



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

EXTRAÇÃO DE SÍLICA E CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

FELIPE SOEIRO MEYRER SIMUNDI

BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

EXTRAÇÃO DE SÍLICA E CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

FELIPE SOEIRO MEYRER SIMUNDI

BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADO EM QUÍMICA

ORIENTADOR Prof. Dr. MARCUS SEFERIN

CO-ORIENTADORA Profa. Dra. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2017**



EXTRAÇÃO DE SÍLICA E CELULOSE A PARTIR DE CASCA DE ARROZ

CANDIDATO: FELIPE SOEIRO MEYRER SIMUNDI

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARCUS SEFERIN - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - FEEVALE - UNIVERSIDADE FEEVALE

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*A sabedoria é uma lâmina forjada
na dedicação e afiada pela
experiência.*

Felipe Soeiro Meyrer Simundi

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus colegas acadêmicos para que, mesmo que um pouco, ele possa ajudar ao Brasil a crescer cientificamente e também a minha família e amigos que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

A minha família que me acompanha durante todas as jornadas.

Aos meus colegas do programa de educação tutorial que me moldaram no que sou hoje.

Aos meus professores que me guiaram até aqui, em especial ao professor André Arigony que me deu o empurrão que eu precisava.

Aos meus colegas do laboratório de química industrial por todas as experiências que partilhamos juntos.

Aos meus colegas do Laboratório de organometálicos e Resinas por me receberem e ajudarem com minha falta de experiência.

E principalmente a minha co-orientadora Sandra e meu orientador Seferin por terem acreditado em mim quando nem mesmo eu acreditava, e me convidarem para trabalhar no projeto.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Casca de arroz	18
3.2. Sílica	19
3.2.1. Extração.....	21
3.3. Celulose	22
3.3.1. Aplicações.....	26
3.3.2. Extração.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Casca de Arroz	28
4.1.1. Extração da Sílica	29
4.1.2. Celulose	31
4.1.3. Processos alternativos para branqueamento da celulose extraída	33
4.1.3.1. Extração da celulose.....	33
4.1.3.2. Branqueamento alcalino	33
4.1.3.3. Branqueamento ácido	33
4.2. Caracterização das amostras	34
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	34
4.2.2. Difração de Raio X.....	34
4.2.3. Área de superfície específica (BET).....	34
4.2.4. Análise termogravimétrica.....	35
4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	35

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. Granulometria da casca de arroz	36
5.2. Silica	37
5.2.1. Rendimento	37
5.2.2. MEV-EDS	38
5.2.3. MEV-FEG	39
5.2.4. DRX	41
5.2.5. Infravermelho	42
5.2.6. Área de Superfície Especifica	43
5.2.7. TGA	43
5.3. Celulose	45
5.3.1. Rendimento	45
5.3.2. Branqueamento da Celulose	45
5.3.3. MEV-FEG	47
5.3.4. DRX	49
5.3.1. Infravermelho	51
5.3.2. TGA	52
6. CONCLUSÕES	55
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição de produção de arroz no Brasil segundo IBERO 2008, onde círculos maiores representam maior produção.	14
Figura 3.1. Composição típica da casca de arroz, (%m/m)” (MARIN et al., 2015). ...	19
Figura 3.2. Representação estrutural da forma cristalina de quartzo (a esquerda) e amorfa (a direita) da sílica (TEREZA et al., 2006).	20
Figura 3.4. Estrutura da celulose (KLEMM et al., 2005).	23
Figura 3.5. gráfico DRX para a celulose amorfa (FOCHER et al., 2001)	23
Figura 3.6. Comparação de MEV para a casca de arroz e da celulose extraída da casca de arroz (BERNARD et al., 2016).	24
Figura 3.7. Estrutura molecular da lignina	25
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia geral do processo de extração da sílica e celulose.	28
Figura 4.2. Fluxograma do processo de extração da sílica e também a nomenclatura utilizada para as amostras.	29
Figura 4.3. Fluxograma do método de extração de celulose.	32
Figura 5.1 Casca de arroz após moagem.	37
Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG das amostras (a)S0, (b)S1E, (c)S1B, (d)S1C. todas as imagens estão na escala de 10 µm.	39
Figura 5.3 Imagens de MEV-FEG das amostras (a) S2B, (b) S2C, (c) S2E respectivamente. Todas as imagens estão na escala de 10 µm.	40
Figura 5.4. difratogramas da amostras de sílica S0, S1E, S1B, S2E, S2B.	41
Figura 5.5. Gráfico destacando os resultados para S1E, S1B,	42
Figura 5.6 Espectros de infravermelho obtido para todas as amostras de sílica.	42
Figura 5.7 TGA para amostra de sílica S1E em atmosfera de nitrogênio	44
Figura 5.8 TGA e DTGA para amostra de sílica S1E em atmosfera de ar sintético ..	44

- Figura 5.9 Celulose obtida após passar pelas 3 etapas de purificação. Celulose A: Amostra que passou por duas etapas de branqueamento. Celulose B: Amostra que passou por três etapas de branqueamento. Celulose C e Celulose comercial para comparação.46
- Figura 5.10. Fracos contendo celulose que passou por diferentes métodos de branqueamento.47
- Figura 5.11 Imagens de MEV obtidas para amostras de celulose (a) com apenas um branqueamento celulose (b) com dois branqueamento e celulose (c) com três branqueamentos. Todas as imagens estão na escala de 100 μm . .48
- Figura 5.12 Imagens de MEV obtidas para amostras que passaram por branqueamento alcalino (a) e branqueamento ácido (b) ambas na escala de 100 μm49
- Figura 5.13. Gráfico apresentando os resultados do DRX obtidos para celulose em que passaram por diferentes processos de Branqueamento. 50
- Figura 5.14 Espectros de infravermelho obtido para celulose que passaram por diferentes métodos de branqueamento e celulose comercial para comparação para comparação..... 51
- Figura 5.15. Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose C em atmosfera de nitrogênio..... 53
- Figura 5.16 Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose B em atmosfera de nitrogênio..... 53
- Figura 5.17 Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose C em atmosfera de nitrogênio..... 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Dados a respeito da preparação das amostras	31
Tabela 4.2. Curva de aquecimento de calcinação das amostras na mufla.	31
Tabela 5.1. Tamanho granulométrico da casca de arroz.	36
Tabela 5.2. Relação de massa para a extração de Sílica	38
Tabela 1.3. Resultados de análise elementar das amostras de sílica por EDS.....	38
Tabela 5.4. Valores obtidos para Área de Superfície Especifica de diferentes amostras de Sílica obtidas a partir de BET.....	42
Tabela 5.5. Massa resultante para as amostras de sílica na análise de TGA onde o RN é o resultante da analise com atmosfera de nitrogênio e R _{AR} com ar sintético.....	44
Tabela 5.6. Massa media utilizada em cada etapa do processo de extração de celulose e cálculo de massa perdida.....	44
Tabela 5.7. Tabela descrevendo os picos do espectro da celulose (ANG et al., 2012).....	51

RESUMO

SOEIRO MEYRER SIMUNDI, Felipe. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz**. Porto Alegre. 2016. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nesse trabalho foi estudada a extração de celulose e sílica a partir da casca do arroz, um importante resíduo agrícola, uma vez que a produção tanto nacional quanto internacional, gera bilhões de toneladas ao ano provenientes do plantio de arroz. Por isso a casca de arroz é provavelmente a melhor fonte de celulose proveniente de resíduos agrícolas, além de ser rica em sílica amorfa, estes materiais podem encontrar aplicação como cargas em polímeros, suportes para catalisadores e líquidos iônicos bem como em processos de captura e separação de gases, além das suas aplicações convencionais na produção de papel embalagens e construção civil. Diferentes condições de extração de sílica e celulose foram testadas visando um alto grau de rendimento e pureza. O método testado para extração de sílica se mostrou bastante eficiente em extrair da casca de arroz uma sílica de pureza superior a 95% e cerca de $270 \text{ m}^2/\text{g}$ de área de superfície específica. Entre os ácidos testados aquele que se mostrou mais eficiente foi o ácido acético, pois a sílica proveniente deste possui caráter mais amorfo e área de superfície maior, além de possuir um rendimento melhor. Quanto à celulose, o processo foi dividido em três etapas e teve um rendimento de 30% equivalente a taxa de celulose esperada em uma casca de arroz, mas o produto obtido variou dependendo do processo de branqueamento. Embora o processo com peróxido de hidrogênio e ácido acético tenha gerado um produto com melhor aparência macroscópica o processo utilizando clorito de sódio teve melhor resultado quando as amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura.

Palavras-Chaves: Casca de Arroz, Sílica, Celulose.

ABSTRACT

SOEIRO, MEYRER, SIMUNDI, Felipe. **Extraction of silica and cellulose from waste biomass**. Porto Alegre. 2016. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

In this work, the extraction of cellulose and silica from rice hulls, an important agricultural residue, was studied, since both domestic and international production generates billions of tons per year. Therefore, it is a rice husk and a source of agricultural document cellulose, in addition to being rich in amorphous silica, these materials can find applications as consumers in polymers, supports for catalysts and ionic liquids as well as capture and separation processes from Gases, in addition to its conventional applications in paper production reservoirs and civil construction. Different conditions of silica and cellulose extraction were tested for a high degree of yield and purity. The method tested for silica extraction proved to be quite efficient in extracting from the rice hull a silica of purity greater than 95% and about 270 m² / g of specific surface area. Among the acids tested, which are shown to be more efficient in the case of acetic acid, are successful, are more efficient, and have a better yield. As for cellulose, the process was divided into three stages and had a yield of 30% equivalent to the expected cellulose rate in a rice hull, but the product obtained varied depending on the bleaching process. Although the process with the hydrogen powder and acetic acid has generated a product with better macroscopic appearance the process, use the improved measurement method when better samples when not detected in the scanning electron microscope.

Key-words: rice husk, silica, cellulose

1. INTRODUÇÃO

O arroz está entre os principais alimentos produzidos no mundo, sendo cultivado em todos os continentes, fazendo parte da alimentação diária da maioria das famílias ao redor do mundo. Um produto tão importante na alimentação humana vem acompanhado de um grande mercado mundial para sua produção e exportação. A produção mundial é 741 milhões de toneladas por ano (OLIVEIRA et al., 2017), e segundo o Ministério da Agricultura o Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz, sendo que nos anos de 2014/2015 foram produzidos cerca de 202,18 milhões de toneladas utilizando 57,76 milhões de hectares como área de plantio. O Rio grande do Sul o maior produtor no Brasil mostrado na Figura 1.1. (CONAB, 2015)



Figura 1.1. Distribuição de produção de arroz no Brasil segundo IBERO 2008, onde círculos maiores representam maior produção.

Associada à grande produção de arroz ao redor do mundo é inevitável que haja a formação de produtos de baixo valor agregado ou mesmo resíduos, tais como arroz quebrado, farelo e casca. Principalmente no arroz é colhido dentro de um envelope floral, uma casca é gerada, essa corresponde a cerca de 20% do peso total do arroz gerando 148 milhões de toneladas por ano (OLIVEIRA et al., 2017). A casca residual não possui valor alimentício. Porém são ricas em celulose e sílica. Embora maior parte da casca de arroz é queimada nas próprias unidades de beneficiamento de arroz, como fonte de energia (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006), gerando um grande volume de cinzas que são descartadas no meio ambiente. Tanto a queima quanto à disposição de cascas em ambientes naturais constitui um grande problema ambiental, pois a casca de arroz leva 5 anos para se decompor, além de emitir grandes volumes de metano, enquanto que as cinzas são ricas em sílica, um importante material de construção, que é retirado de fontes minerais (TEREZA et al., 2006). Por isso, que hoje em dia são feitos diversos estudos sobre a utilização das cinzas de casca de arroz em argamassas ou concreto para ser utilizado em construções.

O teor de sílica da casca de arroz é de grande interesse de estudo, pois o silício é o segundo elemento em maior abundância no nosso planeta perdendo apenas para o oxigênio, podendo ser encontrado entre muitas formas como forma de argilas, ágatas, quartzo, ametistas, opalas. Porém dificilmente é encontrado em sua forma silício pura (Si). Sendo normalmente encontrado como SiO_2 . Além de possuir diversas aplicações na área de construção civil, também pode ser utilizada como catalisador ou aditivo na constituição de materiais diversos. Também, quando modificada, a sílica pode gerar compostos bastante versáteis e com propriedades específicas dependendo dos elementos ligados à sua superfície (TEREZA et al., 2006).

A casca de arroz também tem como constituinte importante a celulose, um polissacarídeo que compõe a membrana celular da maioria das células das plantas. Celulose e seus derivados, éteres de celulose, são utilizados num certo número de produtos comerciais que variam desde papel e têxteis até produtos farmacêuticos e alimentos (MARIN et al., 2015).

Como a componente esquelética mais importante nas plantas, a celulose é uma matéria-prima polimérica quase inesgotável com estrutura e propriedades versáteis utilizado na produção de papel e embalagens além de pesquisas recentes tem utilizando-a no desenvolvimento de ésteres e éteres de celulose inovadores para revestimentos, materiais de construção, produtos farmacêuticos e alimentos tecnologias de fibras de celulose ecológicas, biomateriais de celulose bacteriana e sínteses in vitro de celulose.(KLEMM et al., 2005).

A proposta desse trabalho é utilizar da casca de arroz que é desperdiçada e extrair dela a sílica e a celulose de forma que esses materiais possam ser utilizados em outras aplicações, para tal foi estudado uma forma de obter um elevada pureza e área superficial para melhor aplicação comercial.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver e aplicar metodologias eficientes, para a obtenção em escala de laboratório, de sílica e celulose a partir da casca de arroz.

- Testar diferentes condições de extração de sílica da casca de arroz visando obter altos rendimentos e pureza.
- Testar diferentes condições de extração de celulose da casca de arroz visando obter altos rendimentos e pureza.
- Determinar o processo mais eficiente para produção de sílica e celulose e que apresente baixo compromisso entre custo e benefício.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Casca de arroz

Materiais funcionais fabricados a partir de recursos renováveis atraem muita atenção devido às suas características específicas, como baixo custo, biocompatibilidade e biodegradabilidade (KLEMM et al., 2005). Casca de arroz é um resíduo agrícola abundante em países produtores de arroz, tais como China, Índia, Bangladesh, Brasil, Estados Unidos, Camboja, Vietnã, Mianmar, e Sudeste Asiático (VIDAL; HORA, 2014). Apesar de serem produzidas milhões de toneladas de casca de arroz por ano como um subproduto da produção de arroz, este material usualmente é apenas direcionado para aplicações de baixo valor econômico. Este subproduto é utilizado como leito para animais em cativeiro e, posteriormente, como fertilizante de baixo valor para plantações. Atualmente, uma forma de uso que vem sendo aproveitado pelos próprios arrozais é queimar a casca de arroz, uma vez que essa possui um grande poder calorífico, variando de 13810 a 15070 kJ/kg. No entanto, o elevado teor de cinzas do material acaba prejudicando seu uso como combustível de biomassa (TEREZA et al., 2006).

A composição da casca de arroz pode variar dependendo de sua fonte, conforme demonstrado na Figura 3.1. Ela é composta principalmente de celulose, que corresponde a cerca de 25 a 35% da sua massa total. Além disso, tem em sua composição hemicelulose (cerca de 18 a 21%), lignina (26 a 31%), sílica (15 a 17%) e materiais solúveis em água (2 a 5%) (MARIN et al., 2015).

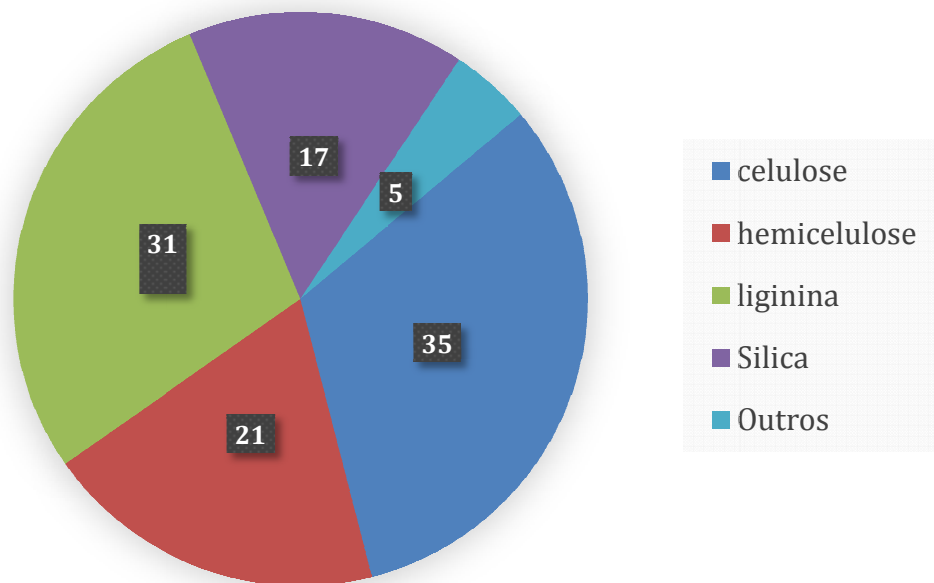


Figura 3.1. Composição típica da casca de arroz, (%m/m)" (MARIN et al., 2015).

É importante destacar que as cinzas minerais produzidas a partir da casca de arroz são compostas por mais de 90% em sílica, um importante material comercial que é pouco utilizado (SENTHIL KUMAR et al., 2010). A sílica obtida a partir da casca de arroz tende a ter uma estrutura amorfa, assim como propriedades interessantes como alto grau de pureza, a possibilidade de apresentar uma elevada área superficial específica ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) e a possibilidade de se obterem partículas em escala nanométrica. (PINEDA et al., 2012)

3.2. Sílica

Sílica é a denominação usual para o dióxido de silício (SiO_2). É a forma mais comum do silício em seu estado natural e pode ser encontrada em diversos produtos, sendo o principal componente da areia e a principal matéria prima para o vidro. Também é usada na fabricação de cimento Portland. A sílica pode ser encontrada nas formas cristalina ou amorfa, dependendo das condições de solidificação ou obtenção do material, e são conhecidas oito diferentes formas cristalinas distintas de sílica, sendo as mais comuns o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estão representados na Figura 3.2 exemplos de arranjo cristalino e de arranjo amorfo. A sílica também apresenta estrutura amorfa obtida a partir da

queima da casca de arroz abaixo de 700°C. Possui uma grande variedade de aplicações devido a sua fácil moagem e alta reatividade (TEREZA et al., 2006). Em seu estado amorfo a sílica apresenta grande afinidade com a molécula de água sendo comumente utilizado como dessecante.

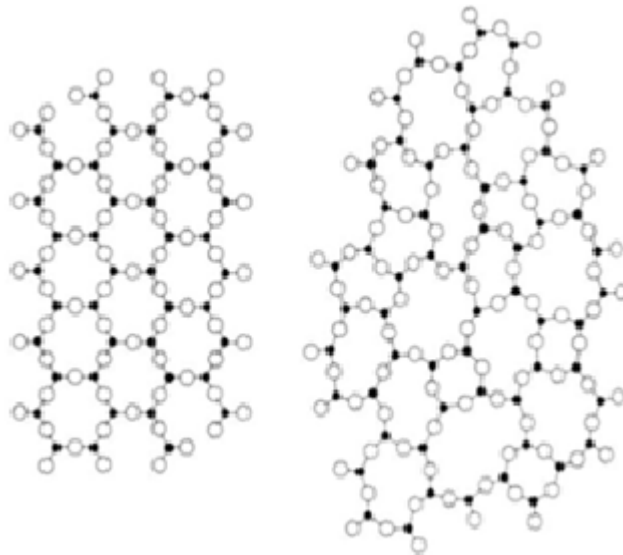


Figura 3.2. Representação estrutural da forma cristalina de quartzo (a esquerda) e amorfa (a direita) da sílica (TEREZA et al., 2006).

Comercialmente a sílica é obtida de diversas fontes, de acordo com sua aplicação, pois a estrutura molecular pode variar com a fonte. A maior parte da sílica é extraída da purificação da areia e do quartzo, que são suas formas mais comuns e abundantes na natureza (VIDAL; HORA, 2014).

Existem muitos estudos (MARIN et al., 2015) sobre extração de sílica amorfa a partir da casca de arroz. O procedimento mais comum de extração da sílica é ser isolada com a ajuda de um meio alcalino e logo após ser calcinado em altas temperaturas até que todo o material orgânico seja convertido em CO_2 (MARIN et al., 2015).

As principais aplicações da sílica são para fins de construção civil, entretanto quando em seu estado amorfo pode ser utilizada como catalisador em diversos tipos

de reações. Em seu estado vítreo é utilizado como matéria prima para o vidro (TEREZA et al., 2006).

Além disso, sílica amorfa tem se tornando um produto comercial de interesse crescente nas indústrias de cerâmica, eletrônica, catálise, fármacos, materiais dentários, entre outros (MARIN et al., 2015).

3.2.1. Extração

A extração de sílica da casca de arroz é relativamente simples uma vez que em sua maioria os componentes da casca de arroz são orgânicos e inflamáveis em temperatura superior a 600°C e sendo a sílica um produto não volátil a composição base das cinzas de casca de arroz são cerca de 87% de sílica amorfa e os contaminantes são metálicos e carbono incombusto. (DELLA; KÜHN, 2002).

Porém para se obter uma sílica de alta pureza se faz necessário que a casca de arroz passe por um tratamento ácido antes de ser queimado para remoção de impurezas metálicas (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014; UMEDA; KONDOH, 2008). A pureza da sílica obtida e sua área superficial são influenciadas pela natureza do ácido utilizado para o tratamento prévio da casca de arroz sendo que o tratamento com ácido cítrico deve gerar uma sílica de cerca 99,8% de pureza enquanto um trata de ácido acético deve apresentar maior área superficial. (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014)).

O processo consiste em submeter a casca de arroz moída a uma digestão em meio ácido a temperatura e pressão elevadas. Após essa etapa, o produto resultante é filtrado e lavado com água destilada antes de ser queimado em forno ou estufa a cerca de 600°C. A sílica amorfa obtida a partir da casca de arroz apresenta um formado de grãos como demonstrado na figura 3.3

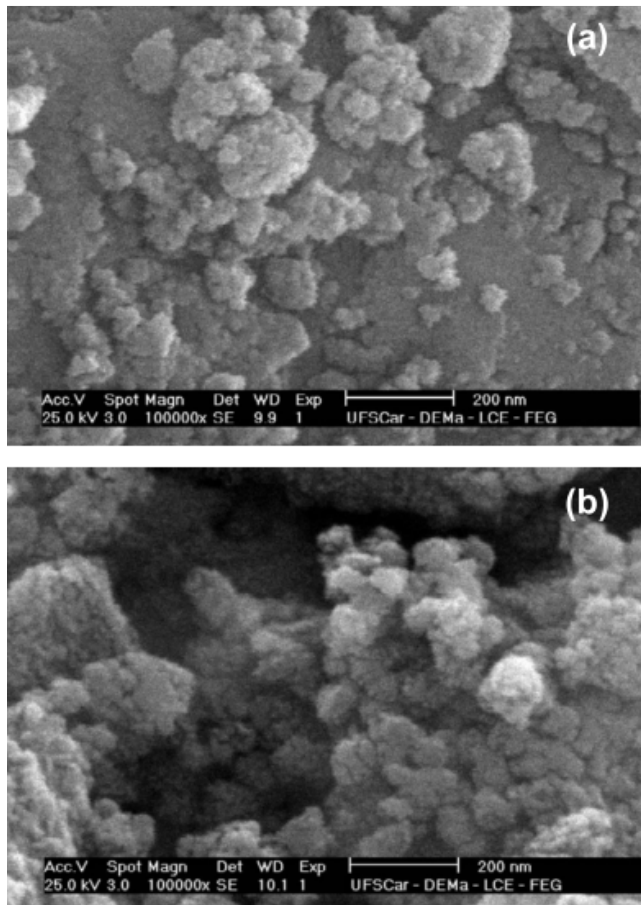


Figura 3.3. MEV de sílica obtido para (a) ácido cítrico e (b) ácido acético por (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014)

3.3. Celulose

A celulose é um polímero natural biodegradável de baixo custo derivado de madeira extraída de árvores, como acácia, eucaliptos e pinheiros. (OLIVEIRA et al., 2017). É um material versátil, podendo inclusive ser quimicamente modificado, principalmente a partir de modificações nos grupos hidroxila (BERNARD et al., 2016). A celulose é biossintetizada a partir de enzimas presentes nas plantas. A celulose é um polímero linear, formado pela condensação de monômeros β -D-glicopirranose (Figura 3.4), cuja massa molar pode ser até de $3,2 \times 10^6$ g/mol. Apresenta-se na forma de fibras com fortes interações entre si devido a presença de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (PERRONE et al., 2016).

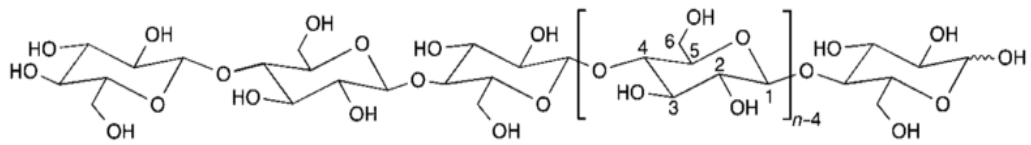


Figura 3.4. Estrutura da celulose (KLEMM et al., 2005).

Os materiais celulósicos apresentam domínios cristalinos separados por regiões amorfas que são pontos potenciais para ataques químicos e bioquímicos. As regiões cristalina e amorfa são encontradas em proporções variáveis dependendo da matéria prima. A fonte e o método de extração também determinam suas propriedades e aplicações. (GARCÍA et al., 2016) esta apresentado na figura 3.5 está o DRX característico da celulose amorfa (FOCHER et al., 2001)

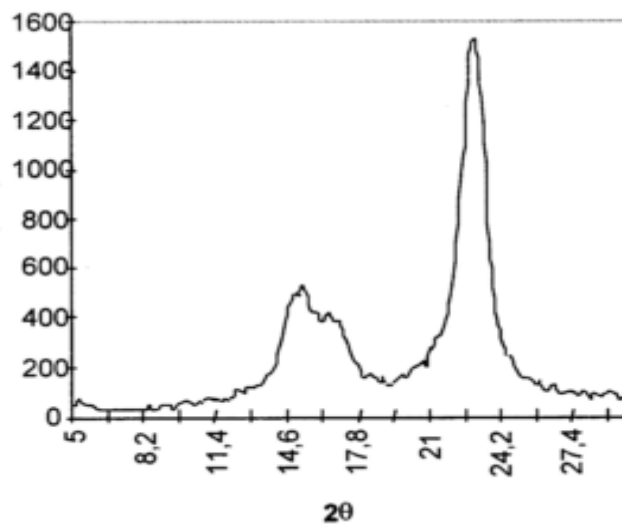


Figura 3.5.grafico DRX para a celulose amorfa (FOCHER et al., 2001)

Basicamente, existem duas famílias principais de materiais celulósicos nanométricos, nanocristais de celulose e nanofibras de celulose, obtidas respectivamente por hidrólise ácida e desintegração mecânica (GARCÍA et al., 2016). As matérias primas assim como processo de fabricação determinam o rendimento e a qualidade da celulose. A celulose possui diferentes aplicações de acordo com o tamanho e formação da fibra tendo propriedades que a tornam mais adequada à fabricação de determinados tipos de papéis. Geralmente a celulose de

fibra longa confere maior resistência mecânica ao papel, ao passo que a de fibra curta provê maciez, absorção e opacidade (VIDAL; HORA, 2014).

Mundialmente são produzidos 1 bilhão de toneladas de celulose (GARCÍA et al., 2016). O Brasil se destaca na produção mundial de celulose, onde foi o quarto maior produtor em 2012. O Brasil é o segundo maior exportador de celulose de fibra curta, utilizando como matéria prima o eucalipto, produzindo uma celulose capaz de ser utilizado na produção de embalagens e papéis (VIDAL; HORA, 2014). Entretanto, a celulose de fibra longa obtida a partir da árvore de pinus corresponde apenas a 21% da produção nacional sendo insuficiente para suprir a demanda interna e, portanto, o Brasil se torna obrigado a importar anualmente cerca de 400 mil toneladas (VIDAL; HORA, 2014).

A casca de arroz apresenta a forma de uma concha irregular com ondulações em series enquanto a celulose extraída da casca de arroz se apresenta na forma de nano fibras na Figura 3.6.

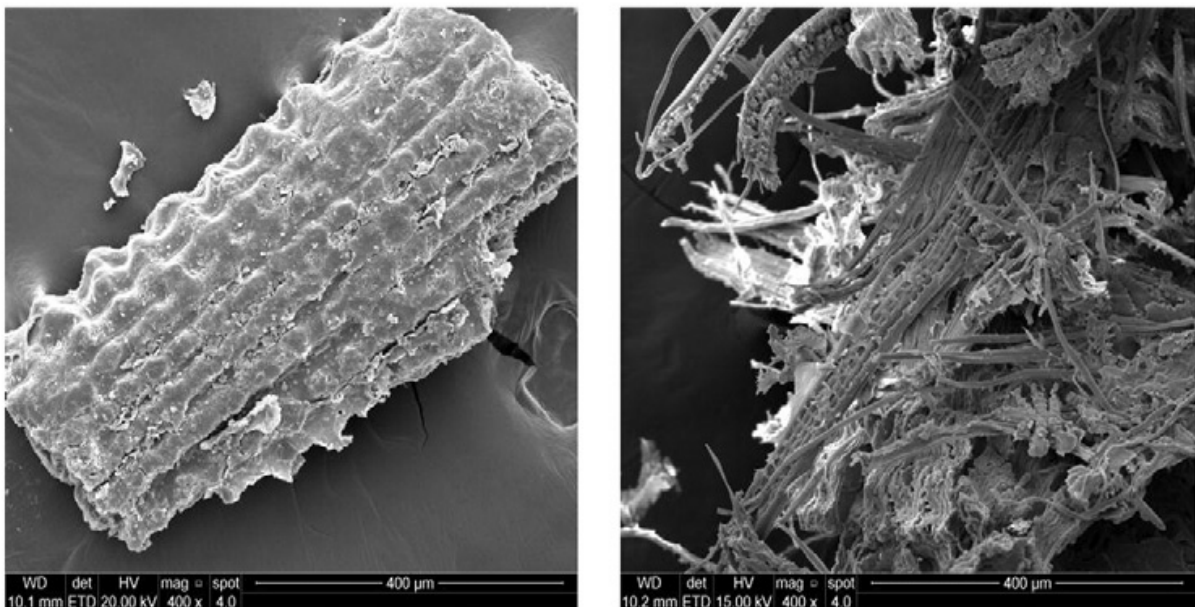


Figura 3.6. Comparação de MEV para a casca de arroz e da celulose extraída da casca de arroz (BERNARD et al., 2016).

Normalmente associados à celulose são encontradas a hemicelulose e a lignina. A hemicelulose, é o segundo carboidrato mais abundante de biomassa lignocelulósica depois da celulose, consiste em vários açúcares derivados da glicose e com diferentes substituintes que têm potencial para ser integrados em uma ampla variedade de aplicações, tais como emulsionantes e estabilizantes nas indústrias cosmética, biomédica e alimentar (XU; SUN; SUN, 2014). Os processos de pré-tratamento tradicionais para fibras de celulose, fabricação de papel e outras indústrias relacionadas têm sido amplamente dedicadas a maximização do rendimento celulósico, enquanto a maioria das hemiceluloses é desperdiçada. A utilização de hemiceluloses tem sido o elemento-chave no desenvolvimento de tecnologias econômicas baseadas em celulose (XU et al., 2017).

Já a lignina é um polímero natural, não carboidrato, presente na parede celular fortemente ligado a celulose, servindo como uma espécie de adesivo para suportar a planta (PERRONE et al., 2016). A lignina, um único polímero aromático naturalmente disponível tem uma estrutura amorfa tridimensional demonstrada na figura 3.7 que consiste em estrutura de fenilpropano metoxilado e em geral é constituída por três unidades principais; P-coumaryl, coniferilo e álcoois sinapílicos. (SINGH; DHEPE, 2016). A lignina é comercialmente isolada de produtos de lignocelulose através de um tratamento com NaOH com Na₂S a temperaturas entre 150 a 180 °C por 2 horas (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004).

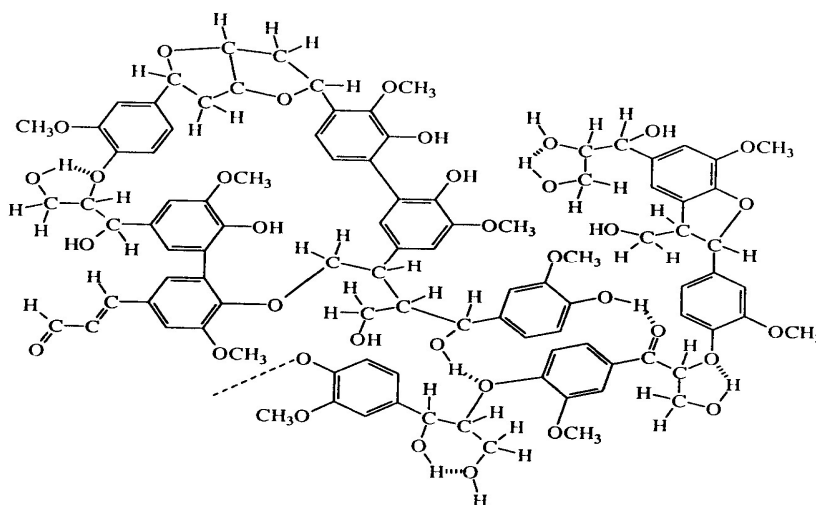


Figura 3.7. Estrutura molecular da lignina

3.3.1. Aplicações

A maioria dos trabalhos pioneiros publicados envolvendo celulose estão relacionados com a aplicação dessas nanoestruturas em nanocompósitos (morfologia, comportamento mecânico ou térmico), papéis (revestimento, adição a granel), em várias formulações aquosas (modificador de reologia, alimentos, cosméticos) ou mesmo em aplicações médicas (suportes, liberação de fármaco). (GARCÍA et al., 2016). Também existem trabalhos que utilizam a celulose como matéria prima para outros materiais como a obtenção de Polihidroxialcanoatos a partir da casca de arroz (HENG et al., 2017).

3.3.2. Extração

A casca de arroz é provavelmente a melhor fonte de celulose proveniente de resíduos agrícolas devido a ser um produto barato de larga produção. Consequentemente, existe grande interesse por parte dos pesquisadores em aperfeiçoar o processo de extração (BATTEGAZZORE et al., 2014). O método para extração de celulose da casca de arroz consiste em três etapas onde são separados individualmente cada um dos componentes majoritários da casca de arroz removendo a lignina, hemicelulose e a sílica, mantendo apenas a celulose desejada.

O tratamento ácido tem como objetivo hidrolisar a hemicelulose sob agitação constante. Normalmente é utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) sob agitação e temperaturas elevadas (BATTEGAZZORE et al., 2014). Em alguns processos a acidificação ocorre após o branqueamento e ao tratamento alcalino (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012) .

O tratamento alcalino tem como principal objetivo remoção da sílica (BATTEGAZZORE et al., 2014), mas também serve para remoção de parte da lignina e hemicelulose (PERRONE et al., 2016). Normalmente são utilizadas bases fortes, tais como NaOH (BATTEGAZZORE et al., 2014) e KOH (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012); nesse caso a casca de arroz moída é mantida sobre agitação por 2 horas a temperaturas elevadas. A última etapa é o branqueamento da celulose.

O branqueamento ou purificação é uma etapa realizada para a remoção da lignina. além de proporcionar um produto final mais homogêneo (GARCA et al., 2016). Na maioria dos casos, as pesquisas literárias mostram que as principais substancia de branqueamento utilizadas para o tratamento de celulose obtida a partir de casca de arroz são clorito de sódio (NaClO_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) o que muda de cada método são concentrações das soluções, tempo e temperatura de reação. O método utilizado no procedimento modelo foi clorito de sódio porém o produto resultante tem tonalidade amarela o que se faz necessário aplicar o branqueamento repetidas vezes para atingir a tonalidade desejada. Para tentar substituir o branqueamento utilizado (BATTEGAZZORE et al., 2014) com clorito de sódio foram testados dois métodos de branqueamento utilizando peróxido de hidrogênio adaptados de BARANA et al., (2016) e (TEODORO et al., 2011). Em todos os casos o produto é posto sobre agitação por cerca de 4 horas a temperatura de 90°C junto ao reagente de branqueamento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados neste trabalho serão divididos em dois tópicos, sendo estes aplicados para extrair a sílica e a celulose, ambas da casca de arroz proveniente da mesma fonte e que passou por um pré tratamento de lavagem conforme apresentado na Figura 4.1.

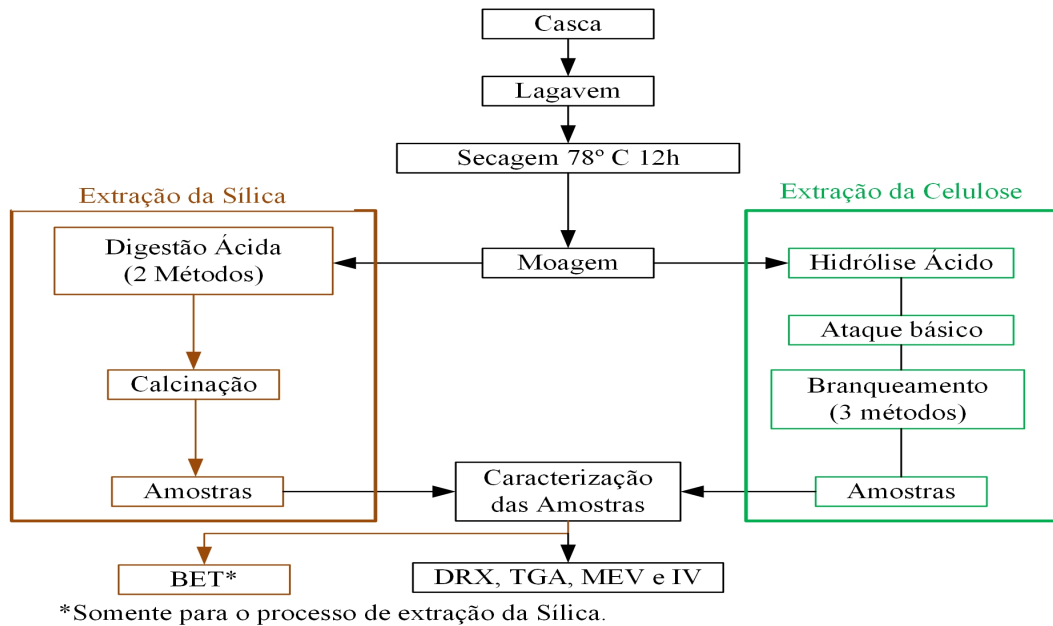


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia geral do processo de extração da sílica e celulose.

4.1. Casca de Arroz

A casca de arroz utilizada para estudo foi fornecida pela Cooperativa Arrozeiro Extremo Sul, Camaquã/RS. A casca de arroz bruta foi lavada com o auxílio de uma peneira em água corrente e posteriormente com água destilada para remover qualquer resíduo de arroz ou impurezas. Após, foi posta em estufa 70°C para secar durante 22 horas. Depois de seca, a casca foi moída num moinho de

bolas, com esferas de porcelana de tamanhos variados, por 24 horas, antes de ter início a extração.

A casca de arroz moída foi selecionada por granulometria, utilizando das peneiras em sequência de menor para maior Mesh, respectivamente; 9, 12, 20, 48, 100.

4.1.1. Extração da Sílica

O procedimento para extração de sílica utilizado como método modelo foi descrito por Fernandes e colaboradores (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014), que obtiveram seus melhores resultados em processos com ataque de ácido cítrico e acético. A Figura 4.2 demonstra um fluxograma simplificado do processo de extração.

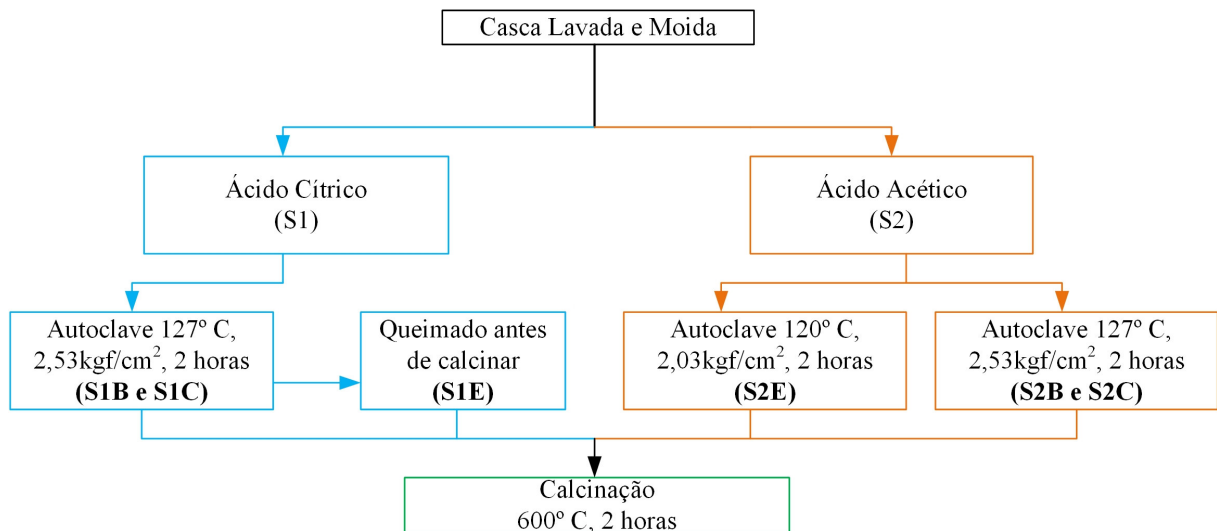


Figura 4.2. Fluxograma do processo de extração da sílica e também a nomenclatura utilizada para as amostras.

Primeiramente a casca de arroz já limpa e moída foi acidificada utilizando ácido acético 1,85 mol/L ou ácido cítrico 0,58 mol/L conforme a Tabela 4.1. As amostras então foram mantidas em autoclave a 127°C e pressão de 2,53 Kgf/cm² por duas horas. Após, as amostras foram lavadas com água destilada até a água de lavagem atingir o mesmo pH da água destilada. A água destilada utilizada apresenta

pH variando entre 5,0 e 6,0, valores determinados previamente a todos os ensaios. Após lavagem, as amostras foram secas em estufa por 20 horas. As amostras foram então calcinadas em mufla seguindo a curva de aquecimento descrito na Tabela 4.2. A amostra denominada S1E não seguiu a mesma curva de calcinação que as demais amostras, pois foi queimada em bico de Bunsen até estar completamente escura e não emitindo mais fumaça, após o que foi calcinada a 600°C por 180 min.

A amostra denominada S2E foi mantida na autoclave em uma temperatura diferente das demais amostras, tendo permanecido em temperatura de 120°C e 2,03 Kgf/cm² pressão.

Tabela 4.1. Dados a respeito da preparação das amostras

Denominação	Massa da Caca de arroz (g)	Ácido Utilizado	Volume do Ácido (mL)
S1E	24,89	Cítrico	250
S1B	24,99	Cítrico	250
S1C	25,00	Cítrico	250
S2E	25,03	Acético	250
S2B	25,07	Acético	250
S2C	24,99	Acético	250

Tabela 4.2. Curva de aquecimento de calcinação das amostras na mufla.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo na mufla (min)
30	200	10
30	400	10
30	600	>120

4.1.2. Celulose

Para a extração de celulose, um processo de três etapas utilizando ataques ácido, alcalino e sucessivos procedimentos de branqueamento por H_2SO_4 , KOH e $NaClO_2$, utilizado por (BATTEGAZZORE et al., 2014), foi adotado como procedimento modelo, apresentado no fluxograma da Figura 4.3. Também foram testados diferentes métodos de branqueamento com para a terceira etapa como demonstrado no fluxograma

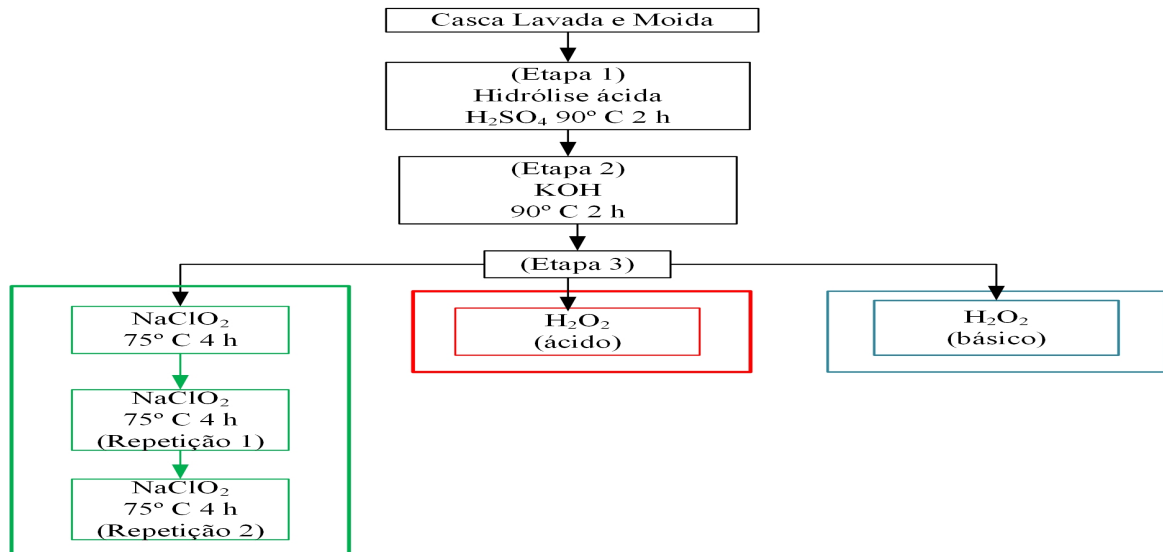


Figura 4.3. Fluxograma do método de extração de celulose

Na primeira etapa, 50,20 g de casca de arroz moída foi acidificada com 350 mL de ácido sulfúrico 10% (m/v), sob agitação mecânica, 500 rpm, e temperatura média de 86°C, por duas horas para que a hemicelulose fosse hidrolisada e as impurezas removidas. A suspensão foi filtrada em filtro poroso e o retido lavado com água destilada até atingir a mesma faixa de pH da água destilada, no caso 6,0 medido previamente. O produto resultante foi seco em estufa por 18 horas em aproximadamente 70°C.

Na segunda etapa, a sílica foi extraída utilizando 350 mL de solução de KOH 0,89 molar sobre agitação mecânica constante a cerca de 500 rpm e temperatura controlada de 90°C. Finalizada a reação, a amostra foi filtrada em filtro poroso e o retido foi lavado com água destilada até o pH da água de lavagem (pH=6) e seco em estufa por 18 horas a 70°C.

Na terceira etapa, ao produto resultante da etapa anterior, foram adicionados 350 mL de solução de NaClO₂ 0,65 mol/L. O pH foi ajustado com ácido acético concentrado para 4,5 e então a reação foi mantida a 75°C por quatro horas sobre agitação mecânica constante (500 rpm). O produto obtido depois de lavado e seco em estufa em cerca de 70°C por 24 horas.

Após passar pelas três etapas da reação uma porção da celulose obtida denominada Celulose A foi submetida a um novo processo de branqueamento para

se tentar obter um produto mais próximo do comercial, tal amostra foi denominada Celulose B. O processo foi repetido uma terceira vez para reforçar os efeitos do branqueamento na amostra, denominada Celulose C.

4.1.3. Processos alternativos para branqueamento da celulose extraída

4.1.3.1. Extração da celulose

As primeiras duas etapas da extração de celulose foram repetidas utilizando 49,75g de casca de arroz produzindo-se 20,50g de material para posterior branqueamento, que foram divididas em 4 porções.

4.1.3.2. Branqueamento alcalino

Para esse método foi utilizado 5,06 g da amostra foram tratadas com 150 mL de uma solução peróxido de hidrogênio 16% (m/L) com NaOH 5% (m/L) durante 90 minutos sobre agitação mecânica constante a temperatura de 55°C. Após reação o produto foi filtrado a vácuo até alcançar o pH da água destilada e seco em estufa a 50°C.

4.1.3.3. Branqueamento ácido

Foi posta 5,04 g para reagir utilizando 10 mL de peróxido de hidrogênio, 62,5 ml de ácido acético e 6 mL de ácido sulfúrico e avolumado a 150mL com água destilada. A reação foi conduzida em temperatura de 100°C por 4 horas sobre agitação magnética. Após isso, o meio reacional foi filtrado a vácuo e seco em estufa dezoito horas.

Um método adaptado foi testado dessa vez utilizando 5,03 g de amostra foi posto para reagir com 20 mL de peróxido de hidrogênio 65 mL de ácido acético e 5 mL de ácido sulfúrico. A reação durou 4 horas sobre agitação magnética constante a temperatura de 75 °C. Após o processo o material foi filtrado em o vácuo e seco em estufa a 50 °C por 18 horas.

4.2. Caracterização das amostras

As amostras de sílica e celulose produzidas foram analisadas utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) difração de raios-X (DRX), área superficial específica utilizando o método brunauer, emmett, teller (BET) e análise termogravimétrica (TGA).

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram analisadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS (LabCEMM) utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo: XL 30, Philips com espectrometria de raios-X de energia dispersa (EDS) para análise elementar acoplado.

A avaliação morfológica das amostras foi obtida com um microscópio Inspect F50, da marca FEI, operando a 20,00 kV. As amostras foram preparadas por decantação em um *stub* de alumínio e metalizadas com ouro

4.2.2. Difração de Raio X

As amostras foram enviadas para análise de difração de raios-X no Laboratório de materiais nano estruturados do parque tecnológico da PUCRS (LMN GEPSI) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operado a 40 kV e 20 mA. A radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) na faixa ($3\text{-}40^\circ$) com passo 0,02 e tempo de varredura de 1,0 Min. Eq. (1) foi utilizado para calcular o índice de cristalinidade dos materiais (CrI) pelo método Segal [36].

4.2.3. Área de superfície específica (BET)

As áreas de superfície específica das amostras de sílica sem tratamento ácido S0 e amostras tratadas com ácidos S1B, S1E e S2C foram analisadas

utilizando o método de área de sorção de nitrogênio pelo método de Brunauer-emmett-teller (BET) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram enviadas para o laboratório externo ACIL & WEBER COMÉRCIO E SERVIÇOS LTDA em vila Bela, São Paulo. Foi utilizado o equipamento quantachrome nova 4000.

4.2.4. Análise termogravimétrica

As amostras foram analisadas utilizando um equipamento de análise termogravimétrica da marca TA Instruments modelo SDT Q 600, numa faixa de temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando de 8 a 9 mg por amostra e em atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi realizada utilizando o equipamento da Marca Perkin Elmer spectrum One modelo: FT-IR spectrum. Foram realizadas análises de absorvância e transmitância com acessório de refletância de ATR de 650 a 4000 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após a extração e caracterização das amostras através dos procedimentos descritos no capítulo anterior.

5.1. Granulometria da casca de arroz

A granulométrica foi calculada utilizando o método de análise granulométrica utilizando peneiras conforme descritas na Tabela 5.1. A média ponderal obtida foi 36,11 mesh, equivalente a 515,9 nm foi calculada a partir da média de massa retida em cada peneira. A Figura 5.1 mostra o produto obtido.

Tabela 5.1. Tamanho granulométrico da casca de arroz.

Peneira (mesh)	Massa retida (g)	Tamanho médio (mesh)	Massa %
<9	0	9	0
9<12	110	10,5	28
12<20	46	16	12
20<48	150	34	38
48<100	70	74	18
100<	22	100	6



Figura 5.1 Casca de arroz após moagem.

5.2. Silica

5.2.1. Rendimento

As reações tiveram um rendimento médio de 12% em relação à massa bruta utilizada para a reação, e estão de acordo com dados da literatura (MARIN et al., 2015). A casca de arroz comumente possui 16% da sua massa em sílica. Os rendimentos obtidos bem como a quantidade de sílica estimada estão apresentados na Tabela 5.2. Ambas os ácidos obtiveram um rendimento dentro do desvio padrão mesmo que as amostras com ácido acético tenham um rendimento pouco superior a as amostras de ácido cítrico

Tabela 5.2. Relação de massa para a extração de Sílica

Amostra	Massa (g)			Rendimento da Reação (g/g)	Sílica estimada* (g/g)	Rendimento da extração** (g/g)
	Bruta	Após acidificação	Após calcinação			
S1E	24,89	16,1945	3,0289	12,17%	3,98	76,06%
S1B	24,99	16,5355	3,0070	12,03%	4,00	75,21%
S1C	25,00	16,5597	2,9956	11,98%	4,00	74,89%
S2E	25,03	18,7686	2,9629	11,84%	4,00	73,98%
S2B	25,07	18,7626	3,1450	12,54%	4,01	78,41%
S2C	24,99	18,6970	3,1090	12,44%	4,00	77,76%

*Quantidade de sílica que se estima ter na massa de casca de arroz pesada, com base na literatura.

** Rendimento em relação à Sílica estimada.

Observa-se que os rendimentos variaram de 73,98% a 78,41% dependendo do procedimento adotado.

5.2.2. MEV-EDS

A Tabela 5.4 mostra os teores de O e Si obtidos por EDS, as micrografias estão inseridas no anexo. Pode-se observar que o tratamento foi eficaz ao produzir sílica. O teor de oxigênio na amostra é aceitável uma vez que é esperado que a sílica estivesse na forma da molécula SiO_2 . A presença de impurezas na amostra S0 é inevitável, pois essa não passou por tratamento ácido (branco). Observa-se na amostra S2E a presença resquícios de potássio. Isto se deve ao fato desta amostra, em particular, ter reagido com temperatura e pressão menores não sendo suficiente para extrair-lo completamente, provando que esse método não é o mais adequado para a extração de uma sílica de alta pureza, entretanto os valores do contaminante são baixos podendo ainda ter outras aplicações.

Tabela 5.3. Resultados de análise elementar das amostras de sílica por EDS

Amostras	O (%)	Si (%)	K (%)	Ca (%)
S0	53,03	44,65	1,19	1,14
S1E	53,27	46,73		
S1B	53,97	46,03		
S1C	43,03	56,97		
S2E	57,77	41,59	0,64	
S2B	49,78	50,22		
S2C	46,36	53,64		

5.2.3. MEV-FEG

A Figura 5.2 apresenta imagens de microscopia das amostras acidificadas com ácido cítrico.

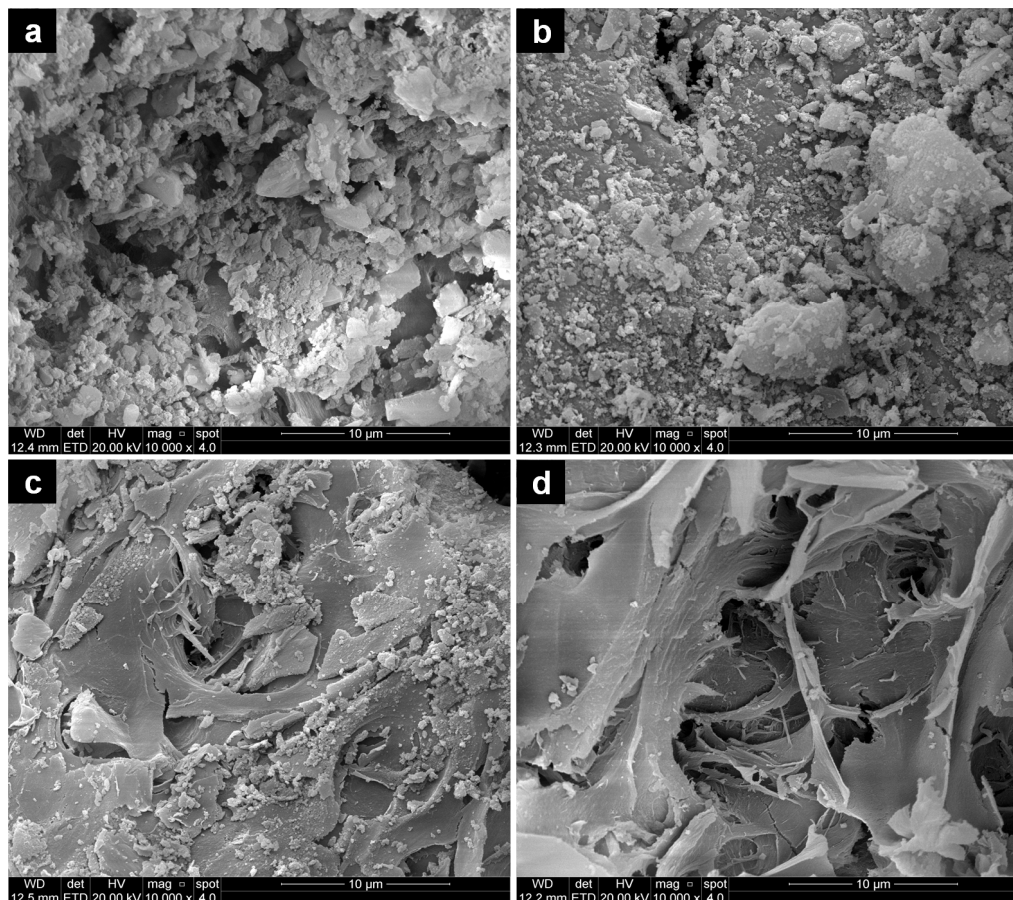


Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG das amostras (a)S0, (b)S1E, (c)S1B, (d)S1C. todas as imagens estão na escala de 10 µm.

Em comparação à amostra S0 pode-se observar que, no geral as amostras que recebem tratamento ácido apresentam um aspecto menos rugoso que a original e também é possível perceber apresentam aspectos com pequenos aglomerados de partículas naquelas amostras tratadas com ácido cítrico, o que fica muito evidente na amostra S1C (Fig.5.2 (d)). Na amostra S1E ainda é possível observar a presença de grãos em maior quantidade quando comparado às amostras S1B e S1C. Estas diferenças observadas na morfologia devem ser provavelmente consequência da queima previa que a amostra sofreu antes da calcinação.

As amostras tratadas com ácido acético são mostradas na Figura 5.3. Como pode ser observado elas apresentam aspecto muito próximos de estrutura morfológica às amostras tratadas com ácido cítrico, lisas com grandes poros e pequenos grãos. Já em relação à amostra S2E podemos observar a presença muito maior de pequenos grãos em relação às demais amostras, isso se deve provavelmente a presença de impurezas como destacado em outras análises.

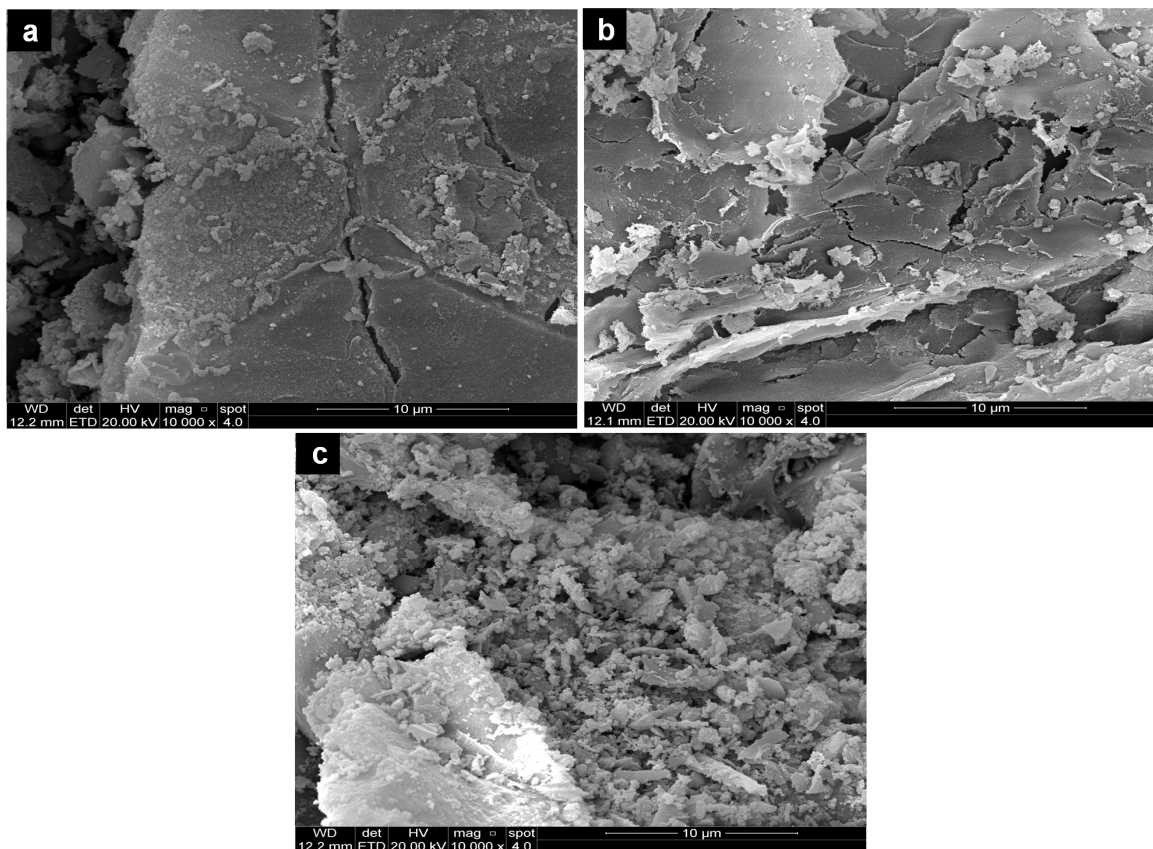


Figura 5.3 Imagens de MEV-FEG das amostras (a) S2B, (b) S2C, (c) S2E respectivamente. Todas as imagens estão na escala de 10 µm.

A imagem do MEV da Sílica não corresponde a sua aparência tradicional (MARIN et al., 2015) pois seus grãos estão muito grandes sendo necessário uma moagem mais adequada. Porém as imagens obtidas para o ácido cítrico estão de acordo com as obtidas por (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014)

5.2.4. DRX

Nas figuras 5.4 estão os resultados obtidos para a análise das amostras de Sílica no DRX. O pico referente ao ângulo de 2θ entre 20 e 30 graus é característico de Sílica amorfa o que está de acordo com a literatura (PINEDA et al., 2012). Além disso, é possível observar um pequeno pico entre 25 e 30 graus, que segundo a literatura corresponde a cristobalita, a forma cristalina da Sílica (PINEDA et al., 2012). Também é possível notar, como destacado na Figura 5.5, que as amostras que foram tratadas com ácido acético apresentam picos de menor intensidade em relação às obtidas com ácido cítrico. E também a amostra S1E foi a que apresentou maior intensidade.

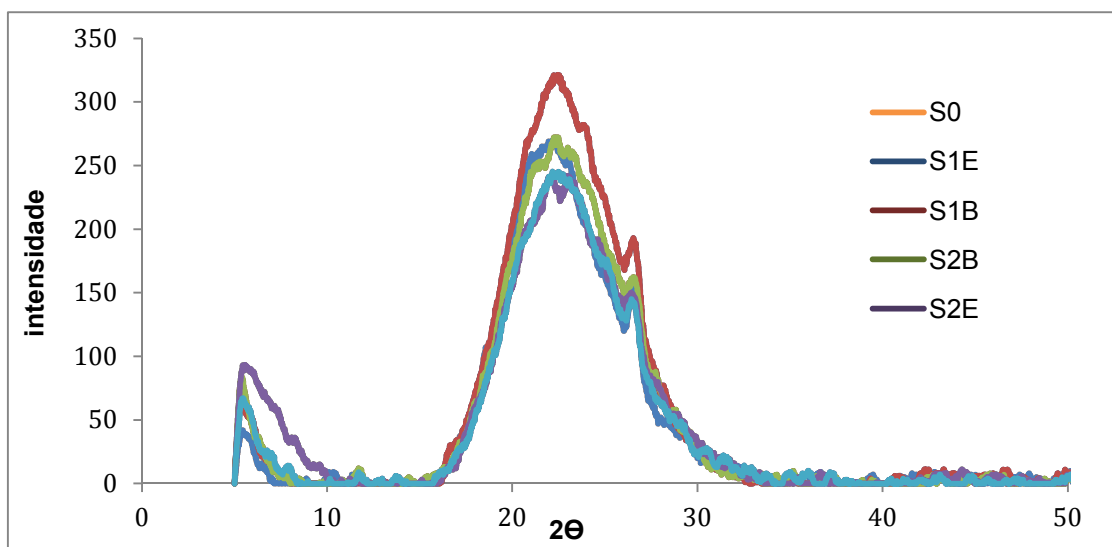


Figura 5.4. difratogramas da amostras de sílica S0, S1E, S1B, S2E, S2B.

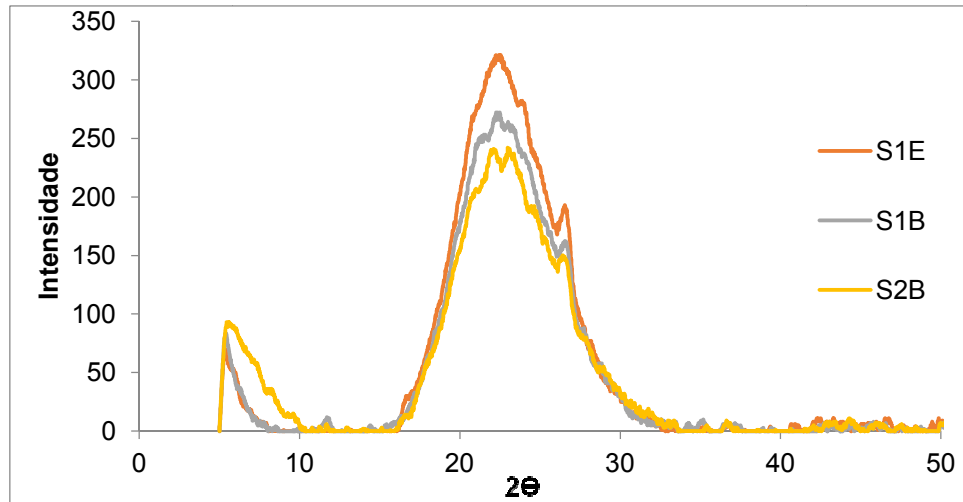


Figura 5.5. Gráfico destacando os resultados para S1E, S1B,

5.2.5. Infravermelho

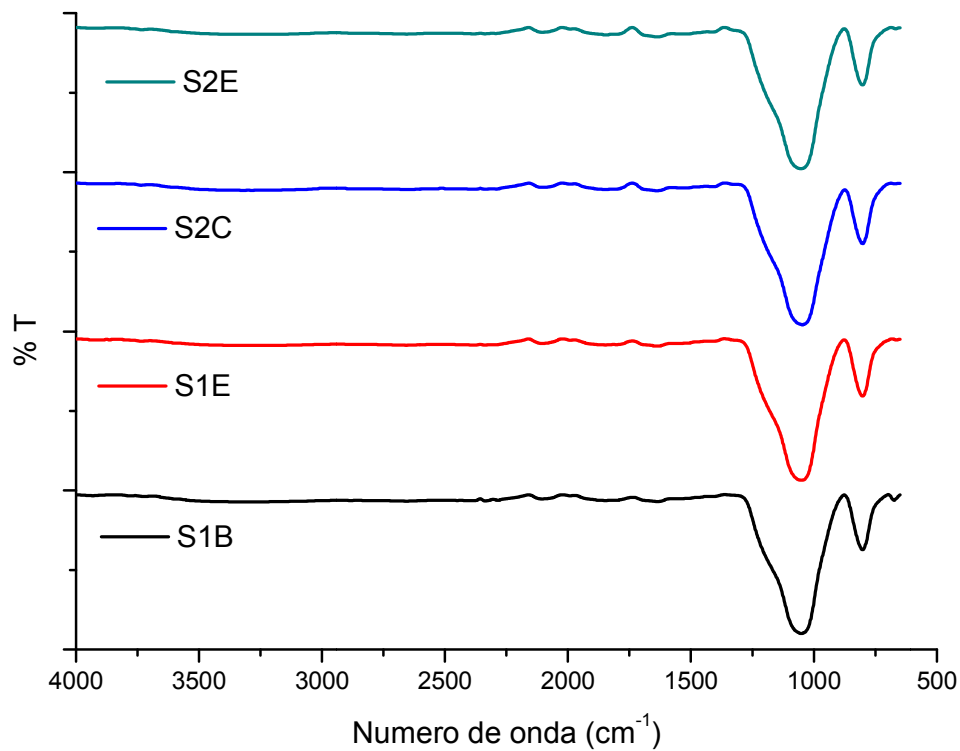


Figura 5.6 Espectros de infravermelho obtido para todas as amostras de sílica.

Na figura 5.6 demonstra que os picos característicos da sílica entre 799 e 465 cm^{-1} , (MARIN et al., 2015) sem nenhum outro pico significativo isso confirma o alto grau de pureza da sílica obtida. Mesmo que os picos estejam levemente deslocados ainda são semelhantes aos de (MARIN et al., 2015) sem nenhum pico característico da celulose.

5.2.6. Área de Superfície Específica

Os resultados demonstrados na Tabela 5.4 mostram que o método utilizado é bastante eficiente em aumentar a área superficial da amostra. As amostras demonstram um aumento de cerca de 60% se comparado à amostra em branco (S0). As amostras também têm uma área de superfície relativamente maior que a apresentada por outros métodos, como as obtidas por (FERNANDES; SABINO; ROSSETO, 2014) 235 m^2/g e 271 m^2/g .

Tabela 5.4. Valores obtidos para Área de Superfície Específica de diferentes amostras de Sílica obtidas a partir de BET.

Amostra	Área superfície (m^2/g)	Volume total dos poros (cc/g)
S0	160,56	0,2430
S1B	259,24	0,3471
S1E	272,60	0,3419
S2C	276,53	0,3359

5.2.7. TGA

Nas figuras 5.7 e 5.8 estão demonstrados a comparação entre análise de TG da amostra de sílica S1E em ar sintético e nitrogênio. A maior perda de massa ocorre na faixa de 30 a 120 $^{\circ}\text{C}$ que se deve a perda de umidade. (KHAWAS; DEKA, 2016) não nenhuma outra grande perda no TGA com Nitrogênio e ao final da operação os 95,45% são de materiais não voláteis. Enquanto no TGA com ar sintético há uma pequena perda na faixa entre 430 e 530 $^{\circ}\text{C}$ atribuída a resquícios de Carbono da

celulose e os 94,94% remanescentes se devem a Sílica não volátil. Essa análise serve para demonstrar o alto grau de pureza da sílica.

A amostra S1E foi tomada como exemplo, mas todas a demais amostras de sílica seguem o mesmo padrão e suas massas restantes estão representadas na tabela 5.5

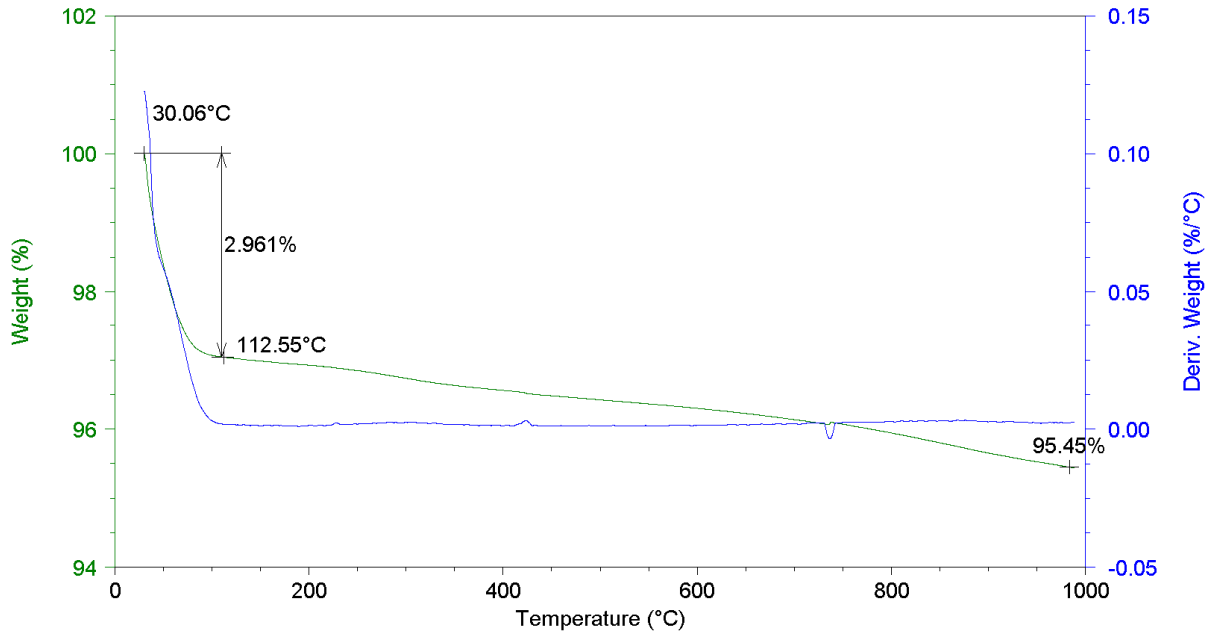


Figura 5.7 TGA para amostra de sílica S1E em atmosfera de nitrogênio

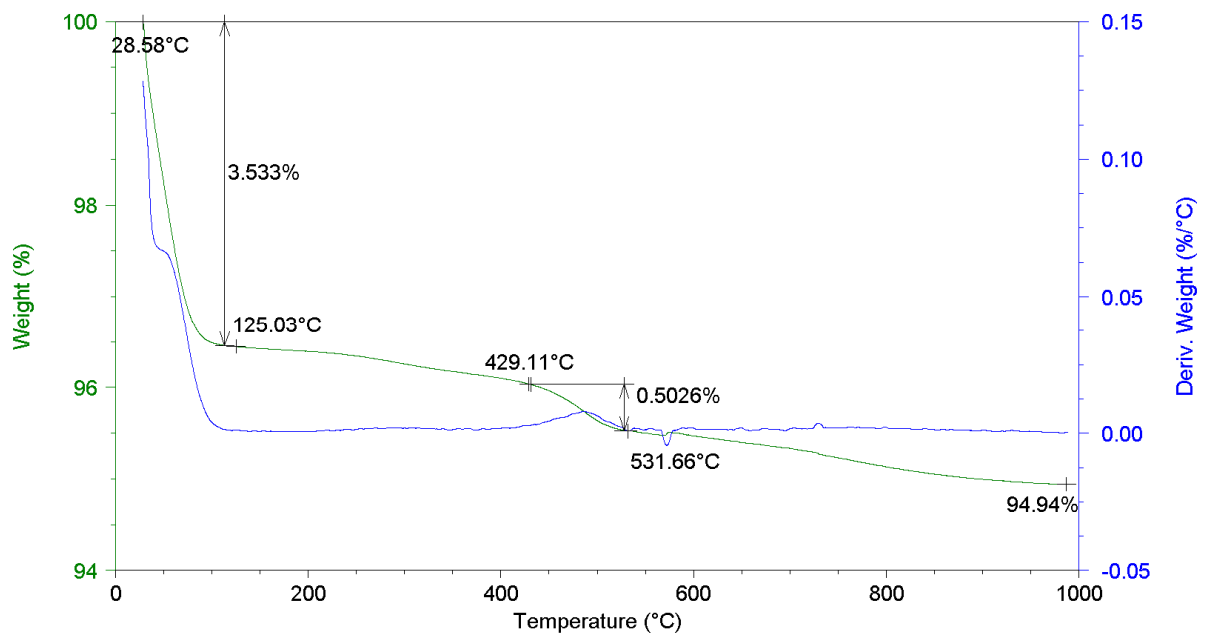


Figura 5.8 TGA e DTGA para amostra de sílica S1E em atmosfera de ar sintético

Tabela 5.5. Massa resultante para as amostras de sílica na análise de TGA onde o R_N é o resultante da análise com atmosfera de nitrogênio e R_{AR} com ar sintético

Amostra	R_N (m/m)	R_{AR} (m/m)
S1B	96,20	96,22
S1C	96,19	96,25
S1E	95,45	94,94
S2B	97,94	96,37
S2C	98,36	95,74
S2E	97,88	96,92

5.3. Celulose

5.3.1. Rendimento

Para o processo de extração de celulose foi usado como material de partida em média 50,20 g por ser dividido em múltiplas etapas. Cada etapa apresentou um rendimento conforme demonstrado na Tabela 5.6. Observa-se que o rendimento obtido ao final de todo o processo é de 30% o que corresponde à 84,51% da celulose estimada para a massa inicial de casca de arroz utilizada conforme a referência (MARIN et al., 2015).

Tabela 5.6. Massa media utilizada em cada etapa do processo de extração de celulose e cálculo de massa perdida.

	Massa (g)	Perda de massa (%)
Inicial	50,2	0
m resultante A	40,6	19
m resultante B	20,04	60
m resultante C	14,85	70

5.3.2. Branqueamento da Celulose

Ao final do processo de extração o material resultante denominado Celulose A exibia um tom amarelo claro conforme demonstrado na Figura 5.9, diferente da sua versão comercial, que apresenta coloração completamente branca, também identificado da Figura 5.9.

Por esse motivo, como foi descrito anteriormente, ela foi submetida a um novo processo de branqueamento que resultaram nas amostras denominadas Celulose B que passou por dois processos e aparentava uma tonalidade muito mais clara que a celulose A, porém ainda mais amarelada que a branca celulose comercial. A celulose C que passou por três processos de branqueamento e, ao menos fisicamente, se assemelhava a celulose B.

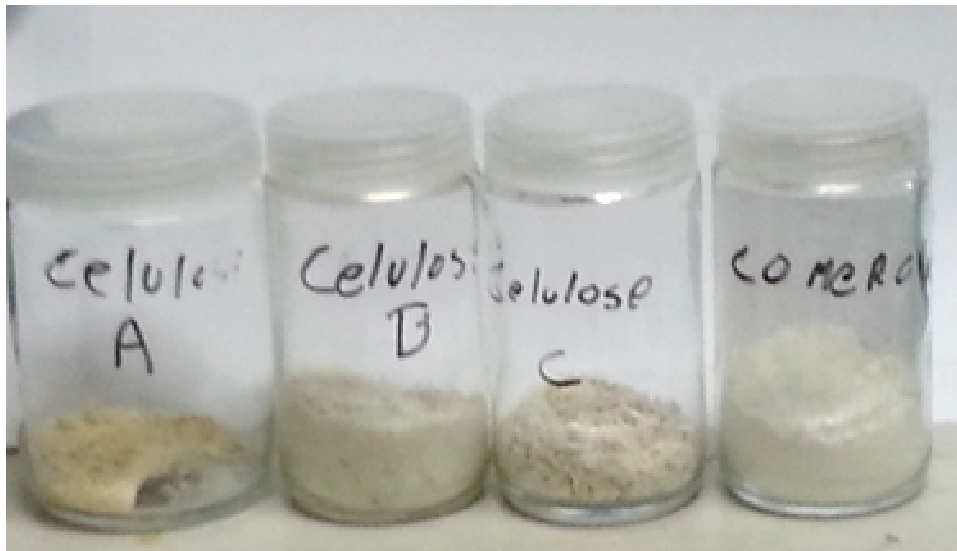


Figura 5.9 Celulose obtida após passar pelas 3 etapas de purificação. Celulose A: Amostra que passou por duas etapas de branqueamento. Celulose B: Amostra que passou por três etapas de branqueamento. Celulose C e Celulose comercial para comparação.

O produto resultante do branqueamento alcalino rendeu 4,41 g e apresentou tonalidade amarelada conforme demonstra no frasco I e II da Figura 5.10. O processo foi repetido e também foi realizado um outro teste utilizando reagentes de outra fonte, mas o resultado final não variou.

O produto resultante do branqueamento ácido pesava 3,39 g e possuía intensa tonalidade escura, queimado devido a temperatura elevada como exibido no Frasco III da Figura 5.10. O produto resultante do método de branqueamento ácido

adaptado atingiu a tonalidade desejada, conforme o frasco IV na Figura 5.10 e rendeu 3,1770 g de celulose equivalente a 72,98% de eficiência da extração bem inferior ao rendimento obtido para após o tratamento com NaClO_2 .

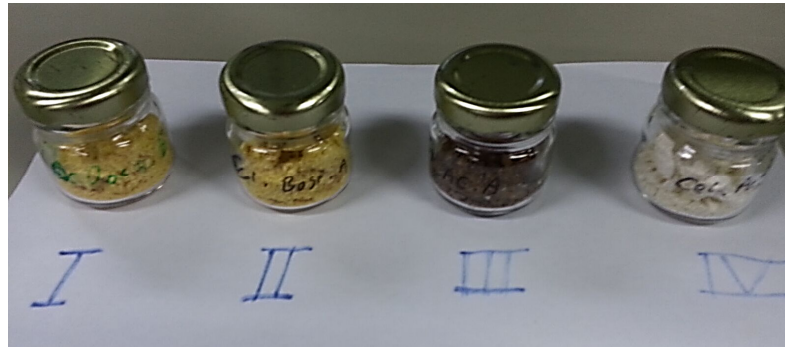


Figura 5.10. Fracos contendo celulose que passou por diferentes métodos de branqueamento.

5.3.3. MEV-FEG

Como é possível observar pela Figura 5.11 que o efeito de branqueamento não é apenas estético sendo que na imagem “a” que representa celulose com um tratamento simples é possível notar que as fibras ainda estão muito ligadas enquanto na imagem “b” onde a celulose recebeu dois branqueamentos as fibras estão mais dispersas. O fenômeno se intensifica com 3 branqueamentos conforme representado na imagem “c”.

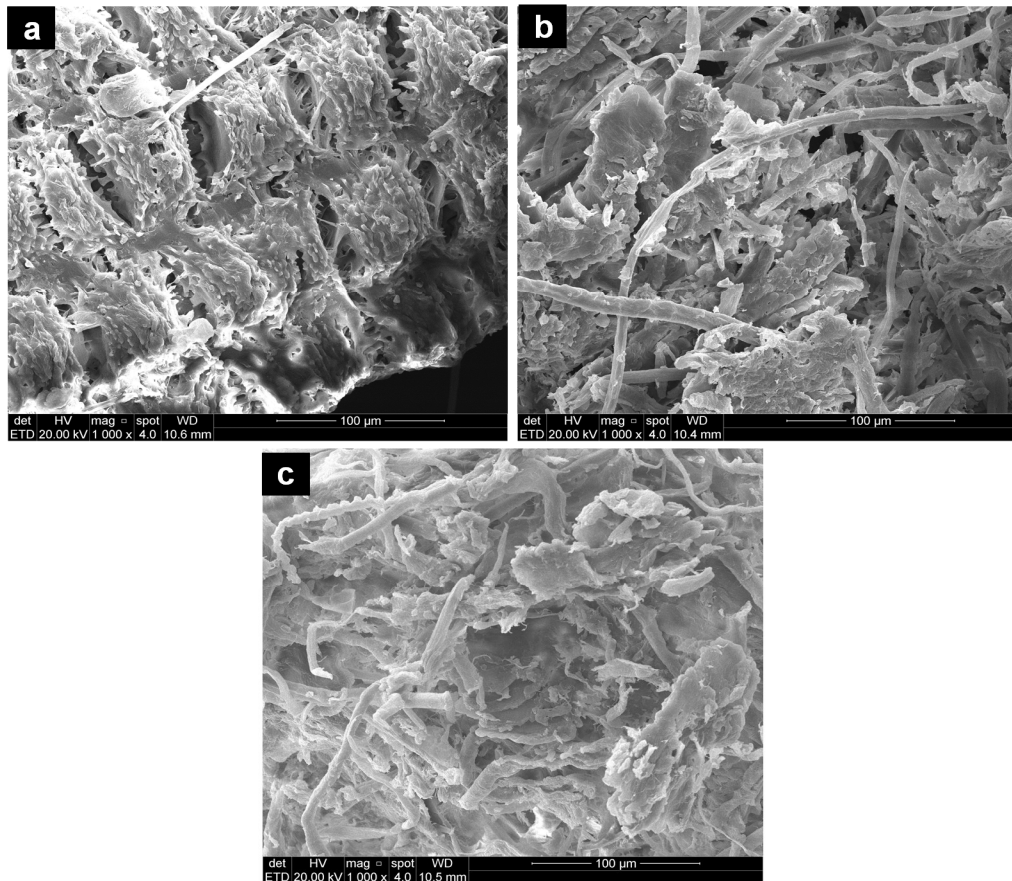


Figura 5.11 Imagens de MEV obtidas para amostras de celulose (a) com apenas um branqueamento celulose (b) com dois branqueamentos e celulose (c) com três branqueamentos. Todas as imagens estão na escala de 100 µm.

A figura 5.12, mostra que o tratamento com NaOH foi praticamente ineficiente ao modificar o estado físico da casca de arroz uma vez que as fibras da celulose ainda estão fortemente ligadas. O tratamento com o ácido acético por outro lado mostrou-se mais eficiente ao soltar as fibras de celulose como podemos ver pela imagem b onde a várias fibras espalhadas diferente da imagem a onde essas ainda estão juntas no formato original da casca de arroz porem esse ainda é menos efetivo que o tratamento com NaClO₂.

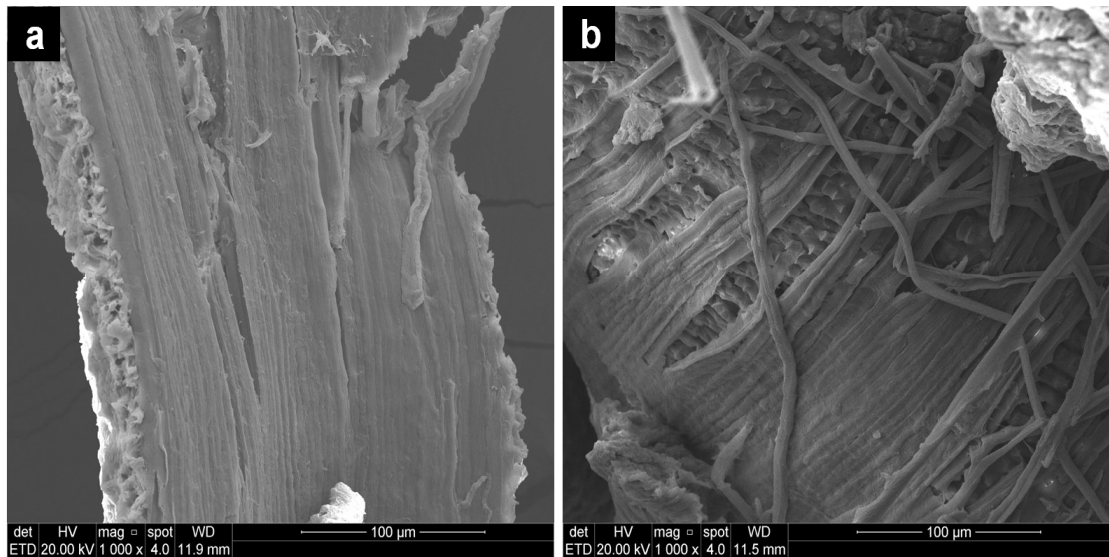


Figura 5.12 Imagens de MEV obtidas para amostras que passaram por branqueamento alcalino (a) e branqueamento ácido (b) ambas na escala de 100µm.

Comparado os resultados obtidos para outros métodos para extração de celulose de casca de arroz (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; MARIN et al., 2015), nota-se que a celulose não alcançou o estado ideal com suas fibras totalmente soltas ainda tendo alguns resquícios da casca de arroz.

5.3.4. DRX

Na figura 5.13 apresenta os resultados obtidos para celulose no DRX. Observa-se que o maior pico se encontra entre $2\theta = 22$ o que corresponde ao plano cristalográfico da celulose (ROSA et al., 2012). Além disso é possível observar que a celulose A possui uma intensidade menor que aquelas que passaram por mais tratamentos de branqueamento. O cálculo do índice de cristalinidade pode ser realizado a partir da equação 5.1 (FOCHER et al., 2001)

$$CrI(\%) = \frac{A_{cris} - A_{am}}{A_{cris}} \times 100 \quad [5.1]$$

Segundo a equação Cr.I é o índice de cristalinidade calculado a partir da área do pico cristalino A_{cris} e a área do pico amorfo A_{am} . (FOCHER et al., 2001) Segundo a equação podemos determinar que a celulose A possui um grau de cristalinidade

igual a 74,92% que é pouco menor que a celulose B com 73,47% e da celulose C com 72,87%. É possível notar que a cristalinidade diminui ligeiramente com os processos de branqueamento contínuos, mas mesmo assim em sua maior parte a celulose proveniente da casca de arroz apresenta caráter cristalino. Mesmo assim a sílica possui um caráter muito mais amorfo em relação a celulose obtida da casca de arroz cujo o índice de cristalinidade costuma ser entre 83% a 88% (BERNARD et al., 2016; FOCHER et al., 2001)

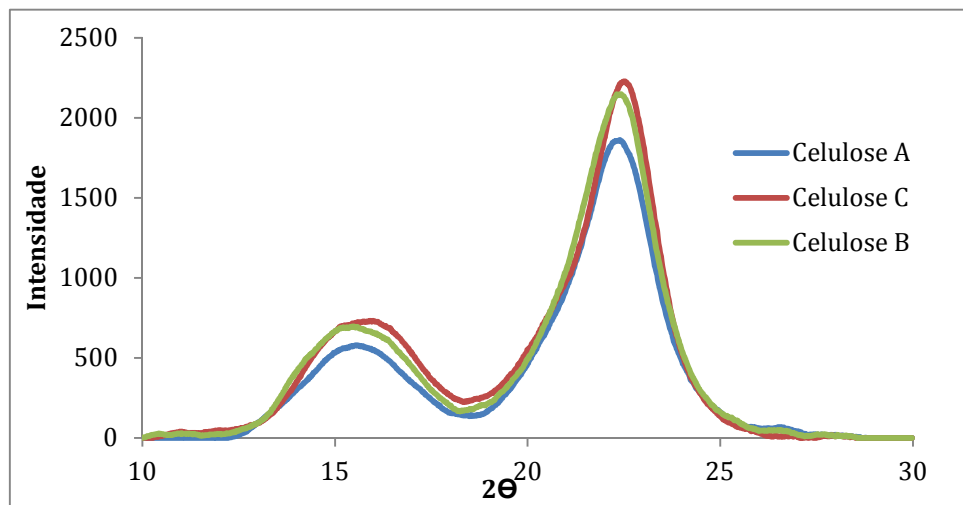


Figura 5.13. Gráfico apresentando os resultados do DRX obtidos para celulose em que passaram por diferentes processos de Branqueamento.

5.3.1. Infravermelho

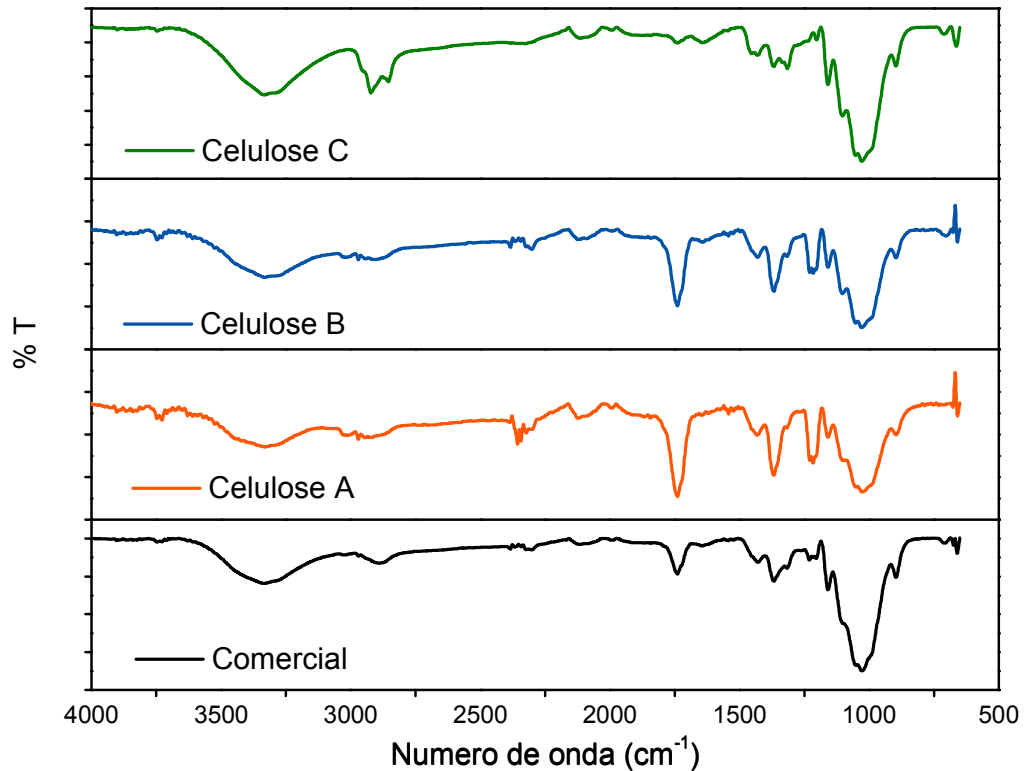


Figura 5.14 Espectros de infravermelho obtido para celulose que passaram por diferentes métodos de branqueamento e celulose comercial para comparação para comparação.

Podem-se observar na figura 5.14 picos característicos da celulose como descritos na tabela 5.7, é importante ressaltar que os espectros da celulose A e B apresentam um pico de 1739 cm⁻¹ pico esse característico da carbonila (C=O) que não faz parte da molécula de celulose, Essa carbonila deve estar associada à molécula de lignina que apresenta um aldeído, sendo o único gráfico que não apresenta esse pico é possível afirmar que a amostra de celulose C obteve sucesso em remover completamente a lignina, algo que nem mesmo a celulose comercial apresenta.

Os resultados obtidos estão dentro dos parâmetros que caracterizam a celulose incluindo sendo muito semelhante a celulose obtida por outros métodos (ANG et al., 2012; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012)

Tabela 5.7. Tabela descrevendo os picos do espectro da celulose (ANG et al., 2012).

Número de onda (cm ⁻¹)	Origem
0800 – 950	C-H
~1035	C-O
~1457	C-H
~1513	C = C-C ^a
~1637	O-H
~2919	C-H
~2995	O-H

5.3.2. TGA

As figuras 5.15, 5,16 e 5,17 representam a amostra de celulose C, celulose B e celulose A respectivamente em atmosfera de nitrogênio. Três diferentes processos de perda de massa foram observados na curva TGA demonstrado na figura 5.15. A perda de massa inicial foi encontrada na faixa de temperatura de 31 -112 °C devido à remoção de água ligada. (KHAWAS; DEKA, 2016) A segunda etapa de decomposição, até 260°C, é usualmente associada à decomposição de hemicelulose (SUNGSUK et al., 2016). A maior faixa de temperatura de 150 - 400 °C foi atribuída à despolimerização térmica de carboidratos e lignina. Os picos nas curvas foram a temperatura máxima de degradação 400°C (T_{max}) correspondente à decomposição térmica da celulose (KHAWAS; DEKA, 2016).

A curva para a celulose C ficou muito mais clara de diferenciar os picos em relação ao de celulose A e B e a massa resíduo de todas elas ficou a baixo de 20% um valor levemente menor do que os normalmente encontrados em literaturas (HENG et al., 2017; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012).os demais parâmetros das curvas estão dentro das reverencias.

Celulose C

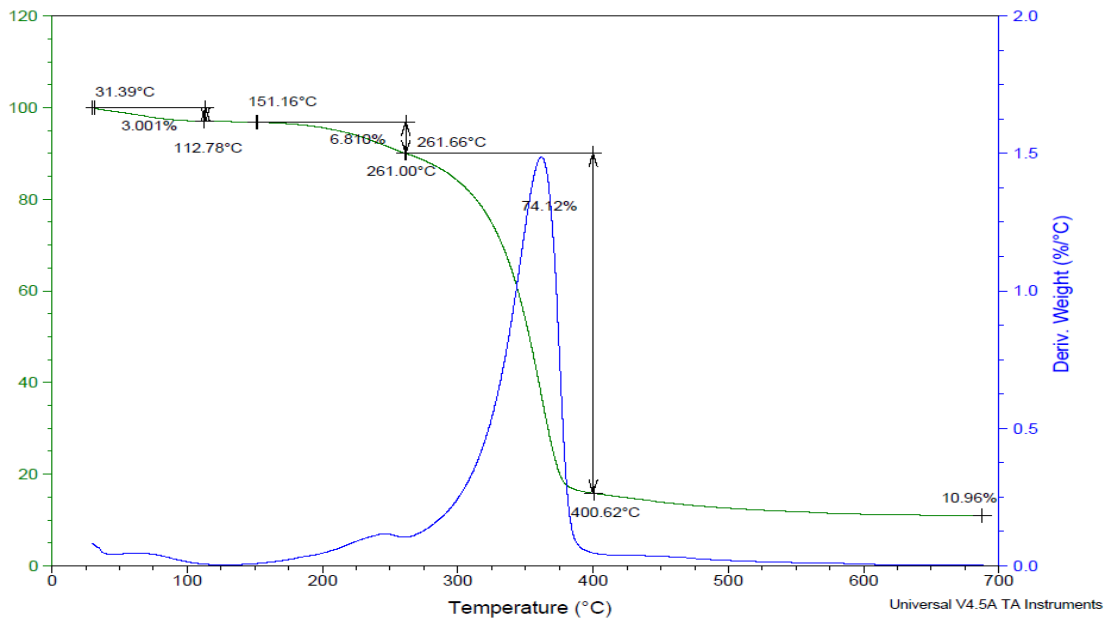


Figura 5.15. Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose C em atmosfera de nitrogênio.

Celulose B

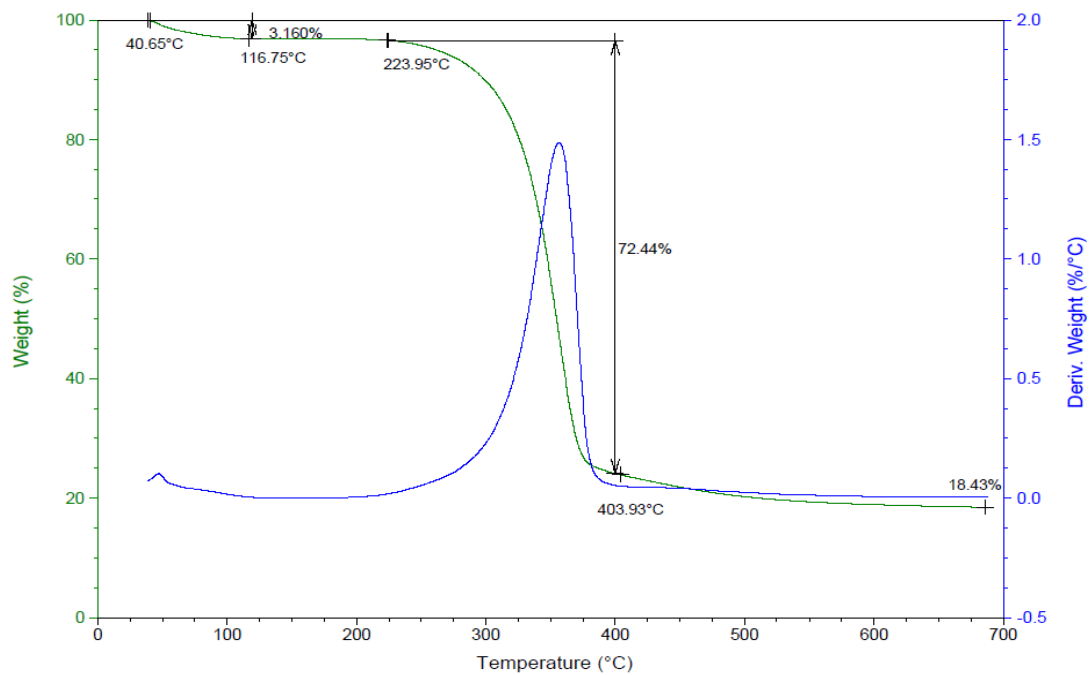


Figura 5.16 Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose B em atmosfera de nitrogênio

Celulose A

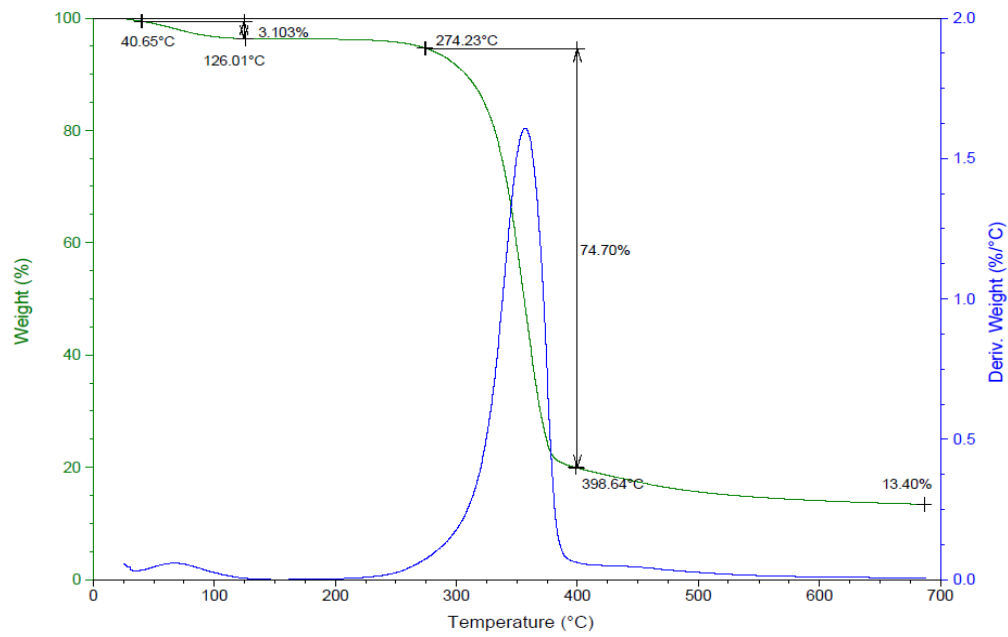


Figura 5.17 Gráfico obtido para o TG para amostra Celulose C em atmosfera de nitrogênio

6. CONCLUSÕES

Os métodos testados para extração de Sílica se mostraram bastante eficientes em extrair da casca de arroz uma sílica de alta pureza e grande área de superfície e dentre os ácidos testados aquele que se mostrou mais eficiente foi o ácido acético, pois a sílica proveniente deste possui caráter mais amorfo e área de superfície maior além de ter sido obtida com rendimento melhor.

Ao queimar a casca de arroz em bico de bunsen e remover toda a água ainda remanescente na matéria prima além de aumentar o caráter amorfo da sílica. O que é bastante vantajoso para diversas aplicações, embora, não seja esse método que possui a maior área de superfície.

A sílica obtida pela reação na autoclave, com temperatura e pressão inferior a 127°C e $2,53 \text{ Kgf/cm}^2$ não foi capaz de remover completamente o potássio, o que apesar de ser menos eficiente que os demais métodos no objetivo de produzir uma sílica de alta pureza, os valores de contaminante não chegam a ser prejudiciais podendo ainda ter outras aplicações

Ao comparar os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas de infravermelho e Microscópio eletrônico de varredura. É possível afirmar que a sílica resultante do processo temais de 95% de pureza.

Quanto à celulose, o processo dividido em três etapas teve um bom rendimento, mas o produto obtido variou dependendo do processo de branqueamento. Embora o processo com peróxido de hidrogênio e ácido acético tenha gerado um produto com aparência macroscópica, o processo utilizando clorito de sódio teve melhor resultado no microscópio eletrônico de varredura.

Pode se observar com a ajuda no microscópio eletrônico de varredura que os branqueamentos sucessivos com clorito de sódio se mostram capazes de melhorar a qualidade do produto a cada nova aplicação, além de remover impurezas, como o demonstrado do infravermelho. Entretanto deve-se considerar o alto custo do clorito de sódio e seu risco de toxicidade para a utilização desse método.

Com base nos resultados, é possível afirmar que o objetivo do trabalho foi cumprido os métodos testados são eficientes e os produtos obtidos possui alta pureza e um rendimento satisfatório

O objetivo deste trabalho é desenvolver e aplicar metodologias eficientes, para a obtenção em escala de laboratório, de sílica e celulose a partir da casca de arroz. Para a Sílica o método de extração mais eficiente foi a acidificação com ácido acético , e no caso da celulose em bora seja mais custoso o NaClO_2 aplicado repedidas vezes é o eficiente em produzir uma celulose de melhor qualidade

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos seria possível complementar o presente trabalho abordando aspectos que não tiveram tempo de ser experimentados tais como:

Estudar um método em que seja possível extrair simultaneamente sílica e celulose sem que seja preciso sacrificar o outro.

Estudar a aplicação de sílica e celulose proveniente da casca de arroz como aditivos para processamento de polímeros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANG, T. N. et al. Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 67, 2012.
- BARANA, D. et al. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 31–39, 2016.
- BATTEGAZZORE, D. et al. Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): Preparation and characterization. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1813–1821, 2014.
- BERNARD, F. L. et al. New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 131–138, 2016.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004.
- CONAB. **Primeiro Levantamento Monitoramento Agrícola**. [s.l.: s.n.]. v. 2
- DELLA, V. P.; KÜHN, I. Do Tratamento Da Cinza De Casca De Arroz. 2002.
- FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, p. 160–163, 2014.
- FOCHER, B. et al. Structural differences between non-wood plant celluloses: Evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 3, p. 193–208, 2001.
- GARCÍA, A. et al. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26–38, 2016.
- HENG, K. S. et al. Conversion of rice husks to polyhydroxyalkanoates (PHA) via a three-step process: optimized alkaline pretreatment, enzymatic hydrolysis, and biosynthesis by *Burkholderia cepacia* USM (JCM 15050). **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 1, p. 100–108, 2017.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**,

v. 37, n. 1, p. 93–99, 2012.

KHAWAS, P.; DEKA, S. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 608–616, 2016.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

MARIN, D. C. et al. Revalorization of rice husk waste as a source of cellulose and silica. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 2, p. 285–293, 2015.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética , Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **Xiii Simpep**, p. 1–11, 2006.

OLIVEIRA, J. P. DE et al. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153–160, 2017.

PERRONE, O. M. et al. Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: Effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 69–76, 2016.

PINEDA, T. et al. Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium oxysporum*. **Revista Materia**, v. 17, n. 1, p. 946–954, 2012.

ROSA, S. M. L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1131–1138, 2012.

SENTHIL KUMAR, P. et al. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 347–355, 2010.

SINGH, S. K.; DHEPE, P. L. Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk: Understanding their physical and chemical properties. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 310–317, 2016.

SUNGSUK, P. et al. Prediction of pyrolysis kinetic parameters from biomass constituents based on simplex-lattice mixture design. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, p. 535–542, 2016.

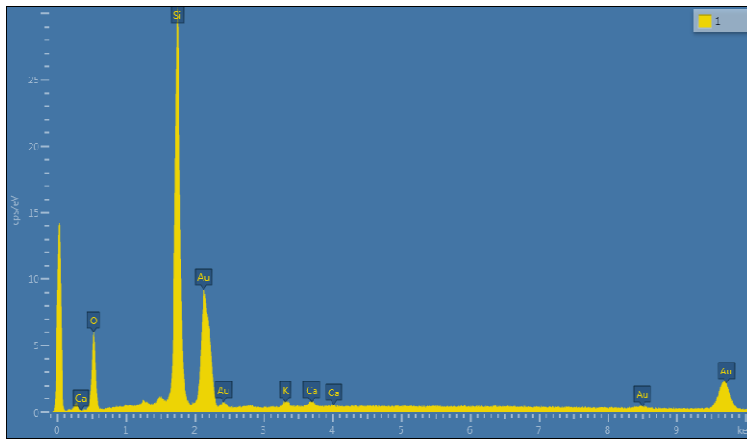
TEODORO, K. B. R. et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011.

- TEREZA, M. et al. **Produção De Cimento Composto E / Ou Pozolânico**. [s.l.: s.n.].
- UMEDA, J.; KONDOH, K. High-purity amorphous silica originated in rice husks via carboxylic acid leaching process. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 22, p. 7084–7090, 2008.
- VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. DA. Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira? **Celulose de fibra longa: uma oportunidade para a indústria brasileira**, p. 281–342, 2014.
- XU, J. et al. The integration of different pretreatments and ionic liquid processing of eucalyptus: Hemicellulosic products and regenerated cellulose fibers. **Industrial Crops & Products**, v. 101, p. 11–20, 2017.
- XU, J.; SUN, Y.; SUN, R. Ionic Liquid Pretreatment of Woody Biomass To Facilitate Biorefinery: Structural Elucidation of Alkali-Soluble Hemicelluloses. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1035–1042, 2014.

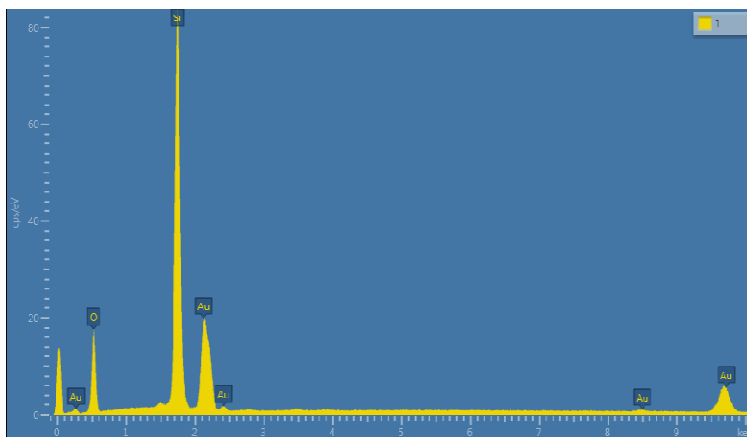
ANEXOS

gráficos obtidos para a análise de MEV EDS

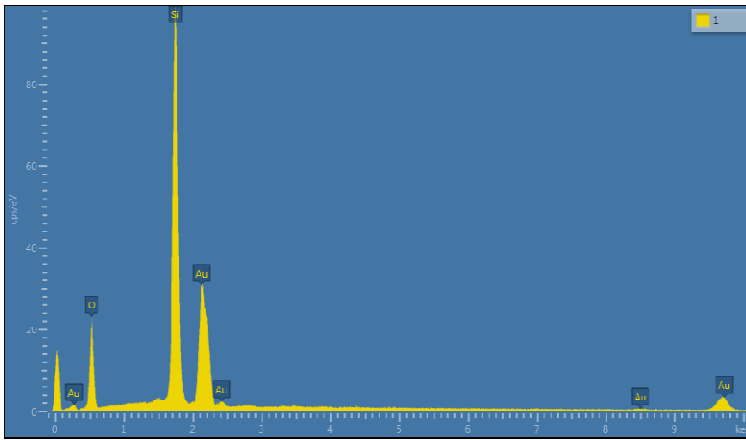
S0



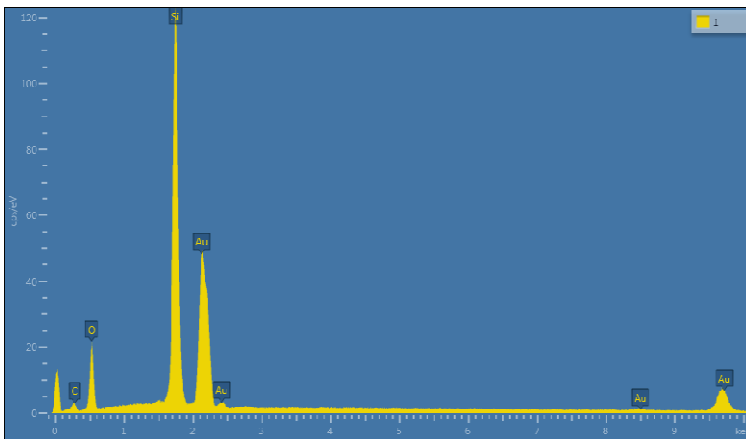
S1E



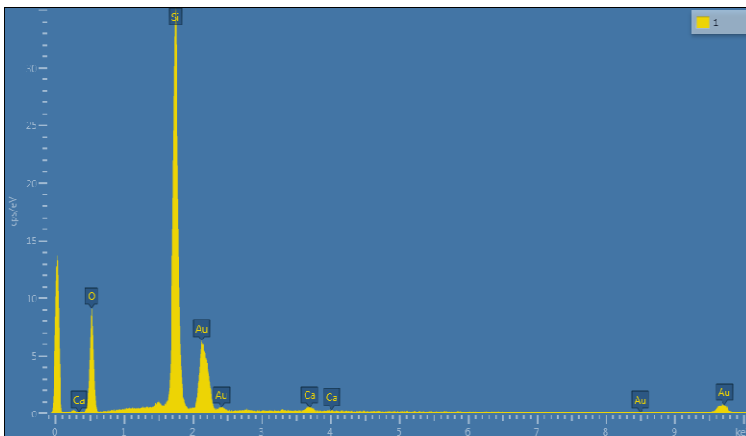
S1B



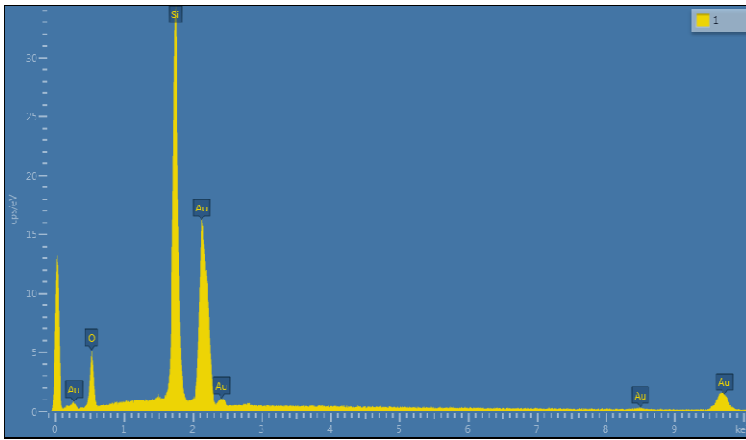
S1C



S2E



S2B



S2C

