

Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Tecnologia em Materiais

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
AGROINDUSTRIAIS NA FABRICAÇÃO DE VIDROS
SODO-CÁLCICOS**

JOÃO GUSTAVO CARDOSO SEMENSIN

São Paulo
2016

JOÃO GUSTAVO CARDOSO SEMENSIN

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
AGROINDUSTRIAIS NA FABRICAÇÃO DE VIDROS SODO-
CÁLCICOS**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Vanessa Duarte Del Cacho

São Paulo

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo o discernimento e oportunidades que Ele tem me dado e por cuidar de mim em todos os momentos.

À Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho, pela amizade, orientação, apoio, confiança, paciência e dedicação oferecidos a mim ao longo deste trabalho.

Aos professores Davinson Mariano e Newton Saito, pelos ensinamentos, ajuda, amizade e apoio ao longo deste trabalho.

À FATEC-SP, pela infraestrutura e espaço cedido no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) e o Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) para que o trabalho pudesse ser desenvolvido.

Aos auxiliares docentes do LPCM, Abrão, Silvano e Augusto, pela amizade e auxílio nas caracterizações e procedimentos experimentais das amostras.

À Mariana Silva de Araújo, pelo auxílio nas caracterizações feitas e pela utilização dos laboratórios do CCTM/IPEN e equipamentos de FTIR e FRX.

Às empresas TECSOL e Casa de Bolos (unidade Bom Retiro), pela doação dos resíduos estudados e utilizados neste trabalho.

A toda minha família, pelo incentivo, paciência, confiança e suporte depositados em mim, em especial meus pais João Batista Semensin e Lilian Susy Cardoso Semensin.

Aos amigos Vitor, Luise, Danyela, Victoria, Jonatã, Vinícius, Marcus, Daniel, Stephanie, Robert, Matheus, Rafael, Eduardo, Amanda, Maria e tantos outros que me mostraram o valor da amizade e me proporcionarem momentos de descontração e convivência.

Ao CNPq, pela bolsa de Iniciação Científica.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

*“O que conduz o mundo é o espírito e não
a inteligência”
(Antoine de Saint-Exupéry)*

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a incorporação de resíduos agroindustriais, como a casca de arroz (CA) e a casca de ovo galináceo (COG), em vidros comerciais do tipo sodo-cálcicos. No presente projeto, estes resíduos foram utilizados como fontes alternativas das matérias-primas majoritárias de um vidro sodo-cálcico, substituindo o principal formador, a sílica (pela CCA), e o modificador estabilizante, carbonato de cálcio (pela COG). Foram realizados os beneficiamentos dos resíduos inicialmente pela etapa de moagem, em moinho de bolas para redução granulométrica das partículas. Etapas de beneficiamento químico foram executadas a partir da calcinação da CA e COG, visando obter o óxido desejado, SiO_2 e CaO , respectivamente. Apresentamos a metodologia adequada para a fabricação dos cadinhos de alumina que foram usados tanto nas etapas de calcinação, como também na fusão dos vidros que foram produzidos. Foi descrita a metodologia para a produção de amostras de vidro sodo-cálcicos a partir da incorporação da CCA e COG. Os resíduos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). As amostras vítreas foram analisadas por FRX, Transmissão no UV-VIS e por medidas de cor a partir dos diagramas de cromaticidade no sistema CIELab. Com os resultados obtidos, concluímos que a substituição total do óxido formador e estabilizante por resíduos sem beneficiamento foi possível. No entanto, a amostra produzida com a CCA calcinada a 1200°C por 12 horas, apresentou maior transparência quando comparada com a amostra produzida a partir da CCA bruta. Os vidros produzidos com a CCA e COG apresentaram uma composição final próxima da composição comercial de referência, confirmando a viabilidade da incorporação de resíduos agroindustriais em materiais vítreos.

Palavras-chave: vidros sodo-cálcicos, resíduos agroindustriais, cinza da casca de arroz (CCA), casca de ovo galináceo (COG), matérias-primas alternativas

SUMÁRIO

1. Introdução e Justificativas	12
2. Revisão Bibliográfica.....	15
2.1 Vidros.....	15
2.2 Princípios de Formação dos Vidros	16
2.2.1 Teorias Estruturais	16
2.2.2 Teorias Cinéticas.....	17
2.3 Vidro Silicato.....	19
2.4 Composição Química dos Vidros.....	20
2.4.1 Formadores de rede vítrea.....	20
2.4.2 Modificadores de rede vítrea.....	21
2.4.3 Intermediários.....	22
2.5 Tipos de Vidros Silicatos.....	23
2.5.1 Vidros sodo-cálcicos	23
2.6 Matérias-primas	24
2.7 Resíduos Agroindustriais	26
2.7.1 Casca de Ovo Galináceo (COG)	26
2.7.2 Casca de Arroz (CA).....	30
2.7.3 Cinza da casca de arroz (CCA)	36
3. Metodologia.....	41
3.1 Produção de cadinhos de alumina.....	41
3.2 Matérias-Primas.....	44
3.3 Beneficiamento de matérias-primas	44
3.3.1 Cinza da casca de arroz (CCA).....	44
3.3.2 Casca de ovo galináceo (COG)	45
3.4 Produção das amostras vítreas.....	46
3.5 Técnicas de caracterização	50
3.5.1 Perda ao fogo.....	50
3.5.2 Difração de raios X	51
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.5.4 Análises FTIR.....	54
3.5.5 Fluorescência de Raios X (FRX)	55
3.5.6 Medidas de Transmitância no UV-VIS	56
3.5.7 Medidas de Cor	58
4. Resultados e Discussões.....	61
4.1 Perda ao fogo	61

4.1.1	Perda ao fogo da CCA	61
4.1.2	Perda ao fogo da COG.....	61
4.2	Difração de raios X (DRX)	62
4.2.1	DRX da CCA	62
4.2.2	DRX da COG	65
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
4.5	Fluorescência de Raios X (FRX).....	71
4.6	Medidas de Transmitância no UV-VIS.....	75
4.7	Medidas de Cor	79
5.	Conclusão	85
6.	Trabalhos Futuros	87
7.	Referências Bibliográficas.....	88

Lista de Figuras

Figura 1 – Comparação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de SiO ₂ (à esquerda); representação da rede do vidro de SiO ₂ , na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (à direita) [19].....	17
Figura 2 – Efeito da temperatura no volume específico durante a formação de vidros e cristais. Gráfico adaptado de [21].....	18
Figura 3 – Estrutura tetragonal da sílica [22].....	20
Figura 4 – Rede de sílica com oxigênios pontantes (à esquerda) e com oxigênios não-pontantes (à direita) devido à adição de Na ₂ O [22].....	21
Figura 5 – Rede de um vidro silicato contendo modificadores Na ₂ O e CaO (à esquerda), e (à direita) cátion Ca ⁺² atuando entre dois íons de oxigênio evitando a ruptura da rede [22].....	22
Figura 6 – Vidro de silicato onde o cátion Ti ⁺⁴ é adicionado como um intermediário substituindo o formador de rede [22].....	23
Figura 7 – Evolução da produção nacional de Ovos de Galinha [33].....	26
Figura 8 – Representação de um ovo galináceo [35].....	27
Figura 9 – Micrografia da seção transversal da COG [38].....	28
Figura 10 – Micrografia da superfície interna da COG [38].....	28
Figura 11 – Desenho esquemático do arroz com farelo e casca [55].....	31
Figura 12 – Micrografia da CA evidenciando sua estrutura fibrosa [60].....	33
Figura 13 - Micrografia da CA e morfologia da sua epiderme externa [60].....	34
Figura 14 - Micrografia da casca de arroz [Adaptado de 62].....	34
Figura 15 – MEV da CCA [69].....	36
Figura 16 – Difractogramas obtidos para a CCA com diferentes temperaturas de combustão [82].....	40
Figura 17 – Fluxograma da fabricação dos cadinhos.....	43
Figura 18 – Imagens da transformação da CCA antes (bruta) e após a calcinação (1200°C e 1400°C).....	45
Figura 19 – Fluxograma do beneficiamento da COG.....	46
Figura 20 – Fluxograma da preparação das amostras vítreas.....	49
Figura 21 – Amostras vítreas produzidas. Da esquerda pra direita: amostra 1, 2, 3, 4, 5 e vidro comercial.....	50
Figura 22 – Funcionamento do difratômetro de raios X [89].....	51

Figura 23 – Difratoômetro de raios X do LPCM [87].....	52
Figura 24 – Funcionamento do MEV [92].....	53
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado para obtenção das micrografias da CCA e COG.....	54
Figura 26 – Ilustração esquemática do aparelho de FTIR [93].....	54
Figura 27 – Imagens do dispositivo para confecção de pastilhas de KBr com o pó dos resíduos (a), e aparelho de FTIR do CCTM (b).....	55
Figura 28 – Representação da liberação de ondas eletromagnéticas características [95].....	56
Figura 29 - A intensidade I_0 do feixe incidente sobre a superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletido.....	57
Figura 30 - Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro	58
Figura 31 - Espectrofotômetro usado nas medidas de transmitância.....	58
Figura 32 - Diagrama de cromaticidade do CIE [96].....	59
Figura 33 - Sistemas de coordenadas de cores do CIELAB [98].....	60
Figura 34 – Alteração na coloração da COG após a calcinação.....	62
Figura 35 – Difratograma obtido para a CCA bruta.....	63
Figura 36 – Difratograma obtido para a CCA calcinada a 1200°C por 12 horas...	63
Figura 37 – Difratograma obtido para a CCA calcinada a 1400°C por 12 horas...	64
Figura 38 – Difratograma da COG bruta.....	65
Figura 39 – Difratograma da COG calcinada e hidratada após contato com o ambiente.....	66
Figura 40 – Difratograma da COG calcinada a 1050°C por 3 horas.....	66
Figura 41 – Micrografias da CCA sem tratamento térmico representando sua morfologia [87].....	67
Figura 42 – Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas [87].....	68
Figura 43 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas [87].....	68
Figura 44 – Micrografias da COG sem tratamento térmico.....	69
Figura 45 – Micrografias da COG calcinada a 1000°C por 3 horas.....	69
Figura 46 – Espectro de infravermelho da CCA bruta.....	70

Figura 47 – Espectro de infravermelho da COG Bruta.....	71
Figura 48 – Interface vidro-cadinho, evidenciando o processo de corrosão do cadinho, após a fusão do vidro.....	74
Figura 49 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos com CCA bruta	75
Figura 50 - Vidros produzidos com: a) CCA bruta e CaO comercial, b) CCA bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 h.....	76
Figura 51 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos (a partir da sílica comercial, COG calcinada e bruta) e de um vidro comercial de referência..	77
Figura 52 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos (a partir da sílica CCA calcinada e COG bruta) e de um vidro comercial de referência.....	78
Figura 53 - Amostras vítreas produzidas com: a) sílica comercial e COG calcinada a 1050°C por 3h, b) sílica comercial e COG bruta, c) CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta, d) vidro comercial.....	79
Figura 54 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com CCA bruta e CaO comercial, e vermelho do vidro comercial de referência.....	80
Figura 55 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com CCA bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 h, e vermelho do vidro comercial.....	81
Figura 56 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com sílica comercial e COG calcinada a 1050°C por 3h, e vermelho do vidro comercial.....	82
Figura 57 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto em preto indica a cor do vidro produzido com sílica comercial e COG bruta, em vermelho do vidro comercial.....	83
Figura 58 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto em preto indica a cor do vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta, e vermelho do vidro comercial.....	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Faixas de composição química dos vidros sodo-cálcicos comerciais [22].....	24
Tabela 2 – Teor das cinzas de vários resíduos de alimentos [6].....	25
Tabela 3 – Análise química da CA [traduzido de 53].....	32
Tabela 4 – Constituintes orgânicos da CA [traduzido de 53].....	32
Tabela 5 – Composição da CCA obtida por análise química [traduzido de 70].....	37
Tabela 6 – Usos da Cinza da Casca de arroz (CCA) [74-76].....	38
Tabela 7 – Proporção de reagentes utilizados na fabricação dos cadinhos de alumina.....	41
Tabela 8 - Condições de sinterização utilizadas para a produção dos cadinhos...	43
Tabela 9 – Parâmetros de calcinação da CCA.....	44
Tabela 10 – Massa dos precursores utilizados na preparação das amostras.....	47
Tabela 11 – Composição nominal do vidro sodo-cálcico [86].....	47
Tabela 12 – Matérias-primas utilizadas na formulação dos vidros.....	48
Tabela 13 - Resultados obtidos pela análise de perda ao fogo da CCA.....	61
Tabela 14 – Massas utilizadas para o cálculo da perda ao fogo da COG.....	61
Tabela 15 – Composição química da CCA bruta e da COG bruta (antes e depois da calcinação).....	72
Tabela 16 – Composição química das amostras vítreas produzidas.....	73
Tabela 17 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 1 e do vidro comercial.....	79
Tabela 18 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 2 e do vidro comercial.....	80
Tabela 19 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 3 e do vidro de referência comercial.....	81
Tabela 20 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 4 e do vidro de referência comercial.....	82
Tabela 21 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 5 e do vidro de referência comercial.....	83

1. Introdução e Justificativas

Agroindústria é, por definição, o conjunto de todas as operações referentes à produção, distribuição dos recursos, produtos e subprodutos de origem rural [1]. O setor agroindustrial libera uma quantidade enorme de resíduos no ambiente, em sua maioria, orgânicos, que geram poluição ambiental quando descartados de forma incorreta e, em sua maioria, não têm a possibilidade de serem reciclados.

Encontrar aplicações para os rejeitos industriais ao invés de descartá-los vem ganhando importância no atual modelo de gerenciamento ecológico das empresas. A indústria ceramista tem papel fundamental no reuso desses rejeitos agroindustriais, pois várias pesquisas vêm sendo feitas visando o aproveitamento de algo que foi considerado rejeito em outro ramo industrial [2].

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos.

A utilização de resíduos na composição de vidros também tem sido alvo de pesquisas, porque a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos na sua composição. Porém, a maioria das pesquisas nesse contexto, foca na obtenção de vitrocerâmicas, pois a cristalização controlada do vidro permite a obtenção de materiais a partir de matérias-primas com elevados níveis de impureza e heterogeneidade encontrada nos resíduos gerados em larga escala [3,4].

Vidros comerciais são tipicamente produzidos a partir de diferentes matérias-primas minerais naturais como, por exemplo, feldspato, dolomita, calcário, areia, etc. No entanto, é muito comum na indústria vidreira, que os cacos gerados durante a própria produção do vidro sejam recolhidos e reintroduzidos no forno, assim como os vidros reciclados, que refundidos, economizam energia elétrica com o forno e matérias-primas. Mesmo utilizando estes vidros residuais, os custos com matérias-primas para a indústria vidreira representam cerca de 20-30% do custo total de fabricação [5].

Portanto, existe claramente uma necessidade na indústria vidreira de inovação nas formas de reciclagem e reutilização de materiais mais baratos para reduzir custos e resíduos. Além disso, dependendo da aplicação do vidro, são necessárias matérias-primas relativamente puras, o que pode aumentar significativamente o valor do vidro, pois seu custo varia em função da pureza da matéria-prima utilizada [2].

A casca de arroz e a casca de ovo, resíduos agroindustriais poluentes, possuem composição que os tornam matéria-prima de potencial interesse para aplicação em ramos da indústria cerâmica e vidreira, como fontes alternativas de quartzo (sílica) e calcita (carbonato de cálcio), respectivamente [6]. A sílica e óxido de cálcio (derivado do carbonato de cálcio) são matérias-primas indispensáveis na produção de vidros sodo-cálcicos, isto é, o vidro comum.

Sendo assim, os processos de fabricação de vidro configuram uma rota potencialmente adequada para reciclar e reutilizar resíduos agroindustriais, visando à obtenção de produtos vítreos a partir de um processo de fabricação sustentável. Assim, uso de rejeitos sólidos na produção industrial de vidros, poderá diminuir impactos ambientais causados tanto pelo descarte inadequado das cascas de arroz e de ovo, quanto pela extração de quartzo e calcita da natureza. Além disso, o gasto com a extração será bem menor, o que acarreta um melhor aproveitamento dos recursos, sejam eles materiais ou energéticos, configurando uma vantagem econômica.

A utilização de resíduos em matrizes vítreas é pouco estudada e algumas das publicações reportadas na literatura são mencionadas a seguir. Tuscharoen et. al. estudaram a incorporação da CCA em vidros borossilicatos de bário e suas propriedades [7,8]. Ting Lee et. al. desenvolveram vidros fotoluminescentes derivados da CCA [9]. Angkulsupakul et. al. fabricaram vidros dopados com cromo a partir da CCA [10]. Cornejo et. al. produziram vidros a partir de resíduos (CCA, COG, casca de amendoim, casca de banana e casca de milho)[5]. Lima et. al. estudaram a produção de sílica gel a partir de CCA residual [11]. Folleto et. al. converteram CCA em silicato de sódio solúvel [12]. Kaewkhao et. al. usaram a CCA para produzir vidros coloridos [13] e Berkin produziu vidros que retêm calor a partir da CCA [14].

Neste trabalho, foram produzidos vidros sodo-cálcicos a partir da substituição do principal formador do vidro, a sílica, por um resíduo agroindustrial, a cinza da

casca de arroz (CCA), como também; a substituição do principal modificador estabilizante, o calcário ou calcita, pela casca de ovo galináceo (COG). As amostras obtidas a partir destes resíduos foram caracterizadas visando comparar suas propriedades com as de vidros sodo-cálcicos comerciais, e avaliar o seu potencial emprego industrial.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

O conceito do vidro não é uma definição unânime para todos os cientistas. Existem muitas controvérsias quanto a uma definição que seja de comum acordo entre a comunidade científica. As mais mencionadas na literatura dizem, em geral, respeito a uma definição operacional e outra estrutural.

Assim, de acordo com Shelby, o vidro pode ser definido como um sólido amorfo com ausência completa de uma estrutura atômica periódica de longo alcance e, que exhibe uma faixa de temperatura onde ocorre a transição vítrea [15]. Vidros são obtidos através de óxidos ou metais, utilizados em sua forma pura ou em misturas [16]. Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são a fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados rapidamente, assim, não havendo movimentação atômica e, não ocorrendo a organização da rede. Esse conceito é correto para os vidros de silicatos, os mais comuns, mas não engloba vidros que não envolvem fusão direta em sua fabricação [16]. Porém novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel, deposição química de vapor, ou por evaporação de solução, foram desenvolvidos e, permitiram a obtenção de vidros com diferentes composições [15].

Nas definições mais citadas na literatura, os termos “sólidos não cristalinos”, “sólidos amorfos” e “materiais vítreos” são frequentes. Para Gupta [17], essas expressões implicam num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas. De acordo com Gupta, um sólido não cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Consequentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea. A madeira, por exemplo, é um sólido amorfo, mas não exhibe a transição vítrea.

Tendo em vista tais discussões, vários autores adotam a seguinte definição para o vidro: “Vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”. O estado físico correspondente é o estado vítreo.

Essa definição não impõe nenhuma restrição à maneira na qual o vidro é obtido, além de enfatizar o fenômeno da transição vítrea que diferencia os materiais vítreos de outros materiais também amorfos. Portanto, esta definição é muito usada, também, pois não é limitada pelo processamento, assim, englobando os vidros feitos por sol-gel, e não só os fundidos e resfriados abruptamente, por exemplo [17].

2.2 Princípios de Formação dos Vidros

As tentativas de explicar como ocorre a formação vítrea podem ser divididas em duas categorias: teorias estruturais como as que se baseiam na geometria dos compostos, nas forças de ligação etc., e teorias cinéticas que envolvem tempo e temperatura, apresentadas sucintamente a seguir.

2.2.1 Teorias Estruturais

As primeiras teorias estruturais foram desenvolvidas no início do século XX, na tentativa de explicar a formação dos vidros conhecidos na época. Estes vidros tinham como componente principal a sílica e eram produzidos tradicionalmente através do método de fusão e resfriamento.

A estrutura dos vidros passou a ser estudada, com mais atenção, com o aperfeiçoamento das técnicas de difração de raios X. Desde então, várias teorias foram propostas para explicar a sua estrutura. Entretanto, todas elas se fundamentam na teoria inicial apresentada por Zachariasen, formulada em 1932.

De acordo com o modelo proposto por Zachariasen [18], os vidros são vistos como redes tridimensionais com ausência de simetria e periodicidade em que não há unidades repetidas em um intervalo regular na estrutura. No caso dos vidros óxidos, tais cadeias são compostas por poliedros de oxigênios.

Ainda, segundo Zachariasen, essa ausência de simetria e periodicidade é o fator que diferencia o vidro de um cristal. Ele propôs também que as forças interatômicas são comparáveis com a dos cristais correspondentes.

A Figura 1 ilustra as semelhanças entre uma amostra de sílica cristalina e amorfa. Quando a sílica é cristalina, pode ser chamada de quartzo, e se amorfa, é um vidro. As duas amostras exibem muitas propriedades físicas semelhantes [19]. Os modelos bidimensionais idealizados por Zachariasen da estrutura simétrica e periódica de um cristal de quartzo, e do arranjo assimétrico e sem periodicidade de um vidro de sílica, são mostrados na Figura 1.

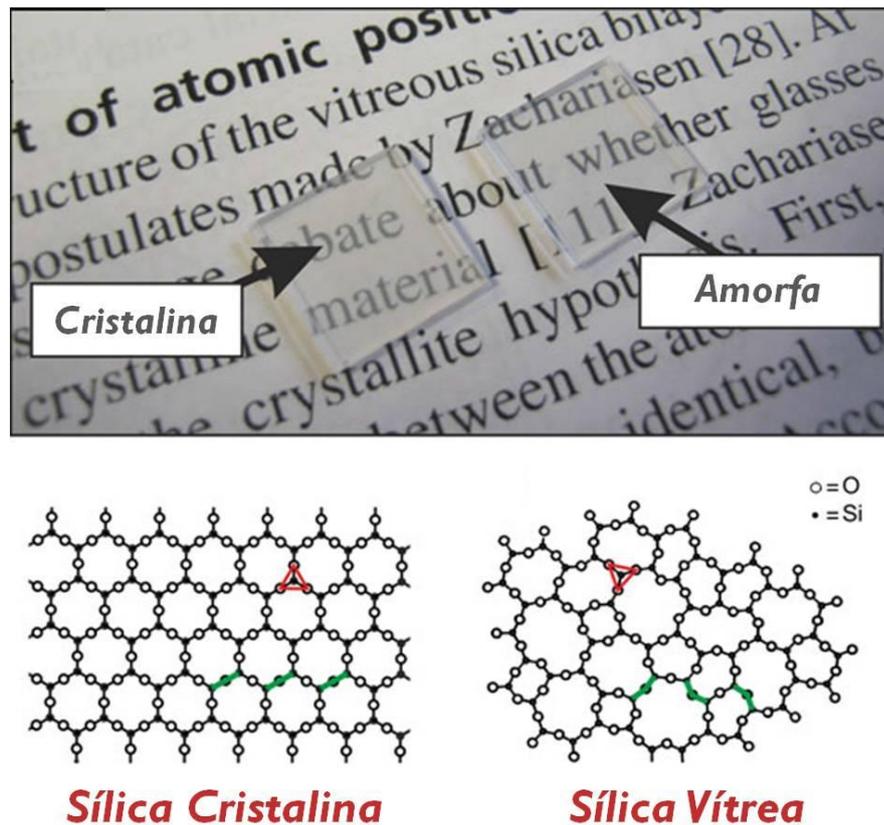


Figura 1 – Comparação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de SiO_2 (à esquerda); representação da rede do vidro de SiO_2 , na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (à direita) [19].

2.2.2 Teorias Cinéticas

Do ponto de vista cinético, pode-se considerar a habilidade para formação de vidros como uma medida da relutância do sistema de sofrer cristalização durante o resfriamento. Assim, a formação de vidros pode ser considerada como uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento [20].

Quando um material em fase líquida é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão, geralmente, passa a apresentar uma estrutura cristalina. Alguns líquidos,

em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado. Durante a redução da temperatura deste líquido super-resfriado, observa-se um aumento contínuo em sua viscosidade, com conseqüente redução da mobilidade iônica, até atingir o ponto em que o material passa a ser um sólido não cristalino ou material vítreo. Neste ponto atinge-se a temperatura de transição vítrea, abreviada como T_g , é a temperatura em que os líquidos super-resfriados (líquidos com a viscosidade de 10 milhões a 1 bilhão de vezes maior que a da água) são solidificados, gerando vidros. Para vidros, a T_g tem a mesma relação que temperatura de fusão (T_f) tem para sólidos cristalinos. Abaixo da T_g , teremos um vidro, acima, um líquido super-resfriado. A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento do vidro e não é considerada uma propriedade intrínseca do vidro. O valor da T_g é diretamente proporcional à taxa de resfriamento, ou seja, quanto maior a taxa de resfriamento, maior a desorganização estrutural, então, maior a T_g . Todas as temperaturas de transição vítrea possíveis são compreendidas no intervalo de transição vítrea. Por essa razão, em muitos casos é preferível substituir o termo T_g pelo termo “intervalo de transição vítrea”. A temperatura T_g pode ser medida por meio de técnicas experimentais como DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e DTA (*Differential Thermal Analysis*).

2.3 Vidro Silicato

Os vidros mais comumente fabricados são os vidros silicatos, que usam como matéria-prima a sílica (SiO_2). A sílica, na natureza, é encontrada no mineral quartzo, e sua estrutura é cristalina. Nessa molécula, o átomo de silício se liga a quatro átomos de oxigênio, estes compartilham suas cargas com dois átomos de silício no total. As ligações são covalentes e portanto são consideradas ligações fortes e marcadamente direcionais, favorecendo a formação de uma estrutura tetraédrica, com o silício no centro e oxigênios nos vértices, como mostra a Figura 3.

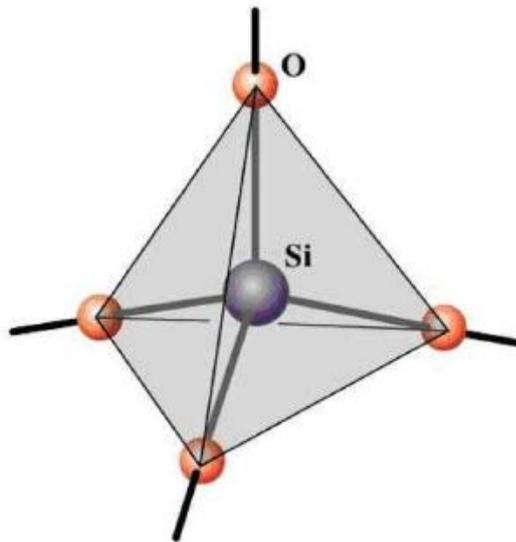


Figura 3 – Estrutura tetragonal da sílica [22].

O silício ocupa o espaço central de um tetraedro formado pelos átomos de oxigênio, o que é possibilitado pela relação r entre os raios do cátion, r_c , e do ânion, r_a (r_c/r_a), segundo o critério de Goldschmidt. Sendo $r_c = 0,42 \text{ \AA}$ para Si^{4+} e $r_a = 1,40 \text{ \AA}$ para O^{2-} . Esta relação, $r = 0,30$, está dentro da faixa de 0,414 a 0,255, dentro da qual r leva a um número de coordenação 4, correspondente à estrutura tridimensional do tetraedro, onde os íons estão o mais próximo possível como é mostrado na Figura 3 [23].

2.4 Composição Química dos Vidros

Os óxidos que constituem os vidros são compostos classificados em três categorias distintas, em razão da função que desempenham na composição dos vidros: formadores, modificadores e intermediários. Uma breve descrição dos constituintes do vidro com base na função exercida é descrita a seguir.

2.4.1 Formadores de rede vítrea

Compostos formadores são óxidos, também chamados vitrificantes, os quais formam a rede vítrea, fazendo parte dela. Geralmente possuem forças de ligação interatômica (cátion-oxigênio) maiores que 335 KJ/mol (80 Kcal/mol). Os óxidos SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 são considerados "formadores primários de vidro". Em geral eles são os responsáveis pelo esqueleto da rede vítrea e constituem a base da

fabricação do vidro. O mais comum entre os formadores é o SiO_2 (sílica), tanto que o vidro composto apenas de sílica é considerado o mais simples entre os silicatos [24-26].

2.4.2 Modificadores de rede vítrea

Óxidos modificadores não podem formar vidros sozinhos, mas se combinam com os formadores para alterar as condições de processamento e propriedades dos vidros. Os cátions dos óxidos modificadores não participam diretamente da estrutura mas se ajustam nos vazios do reticulado, enfraquecendo a ligação, alterando temperaturas de fusão e transição vítrea, durabilidade química e até o coeficiente de dilatação dos vidros. São os óxidos que apresentam energia de ligação abaixo de 200 KJ/mol.

Existem dois tipos de modificadores: os fundentes e os estabilizantes. Os óxidos fundentes mais comuns são Na_2O e K_2O . Quando Na_2O , por exemplo, é adicionado ao vidro, fornece íons extras de oxigênio que provoca o rompimento de uma das ligações Si-O-Si do oxigênio pontante (que liga dois tetraedros pelos vértices), e o oxigênio suplementar levará a criação de dois oxigênios não-pontantes, possibilitando a formação de um par $-\text{Si-O}-$. As duas cargas negativas dos oxigênios serão compensadas pela presença de um par de cátions vizinhos de Na^+ , que se acomoda no vazio formando uma ligação iônica, assegurando assim a neutralidade eletrostática local, como podemos ver na Figura 4 [26,27].

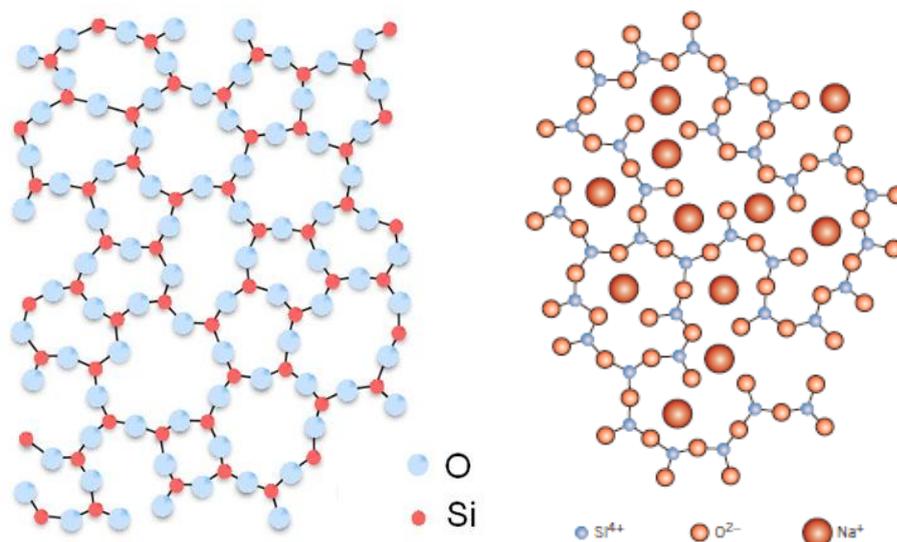


Figura 4 – Rede de sílica com oxigênios pontantes (à esquerda) e com oxigênios não-pontantes (à direita) devido à adição de Na_2O [22].

Outro tipo de modificador de rede são os óxidos estabilizantes que evitam a solubilização. O mais comum é o CaO, mas Al_2O_3 e MgO também são importantes. A adição de óxido de cálcio melhora a durabilidade química do material mantendo a facilidade de fusão, ou seja, reduz a temperatura de processamento, evitando um problema comum dos silicatos alcalinos, a solubilização e ataque hidrolítico do vidro. Como o cátion Ca^{+2} é bivalente, somente um cátion é suficiente para neutralizar duas cargas negativas de dois oxigênios não-pontantes. Sendo assim, o cátion Ca^{+2} pode agir como uma ponte entre dois íons de oxigênio, evitando que a rede tridimensional seja totalmente destruída (efeito de reforçamento reticular), como mostra a Figura 5.

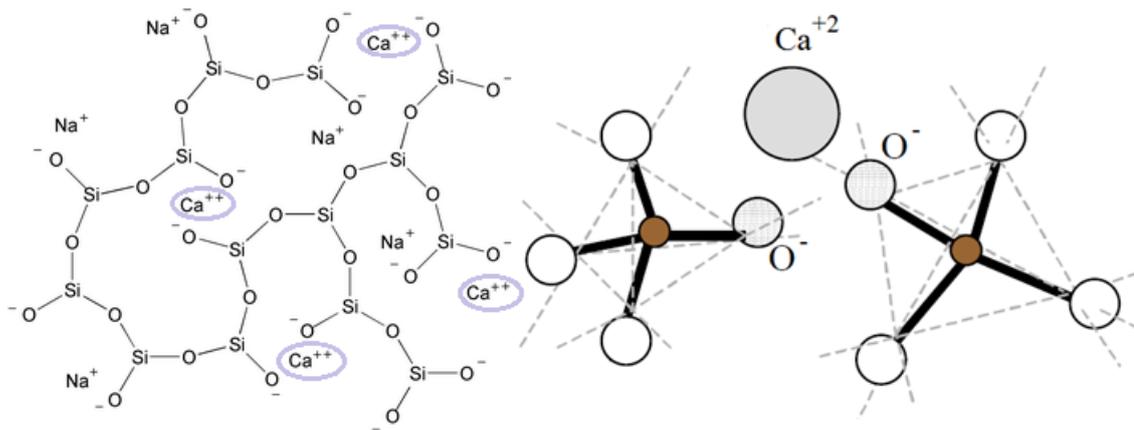


Figura 5 – Rede de um vidro silicato contendo modificadores Na_2O e CaO (à esquerda), e (à direita) cátion Ca^{+2} atuando entre dois íons de oxigênio evitando a ruptura da rede [22].

2.4.3 Intermediários

Óxidos intermediários podem assumir o papel de formadores ou de modificadores de rede, dependendo da estrutura do vidro. São óxidos que sozinhos não conseguem formar uma rede vítrea, mas, quando combinados aos cátions formadores podem tanto quebrar ligações, agindo como um fundente, quanto substituir o formador, fazendo parte da rede. Um exemplo disso está apresentado na Figura 6.

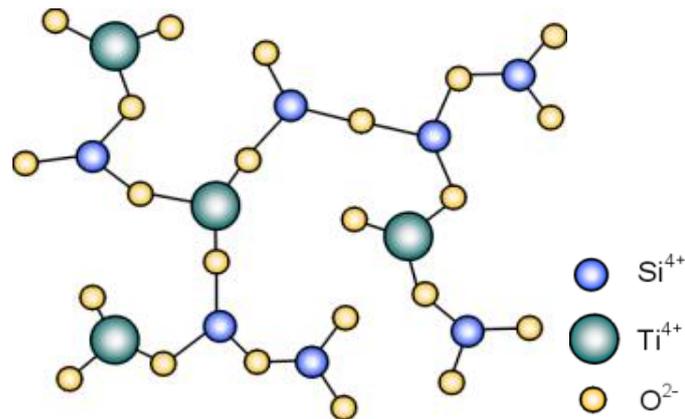


Figura 6 – Vidro de silicato onde o cátion Ti⁴⁺ é adicionado como um intermediário substituindo o formador de rede [22].

Os óxidos com energia de ligação abaixo de 335 KJ/mol, tais como os óxidos Al₂O₃, ZnO, PbO, TiO₂, ZrO₂ e BeO, são conhecidos, como "formadores secundários de vidros" ou como "intermediários" [28].

2.5 Tipos de Vidros Silicatos

Existem hoje, muitas composições diferentes para vidros, assim, possuem características e aplicações diferentes. Os vidros mais usados são os silicatos obtidos por fusão e resfriamento. De acordo com as suas formulações, os vidros silicatos são ainda separados em quatro grupos principais chamados de sodo-cálcicos, borossilicatos, aluminossilicatos e silicatos com chumbo. Neste trabalho, a ênfase foi dada aos vidros soda-cal ou sodo-cálcico, abordados a seguir.

2.5.1 Vidros sodo-cálcicos

Vidro sodo-cálcico (ou soda-cal), é a família de vidro mais comum de todos os vidros comerciais. Isso, devido ao seu baixo custo, em relação aos outros vidros, e por apresentarem inércia química, alta transparência na região do visível e possibilidade de reciclagem. Porém, apresentam baixa resistência ao choque térmico e baixa resistência mecânica (não resistem à queda) e a compostos químicos corrosivos.

É o vidro usado em janelas residenciais e de automóveis, em recipientes, garrafas, utensílios domésticos, lâmpadas incandescentes e fluorescentes, entre outras. Estes produtos são fabricados por meio de processos contínuos de fusão,

utilizando matérias-primas industriais, tais como areia, barrilha, calcário, compostos de alumina, caco de vidro e outros componentes. A mistura das matérias-primas é normalmente fundida entre 1300 e 1600°C dependendo da taxa de produção, composição e qualidade exigida do vidro [29]. As composições de vidros sodo-cálcicos compreendendo as proporções em peso estão apresentadas na Tabela 1.

Os vidros sodo-cálcicos representam a maior parcela da produção mundial de vidros devido à sua vasta aplicação e, por isso, foi o vidro escolhido para ser estudado neste trabalho.

Tabela 1 - Faixas de composição química dos vidros sodo-cálcicos comerciais [22].

Componentes	(% em peso)
Sílica (SiO₂)	60-75%
Na₂O	12-18%
CaO	5-12%
MgO	0-4%
Al₂O₃	0-7%
K₂O	0-2%
Fe₂O₃	0-0,2%
Outros óxidos minoritários ≤	1%

2.6 Matérias-primas

Na fabricação de vidros são usadas diversas matérias-primas, tanto naturais quanto sintéticas. Em ambos os casos a utilização depende da pureza, do custo envolvido e dos requisitos exigidos para o produto final. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes.

Na tentativa de melhorar as características dos materiais vítreos e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas tecnológicas. Além disso, pode minimizar impactos ambientais, tanto em relação ao descarte do

resíduo, bem como a extração de matérias-primas não renováveis. A tendência do aproveitamento integral de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna em nível mundial [4].

Para a produção de vidros sodo-cálcicos, as matérias-primas geralmente são naturais, com exceção do carbonato de sódio (NaCO_3), a barrilha, produzida industrialmente a partir do sal marinho (processo Solvay) ou pela purificação de um mineral chamado trona, conhecida também como barrilha natural. As matérias-primas naturais na fabricação de vidros sodo-cálcicos são: a areia (fonte de sílica), feldspato (fornece o vitrificante SiO_2 , o estabilizante Al_2O_3 e os fundentes K_2O e Na_2O), calcita ou calcário (fonte de CaO) e dolomita (fonte de CaO e MgO). Todas as matérias-primas passam por um beneficiamento, com operações de cominuição para se obter uma granulometria adequada e aumentar a reatividade das partículas, como também, uma separação mineral para reduzir os elementos contaminantes [30].

Nesse trabalho, empregamos dois resíduos agroindustriais: a cinza da casca de arroz (CCA) e a casca de ovo galináceo (COG), na tentativa de substituir parcial ou totalmente a sílica e o calcário, respectivamente, na fabricação de vidros sodo-cálcicos. Esta incorporação foi possível, pois os resíduos mencionados apresentam em sua constituição, composição similar às matérias-primas usadas na indústria, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Teor das cinzas de vários resíduos de alimentos [6].

Cinzas de vários alimentos*										
Teor de óxido (% em massa)	SiO_2	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3	SO_3	B_2O_3
Casca de arroz	97,5	0,6	1,3	-	0,24	<0,1	-	<0,1	-	-
Palha/sabugo de milho	35,7	5,8	20,2	5,1	9,9	0,4	22,5	0,3	-	-
Casca de banana	6,6	3,2	67,6	-	1,3	0,3	3,4	0,2	-	-
Casca de ovos	0,1	98,6	0,1	0,1	0,8	-	-	-	-	-
Casca de amendoim	29,3	21,9	25,7	0,1	6,7	3,7	7,4	1,3	3,2	-

*Determinada por Fluorescência de raios X.

A Tabela 2 apresenta os minerais presentes em resíduos de alimentos comuns, utilizando os resultados obtidos pelas medidas de Fluorescência de raios X, medida que assume o óxido mais estável do elemento presente. Com o conhecimento do conteúdo mineral em cada um dos resíduos (Tabela 2), é possível desenvolver a amostra apropriada para uma composição de um vidro em particular.

2.7 Resíduos Agroindustriais

2.7.1 Casca de Ovo Galináceo (COG)

O ovo galináceo é considerado um alimento tão importante quanto o leite, pois apresenta alto valor nutritivo e está incluído entre os alimentos de maior valor biológico. Fornece proteínas e nutrientes como ácido fólico, colina, ferro, vitaminas A, B, D, E e K com baixo custo [31].

A produção mundial total desse alimento é de 59,2 milhões de toneladas, com a liderança de produção da China, que responde por aproximadamente 41% da produção mundial [32]. No Brasil, segundo o IBGE, no terceiro trimestre de 2015, foram produzidos aproximadamente, 750 milhões de dúzias de ovos de galinha, conforme gráfico da Figura 7 [33].

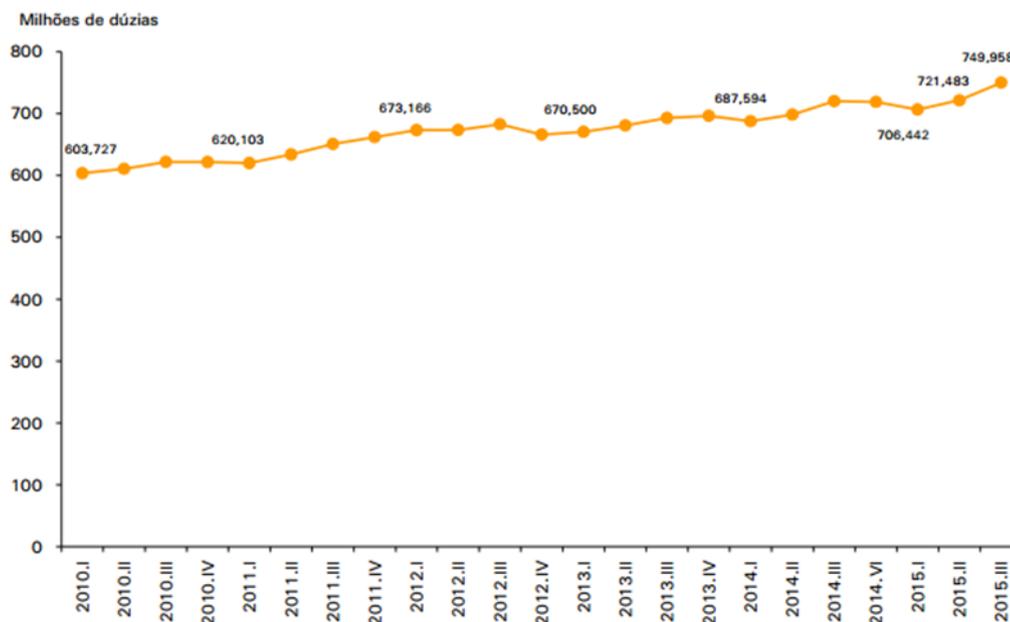


Figura 7 – Evolução da produção nacional de Ovos de Galinha [33].

A casca representa cerca de 10% do peso do ovo, ou seja, o resíduo gerado por este ramo da agroindústria chega a 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo [34].

A casca de ovo galináceo (COG) é um resíduo pouco valorizado, mas que apresenta um potencial valor econômico. Aspectos ambientais devem ser considerados na valorização das cascas de ovo, pois, além de diminuir o problema de poluição, quando estas são descartadas diretamente no meio ambiente, podem ser usadas como fonte alternativa de CaCO_3 (carbonato de cálcio) minimizando a extração de calcário, um recurso natural não renovável [31,34].

2.7.1.1 Componentes e Estrutura

A COG é um composto biocerâmico que protege o conteúdo do ovo e garante o cálcio necessário para a formação e desenvolvimento do embrião. É composta por várias camadas porosas, permitindo a passagem de água e gases, garantindo a respiração embrionária [34]. A casca possui duas membranas orgânicas internas, formadas por uma mistura de proteínas e glicoproteínas aderidas a casca, porém, em uma das extremidades as membranas se separam, formando uma câmara de ar [34]. A ilustração de um ovo galináceo está apresentada na Figura 8.

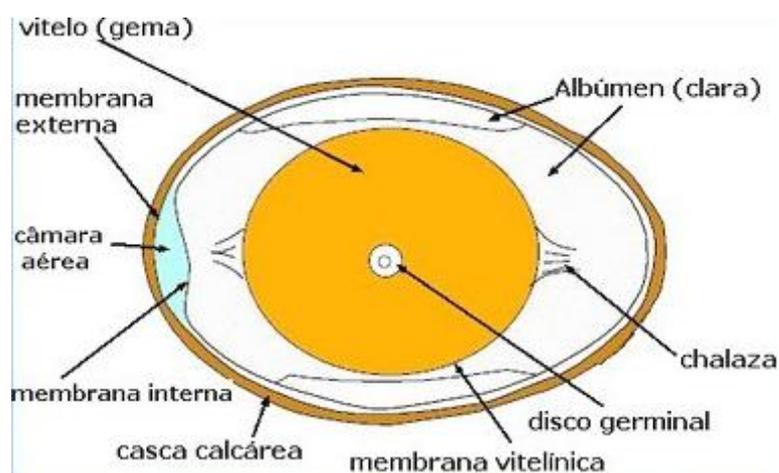


Figura 8 – Representação de um ovo galináceo [35].

A casca calcária é constituída por uma rede de fibras proteicas com cristais de carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, fosfato de cálcio e substâncias orgânicas [34]. Os cristais de carbonato de cálcio correspondem a 94% do peso da

casca, cristais de carbonato de magnésio, 1%, cristais de fosfato de cálcio, 1%, e as fibras proteicas somam 4% no peso da casca [36].

As membranas orgânicas são compostas por proteínas derivadas da lisina, caracterizadas por ligações dissulfeto cruzadas (correspondem a 75% do peso da membrana), colágeno (10%) e glicoproteínas (15%) [31,37].

As micrografias apresentadas a seguir evidenciam a morfologia típica de cascas de ovos reportadas na literatura. A Figura 9 apresenta a micrografia obtida por MEV da seção transversal da estrutura da COG, onde as membranas proteicas são evidenciadas. Na micrografia da Figura 10, pode ser claramente observada a estrutura porosa da superfície interna da COG [38].

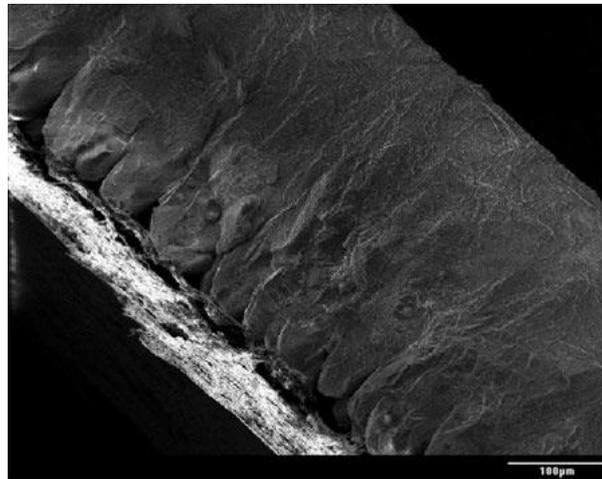


Figura 9 – Micrografia da seção transversal da COG [38].

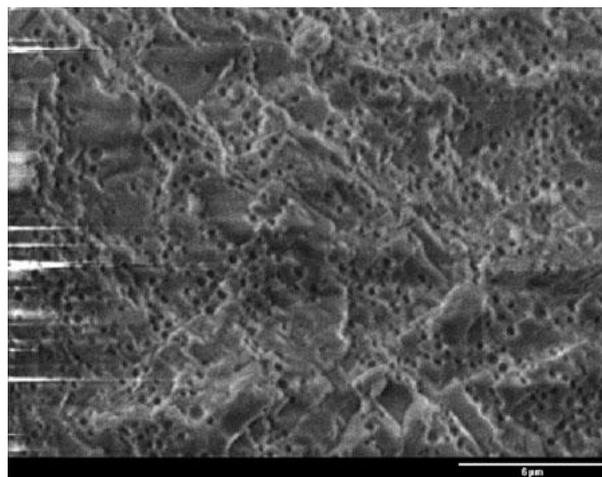


Figura 10 – Micrografia da superfície interna da COG [38].

2.7.1.2 Utilização da COG

De acordo com a literatura, a casca de ovo galináceo é rica em carbonato de cálcio (CaCO_3), e esse elemento se dá na natureza como calcita mineral. O CaCO_3 é um dos minerais mais absorventes da natureza. Após a calcinação, se decompõe em óxido de cálcio (CaO), capaz de absorver gases ácidos, como o dióxido de carbono (CO_2) [39]. Além disso, o CaO é matéria-prima para a indústria química na produção de cal [34].

O pó de CaCO_3 pode atuar como agente na remoção de metais pesados em meio aquoso. Para remoção de íons de chumbo em solução aquosa, por exemplo, apresentou 72% de eficiência de acordo com o tempo de contato [40].

A COG pode ser um substituto para minérios utilizados no tratamento do papel, com a finalidade de melhorar o brilho, opacidade e resistência [41]. A membrana da casca pode ser utilizada crua, na produção de aminoácidos ou como aditivos na alimentação animal [41].

Se tratado com ácido cítrico, o carbonato de cálcio pode ser transformado em citrato de cálcio e usado na complementação na alimentação humana, como fonte de cálcio solúvel ao organismo. O tratamento com ácidos é necessário, pois o organismo humano absorve melhor cátions presentes em citratos do que em carbonatos [31].

A COG pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de CaCO_3 de alta pureza, utilizado nas indústrias cosméticas, odontológica, como agente antitártaro em cremes dentais, e biomédica como bases de biocerâmicas, implantes ósseos e dentários [42].

O carbonato da COG pode ser utilizado como matéria-prima na produção de hidroxiapatita, uma das mais importantes biocerâmicas utilizadas em aplicações médicas, devido sua biocompatibilidade, bioatividade, afinidade química e biológica com os tecidos ósseos [42,43].

Um dos problemas no processamento da casca de ovos é separar completamente o carbonato de cálcio das membranas poliméricas de forma econômica e ambientalmente correta. Uma forma, ainda em desenvolvimento, é a separação utilizando uma mistura de água e ar [41].

O número de estudos na literatura da COG são muito inferiores às possibilidades de sua utilização como matéria-prima. Esta realidade conduz à necessidade de mais trabalhos que viabilizem a sua aplicação, confirmando sua viabilidade econômica.

2.7.1.3 Efeitos da temperatura de Calcinação na COG

A literatura reportou que o processo de hidratação do CaO depende da temperatura de calcinação do carbonato de cálcio [44]. Cristelo et. al. menciona que a reatividade do CaO depende do material de origem e da temperatura de calcinação [45]. Segundo Cristelo, a temperatura ideal de calcinação dos carbonatos de cálcio está em torno de 900°C, e temperaturas muito superiores às consideradas ideais geram produtos supercalcinados, cuja hidratação é muito lenta devido ao aumento da cristalinidade dos óxidos, gerando uma diminuição na sua reatividade [45].

Ritchie et. al. também investigou o efeito da temperatura de calcinação do carbonato de cálcio na sua taxa de hidratação [46]. Neste trabalho, foram produzidas amostras nas condições ideais de calcinação, determinadas por análise termogravimétrica, na temperatura de 920°C por 10 horas [46]. Os resultados demonstram que a taxa da reação foi menor para a amostra calcinada em temperatura superior a ideal [46].

Segundo a literatura, esta etapa de calcinação também deve ser feita com um fluxo de gás, pois durante a decomposição térmica do carbonato de cálcio, o CO₂ que é um subproduto da reação, tem um efeito inibidor, reduzindo a taxa de decomposição térmica [47]. Na calcinação realizada em amostras de grande volume, a taxa de decomposição pode ser inibida na presença de altas concentrações de CO₂ retidas nos poros das partículas, ou interstícios do pó [47].

2.7.2 Casca de Arroz (CA)

A casca de arroz (CA) é um dos subprodutos obtidos durante a moagem de arroz. Esta envolve o grão de arroz quando germinado. Sabe-se que a CA

representa 23% do peso do arroz, ou seja, para cada tonelada de arroz produzido, 0,23 tonelada corresponde a casca [48].

O arroz é o segundo cereal mais produzido do mundo, chegando a aproximadamente 645 milhões de toneladas por ano, portanto, aproximadamente 148 milhões de toneladas de CA. Essa produção é concentrada na Ásia, principalmente na China e na Índia [48-50].

Atualmente, a CA é um resíduo pouco valorizado. É utilizada, geralmente como combustível para fornecer calor para a parboilização de arroz. Após este processo, a cinza da casca de arroz (CCA) é descartada, acarretando em impactos ambientais negativos. A utilização ambientalmente correta seria reciclar esse resíduo, para produzir um eco-material com alto valor agregado final [51].

O uso de qualquer resíduo, depende de sua estrutura, propriedades e principalmente da composição química. A composição da CA pode variar de amostra para amostra, devido as diferenças de condições climáticas, geográficas, tipos de arroz e etc. [52-54].

2.7.2.1 Componentes e Estrutura da CA

Assim que colhido, o grão do arroz é envolto por duas camadas, o farelo e a casca. A Figura 11 apresenta uma ilustração dos componentes do arroz.

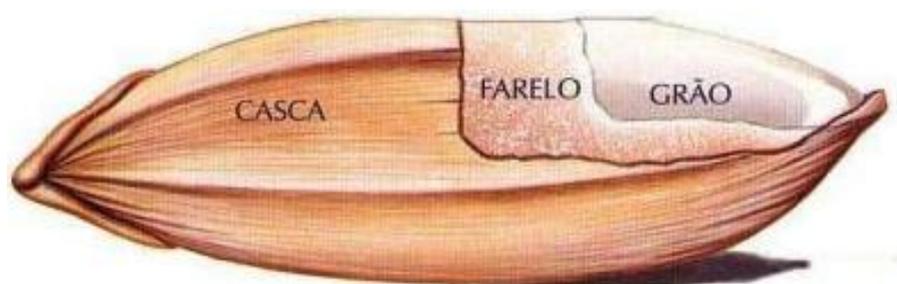


Figura 11 – Desenho esquemático do arroz com farelo e casca [55].

A CA tem sua composição química reportada na literatura [53]. A Tabela 3 apresenta os dados de sua análise química. O conteúdo de SiO_2 representa 22,12% (em peso) da composição, o material orgânico e o teor de água é de 74%, e os

outros constituintes ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$) cerca de 4%. A porcentagem de SiO_2 pode variar de 15 a 22% em peso [53].

Tabela 3 – Análise química da CA [traduzido de 53].

Constituintes	(% peso)
Matéria Orgânica e Umidade	73,87
SiO_2	22,12
Al_2O_3	1,23
Fe_2O_3	1,28
CaO	1,24
MgO	0,21
MnO	0,074

Uma análise da matéria orgânica encontrada na CA foi reportada na literatura [53]. A Tabela 4 apresenta a composição média dos constituintes orgânicos da CA resultantes dessa análise, após a exclusão da sílica.

Tabela 4 – Constituintes orgânicos da CA [traduzido de 53].

Constituintes	Quantidade presente na CA (% peso)
α-celulose	43,30
Lignina	22,00
D-xilose	17,52
L-arabinose	6,53
Ácido metilglicurônico	3,27
D-galactose	2,35
Total	94,99

A casca de arroz (que equivale a cerca de 20% do peso do grão) é composta por quatro camadas estruturais, fibrosas, esponjosas ou celulares [56]:

- Epiderme externa, coberta por uma espessa cutícula de células silificadas;

- Esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada;
- Célula parênquima esponjosa;
- Epiderme interna.

Na casca de arroz, a sílica liga-se predominantemente a compostos inorgânicos. No entanto, alguns tetraedros de sílica podem se ligar de forma covalente a moléculas orgânicas, e não se dissolvem na presença de cátions alcalinos e apresentam elevada resistência térmica [57].

Foi verificada que uma vez eliminada a matéria orgânica, o residual inorgânico pode ser relativamente puro, resultando em uma melhor fonte de sílica. Análises realizadas na literatura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) demonstraram que a CA é fibrosa, e a que a sílica fica concentrada nas protuberâncias localizadas na epiderme externa [53, 58-60].

A Figura 12 apresenta uma micrografia que comprova a estrutura fibrosa da CA.



Figura 12 – Micrografia da CA evidenciando sua estrutura fibrosa [60].

A Figura 13 destaca a morfologia da CA onde a sílica se concentra [60]. As epidermes externa e interna podem ser observadas na Figura 14. Sharma et al. [53] e Della [61] concluíram em seus estudos que a sílica está mais concentrada na epiderme externa. Uma pequena, mas significativa, quantidade de sílica reside na camada interna adjacente ao grão de arroz [59]. A sílica presente na casca de arroz

é descrita como hidratada na forma amorfa como sílica gel e localiza-se na epiderme da casca e nos espaços do tecido epidérmico [57].

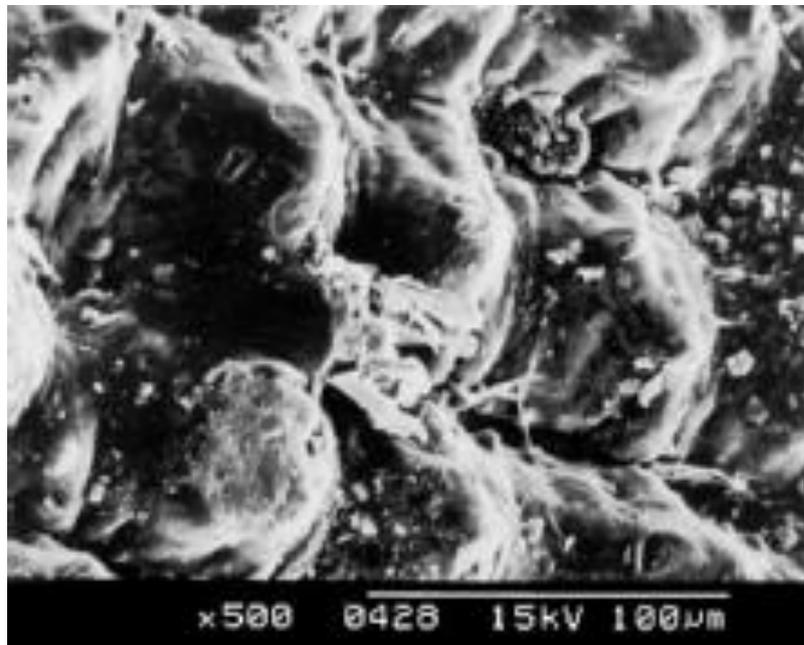


Figura 13 - Micrografia da CA e morfologia da sua epiderme externa [60].

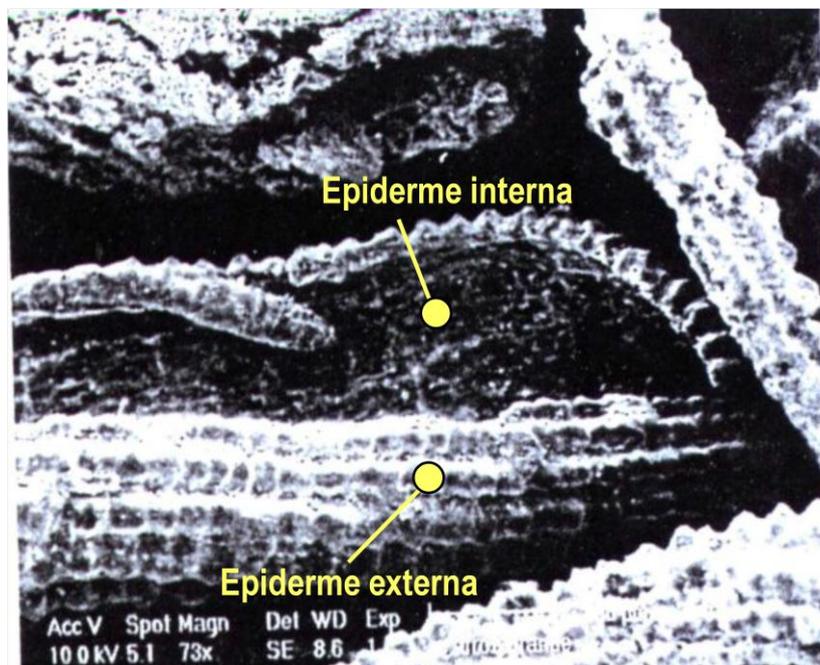


Figura 14 - Micrografia da casca de arroz [Adaptado de 62].

Segundo Houston [56], a sílica é transportada pela planta a partir do solo como ácido monossílico, concentrando-se na casca e no caule por evaporação da água, formando, posteriormente, a membrana sílico-celulósica.

Considerando valores médios, a massa unitária da casca de arroz é 101 kg/m^3 , a massa específica aparente é de 900 kg/m^3 e a massa específica de 1400 kg/m^3 [63].

2.7.2.2 Utilização da CA

Países produtores de arroz, incluindo a Índia, atualmente tem pesquisado alternativas de uso industrial para a CA. Entre as potenciais aplicações atuais podem-se destacar aplicações não energéticas tais como a incorporação no solo, aditivo biofertilizante, sorventes (materiais sólidos que retém compostos químicos em sua superfície) para despoluição ambiental, material de construção com boa isolamento térmica, etc. Porém, o uso mais comum é o de geração de energia térmica por combustão nas próprias indústrias de beneficiamento do arroz, substituindo a lenha na secagem e parboilização dos grãos.

A seguir são citados alguns empregos da CA segundo Houston [56] e Govindarao [64], que relacionam, em seus trabalhos, um levantamento completo destas e de outras possibilidades.

- Uso na agropecuária – é empregada no tratamento dos solos como fertilizante e corretivo [64].
- Uso na construção civil – associada à argila, pode ser empregada na fabricação de tijolos, painéis e telhas com bom isolamento de calor e ainda concretos de baixa densidade [64,65].
- Uso na obtenção de sílica com alto grau de pureza – vários autores obtiveram sílica com alto grau de pureza a partir da combustão da CA tratada com banhos ácidos em atmosferas inertes ou não, visando sua aplicação na indústria cerâmica [57,59,62, 64-67].
- Uso na geração de energia – devido ao seu alto poder calorífico, a CA surgiu, naturalmente, como combustível alternativo dentro das próprias indústrias de beneficiamento do arroz, substituindo a lenha com custo praticamente nulo, além de eliminar volumosas quantidades do material. O poder calorífico da CA é variável, dependendo de sua umidade e das condições de plantação, segundo Salas et al.[68], vai de 13810 a 15070 kJ/kg .

Decorrente da combustão da CA, empregada para a geração de energia, resulta a cinza de casca de arroz, a CCA residual.

2.7.3 Cinza da casca de arroz (CCA)

A queima da casca de arroz (CA) gera um subproduto que é a cinza da casca de arroz (CCA). O processo de combustão da CA pode ser entendido como uma calcinação, pois há perda de matéria orgânica, em diferentes quantidades dependendo das condições de queima.

A natureza fibrosa e os pequenos grãos da CA permanecem após a queima, como mostra a Figura 15 que apresenta uma micrografia de MEV da CCA.

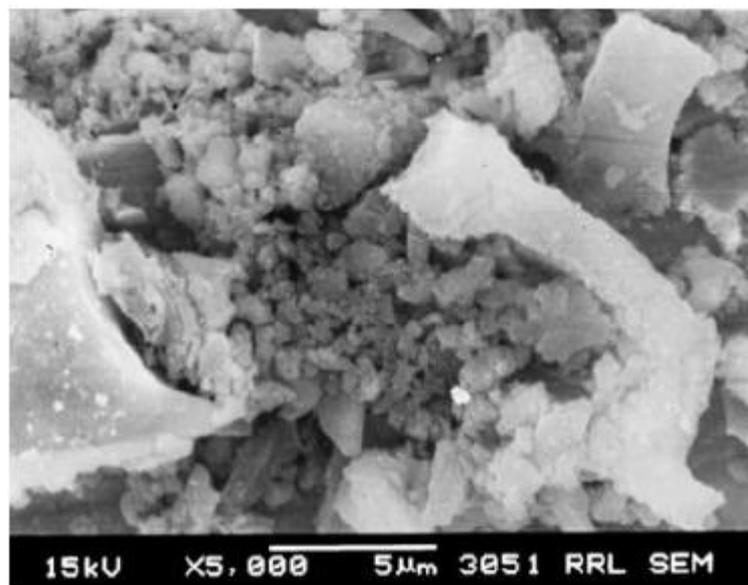


Figura 15 – MEV da CCA [69].

A composição química da cinza da casca de arroz (CCA) é um pouco diferente da casca de arroz. A porcentagem de sílica na CCA aumenta até 80%. Em trabalho publicado na literatura, a composição química da CCA foi analisada [68], e sua composição é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição da CCA obtida por análise química [traduzido de 70].

Constituintes	Quantidade presente na CCA (% em peso)
Sílica (SiO₂)	80
Alumina (Al₂O₃)	3,93
Trióxido de Enxofre (SO₃)	0,78
Óxido de Ferro (Fe₂O₃)	0,41
Óxido de Cálcio (CaO)	3,84
Óxido de Magnésio (MgO)	0,25
Óxido de Sódio (Na₂O)	0,67
Óxido de Potássio (K₂O)	1,45
Perda ao Fogo a 850°C	8,56

2.7.3.1 Utilização da CCA

A literatura já reportou várias possibilidades de aplicações para a CCA que podem valorizar ainda mais este resíduo. Pode-se destacar seu uso como isolante na indústria do aço, e como um material pozolânico na indústria do cimento [71-73].

A CCA é um excelente isolante, pois apresenta baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, baixa densidade e elevada porosidade. Estas características o tornam um excelente isolante que impede o resfriamento rápido do aço e assegura a solidificação uniforme no processo de fundição.

Adicionalmente, há pesquisas na utilização da CCA na fabricação de concreto. Em particular, existem duas áreas em que são aplicadas: na fabricação de blocos de construção de baixo custo, e na produção de cimento de alta qualidade. A adição de CCA no cimento melhora suas propriedades. Em particular, a sua adição no cimento do tipo Portland, não só melhora a resistência, como também leva a formação de um gel de silicato de cálcio hidratado, tornando-o altamente denso e menos poroso. Em geral, o concreto feito com cimento Portland contendo CCA, apresenta uma resistência à compressão mais elevada [71-73]. Seus usos principais estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Usos da Cinza da Casca de arroz (CCA) [74-76].

Características	Aplicações
Absorvente	Para óleos e produtos químicos
Isolante	Tijolos refratários
Pozolanicidade	Cimentos e concretos
Agregados	Em concretos
Fonte de Silício	Na produção de sílica, silicatos de sódio, zeólita e refratários como de SiC e Si ₃ N ₄
Substituto de micro sílica	Em concretos de alta resistência
Purificador de água	Filtrar arsênio da água
Agente de vulcanização	Em borracha de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)

Outras pesquisas no setor cerâmico foram realizadas com o objetivo de valorizar a CCA como fonte precursora de sílica. Prasad et al. investigaram o efeito da CCA na cerâmica branca [77,78]. Naskar et al. usaram a CCA para sintetizar vitrocerâmicas de aluminossilicato de lítio (LAS) e cordieirita [79,80]. Wattanasiriwech et al. reportaram o uso de CCA em vidrados [81].

2.7.3.2 Efeitos da Temperatura de Calcinação na CA

Após a calcinação da CA, a cinza é formada e contém uma alta porcentagem de sílica cristalina. No entanto, se a CA for queimada em condições controladas a sílica amorfa pode ser obtida [57].

A sílica amorfa é usada como carga em papel, tintas, borracha, fertilizantes e inseticidas. Porém, quando a sílica amorfa apresenta elevado grau de pureza, tamanho de partícula pequeno e elevada área superficial, pode ser de usada como meio adsorvente ou suporte de catalisador em aplicações químicas.

Foi observado que a calcinação da CA em temperaturas mais baixas (500 a 600°C) mantém a estrutura amorfa [57]. E as formas cristalinas cristobalita e tridimita são obtidas em temperaturas maiores que 800 e 1200°C, respectivamente [82].

A cristalização de sílica pode ser evitada pelo controle da temperatura e do tempo de queima. A literatura reportou que a temperatura de calcinação deve permanecer abaixo dos 700°C para evitar qualquer transformação da fase amorfa para uma forma cristalina. Verificou-se que o reaquecimento de cinzas para remover os resíduos de carbono, a partir de tempos mais longo e temperaturas mais elevadas, garantem que toda a sílica amorfa é então convertida para a forma cristalina [57].

Rao, *et al* [69] estudaram o comportamento da decomposição térmica da casca de arroz, queimando amostras a temperaturas que variaram de 300 a 900°C, por tempos de 1 a 30 horas. Neste estudo, sob atmosfera de ar estático, identificaram três estágios, onde a primeira perda de massa é atribuída à perda da água adsorvida e ocorre entre 50 e 100°C. A segunda e maior perda de massa, em torno de 45 a 65%, é atribuída ao desdobramento da celulose constituinte em combustíveis voláteis, água e dióxido de carbono. A isoterma registrada aos 460°C corresponde à decomposição da lignina e da celulose.

O tratamento térmico mínimo para obter as cinzas brancas é queimar a casca de arroz a 400°C, por 12 horas. Com combinações de temperaturas mais elevadas e tempos menores, as cinzas serão coloridas, por conterem matriz orgânica decomposta parcialmente ou carbono não oxidado [69]. A queima da CA até 500°C gera como resíduo uma cinza preta, rica em carbonos fixos e constituída basicamente de sílica amorfa. A partir de 750°C, a cinza torna-se mais clara, devido à oxidação dos carbonos fixos, e a sílica mais cristalina. A remoção dos carbonos fixos se dá pela presença do oxigênio no ar [69].

Na Figura 16 são apresentados difratogramas de CCAs calcinadas em diferentes temperaturas [82]. Nos difratogramas da Figura 16 observa-se que as cinzas produzidas com temperaturas relativamente baixas (500°C a 600°C) apresentaram sílica em estado amorfo. A 800°C foi detectada cristobalita e, a 1150°C, cristobalita e tridimita.

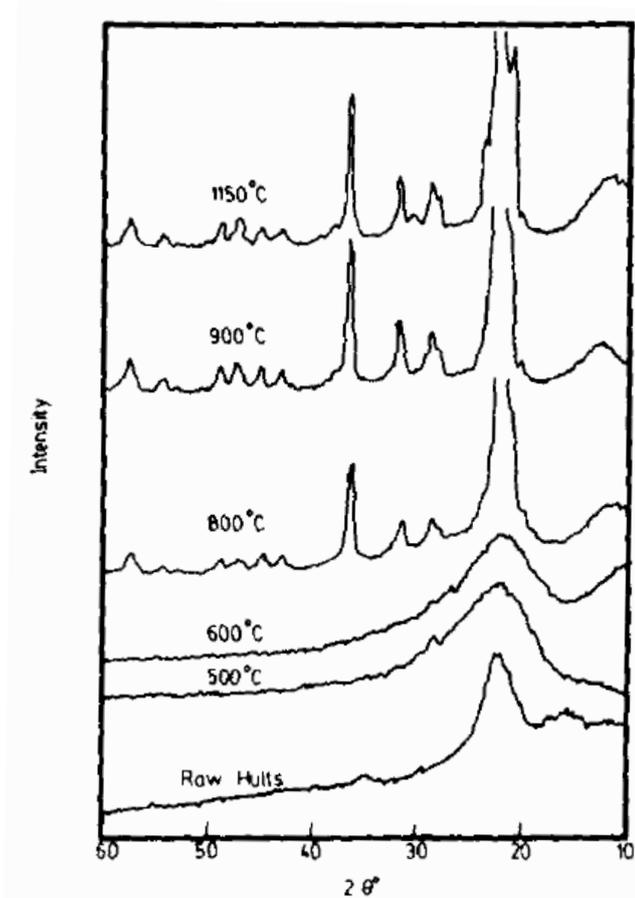


Figura 16 – Difratomogramas de CCAs produzidas a partir de diferentes temperaturas de calcinação [82].

3. Metodologia

3.1 Produção de cadinhos de alumina

Cadinhos de alumina foram previamente fabricados para realizar a fusão dos vidros sodo-cálcicos. A técnica utilizada para a fabricação dos cadinhos foi a colagem de barbotina, utilizando moldes de gesso produzidos em trabalhos anteriores do grupo.

O processo de colagem envolve praticamente uma suspensão de matérias-primas na forma de pó em um meio líquido e um molde poroso, normalmente de gesso. A suspensão, conhecida como barbotina, é vertida no molde que removerá o líquido do pó através da ação de seus capilares, conferindo a forma da cavidade do molde à peça [83].

Os cadinhos de alumina foram produzidos a partir da formulação experimental descrita na Tabela 7.

Tabela 7 - Proporção de reagentes utilizados na fabricação dos cadinhos de alumina.

Concentração (% peso)	Reagentes	Massa (g)
64	Alumina	320
29	Água Deionizada	145
1	Ácido Cítrico (10%)	5
1	Poliacrilato de sódio (10%)	5
5	Álcool Polivinílico (10%)	25
100	TOTAL	500

Além dos reagentes listados na tabela 7, foi adicionada à mistura uma pequena quantidade de óxido de magnésio (massa de 0,05g). A adição do MgO teve como objetivo de diminuir os defeitos após a sinterização. A literatura reporta que, concentrações de MgO menores que 1% em peso, levam a formação de grãos mais isotrópicos, o que inibe o crescimento anormal dos grãos [83].

Na sinterização, um crescimento exagerado de grão pode gerar inúmeros defeitos na estrutura dos cadinhos de alumina, implicando na diminuição de suas propriedades mecânicas.

Após a adição de magnésia (MgO), os reagentes foram todos misturados em um béquer de 1 litro, formando uma suspensão e, em seguida transferidos para um moinho contendo esferas de diferentes diâmetros. Para a homogeneização e obtenção da granulometria característica de uma suspensão, foi utilizado um moinho de bolas por um período de 24 horas, no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM).

A barbotina foi então vertida em um novo recipiente utilizando um bastão de vidro para eliminação das bolhas de ar ainda presentes na barbotina, evitando que posteriormente formem grandes porosidades no produto.

Após a remoção das bolhas de ar, a barbotina foi vertida lentamente, em um molde de gesso poroso, onde permaneceu por um curto período de tempo (2 a 3 minutos), até que uma parcela da água contida na suspensão fosse absorvida pelo molde. Enquanto isto, as partículas sólidas se acomodam na superfície do molde, formando a parede da peça. Quando a parede atingiu a espessura desejada, de aproximadamente 2 mm, o excesso de barbotina contido no molde foi vertido de volta ao recipiente.

Em seguida inicia-se o processo de secagem da peça, ainda dentro do molde e que pode ser continuada fora do molde a temperatura ambiente. Os moldes foram posicionados para baixo e levemente inclinados no ambiente. A remoção dos cadinhos foi feita após a sua retração, que facilita a retirada do molde, em aproximadamente uma semana.

Foi conferido um acabamento para retirar defeitos superficiais nas paredes da peça. O acabamento é uma etapa de polimento feita com lixas d'água de várias granulações: 400, 600 e 1200.

Após o acabamento, os cadinhos foram sinterizados a 1600°C em um forno elétrico da empresa INTI tipo mufla do LPCM. As condições de sinterização (temperatura, rampa e permanência) utilizadas estão indicadas na Tabela 8.

Nestas condições de tratamento térmico, está prevista a decomposição do álcool polivinílico, que ocorre de forma abrupta na faixa de 250 a 500°C, segundo

curvas termogravimétricas encontradas na literatura, e que podem ocasionar em trincas nos cadinhos.

Tabela 8 – Condições de sinterização utilizadas para produção dos cadinhos.

Temperatura	Rampa	Permanência
250°C	10°C/min	-
500°C	1°C/min	-
1600°C	10°C/min	120 min
30°C	10°C/min	-

Resumidamente, todas as etapas mencionadas anteriormente são apresentadas no fluxograma da Figura 17.



Figura 17 – Fluxograma da fabricação dos cadinhos.

3.2 Matérias-Primas

A cinza de casca de arroz utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa TECSOL e a casca de ovo, pela empresa alimentícia Casa de Bolos (unidade Bom Retiro).

A alumina utilizada para a confecção dos cadinhos foi a alumina calcinada da ALCOA com pureza maior que 99%. Foram utilizadas as aluminas A-2G e APC-G, com granulometrias entre 75 e 150 μm e menores que 45 μm , respectivamente.

3.3 Beneficiamento de matérias-primas

3.3.1 Cinza da casca de arroz (CCA)

Com base em trabalhos anteriores, foram feitos beneficiamentos físico-químicos visando eliminar impurezas e aumentar a reatividade do material, fornecendo condições mais propícias para a formação de uma rede vítrea.

O beneficiamento químico foi realizado a partir de duas calcinações com parâmetros apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de calcinação da CCA.

Calcinação	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tempo (h)
1	1200	10	12
2	1400	10	12

O beneficiamento físico foi feito através da moagem em moinho de bolas por 4 horas para redução granulométrica das partículas, com a finalidade de aumentar a reatividade do material, através da diminuição da área superficial específica.

O forno elétrico e o moinho de bolas utilizados pertencem ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

A Figura 18 apresenta as imagens da CCA na forma bruta e calcinada em diferentes temperaturas.

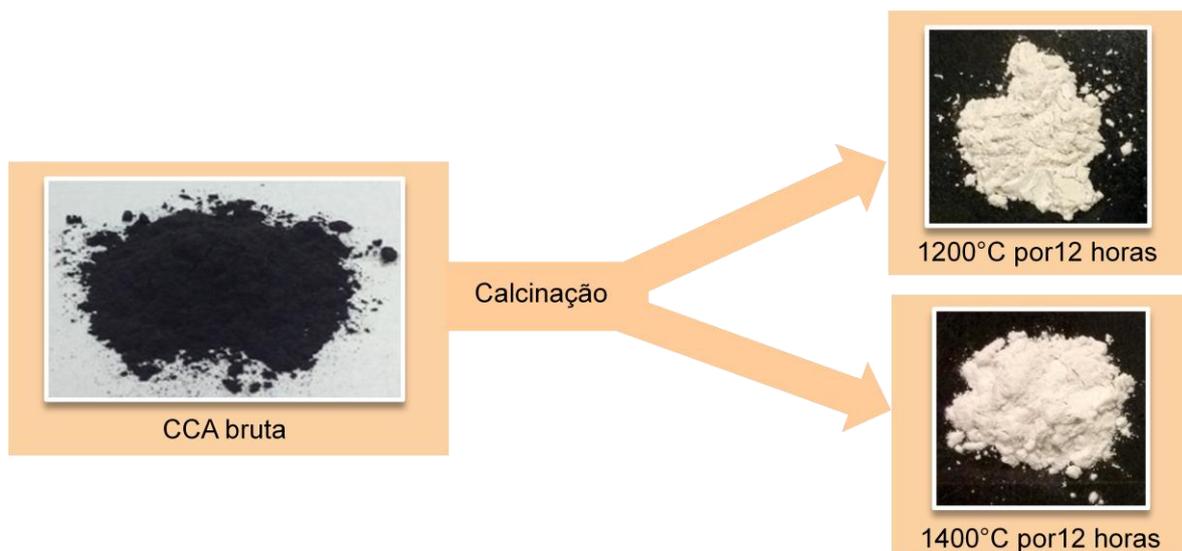


Figura 18 - Imagens da transformação da CCA antes (bruta) e após a calcinação (1200°C e 1400°C por 12 horas).

3.3.2 Casca de ovo galináceo (COG)

A casca de ovo galináceo utilizada neste trabalho, foi submetida à um processo de beneficiamento. Inicialmente as cascas de ovo foram enxaguadas diversas vezes [84] em água corrente e deixada de molho por algumas horas. Decorrido esse tempo, foram retiradas as membranas internas, uma a uma, e enxaguadas novamente. Posteriormente realizou-se um banho em água deionizada por 24 horas, visando retirar qualquer contaminante relacionado com a água. Após a remoção do banho em água deionizada, as cascas foram quebradas manualmente, para minimizar seu volume, facilitando seu armazenamento e manuseio.

A etapa de secagem foi realizada em uma estufa a 100°C por 24 horas para eliminar a umidade presente. A estufa utilizada pertence ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM), da FATEC-SP.

Após o resfriamento foi realizada uma etapa de moagem em moinho de bolas por 24 horas para redução granulométrica, obtendo um pó fino da COG, com uma maior área de superfície específica e maior reatividade favorecendo assim uma adequada homogeneidade na mistura dos reagentes.

Ao término do beneficiamento físico, foi feita uma etapa de beneficiamento químico a partir da calcinação do pó resultante da COG, visando obter o óxido de cálcio.

A decomposição do carbonato de cálcio é representada pela equação a seguir:



A temperatura de decomposição da calcita ($CaCO_3$) é de aproximadamente $900^\circ C$, segundo a literatura [85]. No entanto, para reduzir a reatividade e a taxa de hidratação do óxido de cálcio, a calcinação foi feita em temperaturas superiores a $900^\circ C$. A calcinação foi então realizada a $1000^\circ C$ durante 3 horas em um forno elétrico da empresa Jung modelo LF2313 do LPCM.

Outra etapa de calcinação foi realizada a $1050^\circ C$ durante 3 horas em um forno elétrico com fluxo de oxigênio (3L/min), visando comprovar as características da supercalcinação descrita por Cristelo et. al. [45].

Todas as etapas de beneficiamento da COG mencionadas estão ilustradas no fluxograma da Figura 19.



Figura 19 – Fluxograma do beneficiamento da COG.

3.4 Produção das amostras vítreas

Amostras vítreas de silicato sodo-cálcico foram produzidas a partir da fusão das matérias-primas (areia, barrilha e calcário) e resíduos (CCA e COG) em cadinhos de alumina, de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 – Massa dos precursores utilizados na preparação das amostras.

Óxidos	Função do Óxido	Precursores utilizados	Quantidade (g)
SiO₂	Formador	CCA (bruta/calcinada)/areia	38,5
Na₂O	Fundente	Na ₂ CO ₃ Comercial	12
CaO	Estabilizante	COG/CaO Comercial	11
Total	-	-	61,5

Foram utilizadas como fonte do óxido formador: sílica comercial (areia), CCA Bruta e CCA calcinada a 1200°C por 12 horas. As fontes do óxido estabilizante foram: CaO comercial, COG Bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 horas. A fonte do óxido fundente foi o carbonato de sódio comercial (Na₂CO₃) com 99,5% de pureza, da Sigma Aldrich. Os outros óxidos presentes na composição vítrea seriam a alumina (Al₂O₃), proveniente do cadinho usado durante a fusão, e as impurezas contidas nas matérias-primas.

As proporções em peso utilizadas neste trabalho foram baseada na composição comercial de vidros sodo-cálcicos [86]. A composição de referência dos vidros comerciais está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição nominal do vidro sodo-cálcico [86].

Composição Teórica	(% em peso)
SiO₂	70
Na₂O	12
CaO	11
Al₂O₃	4
K₂O	2
Outros	1
Total	100

Neste trabalho foram produzidas quatro amostras, as quais são descritas na Tabela 12 e identificadas como amostras 2 a 5. A amostra 1 foi produzida em trabalho anterior do grupo, e foi incluída como critério de comparação [87,88].

Tabela 12 – Matérias-primas utilizadas na formulação dos vidros.

Amostras	Fonte de SiO ₂	Fonte de CaO	Fonte de Na ₂ O	Fonte de outros óxidos
1*	CCA Bruta	CaO Comercial	Na ₂ CO ₃ Comercial	Cadinho e impurezas
2	CCA Bruta	COG Calcinada a 1000°C/3h	Na ₂ CO ₃ Comercial	Cadinho e impurezas
3	Areia (sílica comercial)	COG Calcinada a 1000°C/3h	Na ₂ CO ₃ Comercial	Cadinho e impurezas
4	Areia (sílica comercial)	COG Bruta	Na ₂ CO ₃ Comercial	Cadinho e impurezas
5	CCA Calcinada a 1200°C/12h	COG Bruta	Na ₂ CO ₃ Comercial	Fonte de outros óxidos

* Amostra produzida em trabalho anterior [87].

Os reagentes foram pesados individualmente em uma balança analítica e em seguida, misturados manualmente com almofariz e pistilo por 5 minutos. A mistura foi então transferida à um cadinho de alumina de alta pureza, previamente fabricado no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da FATEC-SP.

O cadinho foi levado a um forno elétrico tipo elevador para a fusão a 1600°C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 15°C/min. A temperatura utilizada foi maior que a necessária para a fusão de um vidro sodo-cálcico (1500°C), pois devido ao forno ser do tipo elevador, sabe-se que há uma considerável perda de calor até que a plataforma móvel atinja uma altura na qual seja possível manusear o cadinho para verter o vidro. O forno utilizado pertence ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

O cadinho contendo a composição do vidro, foi colocado no forno antes do aquecimento programado. Dessa forma, o aquecimento do cadinho foi realizado juntamente com o forno, a fim de evitar possíveis choques térmicos.

Após o tempo de fusão, a massa vítrea foi vertida rapidamente em uma placa metálica em temperatura ambiente. Segundos depois, a viscosidade do vidro passa suficientemente alta para ser transferido a um refratário pré-aquecido a 530°C, que corresponde a temperatura de tratamento térmico. Este procedimento foi adotado,

pois a permanência do molde metálico no forno a 530°C levava à oxidação do mesmo. Na tentativa de utilizar um material não metálico como molde, por exemplo, o grafite, houve um aumento significativo na sua porosidade, na mesma temperatura (530°C).

O vidro foi então levado, sobre uma placa refratária, ao forno de tratamento térmico a 530°C durante 3 horas. Após este período, o forno contendo a amostra vítrea, é resfriado lentamente até a temperatura ambiente. Esse tratamento corresponde ao recozimento, que é feito visando reduzir as tensões internas do vidro. A temperatura usada é próxima da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g). O refratário deve estar na mesma temperatura do forno para evitar a criação de tensões na rede por choque térmico, devido à diferença de taxa de aquecimento.

As amostras obtidas foram submetidas ao polimento em uma politriz, e lixas d'água com diferentes granulações (numeração de 80 a 1200). Esta etapa foi finalizada com a utilização de uma suspensão de alumina, com granulometrias de 5 e 1 μm .

A Figura 20 apresenta um fluxograma com o procedimento experimental para produção das amostras.



Figura 20 - Fluxograma da preparação das amostras vítreas.

As cinco amostras produzidas estão apresentadas na Figura 21, bem como, uma amostra de vidro sodo-cálcico comercial usada como comparação.

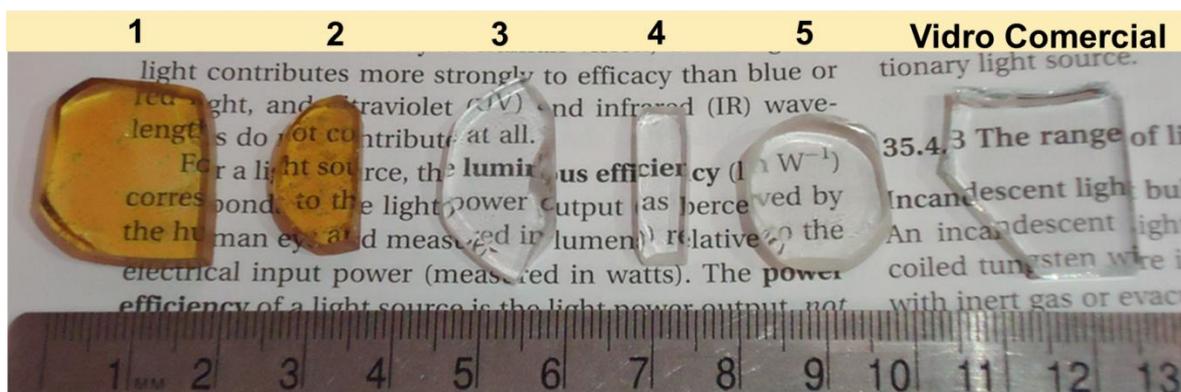


Figura 21 – Amostras vítreas produzidas. Da esquerda pra direita: amostras 1, 2, 3, 4, 5 e um vidro comercial.

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Perda ao fogo

Perda ao fogo é um ensaio que determina o percentual de perda de massa de material em um tratamento térmico. A porcentagem de massa perdida devido volatilização de compostos durante a queima, corresponde à perda ao fogo. A técnica estima de forma aproximada a quantidade de matéria orgânica e água presentes nas matérias-primas.

Em trabalhos anteriores, a cinza de casca de arroz (CCA) foi submetida a tratamentos térmicos a 1200°C e 1400°C, por 12 horas, para eliminar matéria orgânica e umidade presentes. O forno utilizado foi da empresa EDG, com taxa de aquecimento de 10°C/min do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP [87].

Neste trabalho, a casca de ovo galináceo (COG) foi submetida à um tratamento térmico a 1000°C por um período de 3 horas, para determinar a quantidade de matéria orgânica presente nas cascas através da decomposição do CaCO_3 . O forno elétrico utilizado foi da empresa Jung modelo LF2313, com taxa de aquecimento 10°C/min do LPCM da FATEC-SP.

Os materiais foram pesados antes e depois da calcinação em uma balança analítica para determinar o percentual de massa perdida no processo.

O cálculo de perda ao fogo é realizado pela seguinte equação:

$$PF = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

Onde:

PF – representa a perda ao fogo;

M_i – representa a massa inicial da amostra seca a 100°C;

M_f – representa a massa da amostra calcinada a 1000°C por 3 horas.

3.5.2 Difração de raios X

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural usadas para identificar fases cristalinas presentes no material. Esta análise se baseia em utilizar um feixe de raio incidente sobre uma amostra posicionada em um ângulo θ , o qual é variado constantemente. Os ângulos onde ocorrem a máxima intensidade de difração são relacionados pela distância (d) entre os planos de difração do material por meio da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Onde λ é o comprimento de onda incidente, d é a distância interplanar, θ o ângulo incidência.

O funcionamento de um difratômetro de raios X está ilustrado na Figura 22. O detector está posicionado a uma distância fixa em relação ao porta amostra, assim, formando um ângulo θ entre o feixe e a superfície da amostra, e o detector está num ângulo 2θ . O feixe bate no detector que o converte em sinal elétrico e gera um gráfico intensidade pelo ângulo 2θ [89]. Pode-se avaliar a cristalinidade do material pelos picos encontrados nos difratogramas. Quando existem cristais na estrutura, são apresentados picos no difratograma. No entanto, caso não apresente picos significativos o material pode ser considerado amorfo, pois a parcela amorfa gera picos mais largos e menores [90].

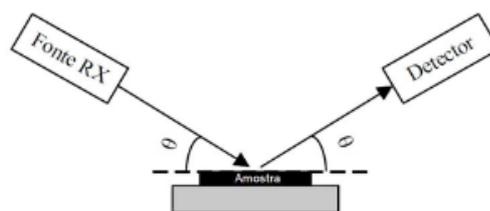


Figura 22 – Funcionamento do difratômetro de raios X [89].

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Miniflex II (Figura 23), disponível no LPCM da FATEC-SP. Foi utilizada uma radiação característica de cobre $K\alpha$ com tensão de 30 kV, corrente de 15 mA, ângulo de varredura 2θ entre 2 e 90°, passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo de permanência.

A análise dos dados foi feita no programa X'Pert HighScore Plus e as fichas de difração são provenientes da ICDD (International Centre for Diffraction Data). O ICDD se baseia no "Powder Diffraction File" (PDF) que é um banco de dados de padrões de difração de raios X (forma de pó) de uma única fase, na forma de tabelas de espaçamentos interplanares característicos e intensidades relativas correspondentes, acompanhados de propriedades físicas e cristalográficas [87].



Figura 23 – Difratômetro de raios X do LPCM [87].

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é o método mais utilizado para estudar as características microestruturais, bem como a morfologia da superfície de amostras através de imagens de alta ampliação em até 300.000 vezes o tamanho original [91].

O método consiste em acelerar elétrons contra a superfície da amostra a ser estudada. Estes elétrons são provenientes de um filamento catódico aquecido e que viajam em direção ao anodo após serem acelerados por uma diferença de potencial de 0,5 a 30 kV. Estes elétrons são acelerados através de uma coluna em vácuo onde passam por duas lentes objetivas e condensadoras que reduzem o tamanho do diâmetro do feixe. Assim, o propósito destas lentes é reduzir a área que o feixe

atinge a amostra para alguns nanômetros (5 a 10 nm). A incidência destes elétrons na amostra resulta na emissão de elétrons secundários, de baixa energia, da superfície, que são coletados por um detector. A emissão desses elétrons é maior nas regiões de quinas e pontas mais agudas do que em superfícies suaves, pois é nas quinas e pontas que o feixe incide com maior sucesso nos átomos. O contraste das imagens é, portanto, obtido pela diferença de intensidade destas duas regiões, sendo esta proporcional ao número de elétrons secundários coletados. O feixe colimado de elétrons varre uma área retangular pré-selecionada na superfície da amostra, ao mesmo tempo em que coleta os sinais do detector projetando os em forma de imagem no monitor do aparelho. O limite de resolução da microscopia eletrônica de varredura é de aproximadamente 100 Å (ou 10 nm) [91]. A Figura 24 representa o funcionamento do MEV.

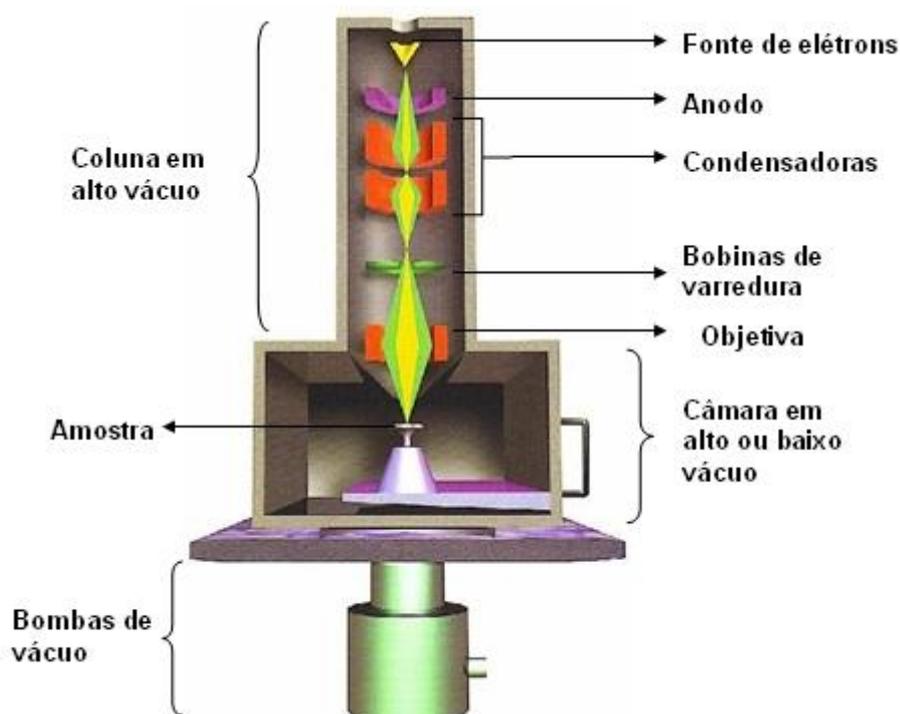


Figura 24 – Funcionamento do MEV [92].

As análises de MEV foram feitas no equipamento JEOL, modelo JCM-6000 do LPCM da FATEC-SP (Figura 25). As amostras foram analisadas em uma fita de carbono (facilmente penetrada pelos elétrons, gerando uma cor mais escura) para realizar o contato elétrico dos pós analisados.



Figura 25 – Modelo do MEV utilizado para obtenção das micrografias da CCA e COG.

3.5.4 Análises FTIR

A análise FTIR (Transformada de Fourier no Infravermelho) é um ensaio que visa obter um gráfico de transmitância por comprimento de onda (no espectro infravermelho). São obtidos dois interferogramas: um com a amostra e outro sem. A razão do primeiro pelo segundo é o espectro analisado.

Um feixe de radiação, após passar por um interferômetro Michelson atravessa a amostra. O feixe transmitido incide sobre o detector e o espectro de absorção é obtido a partir da transformada de Fourier do interferograma resultante. Nos aparelhos modernos de FTIR, um laser He-Ne é usado para fornecer uma referência interna para a escala de frequência de cada interferograma, tendo assim um espectro estável [93].

O funcionamento do equipamento está esquematizado na Figura 26.

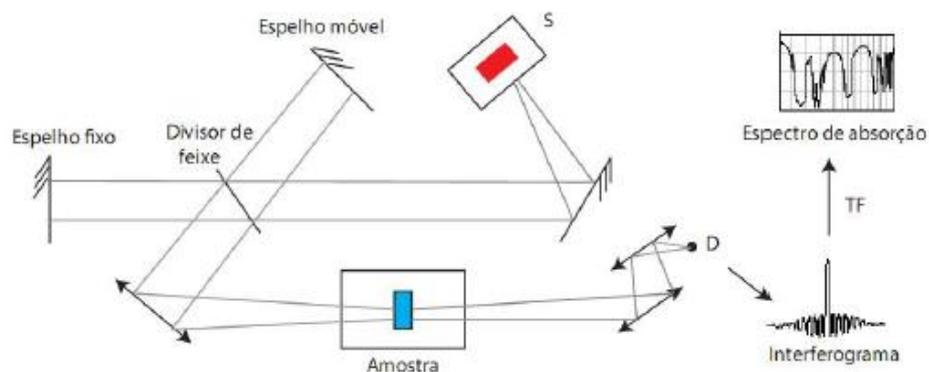


Figura 26 – Ilustração esquemática do aparelho de FTIR [93].

O aparelho usado foi o Nexus 670 FTIR Thermo Nicolet, que está localizado no IPEN/CNEN, no Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM).

Para obtenção dos espectros no infravermelho foram utilizados: a) uma prensa, para confecção das pastilhas em uma dispersão de KBr, b) o aparelho Nexus 670, para análise das pastilhas de KBr contendo os resíduos estudados, como mostra a Figura 27.

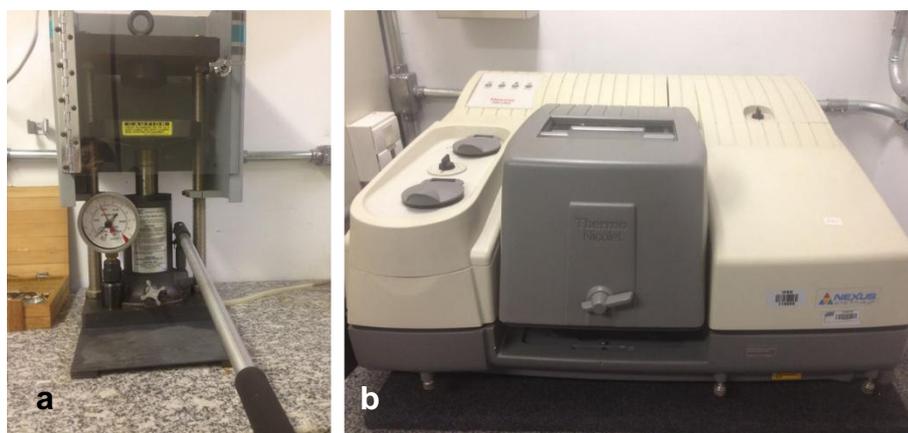


Figura 27 - Imagens do dispositivo para confecção de pastilhas de KBr com o pó dos resíduos (a), e aparelho de FTIR do CCTM (b).

3.5.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que fornece análises qualitativas e quantitativas referentes à composição da amostra. Seu funcionamento tem como base expor o material em raios X para promover a excitação dos átomos do material, analisado pelo efeito fotoelétrico. Quando os átomos perdem a excitação, seus elétrons voltam a seu estado fundamental, liberando ondas eletromagnéticas (raios X) com comprimentos de ondas, gerando um espectro característico para cada material [94]. A Figura 28 ilustra este processo.

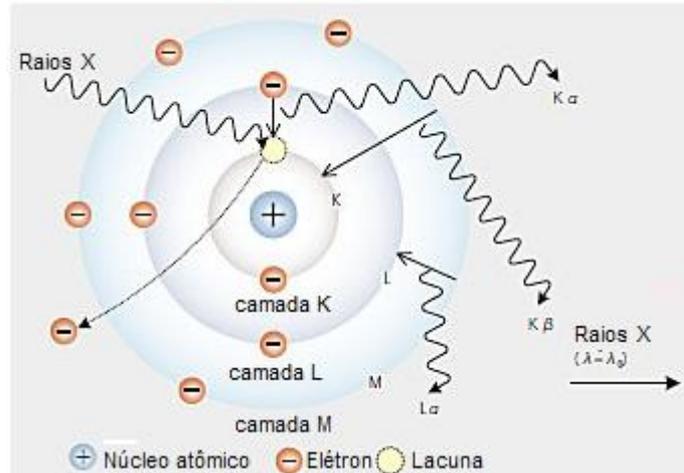


Figura 28 – Representação da liberação de ondas eletromagnéticas características [95].

Na fluorescência de raios X, elementos mais pesados que possuem mais subníveis de energia, são mais facilmente identificados, e elementos mais leves (por exemplo, o boro e o oxigênio) passam despercebidos. Os raios X produzidos são coletados por um detector, e interpretados por conversão da energia radiativa em sinais elétricos. O gráfico gerado é uma sucessão de picos correspondentes a cada elemento químico e suas porcentagens de massa são calculadas segundo modelos previamente programados e fornecidos ao software.

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da Shimadzu. A medida foi realizada em vácuo, varrendo uma área da amostra de 10 mm² com tempo de leitura de aproximadamente 30 segundos e colimador de 3 mm. As medidas foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) no IPEN.

3.5.6 Medidas de Transmitância no UV-VIS

Quando a luz passa de um meio para outro (por exemplo, do ar para um sólido) alguns processos podem ocorrer e uma parte da radiação pode ser refletida (I_R), absorvida (I_A) e transmitida (I_T), como mostra a Figura 29.

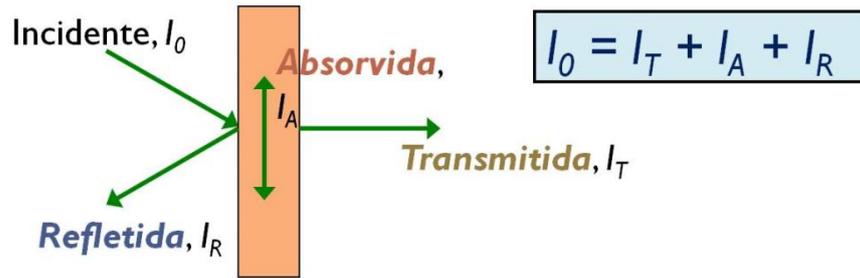


Figura 29 - A intensidade I_0 do feixe incidente sobre a superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletido.

A transmissão óptica através de um material é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitidas (I_t) e incidente (I_0), ou seja:

$$T = I_t / I_0$$

Um espectrofotômetro de luz ultravioleta e visível foi utilizado para obter o espectro de transmitância das amostras, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre o material transparente. Assim, faz-se a tomada da transmitância das amostras para cada comprimento de onda. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

Um feixe de luz que passa por uma fibra óptica é incidido na amostra. Esta luz atravessa a mesma, segue por outra fibra óptica que a direciona até uma grade de difração (para separação da luz em intervalos de comprimentos de onda) e uma câmera CCD - Dispositivo de Carga Acoplada (dispositivo que mede a intensidade de luz, transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica). O espectrofotômetro converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. Um diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro está representado na Figura 30.

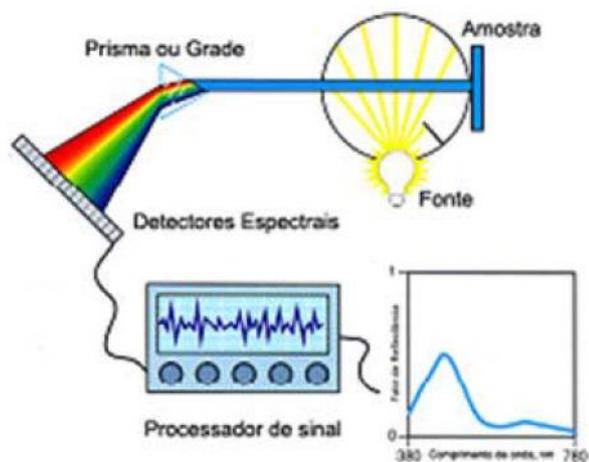


Figura 30 - Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro.

A transmitância foi medida no espectrofotômetro Ocean Optics, mostrado na Figura 31. A varredura foi efetuada com comprimento da luz variando de 350 a 1000 nm. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP

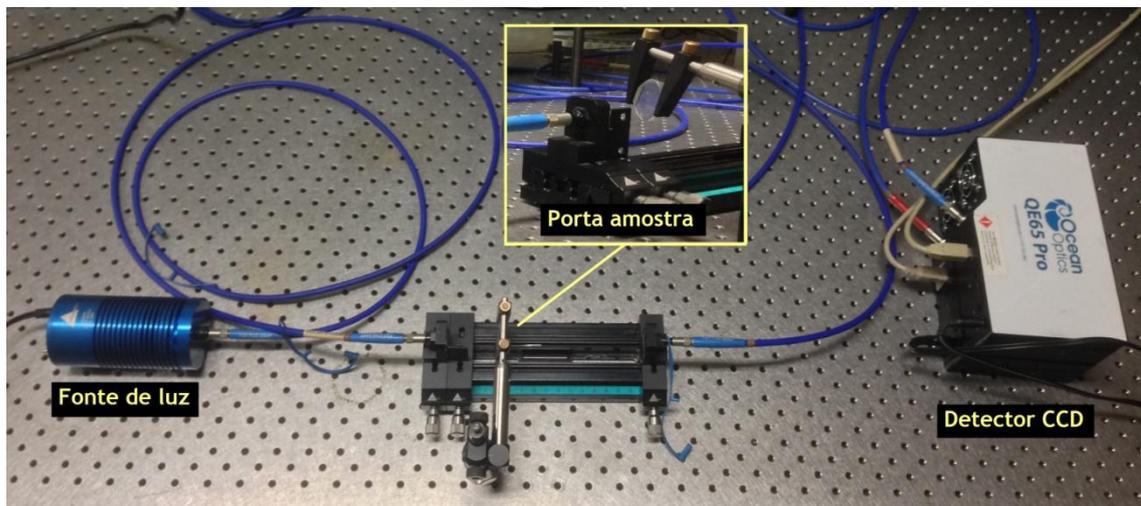


Figura 31 - Espectrofotômetro usado nas medidas de transmitância.

3.5.7 Medidas de Cor

3.5.7.1 Modelo XYZ

O sistema XYZ de cores primárias da CIE (Comissão Internacional de Iluminação) descreve as cores através de 3 cores primárias virtuais: X, Y e Z. Esse sistema foi criado devido à inexistência de um conjunto finito de cores primárias que

produza todas as cores visíveis possíveis. Nesse sistema, X, Y e Z especificam as quantidades das primárias padrões necessárias para descrever uma cor espectral. A normalização dessa quantidade em relação à luminância ($X + Y + Z$) possibilita a caracterização de qualquer cor. Assim, qualquer cor pode ser definida apenas pelas quantidades de x e y que, por dependerem apenas do matiz e da saturação, são chamadas de coordenadas de cromaticidade.

O sistema XYZ é formado por cores que são definidas matematicamente. Nesse sistema, as combinações de valores negativos e outros problemas relacionados à seleção de um conjunto de cores primárias reais são eliminados. As coordenadas de cromaticidade x e y permitem representar todas as cores num gráfico bidimensional. O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta na curva ilustrada na Figura 32 conhecida como Diagrama de Cromaticidade.

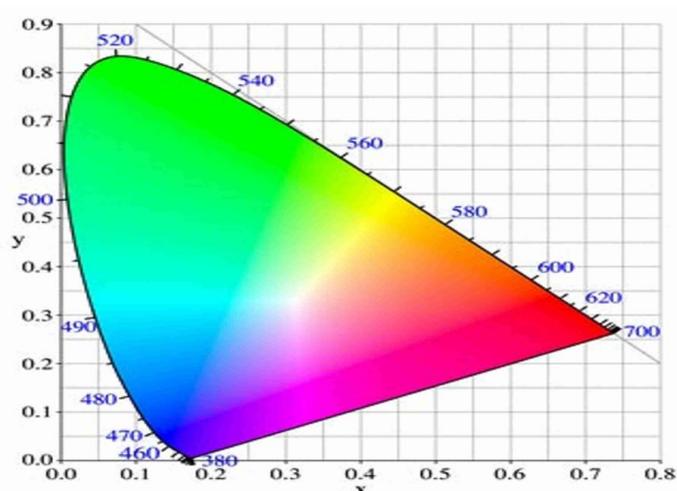


Figura 32 - Diagrama de cromaticidade do CIE [96].

Os pontos internos correspondem a todas as combinações possíveis de cores visíveis, e o ponto central corresponde à posição da luz branca. Através desse diagrama, é possível determinar e comparar os espaços de cores dos diferentes conjuntos de cores primárias, identificar as cores complementares, determinar o comprimento de onda dominante e a saturação de uma cor. A CIE padronizou também o iluminante e o observador padrão, sendo o iluminante a distribuição da energia espectral da fonte de luz e o observador padrão a representação da média da população com visão de cor normal.

Devido à normalização, o diagrama de cromaticidade não representa os valores de luminância. Por isso, as cores com luminâncias diferentes e cromaticidades iguais são mapeadas no mesmo ponto. Para superar este problema foi criado o sistema CIELab.

3.5.7.2 Modelo CIELab

O modelo de cor CIELab permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. O espaço CIELab é composto, portanto por 3 eixos, sendo a componente vertical **L** que representa a luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco). O eixo de coordenada **a** varia de +100 (vermelho) até o -100 (verde), e o eixo **b** varia de +100 (amarelo) ao -100 (azul), conforme a Figura 33 [97]. O eixo **a** e **b** possuem ângulo reto. O terceiro eixo **L** é perpendicular ao eixo **a** e **b**. Com este sistema, qualquer cor pode ser especificada com coordenadas **L**, **a**, **b**.

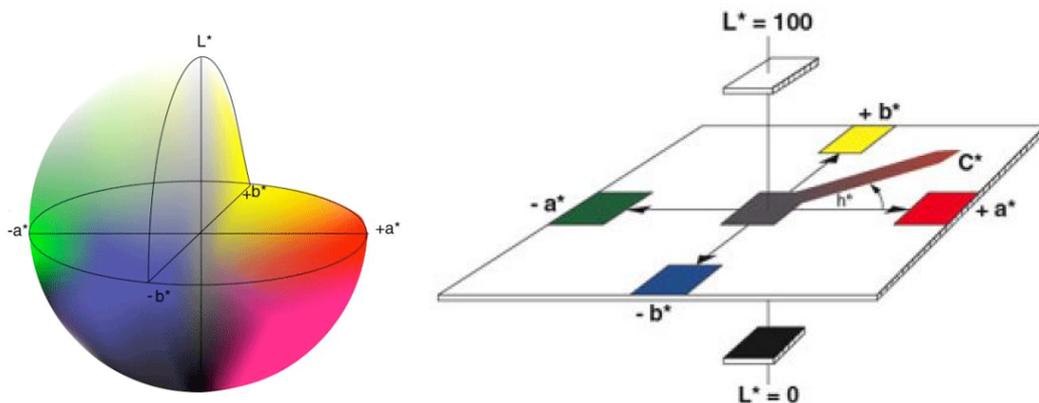


Figura 33 - Sistemas de coordenadas de cores do CIELAB [98].

O princípio do espectrofotômetro de luz visível está em posicionar a cor no espaço, ou seja, fornecer as coordenadas colorimétricas, onde um ponto está associado a uma única cor. Então, o software do espectrofotômetro fornece tanto as coordenadas de cromaticidade x , y e z , quanto o espaço de cores CIELab. Porém, são suficientes apenas duas coordenadas de cromaticidade x e y para representar a cor medida em um gráfico bidimensional.

As coordenadas colorimétricas no sistema CIELab dos vidros foram obtidos por transmitância, utilizando o iluminante D65 (luz do dia) e observador padrão de 10° . As medições foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Ocean Optics, disponível no laboratório LTMFO da FATEC-SP.

4. Resultados e Discussões

4.1 Perda ao fogo

4.1.1 Perda ao fogo da CCA

A Tabela 13 apresenta os resultados da perda ao fogo da cinza de casca de arroz (CCA), estimada em trabalhos anteriores do grupo [87]. A perda ao fogo foi determinada a 1200°C e 1400°C por 12 h.

Tabela 13 - Resultados obtidos na análise de perda ao fogo da CCA.

Condições de Calcinação	Perda ao Fogo (% peso)
1200°C – 12h	3,99
1400°C – 12h	4,23

No processo de queima da casca do arroz, a cinza obtida contém elementos orgânicos passíveis de volatilização via tratamento térmico. Estas perdas correspondem ao teor de água adsorvida e produtos voláteis presentes na cinza (carbono residual). Os valores de perda ao fogo são baixos porque se referem à cinza da casca do arroz, que já foi previamente queimada (em condições não informadas), ou seja, passou por uma primeira calcinação antes de ser fornecida pela empresa TECSOL [87,88].

4.1.2 Perda ao fogo da COG

Para a casca de ovo galináceo (COG), calcinada a 1000°C por 3 horas, os cálculos de perda ao fogo foram realizados a partir dos dados apresentados na Tabela 13.

Tabela 14 - Massas utilizadas para o cálculo de perda ao fogo da COG.

Cadinhos	m_{vazio} (g)	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	Perda ao Fogo (% peso)
1	218,223	479,02	358,42	46,24
2	156,131	306,23	236,74	46,30

Tomando-se um valor médio, o valor de perda ao fogo foi de aproximadamente 46,27% em peso. Este resultado está de acordo com a literatura, que já reportou valores de 46% de perda ao fogo para a COG [99].

A perda ao fogo da COG está associada principalmente a volatilização de CO_2 provocada pela decomposição do carbonato de cálcio quando aquecido a 1000°C . É importante destacar que este valor é relativamente alto, devido à presença de grande quantidade de carbonato de cálcio (94%) presente na casca.

A COG apresentava uma coloração bege na forma bruta e após a queima, assim como a CCA, apresentou uma coloração mais clara (branca), devido à eliminação de impurezas presentes. Na Figura 34 podemos observar a mudança na coloração do resíduo.

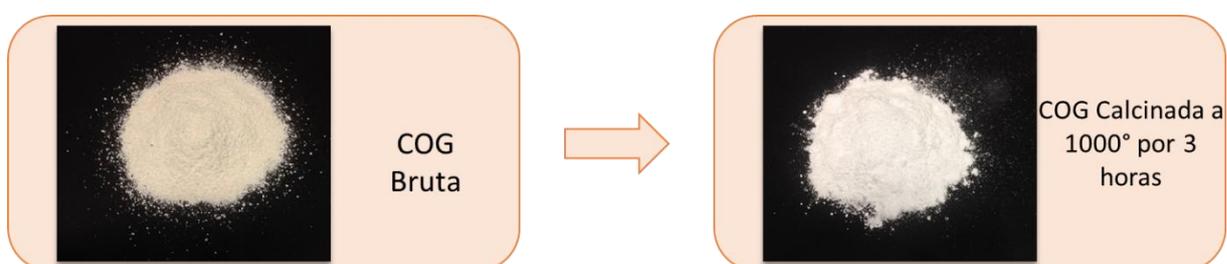


Figura 34 – Alteração na coloração da COG após a calcinação.

4.2 Difração de raios X (DRX)

4.2.1 DRX da CCA

A identificação de fases cristalinas presentes no material é de fundamental importância para analisar a qualidade e homogeneidade das matérias-primas, como também, verificar se a calcinação foi completa.

Para a casca de arroz (CA), não foi possível realizar a análise de difração de raios X, pois este resíduo foi concedido após uma queima inicial (com parâmetros não informados pela empresa). E, portanto, após este tratamento, trata-se da cinza de casca de arroz (CCA).

Foram feitas análises de DRX da CCA bruta, CCA calcinada a 1200°C e 1400°C por 12 horas, e da COG calcinada a 1050°C por 3 horas.

A Figura 35 apresenta o difratograma obtido para a CCA bruta.

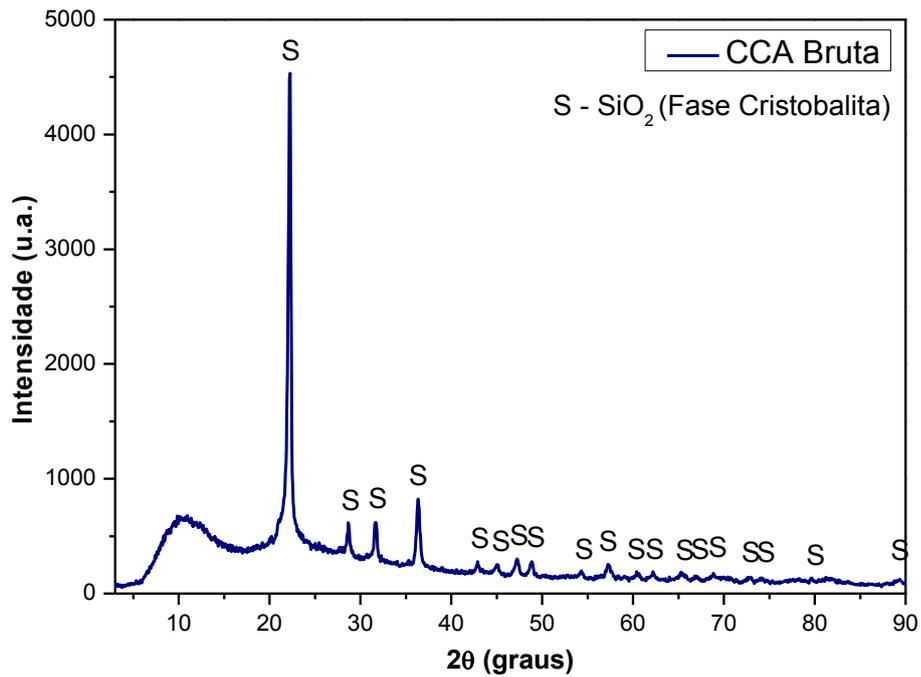


Figura 35 – Difratoograma obtido para a CCA bruta.

Com a análise do difratograma apresentado na Figura 35, pode-se afirmar que os picos estão bem definidos, evidenciando a cristalinidade da amostra. Os picos correspondem à fase cristalina da sílica na forma de cristobalita,

A Figura 36 apresenta o difratograma obtido da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

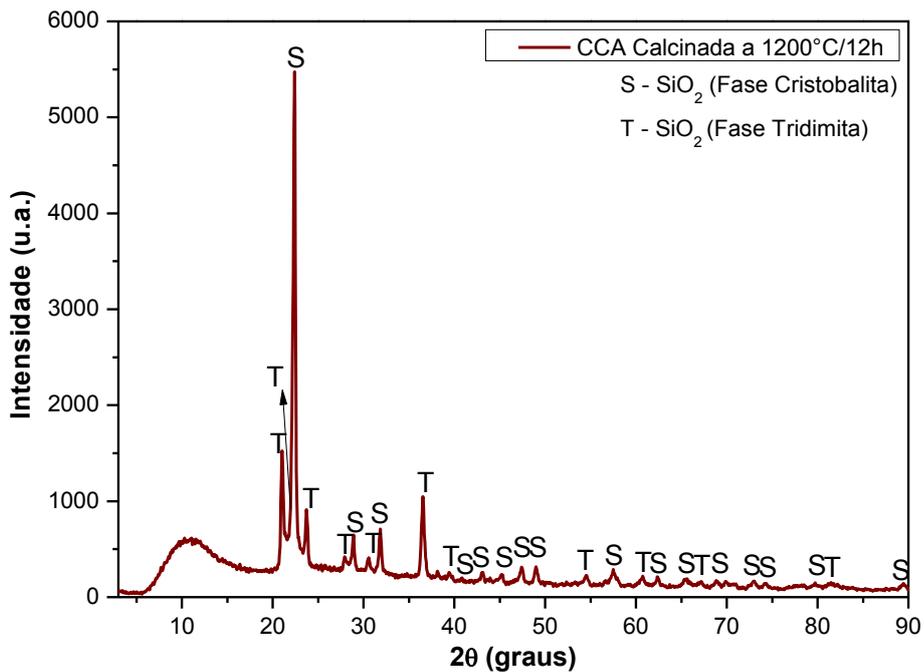


Figura 36 – Difratoograma obtido para a CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

No difratograma apresentado na Figura 36, constatou-se que a sílica está presente em grande quantidade na CCA calcinada a 1200°C por 12 horas, na fase cristobalita. Porém, a elevada temperatura de calcinação tornou as amostras predominantemente cristalinas e favoreceu a formação de fase tridimita.

A Figura 37 apresenta o difratograma da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.

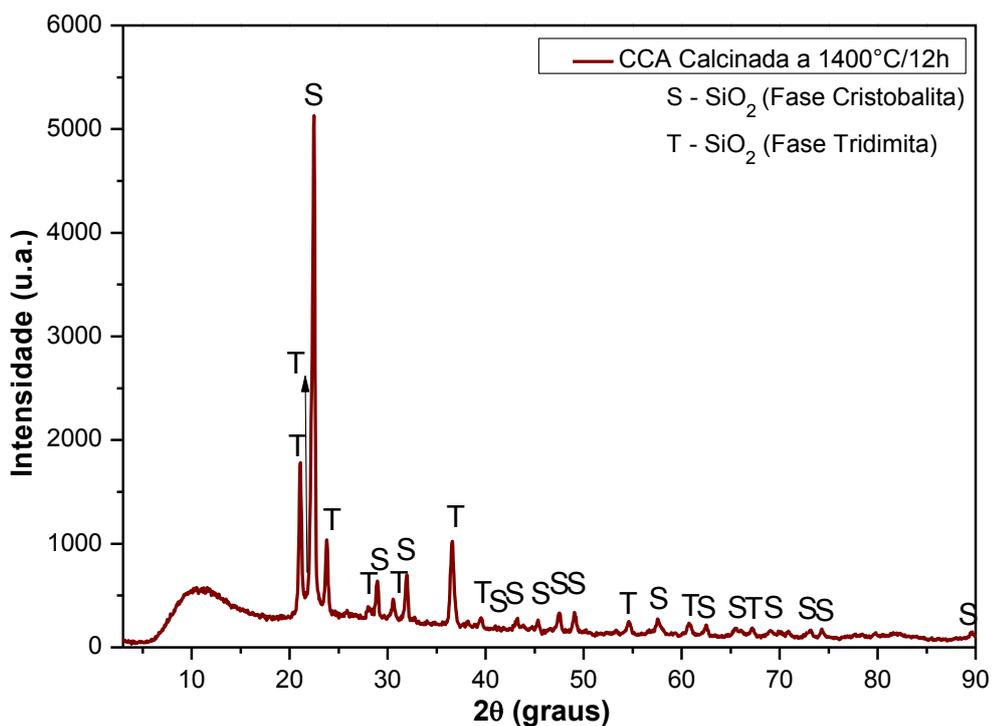


Figura 37 – Difratograma obtido para a CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 37, observou-se a presença das fases cristalinas cristobalita e tridimita, correspondentes da sílica. Porém, para esta amostra calcinada a 1400°C por 24 horas, ocorreu um aumento da intensidade dos picos de tridimita e diminuição da intensidade de picos de cristobalita.

Estes resultados demonstram que o processo de calcinação pode produzir de forma eficiente, uma transformação da fase cristobalita para tridimita, com temperaturas mais elevadas, conforme previsto na literatura [100]. As fases presentes foram identificadas com o auxílio das fichas cristalográficas contidas no programa X'Pert HighScore Plus.

4.2.2 DRX da COG

A seguir, a Figura 38 apresenta o difratograma da casca de ovo galináceo (COG) bruta.

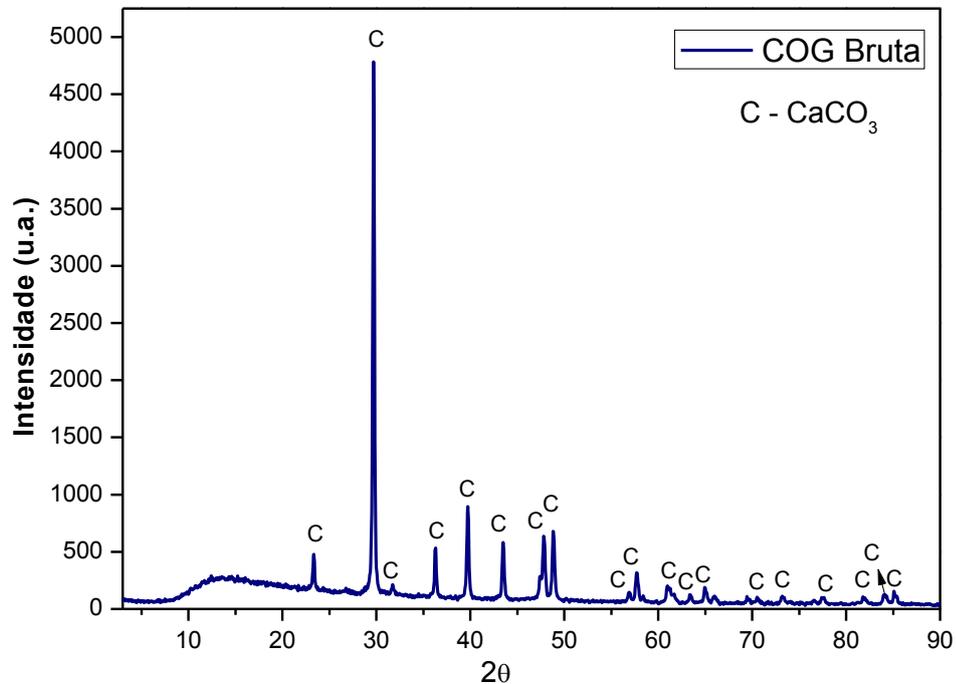


Figura 38 – Difratograma da COG bruta.

Nos difratogramas da Figura 38, pode-se concluir que a COG bruta apresenta todos os picos característicos da fase cristalina do carbonato de cálcio (calcita), assim como reportado na literatura [34].

Após a calcinação a 1000°C por 3 horas, o pó da COG expandiu devido a um processo de hidratação que o CaO sofre no ambiente por alta capacidade de retenção de água, se transformando em Ca(OH)₂. A seguir, a Figura 39 apresenta o difratograma da COG calcinada a 1000°C e rapidamente hidratada após exposição ao ambiente.

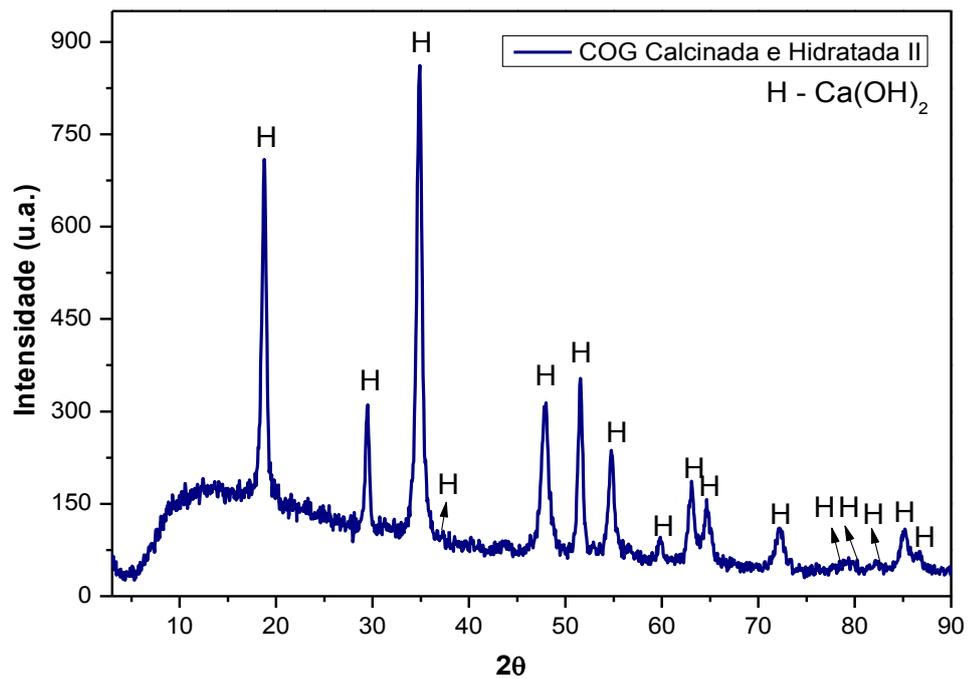


Figura 39 – Difratograma da COG calcinada e hidratada após contato com o ambiente.

Na tentativa de reduzir a presença de hidróxido após a calcinação da COG, foi realizada uma calcinação com temperatura superior a 1000°C. A Figura 40 apresenta o difratograma obtido para a COG calcinada a 1050°C por 3 horas.

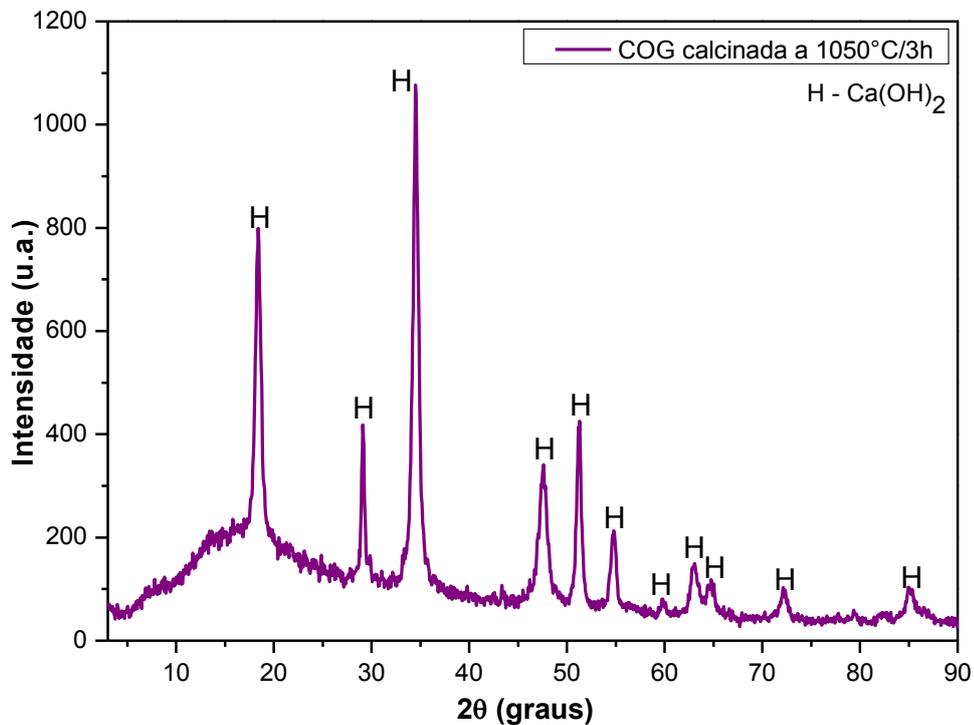


Figura 40 – Difratograma da COG calcinada a 1050°C por 3 horas.

No difratograma da Figura 40, foi possível constatar que mesmo após a calcinação da COG a 1050°C por 3 horas, o hidróxido de cálcio está presente, e não foi atingida a fase esperada do óxido de cálcio. Além disso, na faixa de 5 a 27° (eixo 2 θ), há indícios da existência de fase amorfa, que pode indicar baixo grau de cristalinidade das amostras, evidenciado pela menor intensidade dos picos no difratograma.

Portanto, como este processo de calcinação não se mostrou eficiente para obtenção do CaO, optou-se por utilizar a COG sem calcinação para produção das amostras vítreas. Resultados experimentais comprovaram que na temperatura de fusão do vidro, que corresponde a 1600°C, a decomposição térmica do carbonato de cálcio foi completa e levou a formação do óxido de cálcio.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos resíduos foi feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram obtidas as micrografias da CCA bruta e calcinada a 1200 e 1400°C por 12 horas, e da COG bruta e calcinada, a 1000°C por 3 horas.

A seguir, na Figura 41, estão apresentadas as micrografias da CCA bruta.

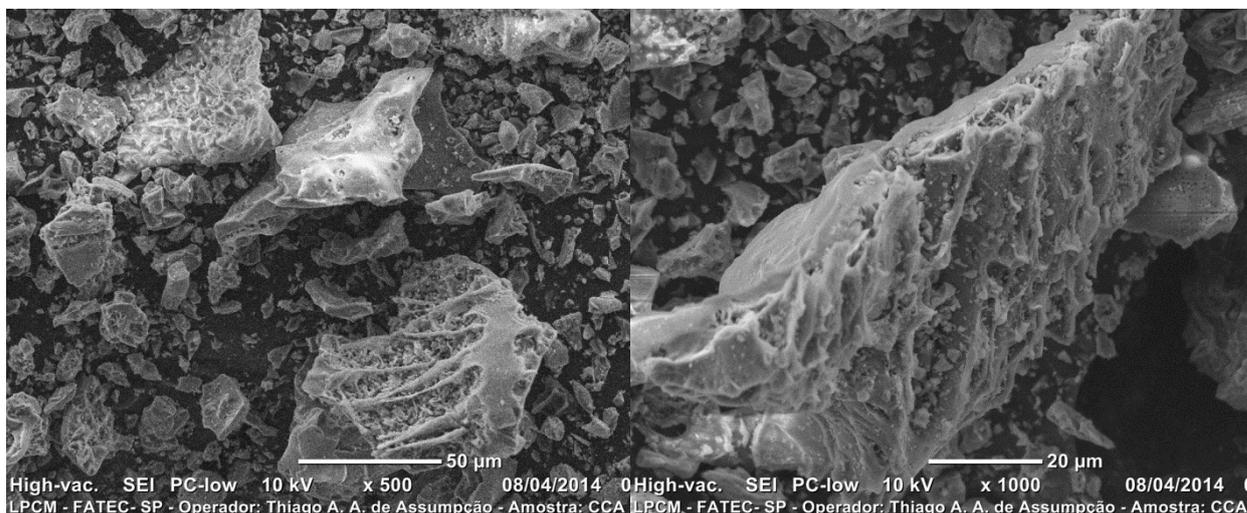


Figura 41 – Micrografias da CCA sem tratamento térmico evidenciando sua morfologia [87].

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 42 a morfologia das partículas mostrou-se irregular e porosa, sendo que, é nítida a presença de

extremidades com rugosidade. Detalhes da morfologia da superfície das partículas são destacados na micrografia da Figura 42 (à direita).

Nas Figuras 42 e 43 estão apresentadas as micrografias da CCA calcinada a 1200°C e a 1400°C por 12 horas, respectivamente.

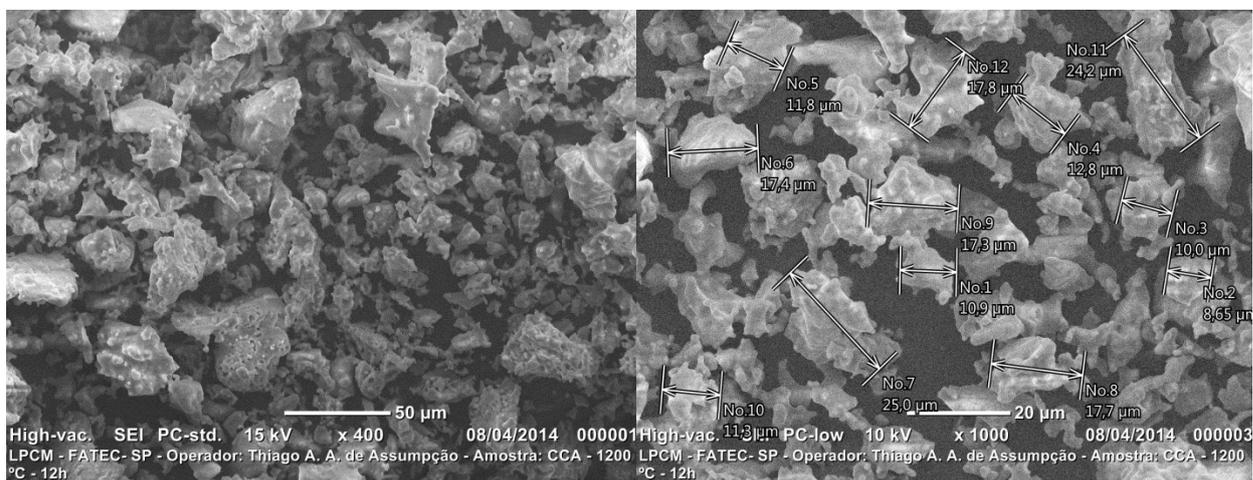


Figura 42 – Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas [87].

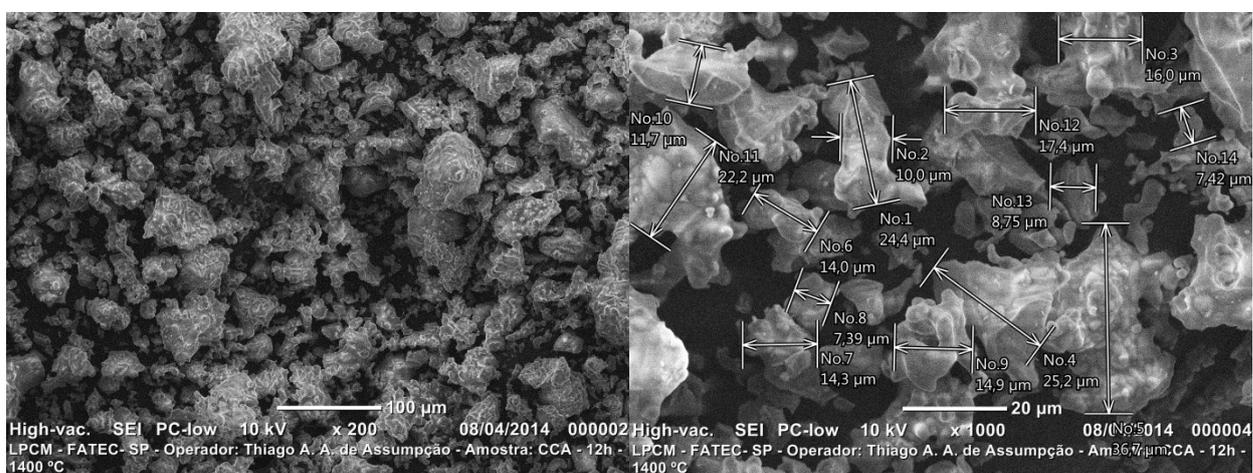


Figura 43 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas [87].

De acordo com as micrografias das Figuras 42 e 43, o tamanho médio das partículas de CCA foi estimado na faixa de 15 a 17 µm, o que possibilita uma rápida reação durante a fusão. Observa-se também que a medida que o tempo de calcinação aumenta, a concentração de partículas com estrutura porosa e disformes diminui.

Na Figura 44, estão apresentadas as micrografias da COG Bruta.

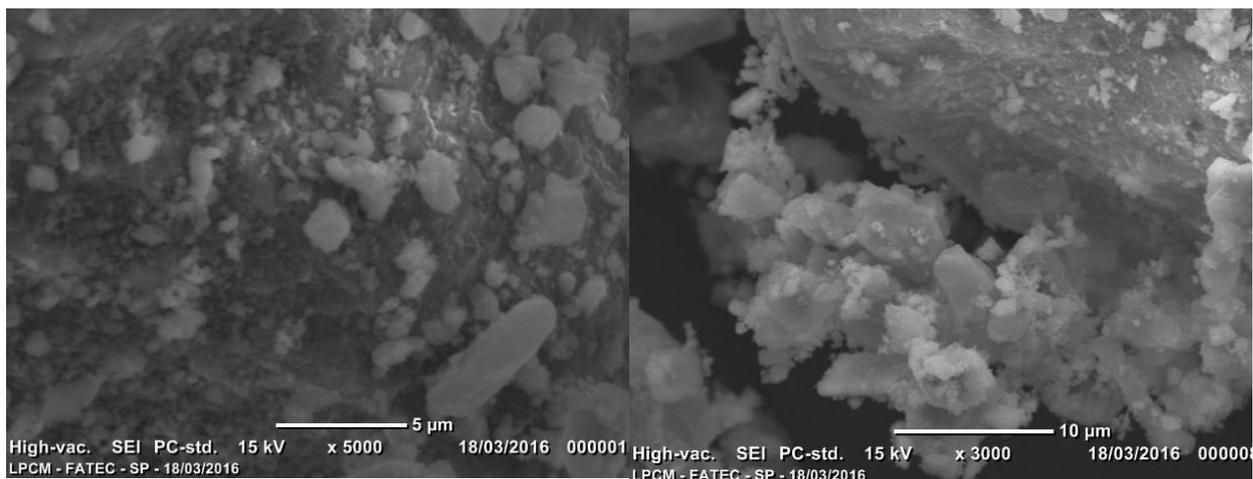


Figura 44 – Micrografias da COG sem tratamento térmico.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 44, as partículas de COG sem tratamento térmico apresentam uma morfologia aglomerada de partículas. No entanto, ainda aderidos aos pequenos fragmentos da COG encontram-se possivelmente restos de membrana e cutículas.

A Figura 45 exibe as micrografias da COG calcinada a 1000°C por 3 horas.

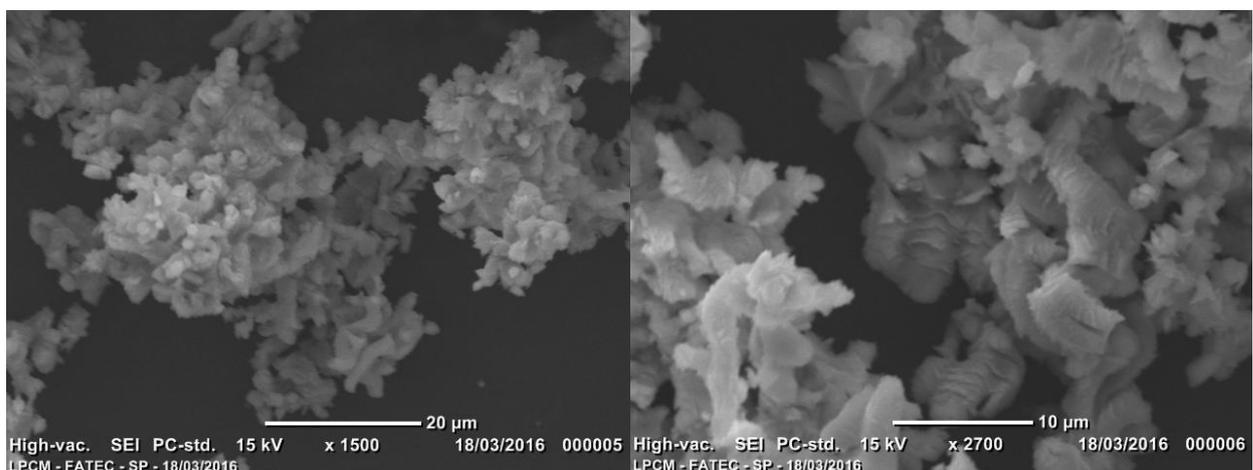


Figura 45 – Micrografias da COG calcinada a 1000°C por 3 horas.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 45, pode-se verificar que as partículas de COG calcinadas apresentam uma porosidade baixa, contudo superior à amostra de COG bruta, como reportado na literatura [82]. A porosidade aparente é resultado da decomposição do carbonato e liberação do CO₂ no interior da estrutura do pó da COG, como resultado da calcinação.

No caso do óxido de cálcio, uma grande quantidade de poros presente significa que a calcinação foi bem conduzida e que o CO₂ foi removido de forma

eficiente [101]. Desta forma, conclui-se que a COG após o tratamento térmico adquiriu maior reatividade por apresentar maior área de superfície específica devido ao aumento da porosidade.

4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é uma importante ferramenta para identificar grupos funcionais. O espectro de FTIR da CCA bruta mostrado na Figura 46, apresenta bandas típicas de sílica [102].

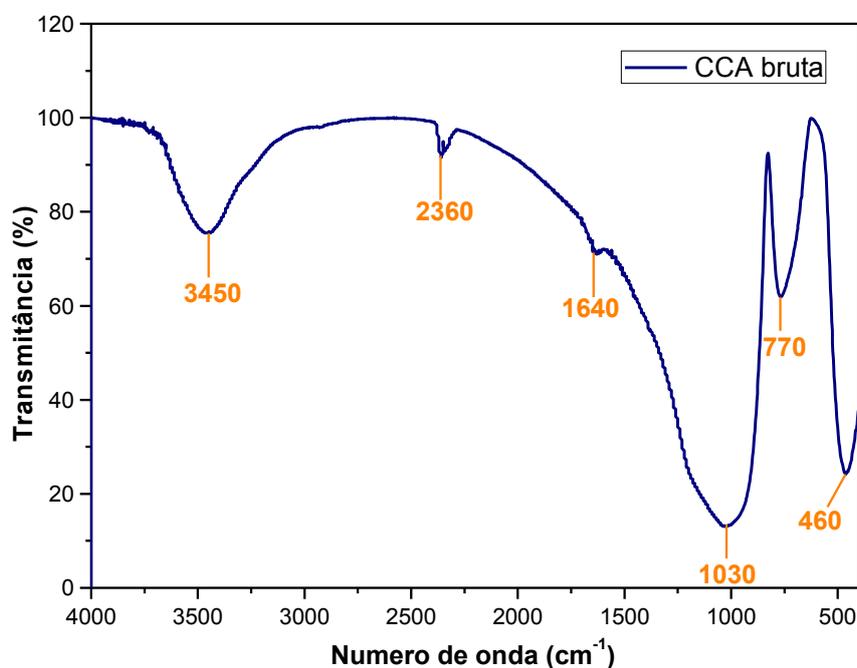


Figura 46 – Espectro de infravermelho da CCA bruta.

A banda presente em 3450 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxilas ou de grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície da sílica. Os grupos silanóis presentes estão na forma de dióxido de silício ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$) [103].

Neste espectro, bandas mais fracas, mas significativas em aproximadamente 2360 e 1640 cm^{-1} correspondem aos grupos C=O e C-OH [104]. A banda com mínimo em 1030 cm^{-1} deve-se ao modo de estiramento vibracional do Si-O. As bandas em torno de 770 cm^{-1} e 465 cm^{-1} indicam a presença de Si-H [105]. A análise de infravermelho indicou que a CCA é um material com alto teor de SiO_2 e com conteúdo muito baixo de componentes orgânicos.

A Figura 47 apresenta o espectro de FTIR da COG bruta, com as bandas típicas da calcita (CaCO_3).

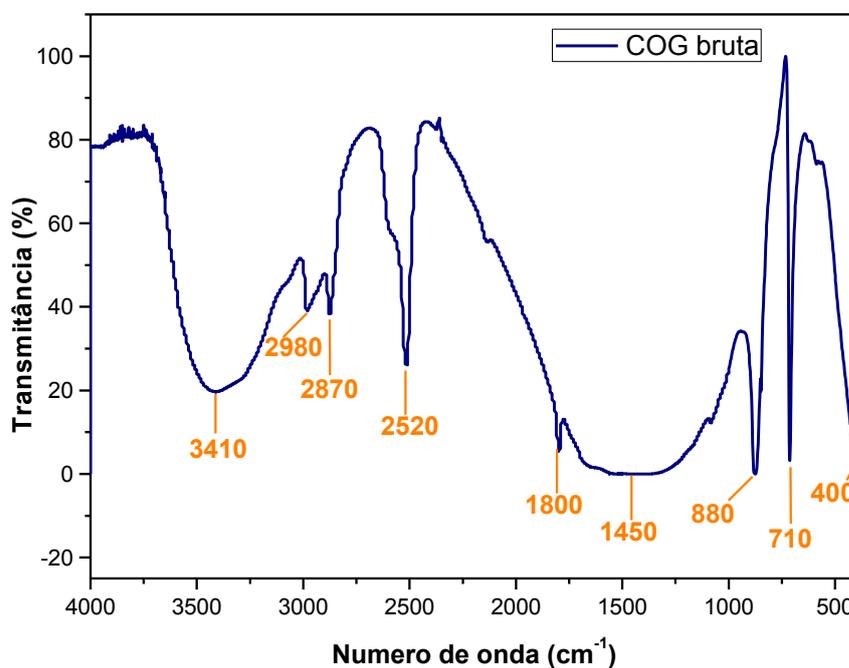


Figura 47 – Espectro de infravermelho da COG Bruta.

No espectro de infravermelho da Figura 47, é possível observar uma banda de grande intensidade, em aproximadamente 1450 cm^{-1} , que indica a presença de grupos CO_3^{2-} , devido à presença de carbonato na matriz da casca de ovo [106]. Existem duas bandas com mínimo em cerca de 710 cm^{-1} e 880 cm^{-1} , as quais também devem estar associadas ao modo de estiramento vibracional do carbonato de cálcio [107].

Em 3410 cm^{-1} , observa-se a banda dos íons de OH^- associada ao modo de vibração de estiramento simétrico de moléculas de água estrutural e também ao OH estrutural [108]. As bandas situadas em torno de $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à matéria orgânica residual da COG, que pode ser removida com o tratamento térmico do resíduo [109].

4.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 15 apresenta os resultados da composição química dos resíduos utilizados, a CCA e a COG (antes e depois da calcinação). A perda ao fogo

considerada para estes resultados correspondem a 9,3% para a CCA e 46,27% para a COG.

Tabela 15 – Composição química da CCA bruta e da COG bruta (antes e depois da calcinação).

Componentes	CCA Bruta*		COG Bruta	
	Antes (% peso)	Depois (% peso)	Antes (% peso)	Depois (% peso)
SiO₂	87,413	96,042	-	-
CaO	0,652	0,802	52,393	99,464
K₂O	1,865	2,210	0,256	0,167
P₂O₅	0,417	0,589	-	-
MnO	0,234	0,253	-	-
Fe₂O₃	0,104	0,091	-	-
SrO	-	-	0,237	0,224
SO₃	-	-	0,812	0,111
Outros	0,014	0,013	0,032	0,035
Perda Fogo	9,3	-	46,27	-

* Resultado obtido em trabalhos anteriores [87].

Os resultados apresentados na Tabela 15 comprovam que a composição química dos resíduos CCA e COG, é afetada pelo processo de calcinação. A perda de massa medida após a calcinação corresponde à perda ao fogo.

No caso da CCA, o efeito da calcinação na coloração do resíduo é mais significativo, pois a cinza de casca de arroz inicialmente apresenta coloração preta e após a queima, torna-se branco-rosada devido à presença de impurezas orgânicas. No entanto, a perda ao fogo da CCA foi menor, pois quando este resíduo foi fornecido já havia sido submetido a um processo de queima (em condições não informadas), ou seja, já havia perdido parte do seu material orgânico passível de volatilização.

Portanto, as temperaturas usadas no processo de calcinação da CA objetivaram clarear as cinzas, reduzir o teor de carbono e outras impurezas, aumentando o percentual de sílica.

Já a perda ao fogo da amostra do resíduo de casca de ovo é relativamente alta e está associada principalmente a volatilização de CO₂ provocada pela decomposição do carbonato de cálcio quando aquecido a 1050°C.

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise química, semiquantitativa, obtida por FRX dos vidros sodo-cálcicos produzidos a partir da incorporação dos resíduos CCA e COG.

Tabela 16 – Composição química das amostras vítreas produzidas.

Componentes	Amostras Vítreas Produzidas				
	1**	2	3	4	5
SiO ₂	59,9	63,683	70,942	72,868	73,116
CaO	16,8	15,442	16,329	12,972	11,605
Na ₂ O	12,6	9,531	9,744	11,101	11,632
Al ₂ O ₃	6,64	9,440	2,918	2,986	2,224
K ₂ O	1,68	1,199	-	-	1,167
P ₂ O ₅	0,333	0,438	-	-	-
MnO	0,269	0,154	-	-	0,156
Fe ₂ O ₃	0,137	0,075	0,038	0,039	0,071
SrO	-	0,030	0,029	0,023	0,023
CuO	-	0,007	-	0,006	0,007
MgO	1,32	-	-	-	-

** Amostra produzida em trabalhos anteriores [87].

De acordo com a tabela 16, a amostra 1 apresentou menor teor de sílica, abaixo da composição comercial para vidros sodo-cálcicos (70% em peso de sílica), pois foi utilizada uma porcentagem 10% menor de CCA do que as amostras produzidas neste trabalho (amostras 2 a 5). No entanto, os resultados obtidos da composição química da amostra 1 foram incluídos apenas como critério de comparação.

Na amostra 2, foi possível observar uma incorporação muito elevada de Al₂O₃, ocasionado pela alta porosidade no cadinho utilizado. Após o processo de fusão, ficou evidenciado que o cadinho utilizado não tinha sido totalmente

sinterizado conforme esperado, e, portanto, proporcionou uma maior corrosão do cadinho pelo vidro. Na Figura 48, está apresentada uma imagem do vidro residual no cadinho após a fusão, onde é possível observar na interface vidro-cadinho, a reação ocorrida.



Figura 48 – Interface vidro-cadinho, evidenciando o processo de corrosão do cadinho durante a fusão do vidro.

Em relação à coloração das amostras 1 e 2, que foram produzidas com CCA bruta e apresentaram cor amarelada, não foi possível atribuir o agente colorante aos óxidos de metais de transição presentes nas análises, como o MnO , Fe_2O_3 , SrO e CuO , pois também estão presentes em baixos teores nas amostras incolores 4 e 5. O único óxido identificado apenas nas amostras 1 e 2 foi o P_2O_5 , porém ele não age como colorante em vidros.

Neste caso, a coloração pode ser atribuída a impurezas orgânicas residuais incorporadas na composição do vidro, que estão presentes na CCA bruta, e que podem ser totalmente eliminadas utilizando tempos de fusão mais prolongados.

Nas amostras 2 e 3, o teor de cálcio foi maior do que o nominal pois o fator gravimétrico (fator de correção da perda ao fogo durante a fusão) usado era referente ao carbonato de cálcio, enquanto, na verdade, a COG calcinada apresentou como composição o hidróxido de cálcio.

Os resultados de composição química obtidos para as amostras 4 e 5, comprovam a compatibilidade das matérias-primas e dos resíduos, bem como, a obtenção de composições dentro do intervalo proposto, similares aos vidros comerciais.

4.6 Medidas de Transmitância no UV-VIS

A Figura 49 apresenta os espectros de transmitância dos vidros sodo-cálcicos produzidos usando como fonte de sílica a cinza de casca de arroz (CCA) bruta e como fonte de calcário, o óxido de cálcio comercial (amostra 1) e a casca de ovo galináceo (COG) calcinada a 1050°C por 3h (amostra 2).

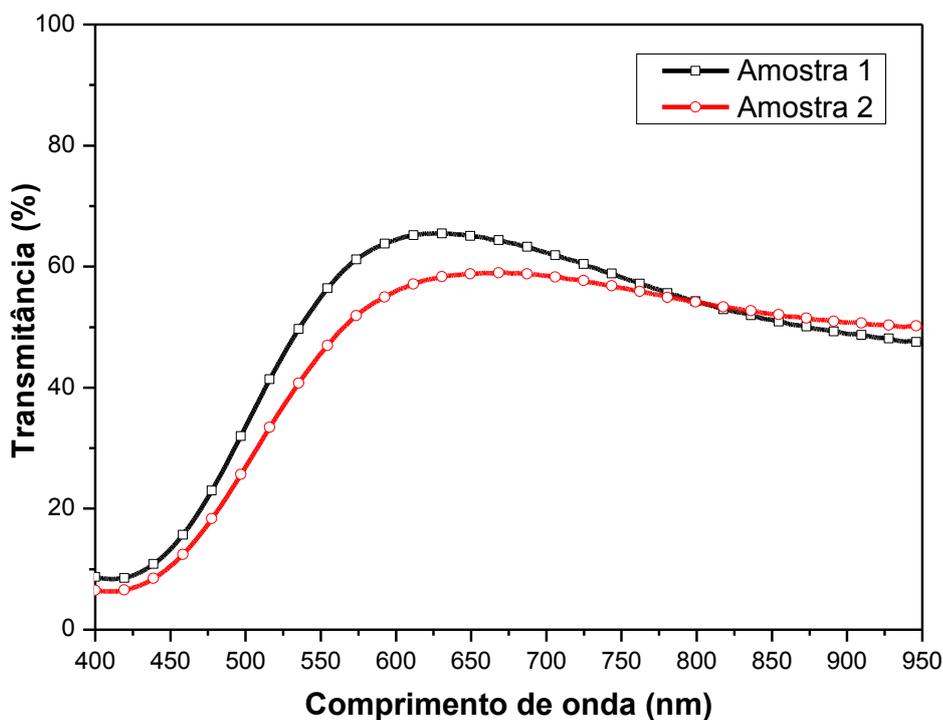


Figura 49 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos com CCA bruta.

Na Figura 49, observa-se que as transmitâncias dos vidros produzidos com CCA bruta apresentam uma queda, próximo às regiões do violeta-azul no espectro visível. Esta redução na transmitância nesta faixa do espectro pode ser justificada pela coloração amarela apresentada pelo vidro com CCA bruta.

A Figura 50 apresenta imagens das amostras 1 (produzida com CCA bruta e CaO comercial) e 2 (CCA bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 h) de vidros sodo-cálcico, após o corte e polimento.

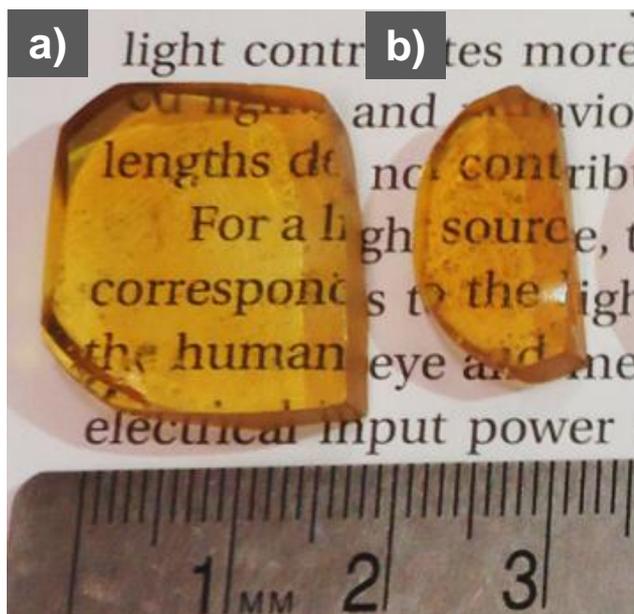


Figura 50 - Vidros produzidos com: a) CCA bruta e CaO comercial, b) CCA bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 h.

De acordo com a Figura 50, os vidros produzidos com a CCA na forma bruta resultaram em um vidro com transparência e coloração amarelada, em consequência de elementos químicos incorporados na composição do vidro, que estão presentes na CCA natural [87]. Alguns trabalhos já reportados na literatura empregaram tratamentos químicos na casca, principalmente ácidos, seguidos de decomposição térmica para reduzir o nível de impurezas da CCA de 5% para 0,15% do peso [110].

A Figura 51 apresenta os gráficos de transmitâncias de vidros sodo-cálcicos produzidos a partir da sílica comercial e COG calcinada a 1050°C por 3h (amostra 3), sílica comercial e COG bruta (amostra 4), como também de um vidro comercial de referência.

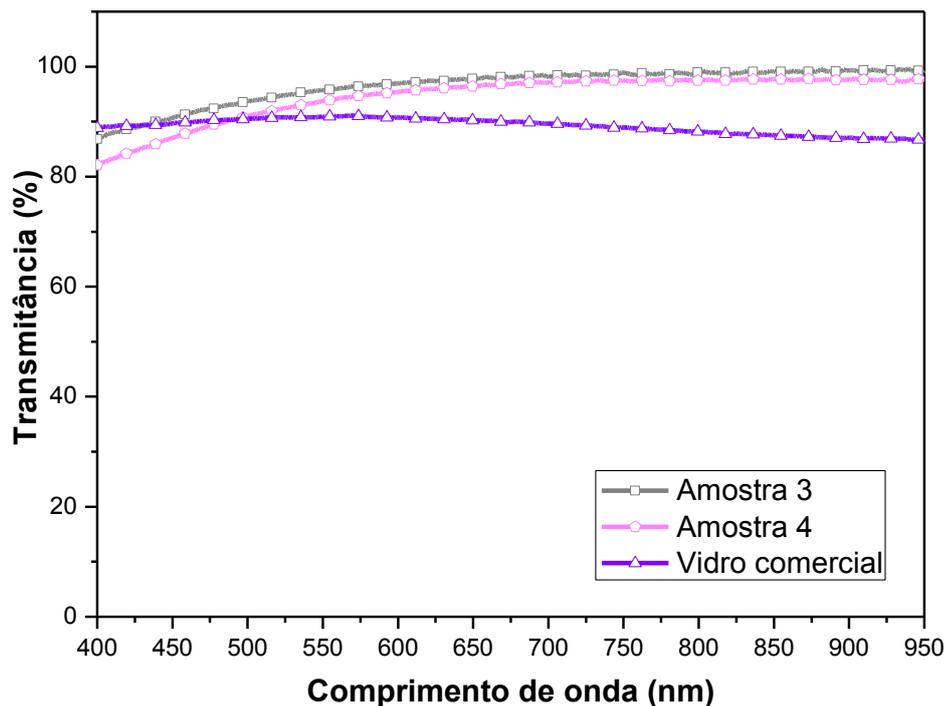


Figura 51 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos (a partir da sílica comercial, COG calcinada e bruta) e de um vidro comercial de referência.

Na Figura 51, as transmitâncias das amostras produzidas a partir dos resíduos propostos variaram de ≈ 82 a 99 % nas mesmas faixas do visível até início do infravermelho próximo. Os espectros apresentados evidenciam que não há diferenças significativas para as transmitâncias dos vidros produzidos com COG bruta e calcinada. No entanto, conforme esperado, o resíduo após a calcinação apresenta menor número de impurezas e pode apresentar um comportamento superior no fator de transmitância.

A Figura 52 apresenta os gráficos de transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos a partir da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta (amostra 5), comparados com um vidro plano comercial.

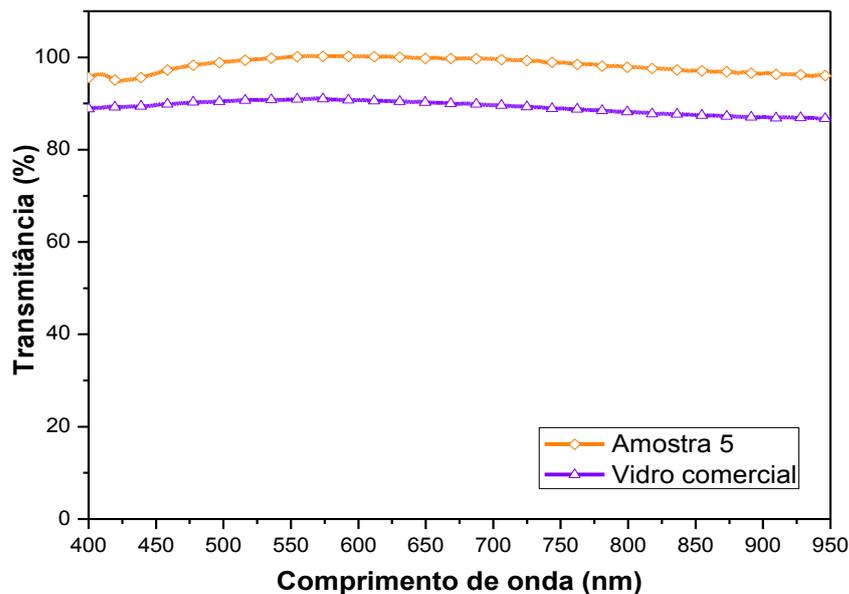


Figura 52 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcicos produzidos (a partir da sílica CCA calcinada e COG bruta) e de um vidro comercial de referência.

Os resultados da Figura 52 comprovam que os vidros sodo-cálcicos fabricados com CCA calcinada e COG bruta, possuem alta transmissão luminosa, superiores ao vidro sodo-cálcico comercial, que apresenta transmitância de $\approx 90\%$. Neste caso, os vidros com resíduos beneficiados apresentaram maior transparência, pois os vidros fabricados nestas condições apresentam menor teor de impurezas como o ferro em sua composição. Já os vidros comerciais produzidos a partir de matérias-primas de origem mineral, apresentam maior teor de íons de metais de transição, tipicamente o ferro, caracterizando uma perda de transmitância óptica no vidro [111].

Estes resultados de transmitância corroboram com as imagens dos vidros produzidos apresentados na Figura 53.

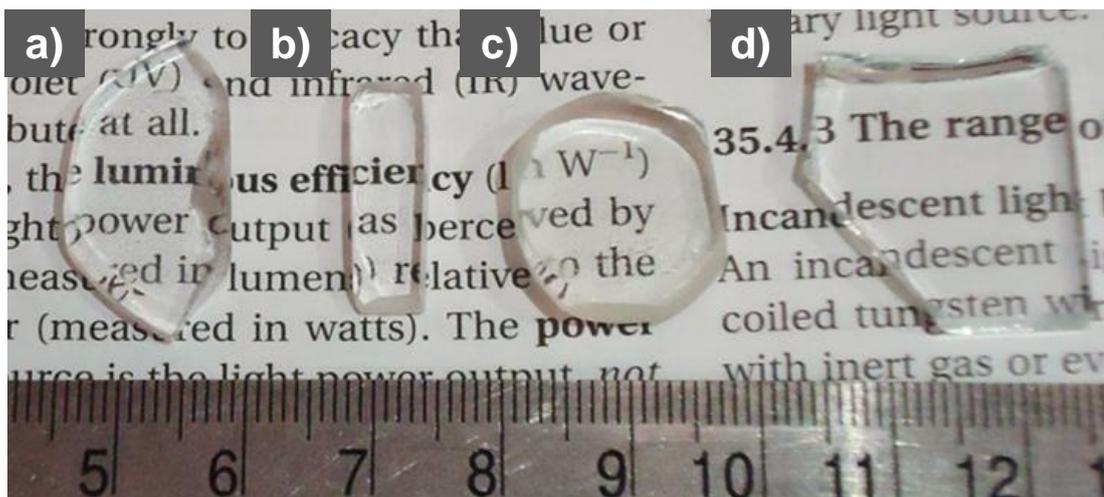


Figura 53 - Amostras vítreas produzidas com: a) sílica comercial e COG calcinada a 1050°C por 3h, b) sílica comercial e COG bruta, c) CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta, d) vidro comercial.

4.7 Medidas de Cor

A partir das curvas de transmitância realizadas no espectrofotômetro, foram obtidas as coordenadas x e y para representar as cores das amostras no diagrama de cromaticidade. Foram obtidas também as coordenadas no sistema CIELab. Os valores obtidos para as coordenadas cromáticas em um ponto aleatório da amostra, com iluminante normal D65 e observador normal 10°, estão apresentados nas Tabelas 17 a 21, e seus respectivos diagramas de cromaticidade, Figuras 54 a 58.

Tabela 17 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 1 e do vidro comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA Bruta	0,4034	0,4231	75,1	0,7	43,1
Vidro Comercial	0,3145	0,3326	94,1	-0,6	0,7

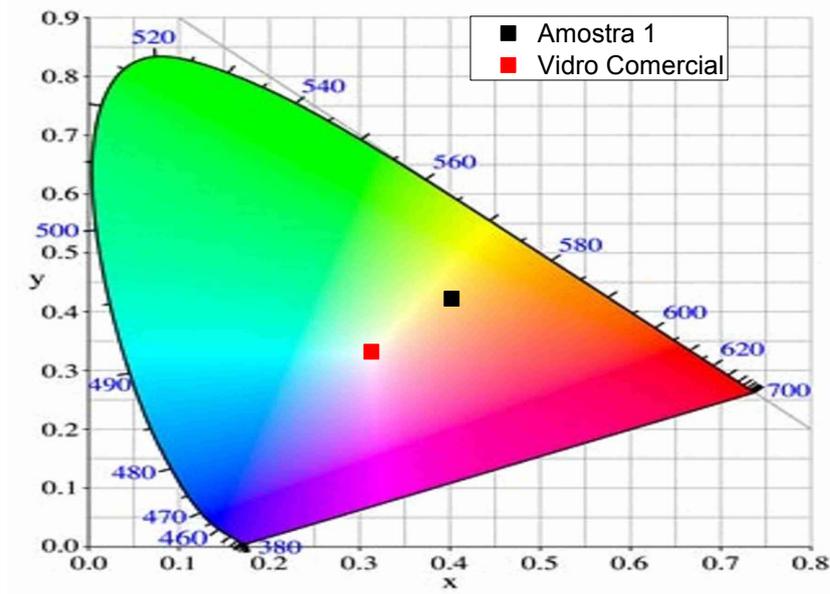


Figura 54 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com CCA bruta e CaO comercial, e vermelho do vidro comercial de referência.

Na Tabela 17, pode-se constatar que as coordenadas de cor do vidro produzido com CCA bruta foram diferentes às do vidro plano comercial de referência. Este resultado é justificado pela coloração amarela da amostra, que deve ser atribuída à maior concentração de impurezas presente na CCA sem calcinação. Esta coloração também pode ser causada pela presença de íons de Fe^{3+} que podem conferir uma cor amarela aos vidros sodo-cálcicos (no caso da amostra 1, que apresentou maior teor de ferro), pois apresentam maiores valores da coordenada b^* (amarelo) [112].

Tabela 18 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 2 e do vidro comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE $L^*a^*b^*$		
	X	Y	L^*	a^*	b^*
Vidro CCA bruta e COG calcinada	0,4232	0,4319	75,5	4,3	50,7
Vidro Comercial	0,3145	0,3326	94,1	-0,6	0,7

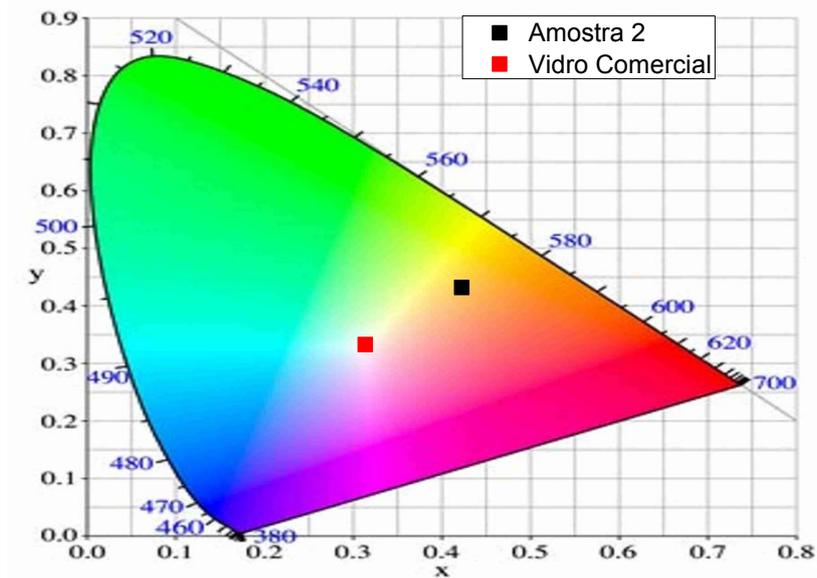


Figura 55 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com CCA bruta e COG calcinada a 1050°C por 3 h, e vermelho do vidro comercial.

Tabela 19 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 3 e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro Sílica comercial e COG calcinada	0,3181	0,3357	94	-0,2	2,5
Vidro Comercial	0,3145	0,3326	94,1	-0,6	0,7

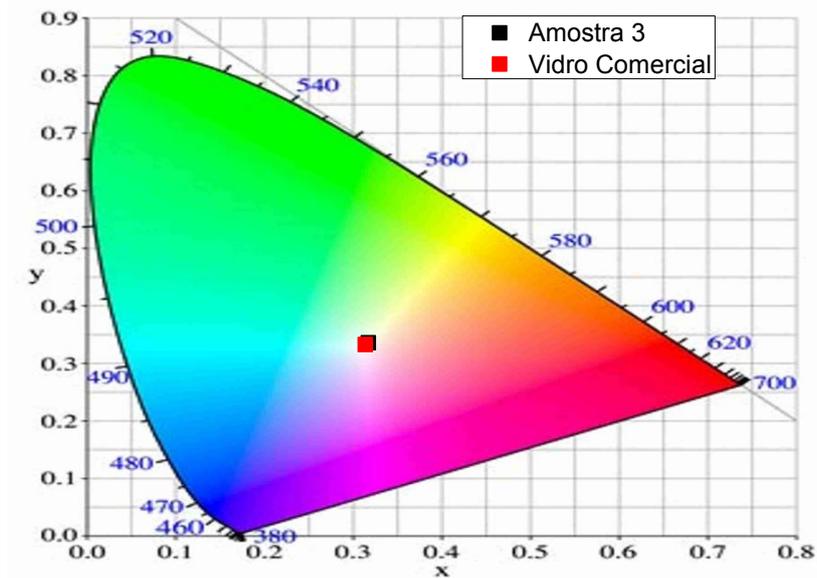


Figura 56 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto preto indica a cor do vidro produzido com sílica comercial e COG calcinada a 1050°C por 3h, e vermelho do vidro comercial.

Tabela 20 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 4 e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro Sílica comercial e COG bruta	0,3185	0,3357	98,7	0	2,7
Vidro Comercial	0,3145	0,3326	94,1	-0,6	0,7

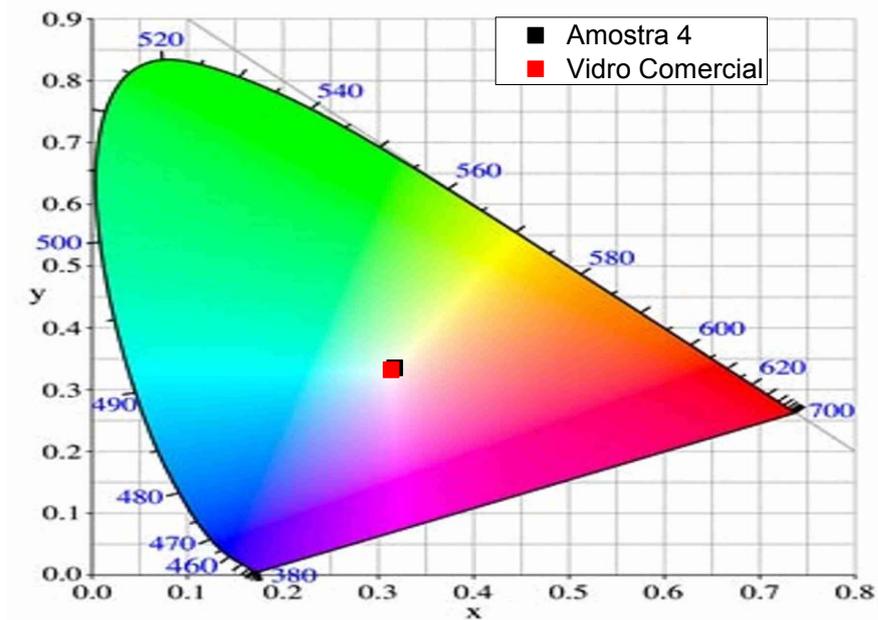


Figura 57 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto em preto indica a cor do vidro produzido com sílica comercial e COG bruta, em vermelho do vidro comercial.

Tabela 21 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra 5 e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA calcinada e COG bruta	0,3159	0,334	95	-0,5	1,5
Vidro Comercial	0,3145	0,3326	94,1	-0,6	0,7

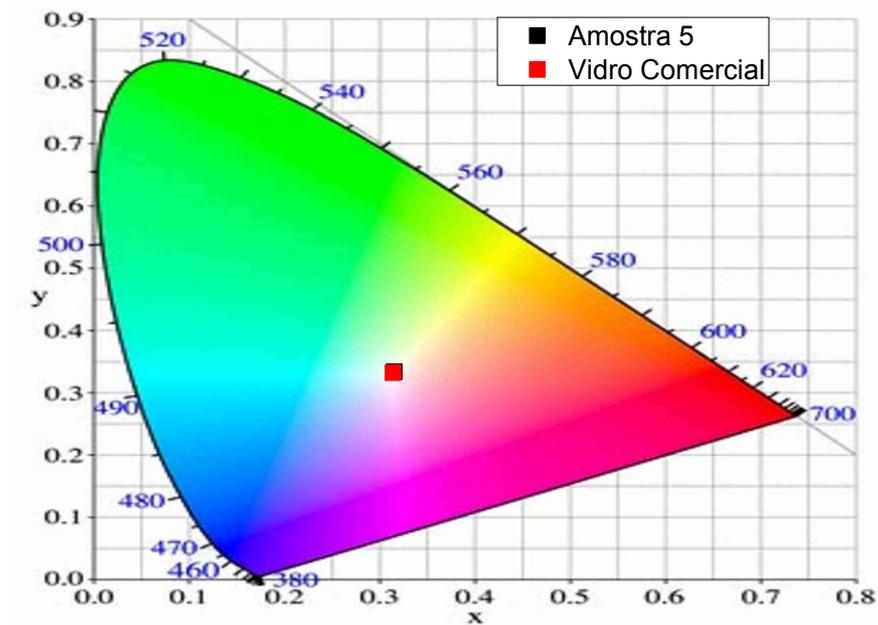


Figura 58 - Diagrama de cromaticidade CIE: o ponto em preto indica a cor do vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta, e vermelho do vidro comercial.

Através da análise de cor a partir dos diagramas de cromaticidade que foram apresentados nas Figuras 54 a 58, podemos observar que os pontos das coordenadas cromáticas, para as amostras produzidas e a amostra de referência, se situam sobrepostos. Isso indica uma igualdade de cores das amostras comparadas.

Estas análises evidenciam que a amostra produzida com a CCA beneficiada apresenta maior transmissão óptica no visível. Estes resultados confirmam uma elevada transmissão luminosa sem distorção óptica, ideal para aplicações que exigem visibilidade e transparência.

Através dos resultados apresentados neste trabalho, concluímos que é possível produzir vidros sodo-cálcicos a partir da substituição total da sílica e óxido de cálcio por resíduos agroindustriais, a casca de arroz e a casca de ovo galináceo, respectivamente, com características compatíveis aos vidros sodo-cálcicos comerciais.

5. Conclusão

Neste trabalho foram descritos os resultados do beneficiamento de resíduos agroindustriais, a cinza da casca de arroz (CCA) e casca de ovo galináceo (COG), bem como uma metodologia para fabricação de cadinhos de alumina, produção das amostras de vidros sodo-cálcicos com a incorporação desses resíduos e, também, os resultados das análises realizadas.

A análise de perda ao fogo dos resíduos indicou uma quantidade de matéria orgânica decomposta na calcinação de aproximadamente 4% para a CCA, e 46% para a COG. Os valores reduzidos obtidos para a perda ao fogo da CCA, foi ocasionado por uma queima anterior realizada pela empresa que forneceu o resíduo. Para a COG, obtivemos valores superiores (assim como na literatura), devido à presença de grande quantidade de carbonato de cálcio (94%) concentrada na casca.

As análises de difração de raios X mostraram que a CCA apresenta as fases cristalinas cristobalita e tridimita da sílica, com proporção dependente da temperatura de queima. A elevada temperatura de calcinação da CCA tornou as amostras predominantemente cristalinas e favoreceu a formação de fase tridimita. Para a COG, foi constatado a presença das fases calcita (bruta) e hidróxido de cálcio, mesmo após a calcinação, evidenciando que o óxido de cálcio é muito reativo com a umidade do ar, formando hidróxido de cálcio.

As micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicaram o aumento de porosidade em ambos resíduos devido à liberação de CO_2 durante a queima, aumentando a área de superfície específica e, conseqüentemente, sua reatividade.

O espectro de FTIR da CCA bruta evidenciou a presença de bandas típicas de sílica comprovando que este resíduo apresenta alto teor de SiO_2 . No espectro de infravermelho da COG, foi possível identificar as bandas associadas à presença de grupos CO_3^{-2} , devido ao carbonato presente na casca de ovo.

As análises de FRX dos resíduos mostraram que as composições químicas da CCA e COG brutas são semelhantes às encontradas na literatura. Os resultados da composição química dos vidros produzidos revelaram que a coloração nas amostras com CCA bruta não são provenientes de óxidos de metais de transição,

mas sim de impurezas orgânicas residuais, que podem ser eliminadas com a calcinação da CCA.

A amostra produzida com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e COG bruta, comprovou a possibilidade de produzir amostras de vidro sodo-cálcico a partir de resíduos, com composição dentro do intervalo proposto, similar ao vidro comercial.

As medidas de transmitância no UV-VIS indicaram que as amostras produzidas com os resíduos (CCA e COG) calcinados ou a partir da CCA calcinada e COG bruta, apresentaram uma transmitância superior ($\approx 95\%$), ao vidro sodo-cálcico comercial ($\approx 90\%$), pois os vidros fabricados nestas condições contém menor teor de impurezas, como o ferro em sua composição.

Os resultados obtidos pela análise de cor no diagrama de cromaticidade CIE, comprovaram a igualdade de cor e transparência das amostras produzidas a partir dos resíduos (CCA e COG) calcinados, quando comparadas com um vidro comercial de mesma composição. No entanto, as amostras que apresentaram coloração amarela são provenientes de impurezas orgânicas presentes na CCA bruta, possíveis de serem eliminadas com tempo de fusão mais longo.

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, confirmamos a viabilidade na fabricação de vidros sodo-cálcicos a partir da substituição total da sílica e do óxido de cálcio pelos resíduos CCA e COG, respectivamente.

6. Trabalhos Futuros

Como continuidade do trabalho estão previstos:

- Reproduzir a amostra 2 que apresentou maior percentual de alumina;
- Análises de FTIR das amostras vítreas produzidas;
- Análises térmicas (DTA e TG) dos resíduos e nas amostras vítreas produzidas e;
- Estudo de coloração do vidro incorporado com CCA bruta em função do tempo de fusão.

7. Referências Bibliográficas

- [1]: GONÇALVES, J.E. Contextualização do complexo agroindustrial brasileiro, Faculdade de Administração de Campo Belo, MG.
- [2]: MENEZES, R.R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H.C. "O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas", Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, 2002, Campina Grande, PB
- [3]: STRNAD, Z. "Glass ceramic materials: Glass science and technology". Elsevier Science Publishing Company: New York, 1986, vol. 8, p. 268.
- [4]: PANNHORST, W. "Glass ceramic: state-of-the-art". Journal of Non-Crystalline Solids, v. 219, p. 198-204, 1997.
- [5]: CORNEJO, I.A.; REIMANIS, I.E.; RAMALINGAM, S.; FISH, J.S., Methods of making glass from organic waste food streams, Patent Application Publication, Colorado School of Mines, (2015) US 2015/0065329 A1.
- [6]: CORNEJO, I.A.; RAMALINGAM, S.; FISH, J.S.; REIMANIS, I.E., "Hidden treasures: Turning food waste into glass", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 93, No. 6
- [7]: TUSCHAROEN, S.; RUENGSRISRI, S.; KAEWKHAO, J.; Development of Barium Borosilicate Glass using Rice Husk Ash: Effect of BaO, Advanced Materials Research, vol 770, p.201-204, 2013
- [8]: TUSCHAROEN, S.; KAEWKHAO, J.; LIMSUWAN, P.; CHEWPRADITKUL, W.; Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of BaO-B₂O₃-Rice Husk Ash Glasses, Procedia Engineering 32 (2012) 734 – 739
- [9]: LEE, T.; OTHMAN, R.; YEOH, F.; Development of photoluminescent glass derived from rice husk, Biomass and Bioenergy, vol. 59, p. 380-392, 2013
- [10]: ANGKULSUPAKUL, S.; BUNTEM, R.; KUNGKAPRADIT, W.; Preparation of Chromium-Doped Glass from Rice Husk Ash, Thailand – Japan Student Science Fair 2015
- [11]: LIMA, S.P.B.; et al. Production of Silica Gel from residual Rice Husk Ash, Quim. Nova, Vol. 34, No. 1, 71-75, 2011
- [12]: FOLLETO, E.L.; GRATIERI, E.; OLIVEIRA, L.H.; JAHN, S.L.; Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate, Materials Research, Vol. 9, No. 3, 335-338, 2006

- [13]: KAEWKHAO, J.; LIMSUWAN, P.; Utilization of rice husk fly ash in the color glass production, *Procedia Engineering* 32 (2012) 670 – 675
- [14]: BERKIN, G.; Heat absorbing glass from rice husk ash for a sustainable environment, *Waste Management and the Environment IV* 521, 2008
- [15]: SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. The Royal Society of Chemistry. USA, 1997.
- [16]: KNISS, C.T. *Obtenção de materiais vitro-cerâmicos a partir de cinzas pesadas de carvão mineral*. Florianópolis, SC, Fev, 2001. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [17]: GUPTA, K.P. "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids", *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1996) 158-164
- [18]: ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [19]: BÜCHNER, C.; LICHTENSTEIN, L.; HEYDE, M.; FREUND, H.; *The Atomic Structure of Two-Dimensional Silica*, *NanoScience and Technology*, Springer International Publishing Switzerland 2015
- [20]: ALVES, O.L., GIMENEZ, I.F., MAZALI, I.O. *Vidros. Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola*, edição especial, fevereiro 2001.
- [21]: KINGERY, W.D., BOWEN, H.C., and UHLMANN, D.R., "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [22]: *Notas de aula: Tecnologia do vidro FATEC-SP*, 2016.
- [23]: Goldschmidt, V. *Skrifter Norske Videnskaps. Akad. (Oslo) I, Matematisk-Naturwiss. Klasse 1* (1926) 7
- [24]: ZARZYCKI, J. "Les verres et l' tat vitr ux". Paris: Masson, 1982, 391p.
- [25]: DOREMUS, R. H. "Glass ci nc". Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1994, 339p.
- [26]: NAVARRO, J. M. F. "El vidrio: constitución, abricación, propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid: Instituto de Cerâmica y Vidrio, 1995.
- [27]: CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. *Physical Ceramics:Principles for Ceramic Science and Engineering*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997, p. 522.
- [28]: ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. "Ciência e Engenharia dos Materiais". São Paulo: Cengage Learning, 2008.

- [29]: CHAMBI, P., MARVI, M. Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos. Tese Doutorado (USP), Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 101p (2014).
- [30]: CRISIGIOVANNI, C. L.M, UMA ABORDAGEM SÓCIO-AMBIENTAL E TECNOLÓGICA DA RECICLAGEM DOS RESÍDUOS DE VIDRO, Dissertação, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), Curitiba, 88p, 2010.
- [31]: BORON, L., 2004. Citrato de cálcio da casca do ovo: biodisponibilidade e uso como suplemento alimentar. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- [32]: SIMONS, P., 2007. Consumo de ovos deve aumentar. Redação Avicultura Industrial, Disponível em: http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?tipo_tabela=especiais&id=29570&categoria=coberturas_on_line, acessado em Setembro/2016.
- [33]: HOLFFMANN, R.; JAHNS, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. Aproveitamento da Cinza Produzida na Combustão de Arroz: Estado e Arte. Universidade Federal Santa Maria.
- [34]: NEVES, M. A., 1998. Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- [35]: “A boa e velha Albumina”, disponível em: <https://anabolismo.wordpress.com/2010/05/31/a-boa-e-velha-albumina/>. Acesso em setembro de 2016.
- [36]: RIVERA, E. M.; ARAIZA, M.; BROSTOW, W.; CASTAÑO, V. M.; DÍAZ-ESTRADA, J.R.; HERNÁNDEZ, R.; RODRÍGUEZ, J. R., 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Mater. Lett., 41, 128-134.
- [37]: W.J. Stadelman, Encyclopedia of Food Science and Technology, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2000, pp. 593–599.
- [38]: ELIZONDO-VILLAREAL, N.; MARTÍNEZ-DE-LA-CRUZ, A.; GUERRA, R.O.; GÓMEZ-ORTEGA. J.L.; TORRES-MARTÍNEZ, L.M.; CASTAÑO, V.M., Biomaterials from Agricultural Waste: Eggshell-based Hydroxyapatite, Water Air Soil Pollut (2012) 223:3643–3646

- [39]: FAN, L., Cascas de ovos recicladas produzem colágeno e hidrogênio. 2007.
- [40]: VIEIRA, C. A.; FARIA, W. A.; ALVES, R. S.; SILVA, V. V., BARBIERI, R. S., 2004. Extração de metais pesados com casca de ovo. III Encontro de Pós-Graduação da UNINCOR
- [41]: HSIEH, J., Industry partnership finds alternative uses for eggshell waste, 2008.
- [42]: OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R., Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos, 2nd International Workshop, Advances in Cleaner Production, São Paulo, Brasil, 2009
- [43]: GOUVEIA, D. S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C., 2006. Efeito do carbonato durante a síntese da hidroxiapatita. 17º CBECIMat, Foz do Iguaçu.
- [44]: SILVA, A. C., Estudo e Otimização da reação de hidratação do óxido de cálcio, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNIVERSIDADE federal de Uberlândia, 2007. 111 p.
- [45]: CRISTELO, N., Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UNIVERSIDADE DO MINHO, 2001. 219 p.
- [46]: RITCHIE, I. M.; XU, B.A., The Kinetics of Lime Slaking, Hydrometallurgy, No 23, p. 377-396, 1990.
- [47]: SOARES, B.D., Estudo da Produção de Óxido de Cálcio por Calcinação do Calcário: Caracterização dos Sólidos, Decomposição Térmica e Otimização Paramétrica, Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2007
- [48]: Jain, A. K.; Sharma, S. K.; and Singh, D. 1996. Reaction Kinetics of Paddy Husk Thermal Decomposition: Proceedings. 31th Intersociety of Energy Conversion Engineering Conference, 4:2274-2279. Washington D.C. ASME.
- [49]: Yalcin, N.; and Sevinc, V. 2001. Studies on silica obtained from rice husk. Ceram. Inter. 27: 219-224.
- [50]: "Report of International Rice Research Institute". Disponível em <<http://www.knowledgebank.irri.org/rkb/rice-milling/byproducts-and-their-utilization/rice-husk.html>>.
- [51]: Pijarn, N.; Jaroenworuluck, A.; Sunsaneeyametha, W.; Stevens, R.; Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. Powder Technol. 203 (3): 462-468. 2010.

- [52]: Rao, V. M. H. G. Utilization of rice husk—A preliminary analysis. J. Sci. Ind. Res. 39: 495-515. 1980.
- [53]: Sharma, N. K.; Williams, W. S.; Zangvil, A. Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls. J. Am. Ceram. Soc. 67: 715-720. 1984.
- [54]: Patel, M.; Karera A.; and Prasanna, P., Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. J. Mater. Sci. 22: 2457-2464. 1987.
- [55]: “Grão”, Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em setembro de 2016.
- [56]: HOUSTON, D.F.; Rice: Chemistry and Technology, Minnesota (USA). American Association of Cereal Chemists. 1972. 517 p
- [57]: Patel, M.; Karera, A.; SiC whisker from rice husk: Microscopic study. Powder Metall. Int. 23(1): 30-32. 1991.
- [58]: Ding, M. Rice husk silicon and its applications. Inorg. Chem. Ind. 24 (6): 36-42. 1992.
- [59]: KRISHNARAO, R.V.; GODKHINDI, M. M.. Distribution of Silica in Rice Husks and its Effect on the Formation of Silicon Carbide. Ceramics International. 18. 1992. p. 243-49.
- [60]: Chandrasekhar, S.; Satyanarayana, K. G.; Pramada, P. N.; and Raghavan P.; Review Processing, properties and Applications of reactive silica from rice husk- an overview. J. Mat. Sci. 38:3159 – 3168. 2003.
- [61]: DELLA, Viviana P. Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a partir de Cinza de Casca de Arroz. Florianópolis, 2001. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [62]: REAL, Concha; ALCALÁ, Maria D.; CRIADO, José M. Preparation os Silica from Rice Husks. Journal American Ceramic Society. 79. 1996. 2012-16p.
- [63]: AGOPYAN, Vahan. Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: uso de fibras vegetais. São Paulo, 1991. 99 p. Tese de Livre-docência. Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo.

- [64]: Govindarao,V.M.(1980)Utilization of rice husk. A preliminary analysis .J.Sc.Ind.Res.39,495-515
- [65]: ISAIA, G. C., GASTALDINI, A. L. G., MORAES, R.. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. Cement & concrete composites. 25, 2003, p.69-76.
- [66]: AMICK, James A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. J. Electrochem Soc. v129. n4., 1982. p.864-866.
- [67]: YALÇIN, N.; SERVİNÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. Ceramics International 27. 2001 p.219-224.
- [68]: SALAS, J. et al. "Lightweight insulating concretes with rice husk." International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete 8.3 (1986): 171-180.
- [69]: Rao, R. V. Krishna; Godkhindi, Andm. M.; 1992. Effect of Si additions on the formation of SiC whiskers from rice husks. Ceram. Int. 18:185.
- [70]: Ismail, Muhammad Shoaib.; and Waliuddin, A. M. Effect of rice husk ash on high strength Concrete. Const. and Build. Mat. 10: 521-526. 1996.
- [71]: D. D. Bui, J. Hu, and P. Stroeven, Particle Size Effect on the Strength of Rice Husk Ash Blended Gap-Graded Portland Cement Concrete, Cement Concrete Comp., 27, 357–66 (2005).
- [72]: N. Moyad, Al. Khalaf,; H. A. Yousif, Use of Rice Husk Ash in Concrete, Int. J. Cement Compos. Light Weight Concrete, 6, 241–8 (1984).
- [73]: V. Saraswathy and H.-W. Song, Corrosion Performance of Rice Husk Ash Blended Concrete, Construct. Building Mater. 21, 1779–84 (2007).
- [74]: Rao, V. M. H. G. 1980. Utilization of rice husk—A preliminary analysis. J. Sci. Ind. Res. 39: 495-515.
- [75]: Proctor, A.; Clark, P.K.; and Parker, C.A. 1995. Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions. J. Am. Oil Chem. Soc. 72: 459-462.
- [76]: Proctor, A.; and Palaniappan, S. 1990. Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash. J. Am. Oil Chem. Soc. 67: 15-17.
- [77]: C. S. Prasad, K. N. Maiti, and R. Venugopal, Effect of Rice Husk Ash in Whiteware Compositions, Ceram. Int., 27, 629–35 (2001).

- [78]: C. S. Prasad, K. N. Maiti, and R. Venugopal, Effect of Substitution of Quartz by Rice Husk Ash and Silica Fume on the Properties of Whiteware Compositions. *Ceram. Int.*, 29 [8] 907–14 (2003).
- [79]: M. K. Naskar and M. Chatterjee, A Novel Process for the Synthesis of Lithium Aluminum Silicate Powders from Rice Husk Ash and other Water-Based Precursor Materials. *Mat. Lett.*, 59, 998–1003 (2005).
- [80]: M. K. Naskar and M. Chatterjee, A Novel Process for the Synthesis of Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) Powders from Rice Husk Ash and other Sources of Silica and their Comparative Study, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3499–508 (2004).
- [81]: D. Wattanasiriwech, N. Polpuak, P. Danthaisong, and S. Wattanasiriwech, Use of Rice Husk Ash for Quartz Substitution in Stoneware Glazes.' *J. Scientific. Ind. Res.*, 67, 455–60 (2008).
- [82]: HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. *Thermochimica Acta*. v.48. p. 343-349. 1981.
- [83]: SCHILLING, C. H. and AKSAY, I. A.; Slip casting. *Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Ceramics and Glasses, American Technical Publishers. 1991. 153-160 p.
- [84]: W.J. Stadelman, *Encyclopedia of Food Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 2000, pp. 593–599.
- [85]: KAYSSER, W.A., SPRISLER, M., "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina ", *Journal of American Ceramic Society*, 70 [S] 339-43 (1987).
- [86]: MAIA, S. B. *O vidro e a sua Fabricação*. Ed.Interciência, Rio de Janeiro (2003).
- [87]: KANASHIRO, P.A.; *Incorporação das cinzas de casca de arroz na fabricação de vidros sodo-cálcicos*. Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2015, 78p.
- [88]: DE ARAUJO, M.S.; *Produção de Vidros Silicatos a partir da Cinza da Casca de Arroz*. Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2013, 80p.
- [89]: CACHO, V.D. D. *Produção e Caracterização de Guias de Onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica*. Escola Politécnica da USP, São Paulo, março de 2010.
- [90]: KLUG, H.P., Alexander, L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2ed. John Wiley & Sons, 1974.

- [91]: OHRING, M., Engineering Materials Science, 1a edição, capítulo 3, Academic Press, San Diego (1992).
- [92]: “Microscópio Eletrônico de Varredura”. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html> >. Acesso em março de 2016.
- [93]: BATISTUTI, M.R.; Classificação de fungos através da espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier, 2012
- [94]: MARÇAL, R. L. S. B., Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2011.
- [95]: "EDX-7000/8000". Disponível em: <http://www.shimadzu.com/an/elemental/edxrf/edx7000_8000/index.html>. Acesso em dezembro de 2016.
- [96]: CIE – International Commission on Illumination. Disponível em: <<http://cie.co.at/>>. Acesso em: setembro de 2015.
- [97]: LEITE, F. N. Calibração de Dispositivos a Cores Utilizando uma Câmera Digital. Dissertação de Mestrado, Publicação: 286A/06, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 61p (2006).
- [98]: KUEHNI R.G. Color: An Introduction to Practice and Principles. Vol 2, Wiley, 216p. (2004).
- [99]: GUEDES, F.H.; REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE CASCA DE OVO E CHAMOTE NA PRODUÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO PARA ISOLAÇÃO TÉRMICA, Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2014.
- [100]: NGUN, B. K., MOHAMED, H., SAKAI, E. AHMAD, Z. A. Effect of rice husk ash and silica fume in ternary system on the properties of blended cement paste and concrete. Journal of Ceramic Processing Research 11, 311-315 (2010).
- [101]: SILVA, A. C., ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNIVERSIDADE federal de Uberlândia, 2007. 111 p.
- [102]: AN, D; GUO, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z.; A green route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 509–514

- [103] Costa, T.M.H., Gallas, M.R., Benvenuti, E.V., da Jornada, J.A.H. *Journal of Non-Crystalline Solids* 220 (1997) 195-201.
- [104] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6a ed., Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos S. A., São Paulo, 2000.
- [105] SRIVASTAVA, V.C., MALL, I. D., MISHRA, I. M., Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, p. 257–267, 2006.
- [106] Dean, J.A., 1987. In: *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed. McGraw-Hill, New York, pp. 4–33.
- [107] Busca, G., Resini, C., 2000. Vibrational spectroscopy for the analysis of geological and inorganic materials. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 10954–11008.
- [108] Costa, A. C. F. M.; Lima, M. G.; Lima, L. H. M. A; Cordeiro, V.V.; Viana, K.; Souza, S. V.; Lira, H.L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, 2009).
- [109] Birol Engin, Hayrunnisa Demirtas, Mahmut Eken "Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques", *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 268–277.
- [110]: NETTO, R. M. *Materiais Pozolânicos*, Monografia (Escola de Engenharia UFMG. Belo Horizonte) 2006.
- [111]: SHENG, J; KADONO, K; UTAGAWA, Y; YAZAWA, T; X-ray irradiation on the soda-lime container glass. *Applied Radiation and Isotopes* 56, 621–626, 2002.
- [112]: MAEDA, E., KOMATSU, M. The thermoelectric performance of silicon carbide semiconductor made from rice hull. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 410, 77-82, 1996.