pressão e características da matéria prima fixos (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008).

Mundialmente, são geradas aproximadamente 100 milhões de toneladas/ano. Além disso, 20% da casca é composta por sílica, possuindo potencial de utilização na indústria. O silício extraído pode ser utilizado na preparação de nanossílica, tornando a CA quanto a CCA um recurso biológico reutilizável com implicações ambientais e econômicas positivas (YANG; LIOU, 2011).

O silício é considerado um micronutriente dentro da definição de fertilizantes, o qual é benéfico às plantas, sua presença no solo traz melhoria nas culturas, principalmente quando são considerados os aspectos morfológicos e/ou fisiológicos do ciclo dos vegetais (MENEGALE; CASTRO; MANCUSO, 2015). A indústria de fertilizantes a nível mundial e no Brasil, cada vez vem realizando investimentos nos conhecidos fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada, uma vez que eles fornecem eficiência na utilização de nutrientes, reforçada com a melhoria de rendimentos de produção, associada a redução da perda de nutrientes por lixiviação, volatilização, imobilização, desnitrificação, entre outras, podendo apresentar até 70% de perda após sua aplicação (Shaviv, 2005).

Neste contexto, os chamados fertilizantes de liberação lenta de nutrientes vêm sendo cada vez mais estudados, pois podem diminuir estas perdas e ainda conferir propriedades de interesse ao solo (TRINH et al., 2015).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a incorporação de sílica extraída da CA e CCA em membranas celulósicas bacterianas para investigar a eficiência do uso deste suporte na liberação controlada de sílica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar as características físico-químicas e estruturais da casca de arroz e cinza da casca do arroz oriundas de município de Turvo, através de diferentes técnicas;
- Determinar os parâmetros para extração da sílica da casca de arroz;
- Produzir membranas de celulose bacteriana através do microrganismo *Komagataeibacter hansenii*;
- Suportar o extrato de sílica nas membranas celulósicas obtidas;
- Caracterizar as membranas celulósicas suportadas com sílica em termos da resistência Mecânica à tração;
- Quantificar e avaliar a liberação da sílica suportada nas membranas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AGRICULTURA NO BRASIL

Os primeiros registros da agricultura período Neolítico surgiram com a cultura de cereais, principalmente trigo e centeio na região do Oriente Médio e depois na Europa (CONAB, 2015).

O Brasil viveu um forte desenvolvimento econômico durante as décadas de 1960 e 1970 devido ao processo intenso de urbanização e industrialização, porém o setor agrícola apresentou baixa produtividade. Considerável parte do consumo interno de alimentos era proveniente da importação. A década de 1950 até meados de 1990 houve intensa migração do campo para as cidades e também para as regiões centro oeste e norte. Esses movimentos migratórios traduzem as mudanças no panorama da agricultura brasileira. Essa mudança espacial pode ser visualizada na produção de grãos entre 1990 e 2017. A região centro oeste triplicou sua área chegando a ocupar 41% do seu território. Destaque para a região sul, que em 1990 produzia 11,2 milhões de toneladas (cerca de 19% do seu território), atingiu 103 milhões de toneladas com aumento de 10 vezes sua produção, passando a representar 44% do território (EMBRAPA, 2018).

Em 2016 o agronegócio ganhou destaque com a modernização e organização dos processos produtivos apresentando importância no PIB (produto interno bruto) representando cerca de 23,6% (EMBRAPA, 2018).

No período de 1977 e 2017 a produção de grãos cresceu cinco vezes atingindo 237 milhões, enquanto a área plantada cresceu 60%. O impulso maior na agricultura brasileira aconteceu na década de 1990 com o aumento das exportações. Neste mesmo período o trigo e o milho foram destaques com aumento de 240% na sua produção. Já a produção de arroz apresentou um aumento de 340% no período de 1977 e 2017. Os grãos considerados no estudo referem-se a 15 produtos pesquisados mensalmente pela Conab. São eles: algodão – caroço, amendoim, arroz, aveia, canola, centeio, cevada, feijão, girassol, mamona, milho, soja, sorgo, trigo e triticale (EMBRAPA, 2018).

2.2 CULTIVO DO ARROZ

A origem do arroz é incerta, se é originário da China ou da Índia, mas sabe-se que por volta de 2.800 a. C era planta sagrada do imperador da China. É uma planta da família das gramíneas, do gênero *Oryza*, que possui em torno de vinte espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa* (CONAB, 2015).

No Brasil foi introduzido pela frota de Pedro Álvares Cabral, porém após 1530 foi relatado seu cultivo em território nacional, na capitania de São Vicente. Mais tarde espalhou-se por outras regiões do litoral, em pequenas lavouras de subsistência, principalmente na região nordeste (CONAB, 2015).

Considerado o produto de maior importância econômica em muitos países em desenvolvimento, o arroz, constitui-se como alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas. É uma cultura com grande capacidade de se adaptar a diferentes condições de solo e clima, sendo destaque quando comparado com demais culturas em extensão de área cultivada, superado apenas pelo trigo (SANTOS,2021).

Caracteriza-se como o principal alimento de mais da metade da população mundial, só na Ásia, contribui com 60 a 70% do consumo calórico de mais de 2 bilhões de pessoas é proveniente do arroz e seus subprodutos, consolidando como um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo (CONAB, 2015).

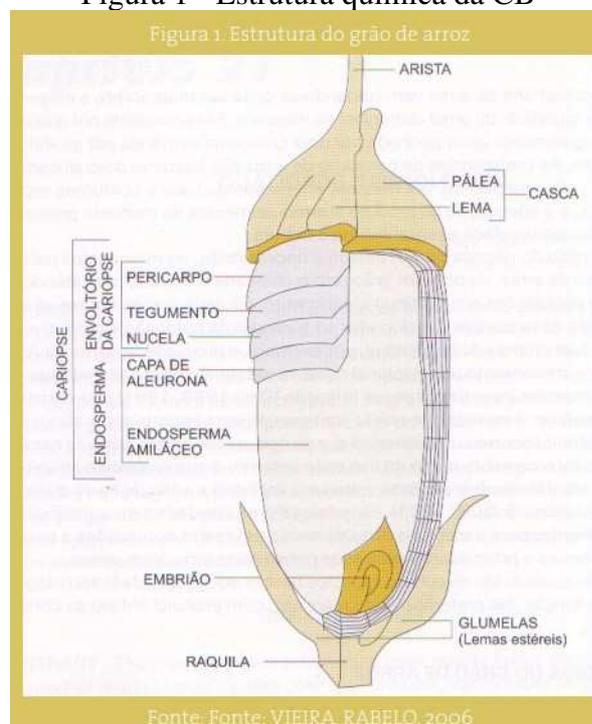
Mesmo com área bem inferior à de vários outros estados, Santa Catarina é o segundo maior produtor nacional. O arroz irrigado é cultivado em cinco regiões distintas por suas condições geográficas e edafoclimáticas: Alto, Médio e Baixo Vale do Itajaí, Litoral Norte e região sul de Santa Catarina (CONAB, 2015).

A mesorregião sul catarinense (formada pelas microrregiões de Araranguá, Tubarão e Criciúma) responde por 63% da área e 61% da produção estadual (safra 2013/14). Com destaque para a microrregião de Araranguá, responsável por 35% da área e 33% da produção estadual (CONAB, 2015).

A formação do grão consiste da cariopse e de uma camada protetora, a casca. A casca, composta de duas folhas modificadas, a pálea e a lema, corresponde a cerca de 20% do peso do grão, que são removidas durante o beneficiamento. Representando cerca de 5-8 % da massa do arroz integral, a cariopse é formada por diferentes camadas, sendo as mais externas o pericarpo,

o tegumento e a camada de aleurona. A camada de aleurona apresenta duas estruturas de armazenamento proeminentes, os grãos de aleurona (corpos proteicos) e os corpos lipídicos. O embrião ou gérmen está localizado no lado ventral na base do grão, é rico em proteínas e lipídios, e representa 2-3% do arroz integral. O endosperma forma a maior parte do grão (89-94% do arroz integral) e consiste de células ricas em grânulos de amido e com alguns corpos proteicos (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008). Segue abaixo a estrutura do grão de arroz (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura química da CB



Fonte: CONAB (2015).

No processo de descascagem, é separado a casca da cariopse, obtendo-se o arroz integral. O arroz branco polido pode ser obtido pela remoção do farelo (pericarpo, tegumento, camada de aleurona e gérmen), que representa 8,5-14,8% do arroz integral (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

Os grãos podem ser consumidos na forma integral ou polido e podem ser submetidos à parboilização, processo hidrotérmico através do qual se obtém o arroz parboilizado. Numa agroindústria, as principais etapas de beneficiamento do arroz iniciam com a limpeza dos grãos com o objetivo de remoção dos resíduos. Em seguida é realizado o descasque com o objetivo de remoção da casca. A etapa de separação tem a função de separar o arroz marinho, saca pedras ou arroz vermelho. Posteriormente os grãos são submetidos a etapa de brunição e

polimento, onde o grão é polido e retirados os farelos. Para finalizar, segue para classificação dos grãos, empacotamento em embalagens plásticas e expedição até o cliente (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

2.3 SUBPRODUTOS

O processamento do arroz proveniente da espécie *Oryza sativa L.* é regulamentado pela instrução normativa nº 06/2009 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Nela, considera o arroz beneficiado como um produto submetido a algum processo, e se encontra desprovido da sua casca. O arroz integral ou descascado é caracterizado pela retirada da casca. Já o tipo parboilizado é quando submetido ao processo de parboilização, processo hidrotérmico pelo qual o grão ainda com a casca é imerso em água com temperatura superior a 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido sendo finalizado com a secagem. O polido é um produto obtido no processo de retirada do germe, pericarpo e a aleurona (maior parte da camada interna). O tipo Marinheiro conserva a casca mesmo depois do processo de beneficiamento. A Quirera é o fragmento de arroz que passa pela peneira de furos circulares de 1,6mm de diâmetro. A mesma normativa classifica o arroz quanto a qualidade e identidade em dois grupos: Arroz em casca (natural ou parboilizado), arroz beneficiado (integral, polido, parboilizado integral, parboilizado polido (MAPA, 2009).

O farelo de arroz e a quirera possuem maior valor agregado e são vendidos para fabricação de ração animal. A combustão da casca é uma técnica alternativa empregada, por não possuir relevante valor nutricional (MURARO; CAMELO; DENIS, 2018).

Ao final do processo, o rendimento médio é de 22kg de casca a cada 100kg de arroz in natura beneficiado (COSTA, 2018).

2.3.1 Casca de Arroz

A casca é obtida na segunda etapa do processo, onde é retirada do grão por meio de um mecanismo de fricção. O destino da casca é escolhido pela indústria, podendo ser utilizada para geração de energia térmica, ou vendida como matéria prima para outros produtos (COSTA, 2018). É composta de basicamente de quatro camadas estruturais e atua como capa protetora

do grão. As camadas são constituídas de epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosa; epiderme interna (RAMBO, 2009).

A sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa e uma pequena quantidade na camada interna (NAKATA: SUZUKI, 1989). E se apresenta na forma amorfa e hidratada como sílica gel (RAMBO, 2009). A casca de arroz apresenta entre 12% de cinza e estas geralmente apresentam 80- 90% de sílica (MARTÍNEZ et al., 2011).

2.3.2 Cinza da casca de Arroz

Geralmente, a composição da biomassa tem um teor de cinzas que não ultrapassa de 2%, exceto a casca de arroz (17,89%), bagaço de cana (11,27%), casca de coco (8,25%) e ramas de algodão (5,51%). Na composição elementar de uma amostra de biomassa, a casca de arroz apresenta 40,96% de carbono e 18,34% de material residual (cinzas) (ARENAS et al., 2017; MARTÍNEZ ÁNGEL et al., 2010).

As cinzas são subprodutos gerados por processos industriais ou agroindustriais, ou que se originam da queima de outros resíduos (RODRIGUES, 2008).

No processo de combustão, o objetivo é a geração de calor utilizando a casca de arroz do qual não é registrado temperatura e tempo de exposição, resultando CCA com características variadas (RODRIGUES, 2008).

A cinza da casca do arroz é um resíduo agroindustrial decorrente do processo de queima da casca do arroz, e conforme o tempo e a temperatura de combustão podem formar dois tipos de CCA com estrutura na forma amorfa e cristalina (RAMBO, 2009).

A composição química da CCA sempre apresenta teores altos de sílica, independente dos parâmetros adotados no processo de combustão. A variação dos valores obtidos, morfologia e estrutura de sílica depende do método de queima, sendo assim, é importante adequação do processo de combustão de acordo com o uso final (RAMBO, 2009).

A variação da composição química da cinza é decorrente do tipo do solo em que o arroz foi cultivado, tipos e teores de fertilizantes utilizados. Os elementos mais comuns presentes são o sódio, potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês e zinco (FERNANDES et al., 2016).

Devido seu alto teor de óxido de silício a CCA é utilizada na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, materiais refratários, agregado em concreto e argamassas (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

A busca por alternativas de aproveitamento da CCA tem intensificado. A CCA é uma matéria prima de baixo custo com diversas aplicações. Dentre os usos, na agricultura pode ser utilizada como fertilizante e corretivo do solo para aumentar a resistência as doenças (RAMBO, 2009).

2.3.3 Cinza da casca de Arroz

As cinzas minerais produzidas a partir da casca de arroz são compostas de 90% de sílica, sendo um importante material comercial pouco utilizado (SENTHIL KUMAR et al., 2010; SIMUNDI, 2017).

A sílica obtida tende a apresentar importantes propriedades como: alto grau de pureza, elevada área superficial e a possibilidade de obtenção de partículas com escala nanométrica (SIMUNDI, 2017).

O processo de extração da sílica é simples, uma vez que a maioria dos componentes são orgânicos e inflamáveis em temperatura superior a 600°. A cinza obtida da casca do arroz é composta por 87% de sílica amorfa, contaminantes metálicos e carbono incombusto (SIMUNDI, 2017).

A sílica só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, sendo mensurada pela alta superfície específica, tamanho da partícula e pureza (OLIVEIRA et al., 2007).

Dentre os métodos de obtenção, o tratamento químico consiste geralmente na utilização de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou hidróxido de sódio (NaOH). Neste processo pode-se obter uma sílica de alta pureza, com superfície específica elevada, caracterizando boa reatividade (HOFFMANN et al., [s.d.]).

O processo consiste na imersão do resíduo numa solução de hidróxido de sódio de concentração conhecida, após o término, a reação é filtrada a vácuo (OLIVEIRA et al., 2007).

2.4 BIOPOLÍMEROS

Os polímeros naturais ou biodegradáveis, podem ser classificados em duas grandes categorias: orgânicos e inorgânicos. Os biopolímeros são polímeros orgânicos, encontrados em 8 diferentes classes, como: polissacarídeo, poliamida, polifenol, poliisopreno, ácido nucleico, polisulfato de éster (PTE), éster de óxido de polietileno orgânico e inorgânico poliéster. Dentre a classe dos polissacarídeos, destacam-se principalmente a celulose, o amido, a quitosana (CS) e o colágeno, os quais são formados principalmente por glicose, cujas principais diferenças estão relacionadas aos substituintes ou a estrutura estereoquímica (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

A celulose é o material abundante mais renovável e biodegradável disponível na natureza, além de ser o componente básico da parede vegetal formadora de metade de um terço dos tecidos vegetais (WANG,2017).

O conceito de química verde vem impulsionando estudos sobre novas fontes e aplicações dos materiais poliméricos que produzam melhor desempenho ambiental. A celulose é um polímero natural abundante e é encontrado na parede celular vegetal, porém, pode ser sintetizado por algumas bactérias utilizando o carbono como fonte de nutrientes, sendo conhecido como celulose bacteriana (EMBRAPA, 2019).

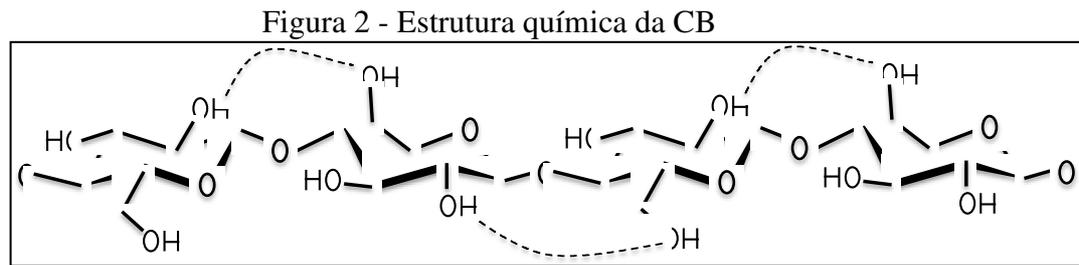
Considerado o polímero orgânico mais abundante na natureza, é encontrada em todas as espécies vegetais, com produção anual de aproximadamente 10^{12} toneladas de celulose (OLIVEIRA; CARMINATTI, 2016).

É formada por uma cadeia linear não ramificada de moléculas de glicose unidas por ligações do tipo β (14) glicosídicas, sendo a base estrutural da parede celular das plantas (OLIVEIRA; CARMINATTI, 2016).

Mesmo obtida de fontes vegetais, problemas ambientais estimulam a buscas por formas sustentáveis de produção, já que sua extração requer a utilização de produtos químicos, prejudiciais ao meio ambiente e responsáveis por maiores custos de tempo e processamento (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2007; SILVA, 2012). Esses fatores limitam o uso em áreas como a biomédica (EMBRAPA, 2019).

2.4.1 Celulose Bacteriana

A celulose bacteriana (CB), é um material polimérico biodegradável, inerte e com alta capacidade de absorção de líquidos; sua estrutura química é composta de polímeros cadeia linear com ligações β 1-4- glicosídicas, suas características garantem vasta aplicabilidade na indústria e engenharia (Figura 2).



Fonte: OLIVEIRA; CARMINATTI (2016).

No cenário atual, a celulose é desenvolvida utilizando diferentes fontes de carbono como: manitol, glicose, glicerol (OLIVEIRA; CARMINATTI, 2016). Na Tabela 1 encontra-se uma lista dos diferentes substratos e microrganismos empregados para a produção de CB.

Tabela 1 - Substratos e microrganismos empregados para síntese de CB

Substrato	Microrganismo	Referência
Glicose	<i>Gluconacetobacter xylinus</i> .	(SAJJAD et al., 2019; SHEYKHNAZARI et al., 2011)
	<i>Gluconacetobacter hansenii</i> PJK	
Cana de açúcar	<i>Gluconacetobacter intermedius</i> SNT-1	(TYAGI; SURESH, 2016)
Manitol	<i>Gluconacetobacter xylinus</i> .	(SAJJAD et al., 2019)
Glicerol residual	<i>Gluconobacter xylinus</i>	(DIKSHIT, KUMAR; KIM, 2020)

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

O processo de cultivo resultante da síntese apresenta células microbianas, açúcares e outros resíduos metabólicos que são removidos com um suave tratamento alcalino, resultando um produto com elevado grau de pureza sem a presença de polissacarídeos não celulósicos

como hemiceluloses, pectinas, glicoproteínas (GALLEGOS et al., 2016; GEA et al., 2011; PECORARO et al., 2008; EMBRAPA, 2019).

Essa característica, aliada a maior uniformidade em suas propriedades físico químicas devido à especificidade do microrganismo utilizado e à possibilidade de um rígido controle dos parâmetros de cultivo, o que garante uma alta regularidade estrutural (SOUZA; GARCIA-CRUZ, 2004; EMBRAPA, 2019).

O primeiro relato sobre a produção de celulose bacteriana foi documentado por Adrian Brown em 1886, resultado da observação de material gelatinoso formado na superfície de uma fermentação de vinagre. Após análise do material, verificou-se que se tratava de celulose produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum*, sendo atualmente reclassificada como *Komagataeibacter hansenii* (OLIVEIRA; CARMINATTI, 2016).

A CB apresenta estrutura essencialmente nanométrica, pureza e cristalinidade, diferindo da celulose vegetal em relação a sua estrutura fibrosa. Isso desperta o interesse cada vez maior em novos campos de aplicação e métodos para desenvolvimento de produção em larga escala (EMBRAPA, 2019).

Estas bactérias do gênero *Komagataeibacter* são *microorganismos* não patogênicos, Gram-negativos, estritamente aeróbios e podem ser encontrados em frutas e vegetais também conhecidos pela capacidade de produzir celulose na forma de uma película na interface líquido-ar do meio de cultivo (OLIVEIRA; CARMINATTI, 2016).

2.4.2 Celulose na Agroindústria

O uso de polímeros naturais e os seus derivados, como materiais de revestimento tem recebido um interesse considerável com base nas propriedades características das moléculas poliméricas. A celulose é o polímero natural mais abundante e uma matéria-prima muito promissora a baixo custo e seu uso ganha cada vez mais atenção, seja no campo acadêmico ou industrial, devido suas propriedades ambientalmente sustentáveis e biodegradabilidade (WANG; TAVAKOLI; TANG, 2019).

A CB tem capacidade de adsorver água na sua superfície, estimulando o desenvolvimento de um hidrogel superabsorvente biodegradável, baseado em derivados de celulose, para a otimização dos recursos hídricos na agricultura, horticultura e em geral (DEMITRI et al., 2013).

Recentemente foi reportado o uso de compósitos de CB para liberação lenta de tiouréia para melhorar a eficácia dos fertilizantes. Esse hidrogel exibiu um comportamento de liberação constante por um período superior a um mês. O estudo mostrou que o compósito não apenas tem as funções de retenção de água e liberação lenta, mas também inibe a conversão do nitrogênio do amônio em nitrato (ZHANG; YANG, 2020).

Ni et al, (2011) desenvolveram um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio, revestido quimicamente por hidrogel de celulose modificada, visando controlar a taxa de liberação de nutrientes (NI et al., 2011). Li e colaboradores (2016) produziram um fertilizante de liberação controlada de nitrogênio e fósforo, com matriz de celulose, por polimerização *in situ* (LI et al., 2016).

Senna e Botaro (2017), estudaram o comportamento de um hidrogel biodegradável derivado de celulose o qual foi preparado a partir de acetato de celulose por reticulação de esterificação com EDTA. O hidrogel foi capaz de reduzir a lixiviação de fertilizantes e melhorar o desempenho das mudas de eucalipto e reduzir a mortalidade das mudas (SENNA & BOTARO, 2017).

Por outro lado, para melhorar a eficiência do fertilizante, uma matriz polimérica baseada em celulose de palha foi suportada com fosfato de potássio de polidi-hidroximetil-ureia (PDMUP) para fornecer nitrogênio, fósforo e nutrientes de potássio. O produto preparado exibiu excelente absorção de água (681,3 g / g) e aumentou a capacidade de retenção de água no solo. A liberação cumulativa de N, P e K foi de 56,1%, 64,3% e 74,1%, respectivamente, após 40 dias - atendendo a um padrão do Comitê de Normalização Europeia (CEN). Os estudos demonstraram que a matriz polimérica desenvolvida promoveram o crescimento do trigo e os pesquisadores destacaram o potencial do produto para melhorar a agricultura (WANG, YANG, ZHANG, & YANG, 2021).

Por tanto, uma visão global da celulose na agroindústria, indica que esse polímero tem capacidade para a liberar de forma controlada diversos nutrientes, aumentar a capacidade de reter água no solo e diminuir a lixiviação de fertilizantes, trazendo benefícios técnicos e econômicos para a agroindústria.

3 FERTILIZANTES

Na legislação brasileira, os fertilizantes estão definidos pelo Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, como: “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”. Têm como função repor os elementos retirados do solo em cada colheita, sua participação é crucial para o aumento da produtividade agrícola (DIAS; FERNANDES, 2006).

Os fertilizantes podem ser classificados em três tipos:

Fertilizante mineral: produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico, fornecedor de um ou mais nutrientes das plantas;

Fertilizante orgânico: produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, com base em matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais e;

Fertilizante organomineral: produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos (Dias e Fernandes, 2006).

Em relação à natureza mineral, os fertilizantes simples são aqueles formados por um único composto químico, com um ou mais nutrientes em sua composição. Os fertilizantes complexos apresentam dois ou mais compostos com dois ou mais nutrientes e os fertilizantes mistos são resultantes da mistura física de dois ou mais fertilizantes simples, complexos ou ambos (RAIJ, 2011).

Em relação aos nutrientes, de forma geral, os essenciais para o desenvolvimento de culturas podem ser divididos em: nutrientes principais, nutrientes secundários e micronutrientes. Os nutrientes principais são aqueles necessários em maiores quantidades para o desenvolvimento das plantas (N, P e K). Os nutrientes secundários (S, Na, Ca e Mg) também são necessários em grandes quantidades, e só recebem este nome por convenções comerciais. Muitos utilizam a designação de macro nutriente para o grupo dos nutrientes principais e os secundários. Já os micronutrientes são elementos essenciais para as plantas, porém em menores quantidades, sendo eles B, Co, Cu, Fe, Mo e Zn, Si (NGUYEN et al., 2019; PHANG et al., 2020). Na agricultura, a sílica desempenha um papel importante nas plantas, em seu crescimento e produtividade; torna a folha, a parte aérea junto com a raiz, mais fortes e melhora a tolerância a condições climáticas, reduzindo os efeitos negativos de alguns elementos tóxicos no solo. No período de germinação, a sílica pode esterilizar e destruir fungos, aumentar a taxa de germinação. E finalmente, em escala nanométrica e com alta área de superfície, a nanossílica

(0-100 nm) pode passar facilmente através da membrana celular aumentando os efeitos já relatados (NGUYEN et al., 2019).

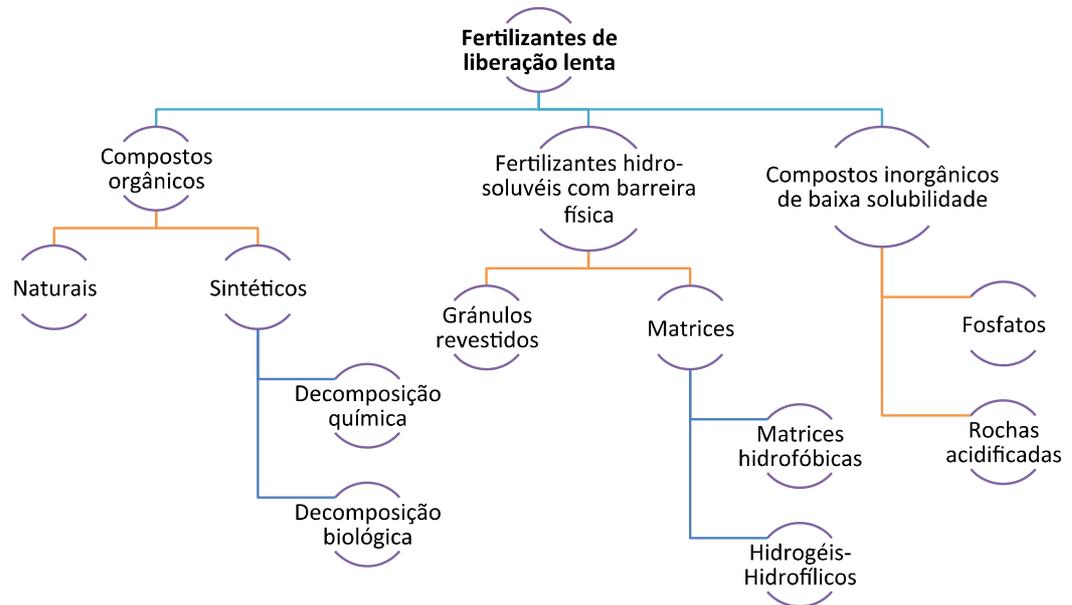
3.1 FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA (FLL)

A definição de fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada está relacionada aqueles que liberam os nutrientes de uma forma que atrasa a sua disponibilidade para absorção pelas plantas, ou que estende a sua disponibilidade para a planta, de forma que a liberação entre em sincronia com as necessidades nutricionais da planta. Assim, eles fornecem a eficiência na utilização de nutrientes, reforçada com a melhoria de rendimentos de produção, associada a redução da perda de nutrientes por lixiviação, volatilização, imobilização, desnitrificação, entre outras (SHAVIV, 2005).

Essa uma preocupação contínua do setor agrícola mundial e, principalmente brasileiro, uma vez que os fertilizantes hidrossolúveis comercialmente utilizados, apresentam grandes perdas por volatilização, lixiviação e fixação, podendo apresentar até 70% de perda após sua aplicação. O excesso de nutrientes liberados para a água e o solo podem causar efeitos adversos ao meio ambiente, havendo ainda o problema econômico associado ao desperdício dos fertilizantes. Neste contexto, os chamados fertilizantes de liberação lenta de nutrientes vêm sendo cada vez mais estudados, pois podem diminuir estas perdas e ainda conferir propriedades de interesse ao solo (TRINH et al., 2015).

A revisão da literatura revela que a história do desenvolvimento e evolução dos FFL tem raízes no início dos anos 1960. Os materiais inicialmente usados foram enxofre e polietileno como revestimento na preparação de FLL. Atualmente são usados vários materiais poliméricos, agentes de revestimento naturais, materiais superabsorventes multifuncionais e até mesmo nanocompósitos. A seguir na Figura 3, encontram-se os principais tipos de FLL (AZEEM et al., 2014).

Figura 3 - Tipos de fertilizantes de liberação lenta



Fonte: AZEEM et al. (2014).

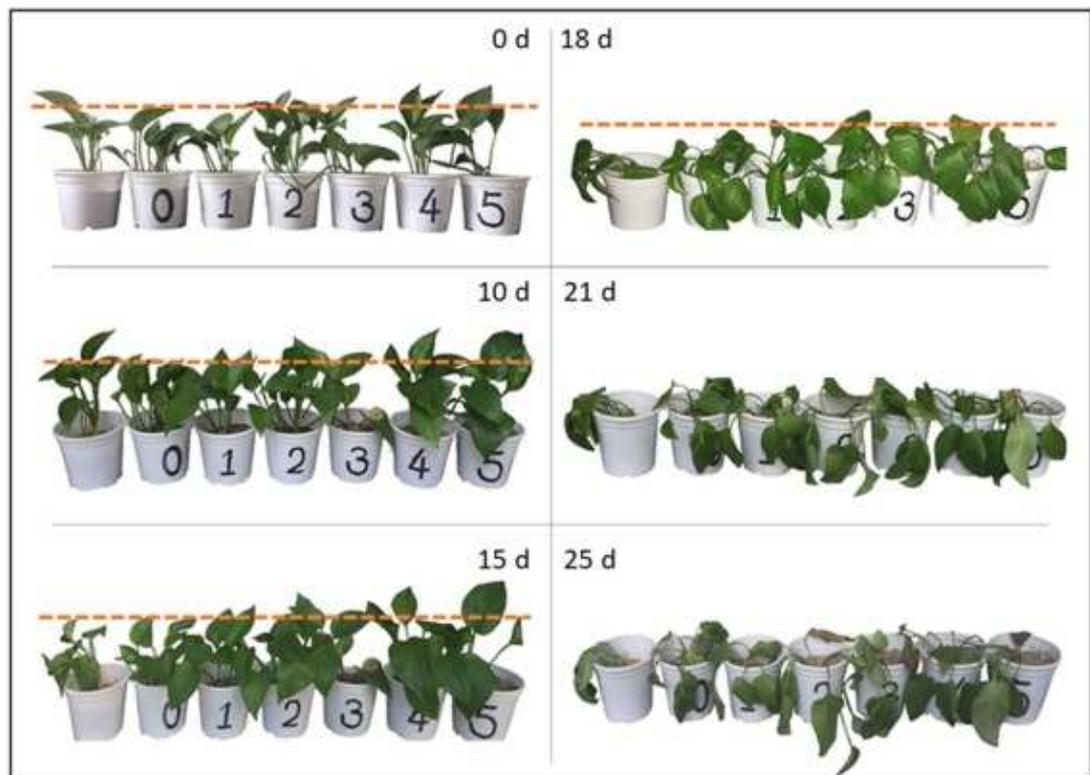
A primeira grande categoria FLL inclui os compostos orgânicos que podem ser naturais, como estrume animal ou sintéticos provenientes da síntese de nitrogênio orgânico. A segunda grande categoria, inclui os fertilizantes hidrossolúveis com barreiras físicas, tais como os grânulos revestidos ou matrizes que podem ser hidrofóbicas ou hidrófilas e finalmente encontram-se os compostos inorgânicos de baixa solubilidade que incluem fosfatos de metal amônio, KNH_4PO_4 e MgNH_4PO_4 , e rocha fosfática parcialmente acidulada (RFPA) (AZEEM et al., 2014).

Os FLL atrasam significativamente ou estendem a disponibilidade de nutrientes para a adoção da planta e uso após a aplicação. Isso pode ocorrer por uma variedade de mecanismos: como revestimento com revestimentos semipermeáveis ou impermeáveis, materiais proteicos ou outras formas decomponíveis quimicamente; por hidrólise lenta de compostos de baixo peso molecular solúveis em água ou por oclusão. O material de revestimento controla a penetração da água e a disponibilidade de nutrientes nas formas preferidas pelas plantas e ajuda a maximizar o rendimento das colheitas (CHANDRAN; SHAJI; MATHEW, 2021).

O Comitê europeu de normalização (CEN) propôs que, para um fertilizante ser declarado como de liberação lenta, a liberação do nutriente ou dos nutrientes contidos no fertilizante, devem liberar no máximo 15% em 24 horas; liberar no máximo 75% em 28 dias (KLOTH, 1996). No entanto, para encontrar o fertilizante de liberação lenta ou controlada, se faz necessária a previsão da taxa de liberação de nutrientes (TRENKEL, 2010).

Os FLL derivados dos hidrogéis chamam especificamente a atenção devido a que podem contribuir com o aumento da capacidade de retenção de água nos solos, além de contribuir com a nutrição das plantas. Recentemente, foi publicado um trabalho onde foi relatado o uso de hidrogel à base de licor negro da indústria de papel (BLH) por um processo de polimerização induzida por radicais livres redox onde a taxa de retenção de água foi aumentada de 24,42% para 45,25%. Através de registros fotográficos foi avaliado o efeito de diferentes adições de licor negro no hidrogel e encontrou-se que mesmo depois de 10 dias sem adição de água, as plantas fertilizadas com hidrogéis apresentaram folhas mais verdes e atingiram maior crescimento como apresentado na Figura 4 (LIU et al., 2021).

Figura 4 - Efeito de FLL baseado em hidrogel



Fonte: LIU et al. (2021)

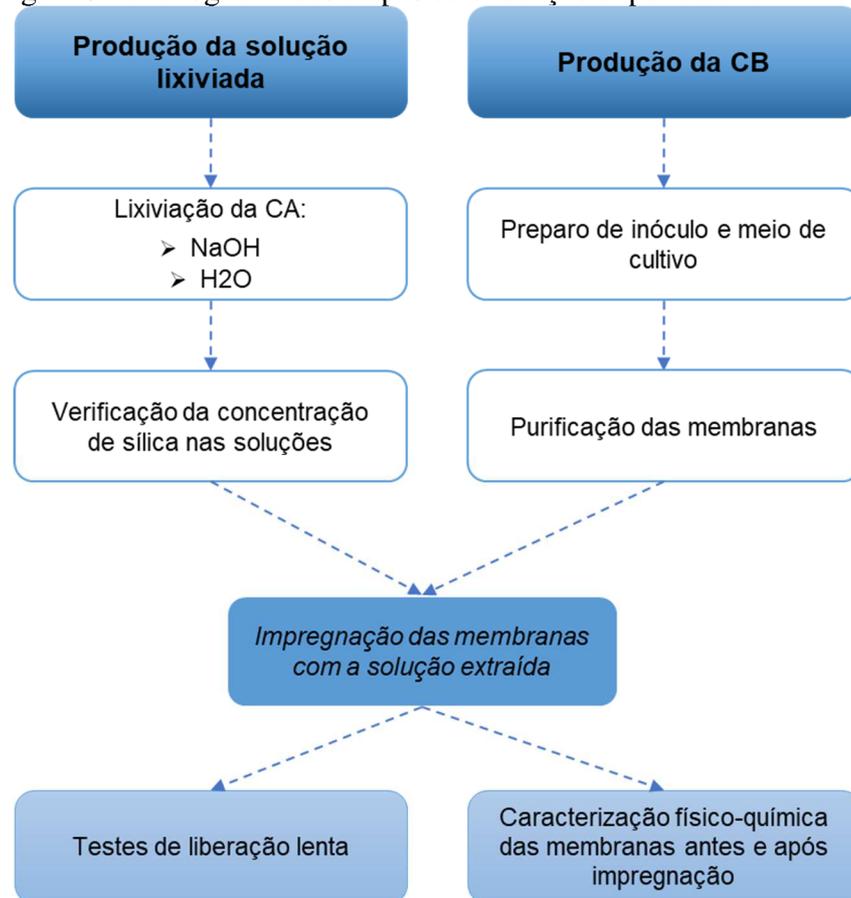
A síntese de um hidrogel biodegradável (hidrogel-IPN) baseado em goma natural modificada com acrilamida (AAM) catalisada por enzimas de lipase e avaliaram sua aplicação potencial na distribuição de agroquímicos. Os experimentos indicaram que a degradação completa do hidrogel-IPN sintetizado ocorreu em 77 dias usando o método de compostagem,

enquanto o método de enterramento do solo 81,26% ocorreu após 77 dias. A capacidade de retenção de água do solo argiloso foi melhorada. O potencial de hidrogel-IPN também foi testado para liberação lenta de dois agroquímicos, isto é, ureia e nitrato de cálcio. A cinética de liberação de agroquímicos revelou que a taxa de liberação de ambos os fertilizantes foi inicialmente mais alta e continuou diminuindo com o tempo. (SARUCHI et al., 2019).

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada consistiu na extração de sílica da CA e CCA, quantificação de sílica através de espectrometria de UV-Vis, seguida de produção e funcionalização de celulose bacteriana (CB), como membrana de suporte para liberação controlada. A primeira etapa, conforme a Figura 5, foi realizar a lixiviação da sílica, tanto da CA quanto da CCA, com soluções extratoras de hidróxido de sódio (NaOH) e água mili-Q. Posteriormente, a produção e preparação da membrana de celulose bacteriana, mediante cultivo estático, seguida de funcionalização da membrana com a solução extratora de água mili-Q e solução extratora com NaOH, para verificar a adsorção de sílica pela membrana. Após a secagem em estufa, as membranas funcionalizadas foram caracterizadas.

Figura 5 - Fluxograma das etapas de execução experimental



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.1 CASCA DE ARROZ (CA) E CINZA DA CASCA DO ARROZ (CCA)

Tanto a casca (CA) quanto a cinza da casca (CCA) são provenientes de uma indústria de beneficiamento de arroz, localizada no município de Turvo no extremo sul catarinense. Na usina de beneficiamento do grão, a casca é queimada para o aquecimento das caldeiras atingindo temperaturas de até 600 °C. Neste processo, é gerado como subproduto do beneficiamento energético a cinza da casca de arroz. Em nenhum momento, ambos os resíduos utilizados para a realização dos experimentos passaram por qualquer tipo de tratamento preliminar ou purificação.

4.2 REAGENTES E SOLVENTES

Para o processo de extração de sílica das amostras de CA e CCA, foram utilizadas soluções extratoras de hidróxido de sódio (NaOH em lentilhas P.A. da marca Neon) contendo 10g/L de NaOH para 250mL de água e água mili-Q. Esta água é obtida por processo de ultrapurificação garantindo a isenção de interferentes analíticos.

4.3 EXTRAÇÃO DE SÍLICA

Segundo a NBR 10004, a lixiviação é um processo que consiste na determinação da transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio da dissolução no meio extrator.

A extração de sílica utilizando soluções alcalinas é um método que utiliza pouca energia e após precipitação ácida ocorre a formação de sílica xerogel (Fonseca 1999). A vantagem deste procedimento é uma reação simples com geração de sílica de baixo custo e abundante (RAMBO, 2009).

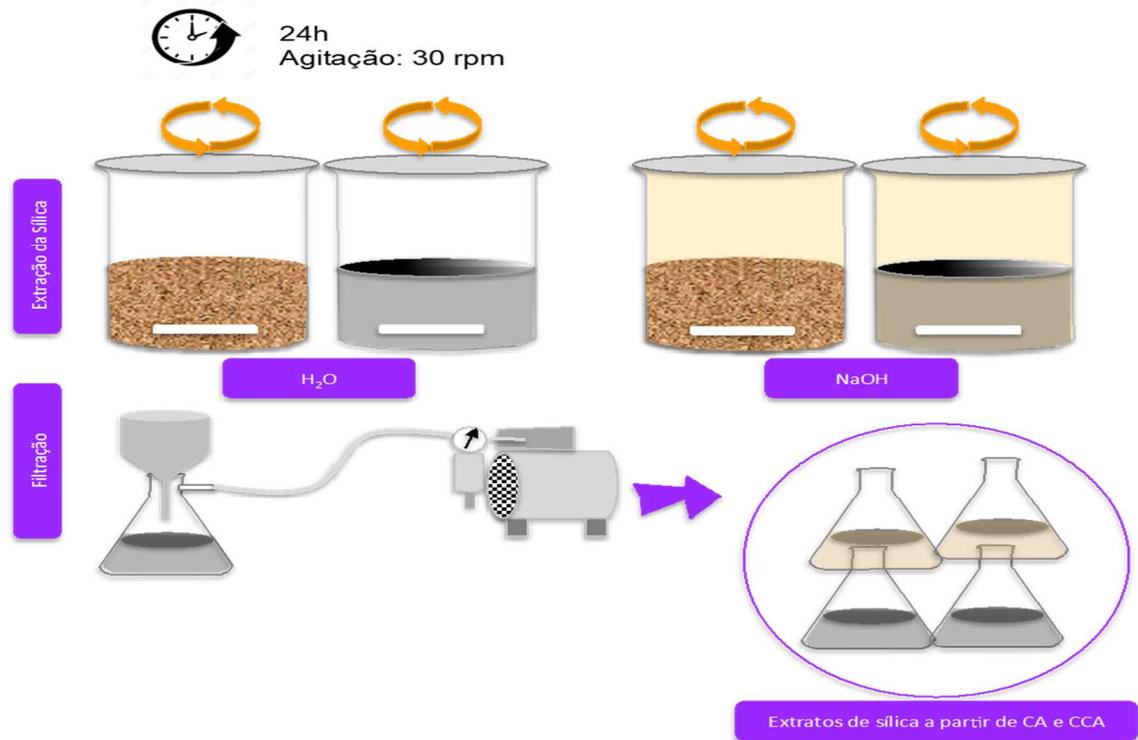
Cada amostra de CA e CCA passou pelo processo de lixiviação utilizando água mili-Q e uma solução de NaOH com concentração de 0,1 M, diluídas usando uma razão líquido/sólido de (5:100, m/v).

Para extração, cada amostra foi transferida para béquer com volume de 1L, contendo a solução extratora definida e posteriormente submetida e mantida sob agitação homogênea, com uma velocidade de agitação (30 ± 2 rpm) durante 24 h, à temperatura ambiente (25°C), para inibir a estratificação da amostra.

Após o período de extração, ocorreu a filtração das amostras em membrana, levando a obtenção do extrato lixiviado conforme a norma NBR10.004 (ABNT,2004).

Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa de secagem para remoção da umidade e posterior pesagem para quantificar o sólido obtido do processo de lixiviação. Na Figura 6 encontra-se o fluxograma do processo descrito anteriormente.

Figura 6 - Fluxograma do processo de extração da sílica da CA e CCA



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.4 DETERMINAÇÃO DE SÍLICA

Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa de secagem para remoção da umidade e posterior pesagem para quantificar o sólido obtido do processo de lixiviação. Na Figura 6 encontra-se o fluxograma do processo descrito anteriormente.

A determinação da concentração de sílica utilizou o método colorimétrico, com a realização de uma curva padrão de sílica utilizando o comprimento de onda de 660nm. Para tal, ocorreu a preparação de 06 amostras contendo 2,5 ml de solução em cada tubo de ensaio, com concentrações definidas em (5,10,15,20,25 e 30) (ppm). A quantificação da sílica solúvel foi feita mediante a formação de um complexo beta-molibdossilicato de coloração amarela, com uma solução molibdato de amônio com pH ácido na faixa de 1,4 a 2,0.

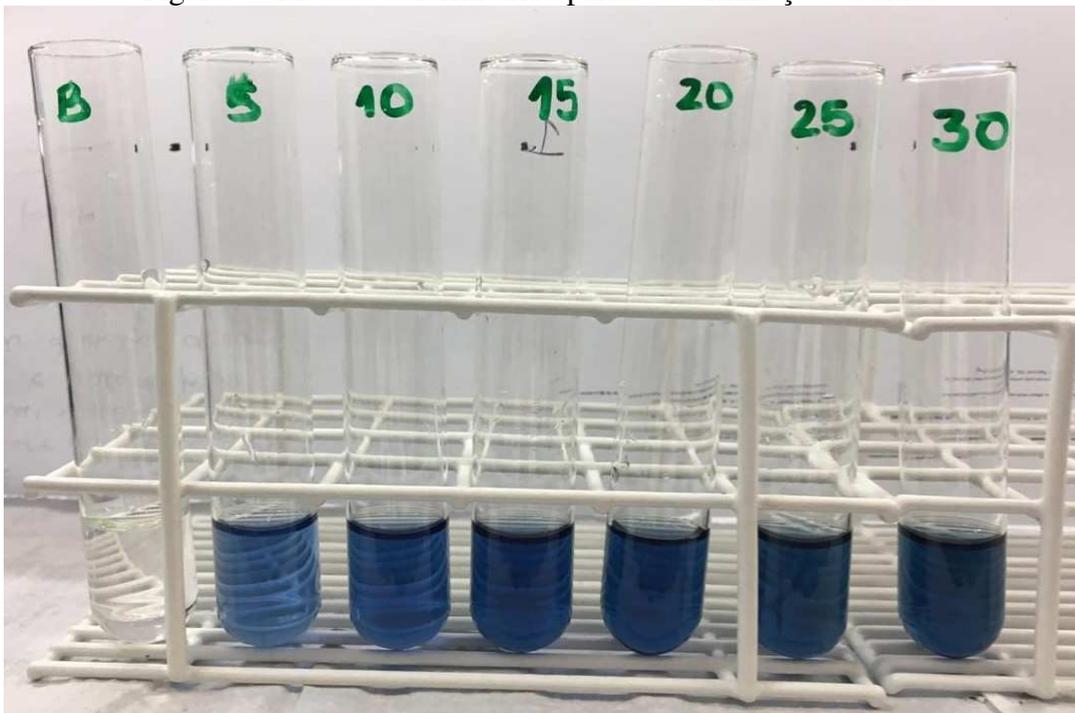
Para cada 2,5 mL de amostra foram adicionados 0,1 mL de solução aquosa de molibdato de amônio (0,1 g/mL) e 0,05 mL de HCl 1M. A solução foi levemente agitada e deixada em repouso por 5 min. Em seguida, foi adicionado 0,1 mL de solução de ácido oxálico

(3g/L) o qual promove a mudança da coloração amarela para azul por efeito da redução do complexo.

Neste método, o molibdato de amônio, reage com as amostras das soluções contendo sílica para produzir ácidos heteropólios. A intensidade da cor azul é proporcional à concentração de sílica molibdato-reativa na amostra (Figura 7).

Para finalizar, as amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo e colocadas em espectrofotômetro de UV Vis automático com faixa de 190 a 1100nm UV-VIS e largura de banda de 2nm da marca *Even* para a determinação da concentração de sílica padrão em mg. L⁻¹. Antes de iniciar as leituras o equipamento foi zerado com o branco. O equipamento está disponível no Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da UFSC Campus Araranguá.

Figura 7 - Método colorimétrico para a determinação da sílica



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA (PH)

Para determinação do pH nas amostras do extrato lixiviado de CA e CCA, o equipamento utilizado foi o pHmetro de bancada digital da marca *Mylabor*, utilizando eletrodo combinado da mesma marca, disponível no Laboratório de Materiais Avançados (LMA) da UFSC Campus Araranguá.

4.6 PRODUÇÃO DA MEMBRANA

Para a produção da Celulose Bacteriana foi utilizada a bactéria *Komagataeibacter Hansenii*, linhagem ATCC 23769, obtida da “Coleção da Cultura Tropical” (Fundação André Tosello), Campinas – SP, (RECOUVREUX, 2008).

O cultivo foi realizado em meio *Hestrin de Schramm* que possui a seguinte composição: glicose (20 gL^{-1}), peptona (5 gL^{-1}), extrato de levedura (5 gL^{-1}), fosfato bibásico de sódio anidro ($2,7 \text{ gL}^{-1}$) e ácido cítrico monohidratado ($1,15 \text{ gL}^{-1}$), o pH foi ajustado para 6,6 com o auxílio de soluções de HCl e NaOH e foram esterilizados em autoclave a $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Ao meio de cultivo esterilizado e resfriado até atingir a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi adicionado 5% (vV^{-1}) do inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 15 dias de cultivo a membrana em forma de hidrogel foi separada da superfície líquida e foi lavada com água destilada e submetida ao tratamento de purificação utilizando uma solução de NaOH a 0,1 M por 24h para remoção das impurezas bacterianas e eventuais contaminantes (Figura 8).

Após a purificação, as amostras foram lavadas com água deionizada até atingir pH neutro; na sequência as amostras foram armazenadas em solução de etanol 20% para posterior uso (RECOUVREUX, 2008).

Figura 8 - Celulose bacteriana após purificação

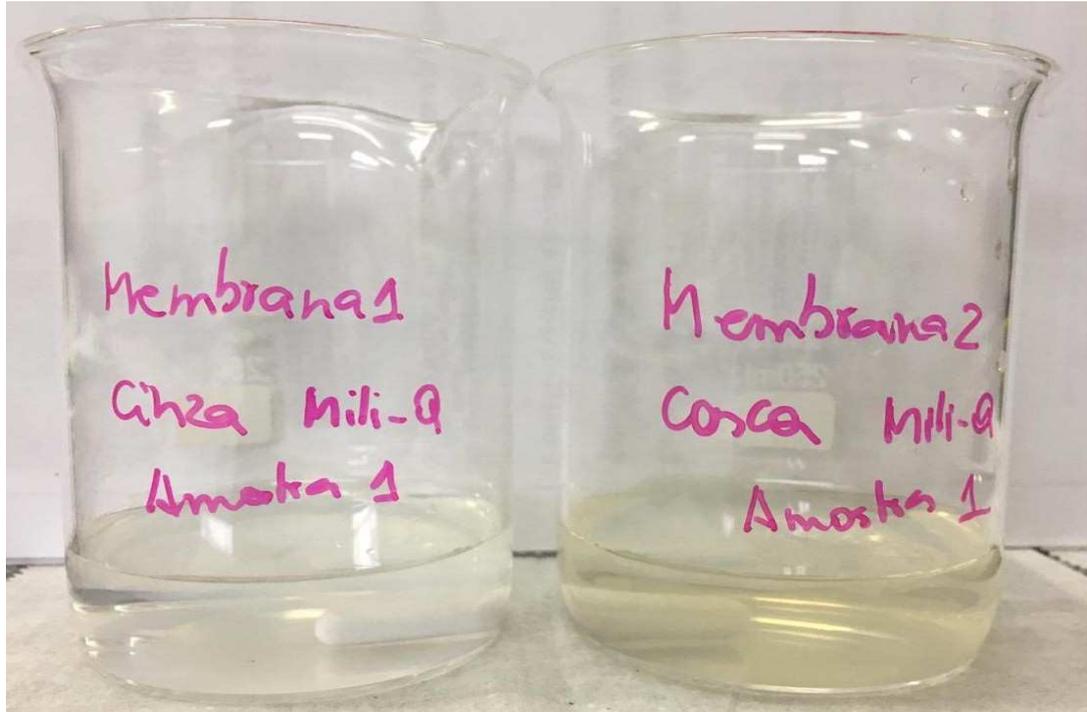


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.7 FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

A amostras circulares de celulose bacteriana foram funcionalizadas em solução extratora de água mili-Q e NaOH, através do processo de imersão em 25 ml de amostra de lixiviado de água mili-Q e NaOH em béquer de 250ml sob agitação constante a temperatura ambiente durante 24h. As amostras do lixiviado de NaOH se apresentarem muito concentradas e foram diluídas (1:1 v/v), conforme a Lei de Beer e Lambert, soluções muito concentradas ultrapassam valores de absorvância onde se perde a linearidade para determinar a concentração. Após esse processo as membranas foram colocadas na estufa para retirada de umidade para caracterização (Figura 9).

Figura 9 - Funcionalização das membranas com solução de água mili-Q



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

4.8 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS

Após o processo de obtenção, as membranas de CB, as mesmas foram caracterizadas através das seguintes técnicas:

4.8.1 Análise Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas são características importantes pois afetam o desempenho e comportamento de um material.

A fim de verificar o comportamento mecânico de tensão das membranas de CB suportadas com a sílica proveniente do processo de lixiviação da CA e CCA, foi verificada a resistência à tração através de um texturômetro TA.HD. plus da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química. O teste foi realizado à temperatura ambiente a uma velocidade de tracionamento de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Foram testadas 5 membranas em cada ensaio com tamanho de $5 \times 1 \text{ cm}$.

4.8.2 Análise Química - FTIR

A técnica de espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica de ATR (Reflectância Total Atenuada) verificou as alterações da CA e CCA, bem como da CAL e CCAL lixiviadas com a água Mili-q e NaOH antes e após o processo de lixiviação. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier abrangendo a faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado é o Shimadzu modelo IRSpirit T, disponível no Laboratório de Materiais Avançados (LMA) localizado no campus da UFSC em Araranguá.

4.8.3 Capacidade de troca iônica -IEC

Para avaliar o desempenho da CB após a funcionalização foi determinado a capacidade de troca iônica (IEC). O mecanismo consiste na capacidade de troca de prótons representa sua massa seca na forma ácida necessária para neutralizar uma quantidade equivalente de base.

A determinação da capacidade de troca iônica (IEC), utilizou o método de Titulação Potenciométrica. Esse método consiste em acompanhar a variação da concentração de uma espécie iônica envolvida na reação e detectar o ponto de equivalência através da medida do sinal de um eletrodo indicador. O eletrodo indicador utilizado foi um medidor de pH de bancada, utilizando uma solução titulante de NaOH 0,005 M, e como solução titulada de NaCl 1M na qual as membranas de 1x5cm ficaram submersas por 24h.

A determinação da capacidade de troca iônica foi realizada no PROBIOTEC (Laboratório de Processos Biotecnológicos Inovadores) utilizando o localizado no *campus* da UFSC Araranguá.

A determinação da capacidade de troca iônica é conhecida usando a Equação 1 (LIN et al., 2013).

$$IEC = \frac{\text{Volume do agente titulante} \cdot \text{Concentração do agente titulante}}{\text{Massa da membrana}} \quad (1)$$

4.8.4 Capacidade de Absorção de água

O comportamento de retenção de água foi avaliado pelo método gravimétrico. As membranas suportadas com sílica foram secas em forno por 24h à temperatura de 105°C, na

sequência foram pesadas e posteriormente hidratadas por 24h, para atingir o equilíbrio, e novamente pesadas. A quantidade de água absorvida pelas membranas foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$Umidade \% = \frac{Peso da amostra úmida (g) - Peso da amostra seca (g)}{Peso da amostra úmida (g)} \times 100 \quad (2)$$

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.8.5 Testes de liberação controlada de sílica

De acordo com a Instrução Normativa N° 39, publicada pelo Ministério da agricultura pecuária e abastecimento (2018), a solubilidade de fertilizantes deve ser avaliada em relação aos seus teores solúveis em água e solúveis em ácido cítrico 2 % (LATEEF et al., 2016). A taxa de liberação do micronutriente (SiO₂) foi testada no presente projeto, utilizando-se uma solução extratora de água com ácido cítrico 0,01 M, seguindo uma metodologia adaptada de LATEEF et al. Em distintos Erlenmeyer, 1,0 g de cada amostra (CB suportada com sílica) foram misturadas em 10 mL de água destilada (relação sólido: extrator = 1:10). Para esta etapa foram utilizados frascos erlenmeyer de 250 mL.

As misturas foram mantidas em repouso e em diferentes tempos de contato de 2 h, 8 h, 16 h, 24 h, 7 dias e 15 dias. Em cada tempo de contato foi retirado uma alíquota de 30ml da mistura. Em cada amostra, a determinação da quantidade de sílica foi realizada usando o espectrofotômetro de UV Vis automático com faixa de 190 a 1100nm UV-VIS e largura de banda de 2nm da marca Even como descrito no item 4.4.

5 RESULTADOS

5.1 EXTRAÇÃO DE SÍLICA

Os resultados apresentados na Tabela 2, indicam a obtenção de extratos com concentrações de sílica variando entre aproximadamente 2,5 mg/L até 15 mg/L quando usada

como solução extratora água ultrapura a partir da casca e cinza da casca de arroz, respectivamente e de aproximadamente 4500 mg/L a 7000 mg/L quando usado hidróxido de sódio (0.1M) como solução extratora, respectivamente relacionadas a casca e cinza da casca de arroz. Esse valor corresponde a aproximadamente a 65% da sílica contida na cinza da casca de arroz, sendo um pouco inferiores aos relatos da literatura onde valores com porcentagens de 96% de extração são obtidos quando usado NaOH de 2 até 3M (THUADAIJ; NUNTIYA, 2008; TODKAR; DEORUKHKAR; DESHMUKH, 2016), porem essas são condições mais agressivas que podem, em passos posteriores, contribuir com a degradação das membranas onde a sílica pode ser suportada para aplicação na agroindústria.

Tabela 2 - Quantidade de sílica lixiviada das soluções extradoras

Amostra	Abs. (Kit)	Abs. (amostra)	Concentração SiO ₂	
			Mg /L	g/L
Casca (água 1)	0,781	0,708	0,708	0,708
Casca (água 2)	0,692	0,619	0,619	0,619
Cinza (água 1)	0,238	0,165	0,165	0,165
Cinza (água 2)	0,18	0,107	0,107	0,107
Casca (NaOH 1)	0,28	0,207	0,207	0,207
Casca (NaOH 2)	0,259	0,186	0,186	0,186
Cinza (NaOH 1)	0,387	0,314	0,314	0,314
Cinza (NaOH 2)	0,39	0,317	0,317	0,317
Branco	0,073	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor (2020).

Em todos os testes, é possível verificar a presença de sílica nas amostras. Esse fato justifica-se pois o silício é absorvido do solo pelas raízes das plantas e vai diretamente para a parede celular das células, ficando armazenado nas folhas. Este mecanismo atua como barreira mecânica para à penetração dos fungos patógenos e ao ataque de insetos e ainda reduzindo a perda de água pela transpiração. Em concentrações elevadas, aumenta a rigidez da parede celular deixando as plantas mais eretas facilitando a interceptação da luz solar (Aquino, 2016). Com a saída da água no processo de transpiração, o silício é depositado na parede externa das células da epiderme como sílica gel (Adathia; Besford, 1986, citado por Aquino, 2016).

Pesquisas recentes demonstram a possibilidade de obtenção do dióxido de silício de fontes bionaturais como a casca de arroz. A casca do arroz desempenha um papel importante na estrutura celular, auxiliando na proteção do grão dentro do envoltório, e por isso apresenta naturalmente grande quantidade de sílica. A sílica obtida da CA pelo processo de combustão abaixo de 800° C apresenta uma estrutura amorfa (Aquino, 2016).

Nos resultados encontrados, a concentração de sílica apresentou quantidade maior nas amostras de CA em relação a CCA, quando lixiviados em água mili-Q. Este fato pode estar associado à forma cristalina da sílica, uma vez que a forma da sílica predominante na casca de arroz é amorfa (Patel; Karera; Prasanna, 1987). O fator que pode estar associado a menor quantidade de Sílica na CCA é a baixa temperatura da queima, pois dependendo da temperatura utilizada sua estrutura e morfologia serão afetadas, podendo afetar sua reatividade (Rambo, 2009). Diversos autores citam que a temperatura ou qualidade da queima tem influência direta na quantidade de obtenção de sílica. Ou seja, o método de obtenção afeta sua estrutura morfológica e reatividade.

O processo de combustão tem forte influência na característica final da CCA, podendo ocorrer variação de coloração e composição, devido a influência do teor de carbono, utilização de diferentes temperaturas de tratamento, utilização de diferentes agentes no pré e pós purificação da amostra. Isso resulta diferentes estruturas e graus de pureza (Soltani et al., 2015) *apud* (CAMARGO et al., 2018). Na amostra utilizada no experimento não se tem informações do valor e das condições de queima.

Alguns estudos apontam que o uso de ácidos, como pré-tratamento de amostras de CA e CCA podem melhorar a lixivia da sílica. Dentre os ácidos, a literatura menciona que o Ácido Clorídrico (HCl) é mais eficiente no pré tratamento da amostra antes da lixivia direta nas cascas de arroz (AQUINO et al., 2016).

A utilização da solução de HCl 1 M como lixiviação direta da CA é mais eficiente na remoção de impurezas metálicas (AQUINO et al., 2016).

Nos experimentos tanto da CA quanto da CCA não foi realizado o pré tratamento ácido da amostra devido a indisponibilidade do mesmo. Na literatura não foi evidenciado que este fator possa ter relação com os resultados encontrados, salvo a presença de contaminantes já que a lavagem inicial com ácido melhora a pureza da amostra.

A área de superfície da sílica depende do pH do meio, influenciando no crescimento das partículas de sílica. Em pH acima de 7 as partículas formadas não são porosas com baixa área superficial e menor volume dos poros devido a presença de cargas negativas em solução. Em pH menores que 5 ocorre a formação de cargas positivas favorecendo a agregação de sílica (Rambo, 2009).

Por este motivo, os lixiviados com NaOH, apresentaram valores bem superiores de sílica tanto nas amostras CA quanto CCA quando comparados com o extrato de lixiviação de água mili-Q.

5.2 CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA

O comportamento de retenção de água foi avaliado através do peso das membranas antes e depois do contato com o extrato obtido após o processo de lixiviação. A hidratação e a mudança de peso são um prelúdio para a difusão da sílica na membrana. A Tabela 3 apresenta a porcentagem de retenção de água das membranas suportadas com sílica.

Tabela 3 - Capacidade de retenção de água das CB suportadas com sílica

Membrana	seca(g)	Úmida(g)	Umidade (%)
CB-H ₂ O	4,8887	5,8698	83,3
CB-NaOH	5,8824	6,1003	96,4

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

As membranas após 24h apresentaram aumento de peso quando comparado entre a massa da membrana seca e a úmida, uma vez que a CB é considerada uma excelente matriz com elevada porosidade e grande proporção de grupos hidroxilas livres. A porcentagem de retenção de água foi maior para as membranas suportadas com a sílica extraída pelo NaOH, já que estas possuem maior concentração de sílica. Diversos pesquisadores apontam que a sílica dissolvida contém grupos que tornam as membranas nanocompósitas mais hidrofílicas, como foi verificado nesta pesquisa (ESMAIELZADEH; AHMADIZADEGAN, 2018). Este fato proporciona maior capacidade de troca iônica uma vez que a água melhora a condução e troca de íons desde a membrana para o solo e do solo para as plantas e de igual forma a liberação de nutrientes de forma difusiva e controlada. Em solos com disponibilidade de água reduzida, as membranas de CB poderiam ser uma boa alternativa para melhorar a retenção de água (WANG, YANG, ZHANG, & YANG, 2021).

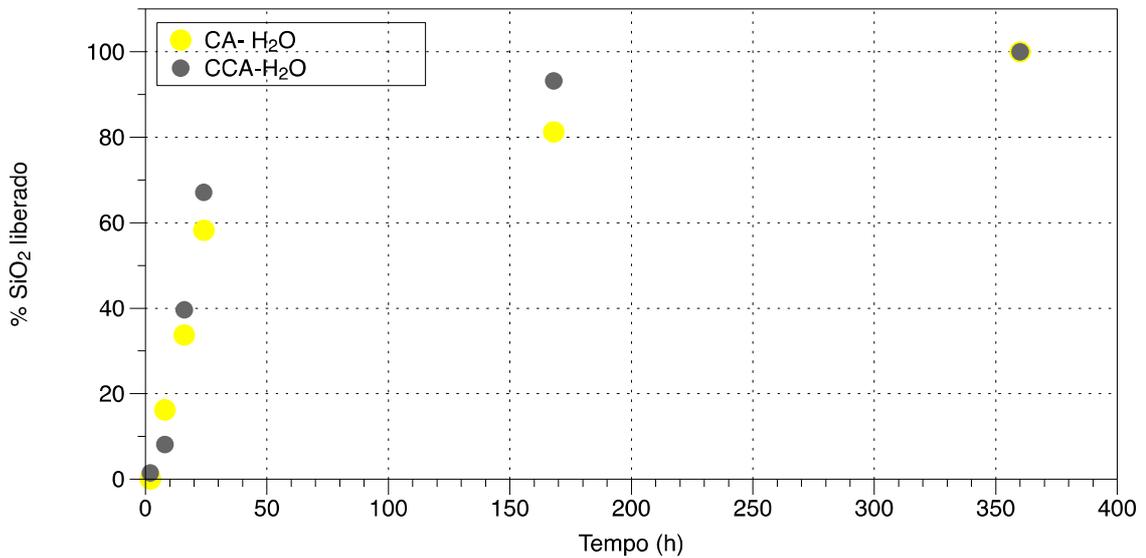
5.3 LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SÍLICA

Os testes de liberação indicaram o comportamento da sílica numa solução aquosa com ácido cítrico 0,01 M a partir das membranas de CB suportadas. Foi avaliado a quantidade em

mg. L⁻¹ liberada em diferentes tempos. Na Figura 10 é apresentado o comportamento da SiO₂ liberada pelas membranas nos diferentes tempos.

A quantidade de SiO₂ liberada na membrana de CA foi de 7,42 mg. L⁻¹ e 79,12 mg. L⁻¹ para CCA. Nas primeiras 24h é liberado o 58% da sílica contida na membrana impregnada com o extrato aquoso proveniente da lixiviação da CA e de 67% para o obtido a partir da CCA-H₂O. A sílica proveniente da CCA é mais biodisponível, uma vez que possui menor quantidade de matéria orgânica e por tanto tem menor resistência para ser liberada.

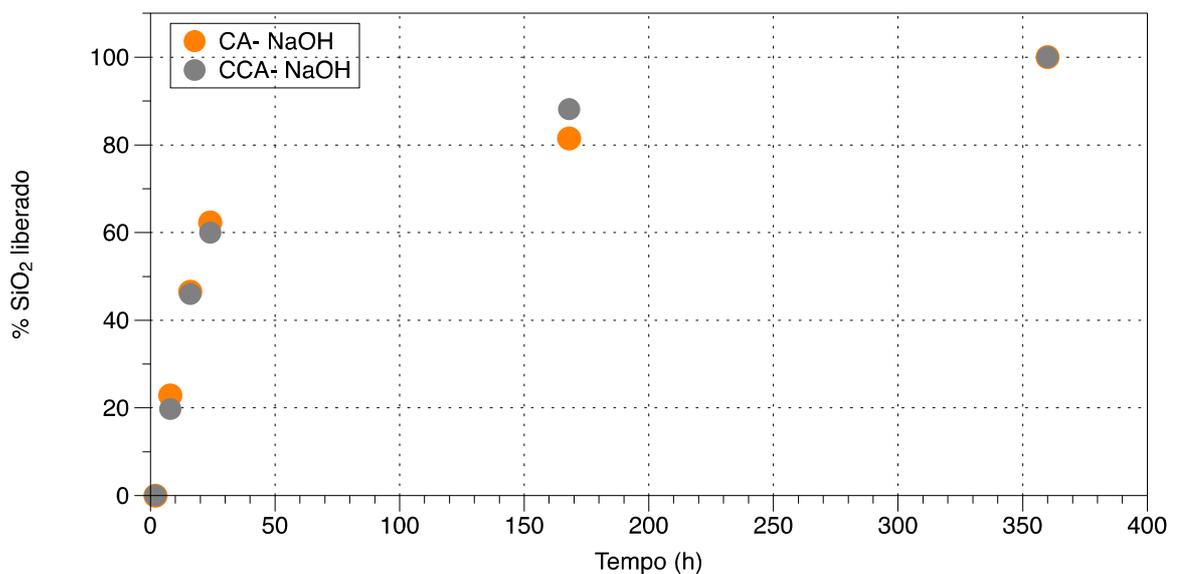
Figura 10 - Liberação controlada de sílica suportada na CB a partir de extratos de sílica usando como agente extrator água mili-Q



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Em relação as membranas suportadas com sílica lixiviada com NaOH, a quantidade de SiO₂ liberada na membrana de CA foi de 142,13 mg. L⁻¹ e 107,83 mg. L⁻¹ para CCA. Na Figura 11 pode ser observado que a taxa de liberação de SiO₂ foi similar uma vez que para as mesmas 24 h apresentou percentagens de liberação de 62 e 60% aproximadamente para a sílica suportada na CB proveniente do extrato alcalino de CA e CCA, respectivamente.

Figura 11- Liberação controlada de sílica suportada na CB a partir de extratos de sílica usando como agente extrator NaOH



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A capacidade de liberação de sílica está relacionada diretamente com a porcentagem de retenção de água, já que a água funciona como veículo para a difusão de substâncias como fertilizantes suportados em hidrogéis (SHEN et al., 2021).

5.4 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA (PH)

O procedimento de leitura de pH foi realizado nas 2 amostras de lixiviado de CA e CCA, utilizando água mili-Q e também a solução de NaOH. Os valores de pH encontrados no lixiviado de água mili-Q da CA variaram entre 6,4 e 6,7, e o valor encontrado para a amostra contendo a solução de NaOH foi na ordem de 13,2.

Para o lixiviado da CCA, os valores apresentaram considerável variação entre 8,4 e 9 usando como solução de lixiviação a água mili-Q e manteve-se inalterado em 13,2 quando usado solução de NaOH.

Essa variação de pH encontrada na CCA lixiviada com água mili-Q, demonstra que as características químicas podem sofrer alterações quando submetidas a elevadas temperaturas, como acontece no processo de obtenção das cinzas (GUIDOTTI et al., 2016).

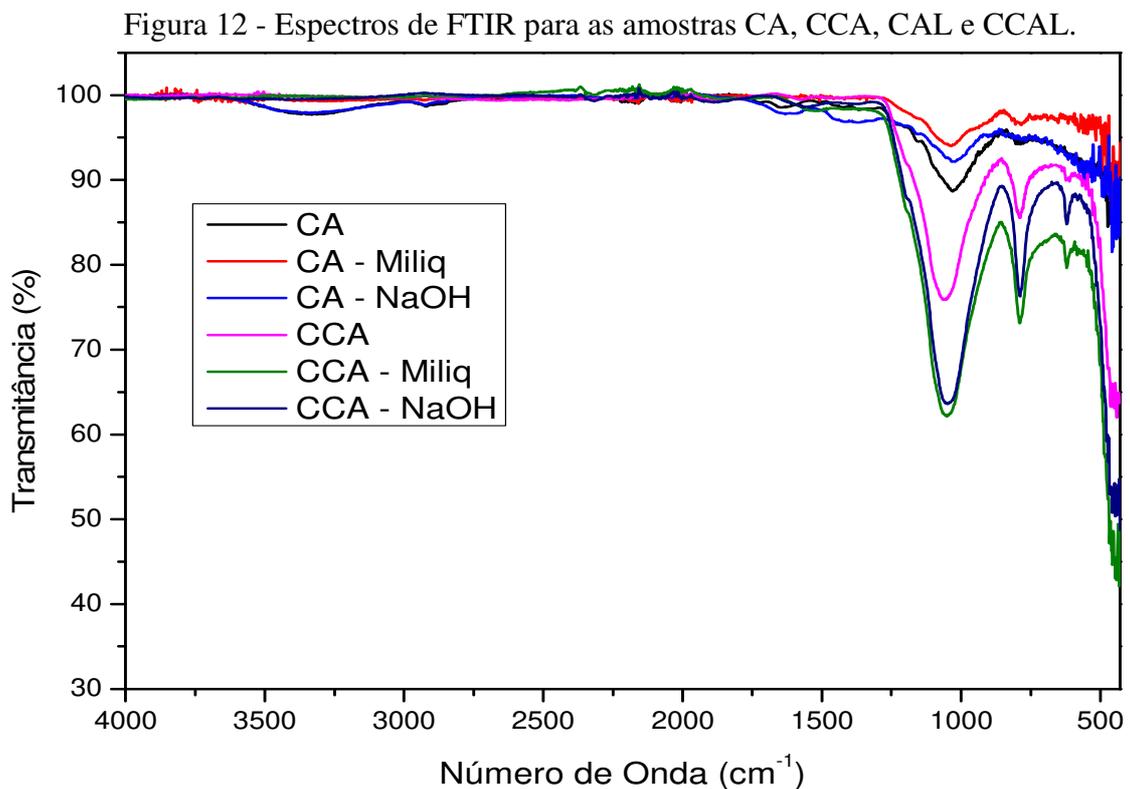
Os extratos obtidos usando NaOH se apresentaram mais viscosos dos extratos obtidos usando água mili-Q. Vários estudos reportam a formação de gel a pH elevados. Os valores de pH do meio são relacionados com a formação de núcleos de sílica e influencia o crescimento e agregação de partículas. Em pH acima de 7 as partículas formadas não são porosas, apresentando baixa área superficial e menor volume dos poros, devido a presença de cargas negativas. Esse efeito também pode ser observado no processo de obtenção da sílica (RAMBO, 2009), quando cátions com menor raio iônico são adicionados (Li^+ , Na^+ e K^+), aumenta a taxa de formação de sílica gel, resultando em rápida condensação pelo fato de adquirir carga negativa e diminuindo o efeito de repulsão.

5.5 ANÁLISE QUÍMICA - FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para comparar qualitativamente a estrutura das partículas em termos de grupos funcionais químicos. Os espectros de absorção na região do infravermelho da CA e CCA, bem como do CAL e

CCAL lixiviadas com água Mili-q e NaOH, podem ser observados na Figura 12. Na região de $1040-1061\text{ cm}^{-1}$, para ambos os espectros, há uma banda intensa referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, sendo a mesma mais intensa nos espectros da CCA. Em 798 cm^{-1} , observa-se uma banda de menor intensidade, relacionada ao estiramento simétrico desta mesma ligação.

Conforme pode-se observar através da análise dos espectros de FTIR, as amostras de CCA apresentam os sinais relacionados à presença de sílica mais intensos, indicando dessa forma presença de maior quantidade de sílica em comparação com outros componentes da amostra. Esse indicativo corrobora com os resultados obtidos na etapa de quantificação de sílica através de espectrofotômetro UV-Vis.



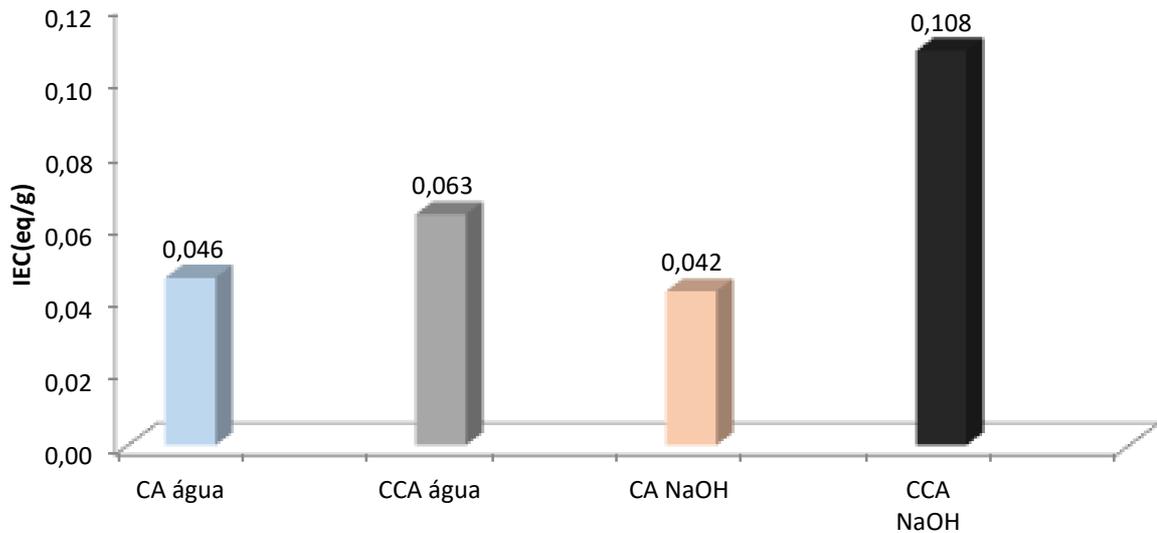
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

5.6 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

Os resultados indicaram que a capacidade de troca iônica das membranas de CB aumenta com a concentração da sílica suportada na membrana. A membrana de CB suportada com a sílica proveniente da solução extratora de NaOH foi a qual apresentou maior valor de IEC de aproximadamente $0,1\text{ eq.g}^{-1}$ Figura 13, as membranas de CB puras apresentam valores

próximos de zero, o que indica que para aplicações como fertilizantes essas membranas teriam a capacidade de trocar íons com o solo e portanto impactariam de forma positiva as plantas, sem a troca iônica, as plantas seriam incapazes de obter quantidade suficiente dos nutrientes essenciais para seu crescimento e os nutrientes seriam lixiviados no solo (SONGKHUM et al., 2018).

Figura 13 - Capacidade de troca iônica das membranas de CB suportadas com sílica oriunda do processo de lixiviação da CA e CCA.



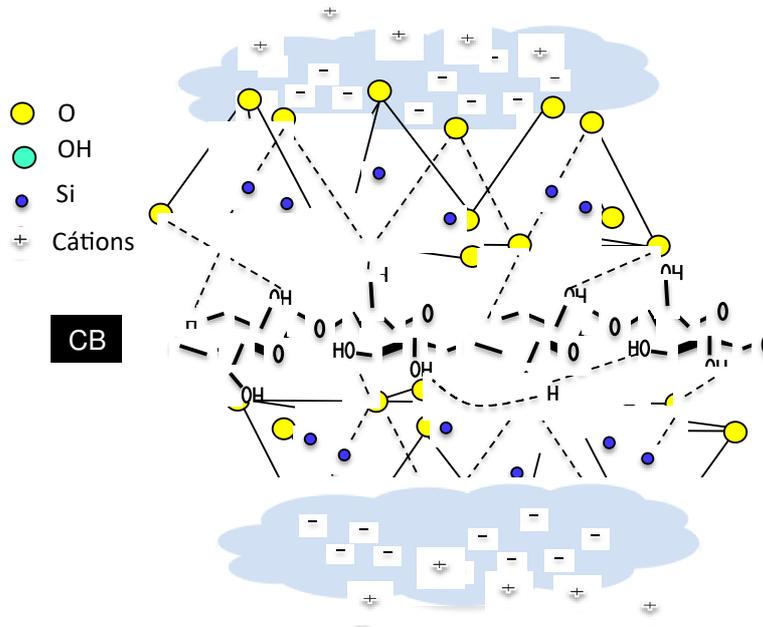
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Estudos realizados por Cook e Prentice (2011), onde estudaram o efeito da adição de sílica em cultivos de milho, indicaram que adição de aproximadamente de 5% de sílica em argila e areia, apresentaram uma boa fixação de nutrientes, principalmente de fosfatos, atribuídos à capacidade de troca iônica da sílica; incluindo a formação de um complexo entre o íon fosfato e hidroxilas superficiais da sílica (RADULOV et al., 2011).

Uma das propriedades importantes baseadas em materiais baseados na sílica, como as argilas, é que contém cátions que podem ser trocados por qualquer espécie hóspede de ânion ou cátion. Os cátions trocáveis são mantidos na parte externa das unidades estruturais de sílica e não afeta o layout das unidades de sílica. Os cátions que podem ser trocados incluem; Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e NH_4^+ (GITARI, 2018). Baseado nos resultados encontrados na análise química e os valores exibidos pela capacidade de troca iônica, na Figura 14 pode ser sugerido

a possível interação entre a sílica, a membrana de CB e os possíveis cátions que podem ser trocados no solo.

Figura 14 - Interação entre as membranas de CB suportadas com sílica oriunda do processo de lixiviação da CA e CCA e cátions presentes solo



Fonte: GITARI (2018).

5.7 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Para investigar a influência do processo de funcionalização com água mili-Q e NaOH na resistência mecânica das CB, ensaios de tração foram realizados nas CB funcionalizadas e os resultados comparado com a CB pura. Para cada amostra, 3 ensaios de tração foram realizados, conforme informado no procedimento experimental. A partir das curvas de tensão *versus* deformação obtidas, informações referentes ao módulo de elasticidade e tensão máxima de cada amostra foram extraídos e os valores encontrados, juntamente com os respectivos desvios padrões, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de Módulo de Elasticidade e Tensão Máxima para as CB pura e funcionalizadas

	Módulo Elástico (Mpa)	Tensão Máxima (Mpa)
CB	5,8 ± 0,7	16,25 ± 1,62
CA água	4,5 ± 1,7	10,12 ± 3,26
CCA água	4,3 ± 2,1	10,87 ± 5,75
CA NaOH	6,7 ± 4,7	11,63 ± 5,63
CCA NaOH	5,4 ± 3,0	10,80 ± 0,88

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Primeiramente, é importante registrar que devido a estrutura fibrilar e hidratada das CB, a análise de suas propriedades mecânicas é um pouco mais complexa quando comparado a materiais de estruturas densas convencionais. Isso ocorre, pois no caso das CB a integridade e interconectividade das fibras são fatores relevantes a serem considerados na análise além da sua composição.

Com relação ao módulo de elasticidade nota-se que não houve uma diferença significativa entre as amostras analisadas. No entanto, observa-se que todas as CB funcionalizadas apresentaram uma maior dispersão dos resultados, com um efeito mais pronunciado para as amostras que ficaram em contato com o lixiviado proveniente da extração em NaOH. Essa dispersão mais acentuada pode estar associada a maior presença de partículas de sílica presente nessas amostras. Ao mesmo tempo que a presença de uma partícula cerâmica (sílica) dispersa na matriz polimérica (CB) pode atuar de forma a tornar a estrutura mais rígida, elevando seu módulo de elasticidade, essa mesma partícula pode agir como um agente de concentração de tensão, que levaria a um rompimento parcial da estrutura fibrilar e assim comprometendo a rigidez da amostra como um todo.

O efeito da presença da sílica nas amostras também é visualizado quando se analisa a resistência a tração das amostras. Neste caso, todas as amostras apresentaram uma leve diminuição da sua resistência a tração. No entanto, apesar de se notar essa tendência, o efeito é ainda pouco pronunciado para que se confirme sua relevância estatística.

Finalmente, com base nos resultados obtidos, conclui-se que não é possível confirmar que exista uma diferença significativa entre as propriedades mecânicas das amostras analisadas. Para obter informações mais detalhadas, mais análises deverão ser realizadas com um conjunto

maior de corpos de prova. De toda forma, é válido ressaltar que os resultados preliminares de resistência a tração são promissores, uma vez que a desejada resistência mecânica das CB se manteve de maneira satisfatória nas amostras funcionalizadas.

5.8 MEV

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplada com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi empregada para verificar a composição química das 4 amostras de CB que passaram pelo processo de contato durante 7 dias com diferentes lixiviados. Para uma melhor visualização dos resultados, apenas a porcentagem de silício é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Porcentagem de Silício nas membranas de CB.

Amostra	%Silício (massa)
CA H ₂ O	0,148
CCA H ₂ O	5,295
CA NaOH	0,228
CCA NaOH	13,234

Fonte: Elaborado pelo autor, (2021).

Conforme pode ser observado na Tabela 5, os valores encontrados estão condizentes quando comparados as outras análises realizadas ao longo do trabalho. A sílica, apresentou maior concentração nas amostras de CB imersas nos extratos resultantes da CCA tanto com água mili-Q ou NaOH, com destaque para o extrato do lixiviado utilizando o NaOH como solvente.

Na Figura 15, as micrografias correspondentes das 4 amostras de CB analisadas são apresentadas. Pela análise das imagens é possível observar uma estrutura fibrilar, típica da celulose bacteriana (DIKSHIT, KUMAR; KIM, 2020; JIANG; QIAO; HONG, 2012; SHEYKHNAZARI et al., 2011) a qual foi parcialmente perdida.

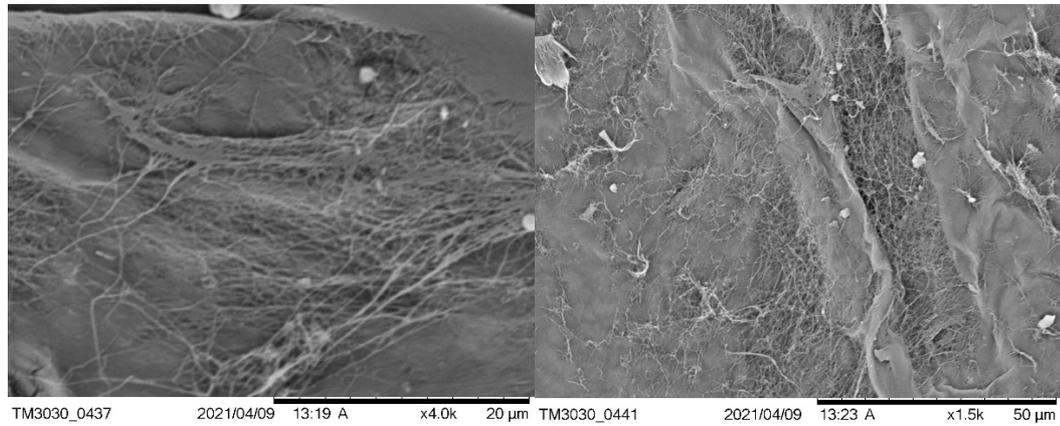
A razão deste fenômeno deve estar relacionado ao processo de secagem em estufa realizado, o qual era necessário para realização da análise de MEV. Dessa forma, a rápida evaporação da água deve ter levado ao colapso parcial da sua estrutura. Em especial nas amostras tratadas com NaOH, observa-se que esse fenômeno foi mais relevante, provavelmente devido a ação conjunta do ataque químico da base utilizada originalmente para extrair o lixiviado.

Em destaque, em todas as micrografias pode ser observada a presença de partículas de sílica aderidas à estrutura fibrilar da CB, principalmente nas membranas onde foi utilizado NaOH como agente extrator, como foi discutido e confirmado pela análise EDX, é observada uma maior população das mesmas, uma vez que a solução extratora consegue proporcionar uma maior concentração das mesmas. As partículas possuem diferentes tamanhos entre 0.5 até 1µm para as partículas provenientes da extração da CA e CCA em água.

Nas micrografias da Figura 15C e D podem ser observadas partículas de sílica com formato elipsoidal, uniformes com tamanhos variando entre 0,3 e 0,4 µm para as provenientes da extração com NaOH. Recentemente num estudo relatado por Tchanang e colaboradores (TCHANANG et al., 2021) encontraram resultados similares onde foi extraída sílica a partir de caulinita, e encontraram que os menores tamanhos de sílica extraída foram obtidos usando NaOH, acredita-se que a hidrólise com NaOH permite soluções de silicato com mais estabilidade devido a uma possível repulsão eletrostática, por tanto a formação de partículas mais dispersas e com menor tamanho.

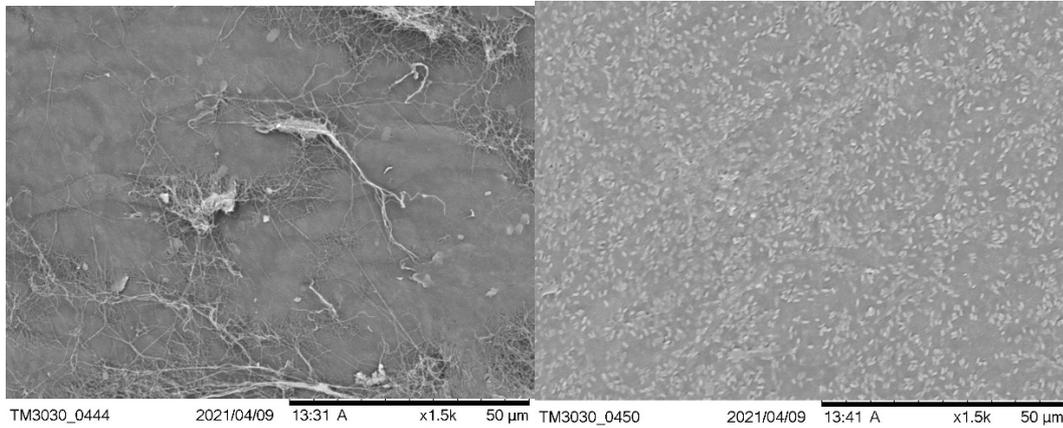
Futuramente, para melhor investigar a morfologia original da CB tratadas com os lixiviados, as amostras serão secas por processo de liofilização, de forma a melhor preservar a sua microestrutura fibrilar.

Figura 15 - Micrografias correspondentes das 4 amostras de CB analisadas.



a) CA H₂O

b) CCA H₂O



a) CA NaOH

b) CCA NaOH

Fonte: Elaborado pelo autor, (2021).

6 RESULTADOS

Os resultados obtidos ao longo do trabalho indicaram que os extratos apresentaram concentrações de sílica variando entre aproximadamente 2,5 mg/L até 15 mg/L quando usada como solução extratora água ultrapura a partir da casca e cinza da casca de arroz, respectivamente e de aproximadamente 4500 mg/L a 7000 mg/L quando usado hidróxido de sódio (0.1M) como solução extratora, respectivamente relacionadas a casca e cinza da casca de arroz. Esse valor corresponde a aproximadamente a 65% da sílica contida na cinza da casca de arroz. Esse valor foi inferior ao reportado pela literatura, porém são condições menos agressivas para as membranas onde a sílica pode ser suportada para aplicação na agroindústria.

O agente de lixiviação exerce influência elevada na concentração de sílica extraída, tanto a partir da CA como da CCA. Os lixiviados obtidos com NaOH, apresentaram valores bem superiores de sílica tanto nas amostras CA quanto CCA, sendo comprovados a partir das análises de FTIR e MEV.

O comportamento de retenção de água indicou que a membrana de CB suportada com o lixiviado de maior concentração de sílica, apresenta maior retenção de água uma vez que a CB é considerada uma excelente matriz com elevada porosidade e grande proporção de grupos hidroxilas livres. A sílica dissolvida contém grupos que tornam as membranas nanocompósitas mais hidrofílicas o que proporciona maior capacidade de troca iônica (0,1 eq/g). A água contida na membrana melhora a condução e troca de íons desde a membrana para o solo e do solo para as plantas e de igual forma a liberação de nutrientes de forma difusiva e controlada. Dessa forma torna-se uma opção adequada para agricultura, principalmente para solos erosionados.

A caracterização mecânica das CBs suportadas apresentou uma resistência mecânica considerável, com módulos de Young variando entre 4,3 e 6,7 Mpa, não sendo possível confirmar que exista uma diferença significativa entre as propriedades mecânicas das membranas funcionalizadas e estas podem ser empregadas sem problemas de manuseio em cultivos agrários.

A realização dos testes de liberação de sílica suportadas nas membranas de CB indicaram que esta libera nas primeiras 24h em torno de 58% da sílica contida na membrana impregnada com o extrato aquoso proveniente da lixiviação da CA e de 67% para a sílica contida no extrato obtido a partir da CCA-H₂O. Para o extrato lixiviado com NaOH o percentual

de liberação foi de 62% para CA e 60% para CCA em 24H, sendo o resultado proporcional a quantidade de SiO_2 retida.

A capacidade de liberação de sílica está relacionada diretamente com a porcentagem de retenção de água, onde a água funciona como veículo para a difusão de substâncias como fertilizantes suportados em hidrogéis.

Finalmente outros estudos podem ser abordados suportando outros tipos de nutrientes baseados em N, P e K. As membranas apresentaram elevada capacidade de retenção tanto de água como de sílica o que pode ser uma alternativa para diminuir perdas econômicas relativas a solubilização de fertilizantes no setor agrário.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, Iure Borges de Moura et al. **Análise da solubilidade da sílica cristalina em meio a soluções de hidróxido de sódio**. CONTECC, Foz do Iguaçu, 2016.
- ARENAS, Cindy Natalia et al. **Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA)**. Process Safety and Environmental Protection, [s. l.], v. 106, p. 224–238, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582017300137>> Acesso em 03/04/2021.
- AZEEM, B. et al. **Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer**. Journal of Controlled Release, v. 181, p. 11–21, 2014.
- CAMARGO, Aline F. et al. **Uma revisão sobre a influência dos processos de queima na composição da cinza da casca de arroz visando produção de sílica**. Revista CIATEC, Passo Fundo, p. 42–57, 2018.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **A cultura do Arroz**. Aroldo Antonio de Oliveira Neto, Brasília, 2015.
- CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 2008.
- COSTA, Leonardo Cunha Da. **Levantamento e Análise das Agroindústrias e do Setor de Beneficiamento de Arroz em Santo Antônio Da Patrulha**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande, 2018.
- DELLA, Viviana Possamai; KUHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Quím. Nova, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.
- DEMITRI, C. et al. **Potential of Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels as Water Reservoir in Agriculture**. International Journal of Polymer Science, v. 2013, p. 435073, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2013/435073>>
- DIAS, Victor Pina; FERNANDES, Eduardo. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. BNDES Setorial, n. 24, p. 97-138, set. 2006.
- DIKSHIT, KUMAR, P., & KIM, B. S. **Bacterial cellulose production from biodiesel-derived crude glycerol, magnetic functionalization, and its application as carrier for lipase immobilization**. International Journal of Biological Macromolecules, 153, 902–911, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.047>,
- EMBRAPA. **Visão 2030: O futuro da Agricultura Brasileira**; – Brasília, DF: Embrapa, 2018.

EMBRAPA. **Celulose Bacteriana: Propriedades, Meios fermentativos e Aplicações**, v. 186, p. 35, 2019.

ESMAIELZADEH, S.; AHMADIZADEGAN, H. **Construction of proton exchange membranes under ultrasonic irradiation based on novel fluorine functionalizing sulfonated polybenzimidazole/cellulose/silica bionanocomposite**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 41, p. 641–650, 2018.

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

GUIDOTTI, Rosane Maria Morales et al. **Variabilidade de Parâmetros Químicos de Cinzas de Casca de Arroz coletadas em Beneficiadoras de Arroz no Estado do Rio Grande do Sul**. XI Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo, Frederico Westphalen, 2016.

GITARI, M. W. **Mineralogical and Chemical Characteristics of Raw and Modified Clays and Their Application in Arsenic and Fluoride Removal: Review**. In: ZOVEIDAVIANPOOR, R. M. E.-M. (Ed.). Rijeka: IntechOpen, 2018. p. Ch. 3.

HOFFMANN, R. et al. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. Disponível em:
<https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/346/2020/10/arte_final.pdf> Acesso em 03/04/2021.

JIANG, G., Qiao, J., & Hong, F. **Application of phosphoric acid and phytic acid-doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11), 9182–9192, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.195>.

LATEEF, Ambreen et al. **Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 232, p. 174–183, 2016. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181116302153>> Acesso em 03/04/2021.

LI, Xiaodi et al. **Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel**. *Jornal do Instituto de Engenheiros Químicos de Taiwan, Taiwan*, p. 564–572, 2016.

LIN, C. W. et al. **Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application**. *Journal of Power Sources*, v. 232, p. 297-305, 2013.

LIU, X. et al. **Pulping black liquor-based polymer hydrogel as water retention material and slow-release fertilizer**. *Industrial Crops and Products*, v. 165, p. 113445, 2021.

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa N° 06 de 16 de fevereiro de 2009.

MARTÍNEZ ÁNGEL, Juan Daniel et al. **Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en sílice.** Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (51), 97-104, 2021.

MARTÍNEZ, Juan Daniel et al. **Assessment of the rice husk lean- combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash.** Energy, [s. l.], v. 36, n. 6, p. 3846–3854, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210004068>> Acesso em 03/04/2021.

MATOS, Maison De. **Desenvolvimento de fertilizante nano- estruturado para liberação lenta de nitrogênio.** Dissertação, Universidade Federal do Paraná, 2017.

MENEGALE, Marcella Leite de Campos; CASTRO, Gustavo Spadotti Amaral; MANCUSO, Maurício Antônio Cuzato. **Silício: Interação com o sistema solo- planta.** Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, 2015.

MURARO, Pérsio; CAMELO, Caeverton de Oliveira; DENIS, Fabiula Arenhardt. **Aproveitamento e Valorização da Casca de Arroz: Uma revisão bibliométrica.** VI Simpósio Brasileiro da Ciência do Agronegócio, Porto Alegre, 2018.

NGUYEN, H. X. et al. **Nanosilica synthesis from rice husk and application for soaking seeds.** IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 266, p. 12007, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/266/1/012007>> Acesso em 03/04/2021.

NI, Boli et al. **Environmentally Friendly Slow-Release Nitrogen Fertilizer Agricultural and food chemistry,** [s. l.], v. 59, n. 59, p. 10169–10175, 2011.

OLIVEIRA, Daiana C. d. et al. **Obtenção de sílica a partir da cinza da casca do arroz utilizando misturas de hidróxido e bicarbonato de sódio como catalisadores.** 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

OLIVEIRA, Marielle De; CARMINATTI, Claudemir A. **Produção de Celulose Bacteriana em Cultura Estática utilizando diferentes fontes de Carbono.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

PHANG, Siew Wei et al. **Release kinetic model of nitrogen released encapsulated in starch-alginate controlled released urea: Diffusion and its decay release.** 13Th International Engineering Research Conference (13Th Eureka 2019), v. 2233, n. May, p. 040006, 2020.

RADULOV, I. et al. **Mineral fertilization influence on soil pH, cationic exchange capacity and nutrient content.** Research Journal of Agricultural Science, v. 43, n. 3, p. 160–165, 2011.

RAMBO, Magale Karine Diel. **Aproveitamento da Casca de Arroz para fabricação de Xilitol e Sílica Gel**. Dissertação, Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

RECOUVREUX, Derce de Oliveira Souza. **Desenvolvimento de novos biomateriais baseados em celulose bacteriana para aplicações biomédicas e de engenharia de tecidos**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

RODRIGUES, Michelle Santos. **Caracterização De Cinza Residual Da Queima De Casca De Arroz Para A Produção De Argamassa**. Dissertação. UNICAMP, 2008.

SANTOS, Alberto Baêta Dos. **Sistema de Cultivo do Arroz**. <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000g1wcnzza02wx5ok0ha2lipbeel46.html>>. Acesso em 03/04/2021.

SAJJAD, W., Khan, T., Ul-Islam, M., Khan, R., Hussain, Z., Khalid, A., & Wahid, F. **Development of modified montmorillonite-bacterial cellulose nanocomposites as a novel substitute for burn skin and tissue regeneration**. *Carbohydrate Polymers*, 206, 548–556, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.023>.

SARUCHI et al. **Biodegradable hydrogels of tragacanth gum polysaccharide to improve water retention capacity of soil and environment-friendly controlled release of agrochemicals**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 132, p. 1252–1261, 2019.

SCHMITT, Tais Grasiela; et al. **Uso de Cinza de Casca de Arroz como Constituinte da Camada de Substrato em Sistema Wetland para Tratamento de Efluentes**. *R. Tecnol. Soc., Curitiba*, v. 12, n. 26, p. 109-121, 2016.

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. **Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil**. *Journal of Controlled Release*, v. 260, p. 194–201, 2017.

SHEN, Y. et al. **Fabrication of a water-retaining, slow-release fertilizer based on nanocomposite double-network hydrogels via ion-crosslinking and free radical polymerization**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 93, p. 375–382, 2021.

SHEYKHNAZARI, S., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., & Golalipour, M. **Bacterial synthesized cellulose nanofibers; Effects of growth times and culture mediums on the structural characteristics**. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1187–1191, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.011>.

SILVA, P. R. N.; GONÇALVES, R. G.; FREITAS, C. C. J. **Preparação, Caracterização e Avaliação na Gaseificação de Celuligninas de Bagaço de Cana e Casca de Arroz: Caso de Reaproveitamento de Resíduos Lignocelulósicos**. *Rev. Virtual Quim.*, 8 (5), 1262-1276, 2016.

SIMUNDI, F. S. M. **Extração de Sílica e Celulose a partir da casca de arroz**. Dissertação. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2017.

SONGKHUM, P. et al. **Controlled release studies of boron and zinc from layered double hydroxides as the micronutrient hosts for agricultural application.** *Applied Clay Science*, v. 152, p. 311–322, 2018.

TCHANANG, G., Djangang, C. N., Abi, C. F., Moukouri, D. L. M., & Blanchart, P. (2021). **Synthesis of reactive silica from kaolinitic clay: Effect of process parameters.** *Applied Clay Science*, 106087. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106087>

THUADAIJ, N., & Nuntiya, A. **Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method.** *Chiang Mai Journal of Science*, 35(1), 206–211, 2008.

TODKAR, B. S., Deorukhkar, O. A., & Deshmukh, S. M. **Extraction of Silica from Rice Husk Bajirao.** *Engineering Research and Development*, 12(3), 69–74, 2016.

TOLMASQUIM, Maurício Tiomno. **Energia Renovável: energia hidráulica, biomassa, eólica, solar e oceânica.** Rio de Janeiro, 2016.

TRINH, Thanh H. et al. **Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release.** *Biosystems Engineering*, v. 130, p.34–42, 2015. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511014002116>>.

TYAGI, N., & Suresh, S. **Production of cellulose from sugarcane molasses using *Gluconacetobacter intermedius* SNT-1: optimization & characterization.** *Journal of Cleaner Production*, 112, 71–80, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.054>

VAN RAIJ, Bernardo. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes.** 1. ed. Viçosa: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p. v. 1.

WALTER, Melissa; MARCHEZAN, Enio; AVILA, Luis Antonio De. **Arroz: Composição e características nutricionais.** *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, 2008.

WANG, Jing; TAVAKOLI, Javad; TANG, Youhong. **Bacterial cellulose production, properties, and applications with different culture methods – A review.** *Carbohydrate Polymer, Carbohydrate Polymers*, v. 219, p. 63-76, 2019.

WANG, W., YANG, S., ZHANG, A., & YANG, Z. **Synthesis of a slow-release fertilizer composite derived from waste straw that improves water retention and agricultural yield.** *Science of The Total Environment*, 768, 144978, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144978>

YANG, Chun-Chen; LIOU, Tzong-Horng. **Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash.** *Materials Science and Engineering: B*, v. 176, Issue 7, p. 521-529, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.01.007>.

ZHANG, Manxian; YANG, Jisheng. **Preparation and characterization of multifunctional slow release fertilizer coated with cellulose derivatives.** International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, p.1–8, 2020. <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1765352>.