





Comparação entre ácidos para a extração de sílica a partir do farelo de trigo

Comparison of acids for silica extraction from wheat bran

Luana Cechin^{1,2} , Jean Lucas Pereira¹ , Andressa Antunes Bortoti¹ ,
Guilherme Schelbauer¹ , Jaison Pereira Gomes¹ 

¹Universidade do Contestado, Departamento de Engenharia Civil. Av. Presidente Nereu Ramos, 1071, Jardim do Moinho, 89300-000, Mafra, SC, Brasil.

²Universidade do Contestado, Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Civil, Sanitária e Ambiental. Rua Victor Sopesla, 3000, Salete, 89711-330, Concórdia, SC, Brasil.

e-mail: luhcechin@gmail.com, jeanlucasper@gmail.com, andressabortoti@hotmail.com, guischelbauer2727@gmail.com, gomes123jaison@gmail.com

RESUMO

A produção dos materiais de construção degrada o meio ambiente, assim, busca-se fontes alternativas de matéria-prima para produção de materiais, como tijolos refratários, ou como adição ao processo de produção do cimento Portland. Deste modo, este trabalho teve como objetivo analisar a viabilidade técnica da extração da sílica, obtida através da queima do farelo de trigo. Inicialmente, as análises laboratoriais envolveram dois métodos para extração do silício do farelo de trigo com quatro tipos de ácidos (acético, clorídrico, sulfúrico e cítrico), sendo o primeiro método a lavagem em meio ácido, seguido de secagem na estufa e queima em forno tipo mufla. Já o segundo método foi seguindo as etapas de queima na mufla, secagem e banho ácido, totalizando oito amostras. A sílica obtida foi analisada empregando técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os resultados com o tratamento térmico, físico e químico mostram que a cinza do farelo de trigo obteve, dentre as amostras, o maior percentual de 30,55% de silício, mantendo-se predominantemente no seu estado amorfo. Diante dos resultados, pode-se notar que a geração de sílica a partir da cinza do farelo de trigo torna-se uma fonte alternativa.

Palavras-chave: Cinza do farelo de trigo; Materiais pozolânicos; Materiais suplementares cimentícios.

ABSTRACT

The production of building materials degrades the environment, thus, an attempt is made to alternative source of raw material for the production of materials such as refractory bricks, or as an addition to the Portland cement production process. Therefore, this work aims to analyze the feasibility of silica extraction, obtained by burning wheat bran. Initially, laboratory analyzes involved two methods for extracting silicon from wheat bran with four acidic types (acetic, hydrochloric, sulfuric and citrus), the first method being washing in an acidic environment, followed by drying in the oven and burning in a type oven muffle, the second method followed the steps of burning in the muffle, drying and acid bath, totaling eight samples. The silica obtained was analyzed using X-ray dispersive energy (EDS), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results with the thermal, physical and chemical treatment show that the wheat bran ash obtained, among the samples, the highest percentage of 30.55% of silicon, remaining predominantly in its amorphous state. In view of the results, it can be noted that the generation of silica from the ash of the wheat bran becomes an alternative source.

Keywords: Wheat bran ash; Pozzolanic materials; Supplementary Cementitious Materials.

1. INTRODUÇÃO

O silício é um dos elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre, ficando somente atrás do oxigênio. Em união com o oxigênio, é formado o dióxido de sílica (SiO_2), ou apenas sílica, podendo ser encontrado na natureza de maneira pura, mineral e na forma hidratada. A sílica pura é identificada principalmente nas rochas sedimentares e ígneas, encontradas geralmente em rochas de quartzo e na areia [1].

Nas diferentes gerações de resíduos das atividades agrícolas e industriais, se destacam as cinzas minerais, apresentando elevadas porcentagens de sílica e demais óxidos, sendo capaz de serem utilizadas como pozolanas, reagindo com hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, formando elementos estáveis de capacidade aglomerante, como aluminatos de cálcio hidratado e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) na pasta [2, 3].

A sílica, tanto pura quanto mineral, é um elemento básico na fabricação de cerâmicas, sendo empregada também na produção de vidros, isolantes térmicos, refratários dentre outros. Para a construção civil, na condição de areia para a produção de concretos e argamassas, e, ainda, a sílica pode ser utilizada como material pozolânico ou filler, ou seja, como adição mineral na produção de cimento Portland [4, 5].

Devido ao desenvolvimento da construção civil, e a sua grande variedade de utilização, o cimento é um dos materiais mais amplamente utilizado no mundo, sendo que o mercado mundial de cimento movimentava cerca de US\$ 250 bilhões de dólares/ano, onde a China responde por mais da metade da produção e do consumo mundial. Além disso, em 2012 sua produção atingiu 3,6 bilhões de toneladas, estimando-se que cresça de 0,8 a 1,2% ao ano, atingindo entre 3.700 e 4.400 megatoneladas (Mt). Já o mercado brasileiro aumentou a sua produção de cimento de 39,4 Mt em 2001 para 72,0 Mt em 2014 [6, 7]. Já em 2019, foi produzido 4,1 bilhões de toneladas de cimento, sendo que esta produção foi responsável por 2,4 Gt (gigatoneladas) de emissões de dióxido de carbono neste ano, representando 26% de todas as emissões industriais de CO_2 [8].

As matérias-primas para a produção do cimento Portland são: calcário (CaCO_3), Sílica (SiO_2), óxido de magnésio (MgO), alumina (Al_2O_3) e óxido ferroso (Fe_2O_3). Após as matérias-primas extraídas, estas são trituradas e moídas, transformando-se em um pó fino que é transferido para um forno rotativo onde são queimados a temperaturas superiores a 1400°C , gerando o clínquer [9–11].

Os fornos utilizados para a produção do clínquer utilizam diferentes fontes de energia para atingir as altas temperaturas necessárias. Muitos combustíveis podem ser utilizados como: combustíveis fósseis, carvão mineral, óleo combustível, coque de petróleo, gás natural e diesel, e combustíveis alternativos, como resíduos ou biomassa [12].

A produção de cimento requer grandes quantidades de matérias-primas e energia. Onde para a produção de 1 t de cimento Portland comum pode-se consumir mais de 1,5 t de matéria-prima e 2,93 a 6,28 GJ de energia térmica, além de 65 a 141 kWh de energia elétrica [7, 10, 12, 13].

Assim, devido às quantidades significativas de cimento produzido, às matérias-primas e energia necessárias, a indústria cimenteira torna-se uma fonte de preocupação ambiental. Isso se deve principalmente às altas emissões de CO_2 , originadas pelo uso de combustíveis fósseis, bem como pela descarbonatação do calcário na produção de clínquer [8, 14].

Aproximadamente 5% das emissões globais de carbono são provenientes da fabricação de cimento. O processo de calcinação (expulsão de CO_2 do CaCO_3 para formar CaO) é responsável por aproximadamente metade do CO_2 emitido. Ainda, de acordo com o Programa de Pesquisa e Desenvolvimento de Gases de Efeito Estufa da Agência Internacional de Energia (IEA), a produção de cimento gera uma emissão média mundial de carbono de 0,81 kg CO_2 por kg de cimento produzido [15–19].

Segundo um estudo realizado por SZABÓ *et al.* [18] a emissão global de CO_2 da indústria de cimento aumentará mais de 50% até 2030 devido ao aumento da taxa de produção de cimento anualmente. Uma outra forma de reduzir as emissões de CO_2 , e, reduzir o consumo de energia e matérias-primas, é substituir parcialmente o cimento Portland por materiais cimentícios suplementares (MCSs). Alguns exemplos de materiais cimentícios suplementares utilizados são cinza volante, sílica ativa, escória granulada de alto forno, pó de calcário, cinza de casca de arroz, etc [20–22].

Um exemplo prático da utilização destes MCSs é o que vem sendo desenvolvido na indústria cimenteira indiana, onde em 1996 para a produção de uma tonelada de cimento era produzido 1,12 t de CO_2 , já em 2017, para a produção de uma tonelada de cimento houve a redução de CO_2 para 0,67 t, e como estimativa para 2050, pretende-se reduzir para 0,35 t de CO_2 para a produção de uma tonelada de cimento [23]. Ante o exposto, esta pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de utilização da cinza do farelo de trigo para extração da sílica ativa pura, para, posteriormente, esta sílica pode ser utilizada como material cimentício suplementar, apresentando-se como uma alternativa a substituição parcial do cimento Portland e demonstrando novas possibilidades da extração de sílica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

O subproduto da cinza do farelo de trigo, proveniente da queima da casca, foi disponibilizado por uma indústria de alimentos, localizada na cidade de Mafra, no planalto norte do Estado de Santa Catarina.

A metodologia para a preparação das amostras (Método A e Método B) foi adaptada da pesquisa de FERNANDES *et al.* [5], e da pesquisa de KRISHNARAO *et al.* [24].

Após a preparação das amostras, foi realizada duas análises químicas e uma análise mineralógica: o MEV (microscopia eletrônica de varredura), o EDS (energia dispersiva de raios X) e o DRX (difração de raios X), respectivamente, com o intuito de verificar se os métodos para a extração da sílica foram efetivos.

2.1.1. Método A

Coletou-se 400 gramas de farelo de trigo, para serem depositados 100 gramas em cada recipiente, sendo dispostos em quatro beakers de vidro.

Para obter a sílica do material foi realizada a imersão dessas 100 gramas em meio ácido, utilizando os ácidos clorídrico, sulfúrico, acético e cítrico, em uma concentração de 10% de 2,5 litros de água. A concentração das soluções, bem como o ácido acético e cítrico foram adotados com base na pesquisa de FERNANDES *et al.* [5]. Além disso, foi modificado o tipo de casca (trigo) e adicionado dois tipos de ácido (clorídrico e sulfúrico).

As quatro amostras ficaram em repouso por um período de 24 horas e, após este período ocorreu a lavagem do farelo de trigo com água destilada para remover os ácidos utilizados. Depois disso, o farelo foi levado para estufa de secagem a uma temperatura constante de 105°C durante um período de também 24 horas.

Quando retiradas da estufa, as amostras secas foram queimadas em um forno do tipo mufla a uma temperatura de 700°C por um período de 06 a 08 horas, gerando as cinzas do farelo. A temperatura máxima de queima foi adotada de acordo com KRISHNARAO *et al.* [24], em que segundo estes, temperaturas maiores que 800°C são indesejáveis, devido ao fato de permitir a cristalização da sílica amorfa devido à presença de impurezas como sódio e potássio.

2.1.2. Método B

Já para o método B, foi optado por analisar a influência da mudança no procedimento metodológico, ou seja, foi seguido o inverso dos parâmetros do item anterior. Assim, coletou-se 600 gramas do farelo de trigo, sendo este levado para a estufa de secagem por um período de 24 horas a uma temperatura de 105°C. Em seguida, após a amostra seca, este foi depositado na mufla para queima por um período de 06 horas a temperatura de 700°C gerando as cinzas do farelo de trigo.

Logo depois de obter as cinzas, estas foram dispostas em quatro recipientes com a mesma quantidade de material para lavagem com os ácidos clorídrico, sulfúrico, acético e cítrico, ficando a cinza imersa por um período de 24 horas e por fim, sendo lavados com água destilada e secados novamente para análise da microestrutura.

O Quadro 1 apresenta a nomenclatura adotada para cada amostra devido ao tipo ácido utilizado.

Quadro 1: Nomenclatura adotada na pesquisa para o método A e o método B.

Procedimento de preparação da amostra	Método	Nomenclatura	Concentração	Ácido
Banho em ácido → Secagem em estufa → Queima na mufla	A	Amostra I	10%	Ácido acético
		Amostra II		Ácido clorídrico
		Amostra III		Ácido sulfúrico
		Amostra IV		Ácido cítrico
Queima na mufla → secagem em estufa → banho em ácido	B	Amostra V		Ácido acético
		Amostra VI		Ácido clorídrico
		Amostra VII		Ácido sulfúrico
		Amostra VIII		Ácido cítrico

2.2. Análises químicas

2.2.1. Energia dispersiva de raios X (EDS)

Após realizado todos os procedimentos descritos anteriormente, as amostras foram coletadas para realização do ensaio EDS. Onde sua principal função são as microanálises quantitativas e qualitativas de uma pequena amostra, levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), apresentando os elementos químicos presentes na amostra, podendo ser apontado sete ou mais elementos nos mapeamentos químicos.

2.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Depois das análises do ensaio EDS das amostras, o material foi analisado pelo mecanismo de difração de raios X (DRX), onde ocorre o espalhamento resultante entre as ondas de radiação eletromagnéticas com os elétrons do material da amostra ou realizando pela técnica de incidência de radiação na amostra para detectar um feixe de fótons.

A realização desse teste identifica as fases cristalinas, quantifica as fases e determina os parâmetros de rede da amostra, dentre outras. Para a realização deste, utilizou-se o difratômetro de Raios X Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu Co., modelo XRD-7000, operando a 30 kV, 30 mA). Os parâmetros de ensaio foram: ângulo de 10° a 90°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min.

3. RESULTADOS

3.1. Coloração das amostras

Após a queima na mufla, a coloração das cinzas do farelo de trigo variou de acinzentada à cor preta, dependendo do carbono presente e das impurezas inorgânicas [24]. Na coloração preta, o farelo gera uma cinza que foi queimada parcialmente, fazendo com que esta tenha uma alta proporção de carbono.

Para KIELING *et al.* [25] as cores acinzentadas, púrpura (ou rosada) e branca, indicam que as cinzas foram queimadas integralmente, dependendo das circunstâncias a qual foi queimada e das impurezas presentes. E, ainda, a coloração branca representa que houve a total oxidação do carbono na cinza, devido ao tempo de queima em altas temperaturas ou pelo tempo depositado na mufla [25].

No total foram oito amostras para análise, sendo separados em dois grupos com quatro amostras cada, conforme o seu tratamento.

3.1.1. Amostra A

As quatro amostras passaram por tratamento de banho ácido, secagem na estufa e queima na mufla, para posteriormente serem analisadas microscopicamente obtendo os teores de silício. Todas as amostras foram queimadas totalmente, sendo observado pela sua coloração de acordo com a literatura.

Nas Figuras 1a, 1b, 1c e 1d são apresentadas a coloração das cinzas após o procedimento descrito acima.

Como observado na Figura 1a, após todos os procedimentos realizados, quando retirado da mufla, a amostra banhada com ácido acético apresentou uma cinza com coloração acinzentada com alguns pontos brancos. Já Figura 1b, para a cinza derivada do banho com ácido clorídrico, foi observado a coloração branca, onde consistiu na queima integral, formando uma cinza com isenção de carbono.

Já para a Figura 1c, na retirada desta cinza da mufla, banhada com o ácido sulfúrico, foi observado a coloração rosada da amostra, devido as impurezas presentes na queima total do farelo e sendo isentas de carbono. E por fim na Figura 1d, a cinza do banho com ácido cítrico, apresentou a coloração acinzentada, indicando que o farelo foi totalmente queimado.

3.1.2. Amostra B

As amostras restantes derivadas do tratamento da secagem em estufa, queima na mufla e posteriormente no banho ácido, foram totalmente queimadas, como orienta a literatura [24]. Sendo que as amostras lavadas com Ácido acético (Figura 2a), Ácido clorídrico (Figura 2b), Ácido sulfúrico (Figura 2c) e Ácido cítrico das cinzas do farelo de trigo apresentaram coloração acinzentada.

A amostra VIII banhada em ácido cítrico não contém imagem ilustrando-a.

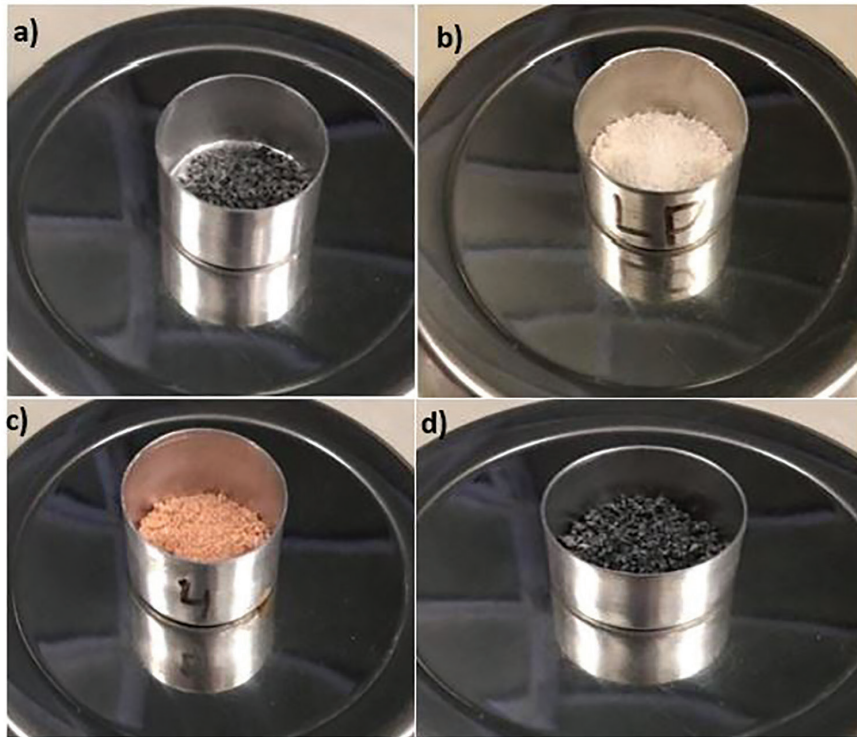


Figura 1: a) Coloração da cinza da casca de trigo com banho de ácido acético; b) Coloração da cinza da casca de trigo com banho de ácido clorídrico; c) Coloração da cinza da casca de trigo com banho de ácido sulfúrico; d) Coloração da cinza da casca de trigo com banho de ácido cítrico.

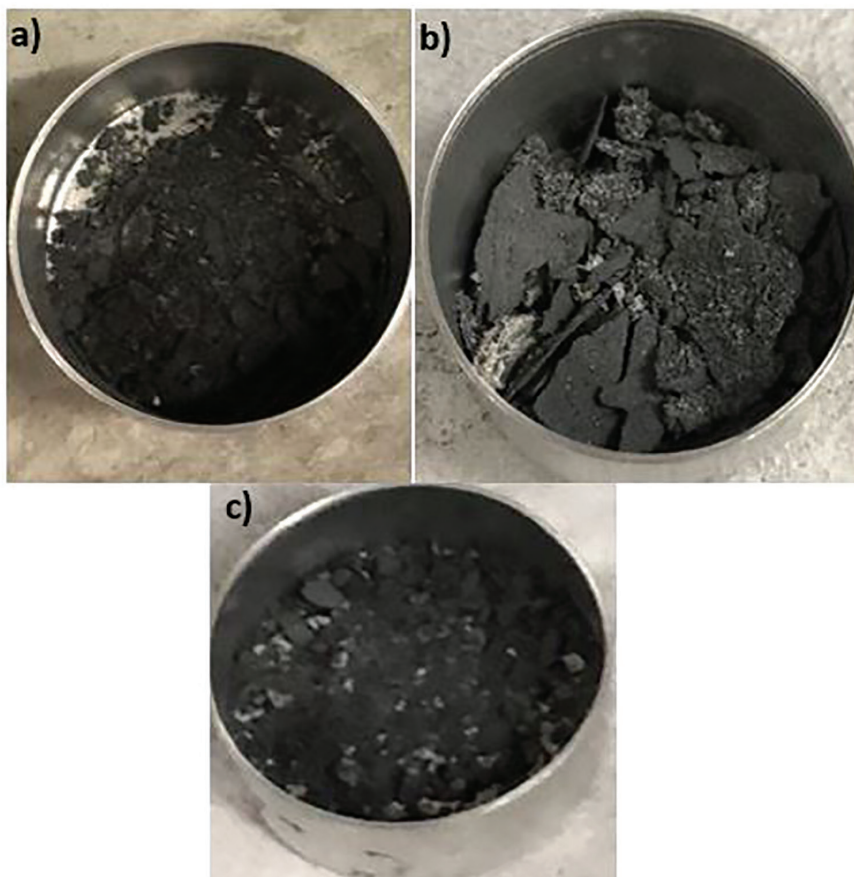


Figura 2: a) Amostra resultante da secagem, queima e banho em ácido acético; b) Amostra resultante da secagem, queima e banho em ácido clorídrico; c) Amostra VII resultante da secagem, queima e banho em ácido sulfúrico.

3.2. Análises químicas

3.2.1. Energia dispersiva de raios X (EDS)

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise dos elementos por meio do EDS das oito amostras das cinzas do farelo de trigo que foram banhadas nos ácidos, apresentando o teor de silício encontrado e demais elementos denominados impurezas.

A lavagem do farelo de trigo, com solução de 10% de ácido, nas quatro primeiras amostras, apresentou elementos derivados de nutrientes como Na, Mg, Al, Ca e Fe, já os elementos P, K, S, Sn e Ti são as impurezas compostas dos fertilizantes. Pois como se trata de um subproduto agrícola, a composição química do farelo varia em função do solo coletado [26].

Das amostras V até VIII, a lavagem também foi com solução de 10% em massa de ácidos na cinza do farelo de trigo, apresentando mais impurezas (S, Sn, Mn, Cu, Zn, Ti, Ba e Cl) e nutrientes (Mg, Al, P, K, Ca e Fe), porém com menores porcentagens em relação a alguns elementos das primeiras amostras.

Deste modo, nota-se que o banho ácido nas amostras é eficaz na remoção de matérias inorgânicas, fazendo com que o elemento silício (Si) ganhe destaque devido a sua pureza, sendo importante na fase de calcinação da sílica. O banho com ácido cítrico (amostra VIII) foi o que mais liberou a sílica do farelo de trigo, obtendo uma porcentagem de 30,55% de pureza relativa. Já o banho com ácido acético (amostra V) foi o que obteve a pior extração de pureza relativa da sílica com 1,5475%. Esses resultados foram semelhantes aos obtidos por FERNANDES *et al.* [5], onde lavagem com ácido cítrico resultou na sílica com a maior pureza (99,9%) já a lavagem com ácido acético, por sua vez, resultou em sílica com menor pureza (99,6%).

Já para o grupo de Amostras A (Amostras I, II, III e IV) foi verificado que ácido clorídrico – HCl (Amostra II) foi o tratamento com ácido que mais evidenciou o Si, estes resultados também foram verificados na pesquisa de VAYGHAN *et al.* [27], onde estes realizaram a lavagem da casca de arroz antes da queima com HCl em diferentes concentrações, e obtiveram cinzas com maior teor de SiO₂ [22].

Outro ponto a ser observado refere-se ao Potássio (K) verificado nas amostras, onde para as amostras (Amostras I, II, III e IV) nas quais foi lavado primeiramente o farelo de trigo e depois queimado houve uma redução do percentual de K, se comparado com as amostras (Amostras V, VI, VI e VII) que foi queimado e depois lavado com ácido. Ao realizar a lavagem ácida da casca arroz, antes da queima, é evitado que ocorra a formação de partículas pretas, já que ocorre a remoção do K, que é o principal responsável pela formação de carbono não queimado nas cinzas. O potássio (K) atua como um catalisador para a cristalização da sílica e,

Tabela 1: Composição química por meio do ensaio EDS, em óxidos, da cinza do farelo de trigo.

ELEMENTOS	AMOSTRA I	AMOSTRA II	AMOSTRA III	AMOSTRA IV	AMOSTRA V	AMOSTRA VI	AMOSTRA VII	AMOSTRA VIII
Sódio (Na)	0,645	0,775	2,3	0,22				
Magnésio (Mg)	1,3125	2,86	2,14	0,155	10,886	5,05	0,432	7,09
Alumínio (Al)	0,444	0,6	1,00	0,195	0,3425	0,4466	0,945	0,5
Silício (Si)	2,306	26,294	13,68	12,768	1,5475	16,134	27,086	30,55
Fósforo (P)	19,852	3,81	3,76	14,718	15,078	9,67	3,35	6,59
Potássio (K)	1,538	0,175	0,93		3,508	2,244	1,085	0,968
Cálcio (Ca)	3,176	3,605	2,94	0,322	1,716	1,75	8,7	0,53
Ferro (Fe)	7,626	0,365	7,714	1,508	0,4525	0,6	1,075	0,435
Enxofre (S)			3,75				9,81	
Estanho (Sn)				5,535				
Manganês (Mn)					0,3525	0,723		0,55
Cobre (Cu)					0,23		0,56	0,17
Zinco (Zn)					0,2	0,513		0,21
Titânio (Ti)			0,13		3,61		0,84	
Bário (Ba)							1,685	
Cloro (Cl)								0,18

Farelo de trigo banhado nos ácidos, secada em estufa e queimada na mufla.

Amostra I: ácido acético / Amostra II: ácido clorídrico / Amostra III: ácido sulfúrico / Amostra IV: ácido cítrico

Farelo de trigo queimada na mufla, secada em estufa e banhado nos ácidos.

Amostra V: ácido acético / Amostra VI: ácido clorídrico / Amostra VII: ácido sulfúrico / Amostra VIII: ácido cítrico

além disso, quando ocorre o aumento da temperatura acima do ponto de dissociação do K_2O ($\approx 347^\circ C$), é provocada fusão de superfície das cinzas, o que bloqueia as vias para o transporte de oxigênio e dióxido de carbono, resultando na retenção de carbono não oxidado (não queimado) [21].

Nesta análise, não foi quantificado o teor de carbono, uma vez que o suporte (stub) utilizado para o mapeamento químico é de carbono. Além disso, algumas amostras apresentaram resquícios de queima da matéria orgânica incompleta e partículas de carbono, evidenciadas pela coloração escura após a queima.

Quanto ao oxigênio, este pode ter formado óxidos com todos os elementos apresentados na análise e por isso foi desprezado da análise. Por esse motivo que ao fazer o somatório dos percentuais dos elementos apresentados em cada análise o resultado não fecha 100%. É importante ressaltar que apenas os valores obtidos pela análise do elemento C e O foram desprezados.

3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise da morfologia das adições minerais reativas, foram obtidas as imagens do MEV das amostras apresentadas. A sílica é representada por cores brancas e granulometrias menores se comparado com os demais elementos.

De acordo com DELLA *et al.* [28] os elementos como alcalinos, metálicos e alcalino-terrosos, evidentes nos resíduos, conforme a Tabela 1, são agentes causadores do desenvolvimento de silicatos na calcinação do farelo do trigo, prejudicando a pureza da sílica. A lavagem química solubiliza os elementos, onde durante esta lavagem são removidos, garantindo a sílica ativa livre de impurezas depois da calcinação a temperaturas relativamente baixas [29].

A imagem de MEV da amostra I (Figura 3a) mostra uma morfologia mais heterogênea com partículas no formato de placas de tamanhos distintos. Observa-se que a imagem não apresenta um contraste das partículas, isso pode estar relacionado com a baixa quantidade de compostos inorgânicos na amostra, conforme observado pelos dados do ensaio EDS. Já a amostra V (Figura 3b), nota-se um grande aglomerado de partículas esféricas e observa-se um maior contraste de coloração, podendo estar relacionado com maior teor de compostos inorgânicos.

Verifica-se que a amostra V apresenta semelhança com as imagens obtidas por FERNANDES *et al.* [5] em sua pesquisa.

Na Figura 4 observa-se o MEV das amostras II e VI, submetidas ao banho de ácido clorídrico. Nas duas imagens podem ser observados que as cinzas forneceram uma morfologia de “filetes”, com algumas partículas em formato esférico incorporadas a essas estruturas. Também, é possível verificar que na amostra II (Figura 4a) que o contraste da imagem é maior, o que pode ser justificado pelo alto teor de silício determinado pelo EDS, que foi de 26,29% enquanto na amostra VI foi de 16,13%. Nota-se que na amostra VI (Figura 4b) as partículas possuem morfologia heterogênea, apresentando formatos de “filetes lisos” e “filetes enrugados” em que as partículas esféricas estão incrustadas. Estas formas de filetes também foram observadas na pesquisa de KRISHNARAO *et al.* [24] onde estes realizaram um tratamento com ácido clorídrico na sílica extraída da casca do arroz.

Na Figura 5, observa-se que nas duas amostras as morfologias são bem heterogêneas, sendo verificadas na amostra III (Figura 5a), as partículas são maiores e estão mais aglomeradas, enquanto na amostra VII (Figura 5b) as partículas indicam ter um tamanho menor. Em ambas as imagens a morfologia apresenta partículas de formato esférico, na forma de “fios” e placas. Essa grande variedade de formas pode estar relacionada à variedade

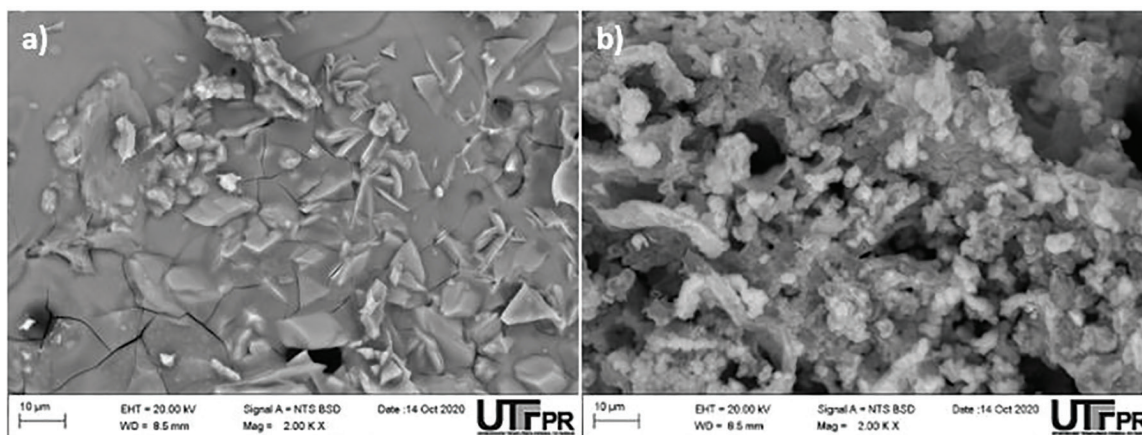


Figura 3: Caracterização da cinza de casca de trigo (ácido acético): a) amostra I – Método A; b) amostra V – Método B.

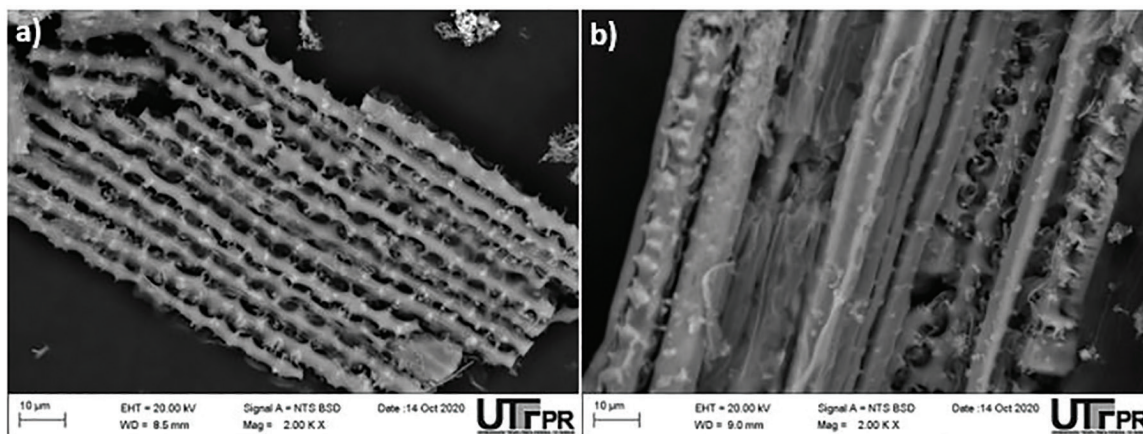


Figura 4: Caracterização da cinza de casca de trigo (ácido clorídrico): a) amostra II – Método A; b) amostra VI – Método B.

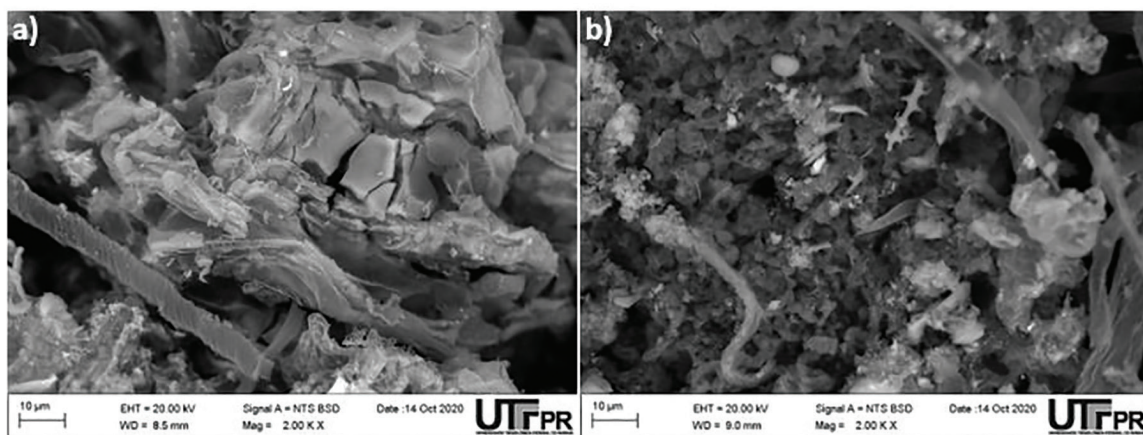


Figura 5: Caracterização da cinza de casca de trigo (ácido sulfúrico): a) amostra III – Método A; b) amostra VII – Método B.

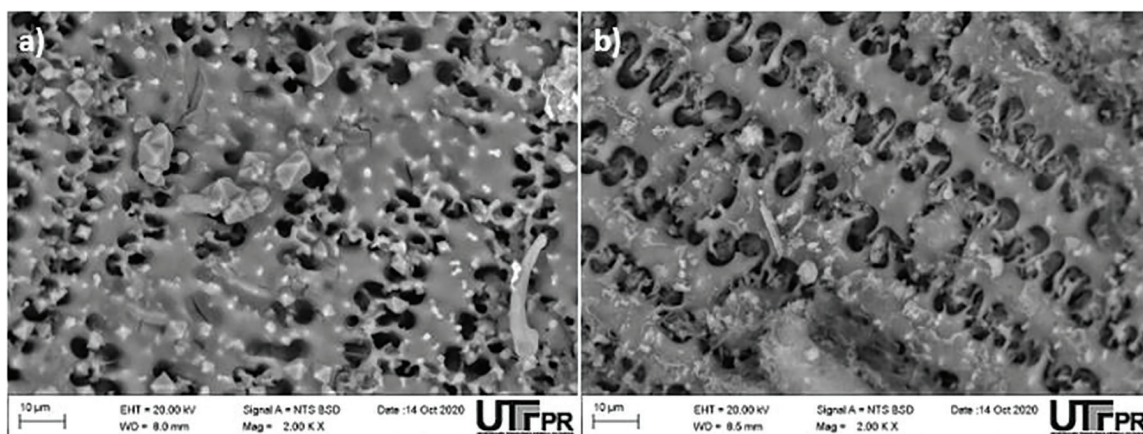


Figura 6: Caracterização da cinza de casca de trigo (ácido cítrico): a) amostra IV – Método A; b) amostra VIII – Método B.

de elementos encontrados nas cinzas dessas amostras, conforme mostra os dados de EDS e também observados pela coloração da amostra III após a queima, que foi uma coloração rosa, distinta das outras amostras.

Por fim, a Figura 6 mostra as imagens de MEV das amostras submetidas ao banho ácido cítrico. As duas amostras (Figuras 6a e 6b) apresentam a mesma morfologia, entretanto a amostra IV apresenta partículas com morfologia prismática.

3.2.3. Difração de raios X (DRX)

A técnica do DRX admite a definição das composições mineralógicas das etapas cristalinas de um material, onde a amostra é identificada baseando-se em perfis de comparações de conjuntos padrões de difração. Nas etapas amorfas, os gráficos apresentam espalhamentos difusos, associado a um halo ou “corcunda” larga no espectro ao longo do eixo x, chamado de gama de ângulo 2θ (2theta) [30–32]. Assim, pode-se distinguir qualitativamente as amostras, classificando-as em sílicas cristalinas ou amorfas. Neste trabalho, os picos cristalinos foram identificados em função da presença de sílica utilizando o banco de dados RRUFF disponível gratuitamente (RRUFF ID: R061107.9 e RRUFF ID: R050125.1). É possível verificar que a intensidade dos picos principais sofre alteração em função das impurezas adicionais, corroborando com os dados obtidos por EDS.

Na Figura 7 observa-se o difratograma da amostra I, identificando a parte amorfa na cinza da casca de trigo e sílica, apresentando um halo amorfo nos ângulos de difração (2θ) de 18° a 38° e contendo dois picos dentro deste halo amorfo, indicando cristalização. Esses picos cristalinos correspondem ao polimorfo cristalino denominado de cristobalita, com índice de Muller (101) referente ao pico principal [33, 34]. Segundo ARAS e KRISTALY [35] a alta concentração de sílica sempre corresponde a alta concentração de quartzo, entretanto em função da diversa quantidade de outros elementos presentes na amostra como identificados por EDS e a elevada temperatura de aquecimento, pode ter sido um fator importante para conversão da estrutura de quartzo para cristobalita [33].

As Figuras 8 e 9 apresentam os difratogramas de amostras banhadas com ácidos distintos, porém com imagens DRX parecidas, podendo ser identificada a sílica ativa na cinza do farelo, pois ambas apresentam o halo amorfo no ângulo de difração (2θ) entre 17° a 34° , entretanto a Figura 8 apresenta três picos de cristalização dentro do halo, sendo identificados pela estrutura da cristobalita. A Figura 9 não apresenta os picos cristalinos definidos dentro do halo amorfo característico da sílica, esse comportamento seria esperado quando a amostra apresenta grande quantidade de potássio [35]. Em ambas as Figuras 8 e 9 pode ser observado dois picos acima de 2θ igual a 43° e em 77° referentes aos picos (212) e (401) da cristobalita. O índice (113) se refere ao pico em 2θ igual a 64° .

Nas Figuras 10, 11 e 12 observa-se que contém muitos picos difusos, identificando as fases amorfas das amostras e apresenta um halo amorfo com picos cristalinos no difratograma, notando os ângulos de difração (2θ) entre os valores de 18° a 39° , que foram identificados como estruturas de cristobalita e quartzo. Ainda, na Figura 10 pode ser observado um pico em 22° de alta intensidade que não foi possível identificar.

Para a Figura 13 apresenta-se um difratograma com poucos picos cristalinos, caracterizado como difratograma de baixa intensidade e, com um halo amorfo pouco difuso entre os ângulos de difração (2θ) de 18° e 37° evidenciando o amorfismo da amostra. Nesta amostra a quantidade de potássio pode ser responsável pela baixa cristalinidade da amostra [35].

Por fim, a Figura 14 apresenta o difratograma da amostra que obteve o maior percentual de silício com 30,55%, sendo possível, com facilidade, identificar a parte amorfa na cinza da casca de trigo e na sílica ativa,

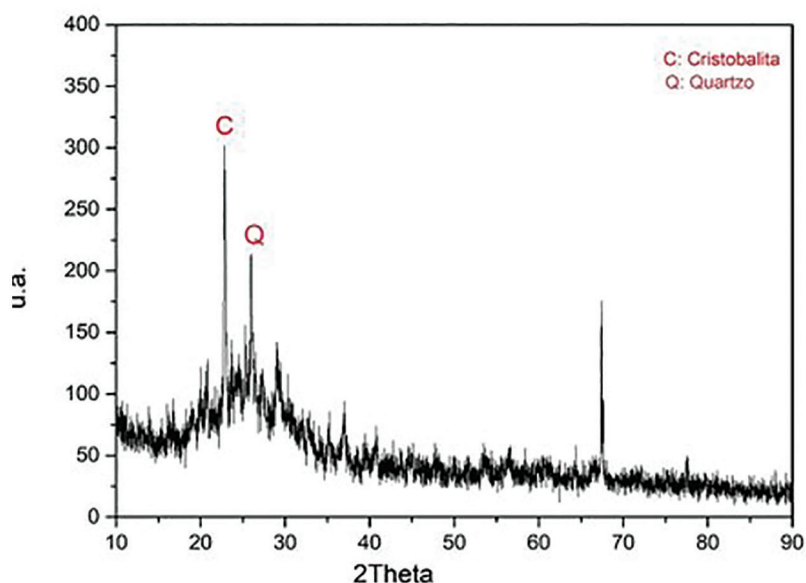


Figura 7: Difratograma de raios X amostra I (ácido acético – Método A: Banho + Secagem + Queima).

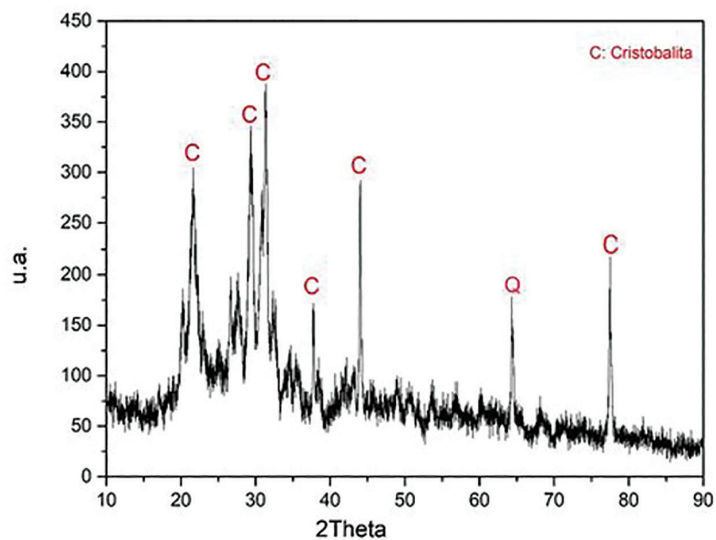


Figura 8: Difratoograma de raios X amostra II (ácido clorídrico – Método A: Banho + Secagem + Queima).

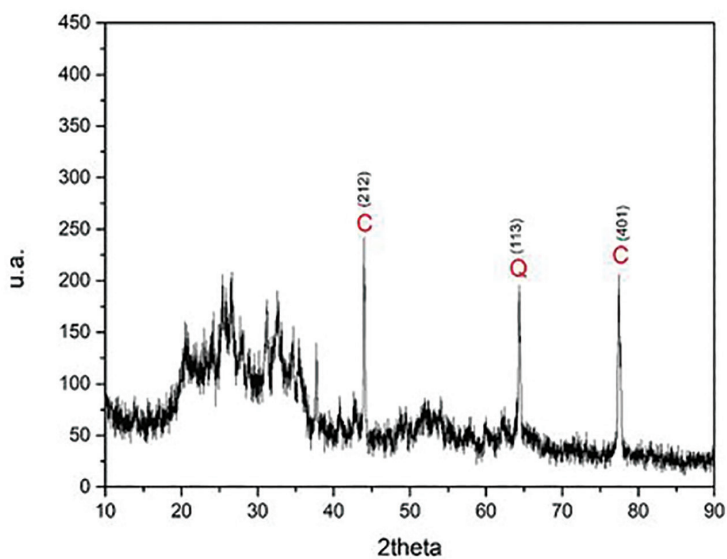


Figura 9: Difratoograma de raios X amostra III (ácido sulfúrico – Método A: Banho + Secagem + Queima).

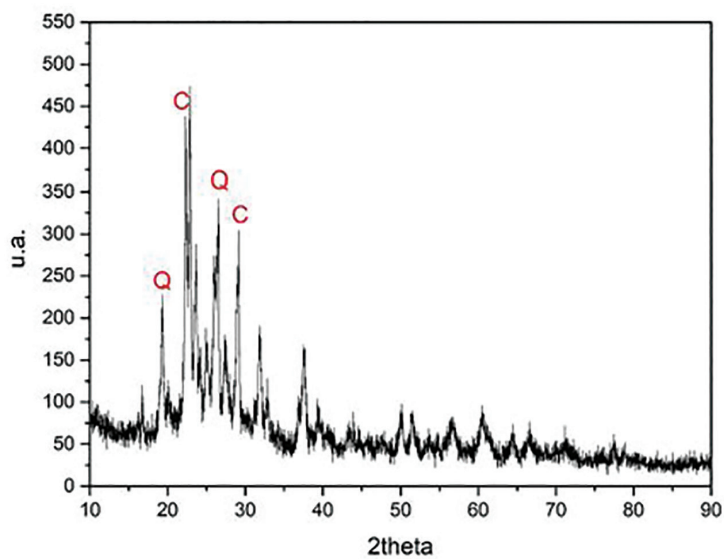


Figura 10: Difratoograma de raios X amostra IV (ácido cítrico – Método A: Banho + Secagem + Queima).

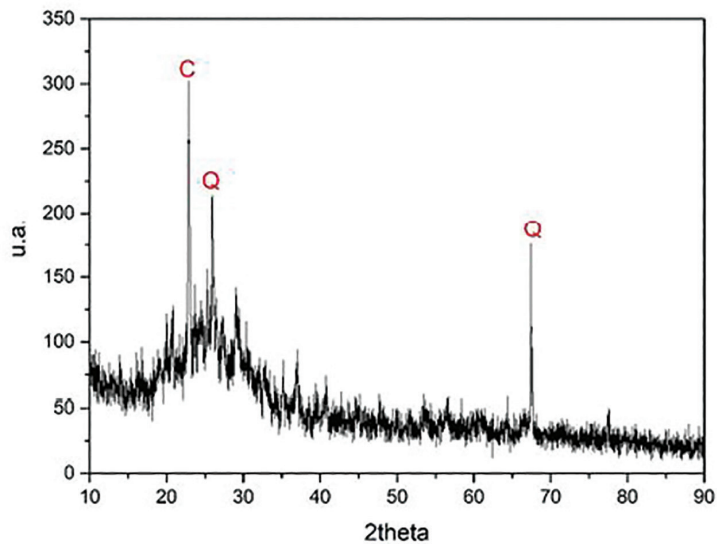


Figura 11: Difratoograma de raios X amostra V (ácido acético – Método B: Secagem+Queima+Banho).

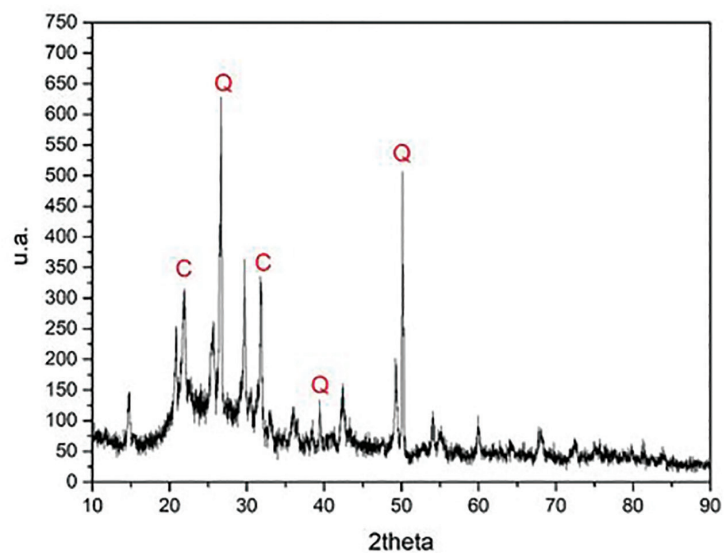


Figura 12: Difratoograma de raios X amostra VII (ácido sulfúrico – Método B: Secagem+Queima+Banho).

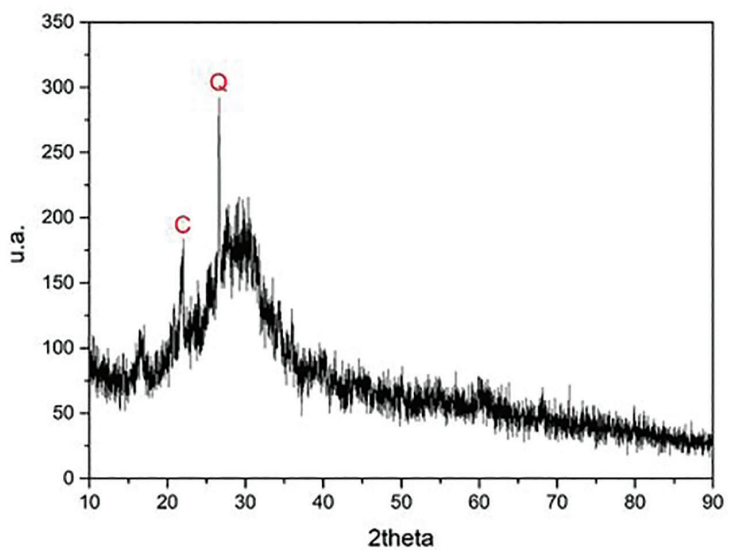


Figura 13: Difratoograma de raios X amostra VI (ácido clorídrico – Método B: Secagem+Queima+Banho).

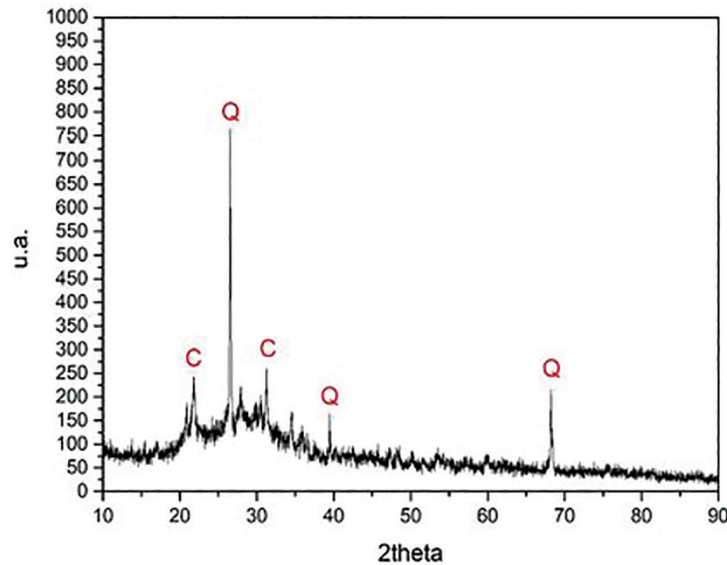


Figura 14: Difratograma de raios X amostra VIII (ácido cítrico – Método B: Secagem + Queima + Banho).

pois nota-se um halo amorfo com ângulos de difração (2θ) entre 17° a 37° , apresentando um pico ao centro do halo, caracterizando a sílica em forma de quartzo. É possível verificar que conforme aumenta a quantidade de sílica nas amostras, aumenta a cristalinidade.

As análises DRX para as amostras das cinzas do farelo de trigo foram realizadas para identificação de etapas amorfas ou cristalinas. Nos difratogramas observados, nota-se que os ângulos de difração ficaram entre 17° e 39° , caracterizando a sílica amorfa. Ainda, estes resultados corroboram com demais pesquisas, onde foi observada a presença de picos de SiO_2 , com halo amorfo entre os valores de 20° e 35° (2θ), indicando a possibilidade de atividade pozolânica do material [36–40].

A presença dos picos cristalinos foi de intensidade média, predominando o fundo amorfo, mas podendo ser formado a cristalização de cristobalita a partir do quartzo. A não identificação dos picos nas figuras dos difratogramas, se deve ao fato dos compostos poderem interferir na interpretação das imagens.

Geralmente, os materiais amorfs, apresentam uma condutividade térmica ultrabaixa quando comparados com suas partes cristalinas. Portanto, os materiais amorfs são úteis para uma variedade de aplicações nas quais a baixa condutividade térmica é desejada, como por exemplo, revestimentos de barreira térmica, proteção térmica para aplicações espaciais, detectores de radiação avançados e termoeletrônicos [41].

4. CONCLUSÕES

O aproveitamento de resíduos é uma nova alternativa para as indústrias modernas, também direcionando estes resquícios para formação de um subproduto. O farelo de trigo tem grande disponibilidade, fazendo com que a sua cinza seja de baixo custo, sendo um material de grande potencial para fabricação de materiais refratários e cerâmicos.

A partir dos resultados apresentados neste estudo, pode-se concluir que a cinza do farelo de trigo tem potencial de obtenção da sílica, com aspectos de pureza e elementos importantes na composição para materiais, como cimentos, argamassas e materiais cerâmicos. A sílica pode ser obtida a partir da queima do farelo a 700°C entre períodos de 6 a 8 horas, entre dois tipos de método e os ácidos acético, clorídrico, sulfúrico e cítrico. Obteve-se um elevado teor de silício na maioria das amostras, resultando na maior, em uma porcentagem de 30,55% da amostra VIII, com a secagem na estufa, queima e lavagem no ácido cítrico, sendo caracterizados nas imagens do ensaio do MEV e evidenciados no difratograma do ensaio DRX, onde apresenta a sílica amorfa.

Dessa forma, os resquícios derivados das indústrias, não são mais classificados como rejeitos e sim como resíduos para tornarem matérias-primas ou subprodutos para formação de materiais novos ou como fontes de energia assim, os ensaios deste estudo, comprovam a possibilidade e as propriedades da sílica amorfa ter um grande desempenho para aplicações em diversas áreas, como por exemplo, para serem aplicados como substitutos do cimento, por conta de suas reações pozolânica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR, campus Curitiba.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SJÖBERG, S., “Sílica in aqueous environments”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 196, pp. 51–57, 1996. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00562-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(95)00562-5).
- [2] AHMED, A., KAMAU, J., PONE, J., *et al.*, “Chemical reactions in Pozzolanic concrete”, *Modern Approaches on Material Science*, v. 1, n. 4, pp. 125–137, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.32474/MAMS.2019.01.000120>.
- [3] RUPASINGHE, M., SAN NICOLAS, R., MENDIS, P., *et al.*, “Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste”, *Cement and Concrete Composites*, v. 80, pp. 17–30, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.011>.
- [4] POUHEY, M.T.F., “Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico”, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2006.
- [5] FERNANDES, L., SABINO, M.G., ROSSETTO, H.L., “Método de extração de sílica da casca do arroz”, *Cerâmica*, v. 60, n. 353, pp. 160–163, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000100022>.
- [6] DE ARUJO, G.J.F., “O coprocessamento na indústria de cimento: definição, oportunidades e vantagem competitiva”, *Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades*, v. 8, n. 57, pp. 52–61, 2020.
- [7] STAFFORD, F.N., RAUPP-PEREIRA, F., LABRINCHA, J.A., *et al.*, “Life cycle assessment of the production of cement: a Brazilian case study”, *Journal of Cleaner Production*, v. 137, pp. 1293–1299, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.050>.
- [8] TANZER, S.E., BLOK, K., RAMÍREZ, A., “Curing time: a temporally explicit life cycle CO₂ accounting of mineralization, bioenergy, and CCS in the concrete sector”, *Faraday Discussions*, v. 230, n. 0, pp. 271–291, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/D0FD00139B>. PubMed PMID: 34259689.
- [9] JANI, Y., HOGLAND, W., “Waste glass in the production of cement and concrete – A review”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 3, pp. 1767–1775, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.016>.
- [10] HUNTZINGER, D.N., EATMON, T.D., “A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative Technologies”, *Journal of Cleaner Production*, v. 17, n. 7, pp. 668–675, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>.
- [11] PACHECO-TORGAL, F., CABEZA, L.F., LABRINCHA, J., *et al.*, *Eco-efficient construction and building materials: life cycle assessment (LCA), eco-labelling and case studies*, Philadelphia, Woodhead Publishing, 2014.
- [12] MADLOOL, N.A., SAIDUR, R., HOSSAIN, M.S., *et al.*, “A critical review on energy use and savings in the cement industries”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 4, pp. 2042–2060, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.005>.
- [13] VALDERRAMA, C., GRANADOS, R., CORTINA, J.L., *et al.*, “Implementation of best available techniques in cement manufacturing: a life-cycle assessment study”, *Journal of Cleaner Production*, v. 25, pp. 60–67, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.11.055>.
- [14] ALI, M.B., SAIDUR, R., HOSSAIN, M.S., “A review on emission analysis in cement industries”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 5, pp. 2252–2261, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.014>.
- [15] HENDRIKS, C.A., WORRELL, E., JAGER, D., *et al.*, “Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry”, In: *Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Austria, IEA GHG R&D Programme Interlaken, pp. 939–944, 1998.
- [16] HUIJGEN, W. J. J., “Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review”, Tese de D.Sc., Centre of the Netherlands, The Netherlands, 2003.
- [17] RAI, S., TIWARI, S., “Nano silica in cement hydration”, *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 3, pp. 9196–9202, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>.
- [18] SZABÓ, L., HIDALGO, I., CISCAR, J.C., *et al.*, “CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case”, *Energy Policy*, v. 34, n. 1, pp. 72–87, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2004.06.003>.

- [19] ARGIZ, C., MORAGUES, A., MENÉNDEZ, E., “Use of ground coal bottom ash as cement constituent in concretes exposed to chloride environments”, *Journal of Cleaner Production*, v. 170, pp. 25–33, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.117>.
- [20] DE PAIVA, F.F.G., TAMASHIRO, J.R., PEREIRA SILVA, L.H., *et al.*, “Utilization of inorganic solid wastes in cementitious materials—A systematic literature review”, *Construction & Building Materials*, v. 285, pp. 122833, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122833>.
- [21] SCRIVENER, K.L., JOHN, V.M., GARTNER, E.M., “Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry”, *Cement and Concrete Research*, v. 114, pp. 2–26, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [22] KUMAR, M., SINGH, S.K., SINGH, N.P., “Heat evolution during the hydration of Portland cement in the presence of fly ash, calcium hydroxide and super plasticizer.”, *Thermochimica Acta*, v. 548, pp. 27–32, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.08.028>.
- [23] GUPTA, S., MOHAPATRA, B.N., BANSAL, M., “A review on development of Portland limestone cement: a step towards low carbon economy for Indian cement industry”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 3, pp. 100019, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100019>.
- [24] KRISHNARAO, R.V., SUBRAHMANYAM, J., KUMAR, T.J., “Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 1, pp. 99–104, 2001. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00170-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00170-9).
- [25] KIELING, A.G., BREHM, F.A., KULAKOWSKI, M.P., *et al.*, “Influência do processo de combustão nas características das cinzas de cascas de arroz”, *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, v. 3, n. 3, pp. 2106–2116, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv3n3-122>.
- [26] SANTOS, E.A., KLIEMANN, H.J., “Disponibilidade de fósforo de fosfatos naturais em solos de cerrado e sua avaliação por extratores químicos”, *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 35, n. 3, pp. 139–146, 2005.
- [27] VAYGHAN, A.G., KHALOO, A.R., RAJABIPOUR, F., “The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash”, *Cement and Concrete Composites*, v. 39, pp. 131–140, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.022>.
- [28] DELLA, V.P., HOTZA, D., JUNKES, J.A., *et al.*, “Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz”, *Química Nova*, v. 29, n. 6, pp. 1175–1179, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000600005>.
- [29] DE LIMA, C.P.F., CORDEIRO, G.C., “Evaluation of corn straw ash as supplementary cementitious material: Effect of acid leaching on its pozzolanic activity”, *Cement*, v. 4, pp. 100007, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cement.2021.100007>.
- [30] CORDEIRO, G.C., TOLEDO FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R., “Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios”, *Química Nova*, v. 32, n. 1, pp. 82–86, 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100016>.
- [31] BHAGATH SINGH, G.V.P., SUBRAMANIAM, K.V.L., “Direct decomposition X-ray diffraction method for amorphous phase quantification and glassy phase determination in binary blends of siliceous fly ash and hydrated cement”, *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, v. 6, n. 2, pp. 111–125, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/21650373.2016.1177478>.
- [32] SILVA, E.J., BASTO, P.E.A., ARAÚJO, F.W.C., *et al.*, “Avaliação por análise de DRX da influência do beneficiamento de moagem na atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar”, *Matéria*, v. 24, n. 4, e12497, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190004.0822>.
- [33] APOLONIO, P.H., LIMA, J.S., MARINHO, E.P., *et al.*, “Produção de geopolímeros utilizando cinza da casca de arroz como fonte complementar de sílica”, *Cerâmica*, v. 66, n. 378, pp. 172–178, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663782914>.
- [34] PINEDA, T., HOTZA, D., SOARES, C.H.L., *et al.*, “Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium oxysporum*”, *Matéria*, v. 17, n. 1, pp. 946–954, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762012000100008>.
- [35] ARAS, A., KRISTALY, F., “ α -Cristobalite formation in ceramic tile and sewage pipe bodies derived from Westerwald ball clay and its effect on elastic-properties”, *Applied Clay Science*, v. 178, pp. 105126, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2019.105126>.
- [36] COELHO, V.A., GUIMARÃES, C.C., DOUTTO, G.G., *et al.*, “Evaluation of mortar properties obtained through partial substitution of Portland cement by ashes of oil palm empty fruit bunch”, *Cerâmica*, v. 65, n. 375, pp. 359–365, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653752575>.

- [37] KARIM, M.R., HASHIM, H., RAZAK, H.A., *et al.*, “Characterization of palm oil clinker powder for utilization in cement-based applications”, *Construction & Building Materials*, v. 135, pp. 21–29, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.158>.
- [38] HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., *et al.*, “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado”, *Matéria*, v. 22, n. 3, e11872, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0206>.
- [39] AMARAL, M., MACIOSKI, G., MEDEIROS, M.H.F., “Atividade pozolânica da sílica ativa: análise em pastas cimentícias com diferentes teores de substituição”, *Matéria*, v. 26, n. 3, e13023, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210003.13023>.
- [40] LIM, N.H.A.S., ISMAIL, M.A., LEE, H.S., *et al.*, “The effects of high volume nano palm oil fuel ash on microstructure properties and hydration temperature of mortar”, *Construction & Building Materials*, v. 93, pp. 29–34, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.107>.
- [41] ZHOU, W.X., CHENG, Y., CHEN, K.Q., *et al.*, “Thermal conductivity of amorphous materials”, *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 8, pp. 1903829, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201903829>.