



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

MARIA CAROLINNE FERNANDES DE OLIVEIRA E SILVA

**SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41 UTILIZANDO
CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO**

**CAMPINA GRANDE
2024**

MARIA CAROLINNE FERNANDES DE OLIVEIRA E SILVA

**SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41 UTILIZANDO
CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de Química
Industrial .

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Alves da Silva

**CAMPINAGRANDE
2024**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto em versão impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que, na reprodução, figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586s Silva, Maria Carolinne Fernandes de Oliveira e.
Síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 utilizando cinza de casca de arroz como fonte alternativa de silício [manuscrito] / Maria Carolinne Fernandes de Oliveira e Silva. - 2024.
30 f. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação : Prof. Dra. Maristela Alves da Silva, Departamento de Química - CCT".

1. Síntese da peneira molecular. 2. MCM-41. 3. Fonte alternativa de silício. 4. Peneira molecular. 5. Química Industrial. I. Título

21. ed. CDD 660

MARIA CAROLINNE FERNANDES DE OLIVEIRA E SILVA

SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41 UTILIZANDO
CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de Química
Industrial

Aprovada em: 22/11/2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado eletronicamente por:

- **Maristela Alves da Silva** (***.505.885-**), em **08/05/2025 17:53:56** com chave **8f0e0faa2c4e11f0bbe006adb0a3afce**.
- **Maria da Conceicao da Nobrega Machado** (***.487.084-**), em **19/05/2025 12:38:06** com chave **429de5d834c711f085e106adb0a3afce**.
- **Dauci Pinheiro Rodrigues** (***.480.314-**), em **19/05/2025 13:21:42** com chave **59bdf06834cd11f0831a06adb0a3afce**.

Documento emitido pelo SUAP. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QrCode ao lado ou acesse https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar_documento/ e informe os dados a seguir.

Tipo de Documento: Folha de Aprovação do Projeto Final

Data da Emissão: 20/05/2025

Código de Autenticação: 4c76a5



Dedico este trabalho à minha avó, Estelita Fernandes
e à minha bisavó, Damiana Nascimento, que mesmo
após suas partidas, seguem em meu coração.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por a cada momento ter me amparado.

Sou imensamente feliz e agraciada por todo cuidado, carinho e apoio que recebo dos meus pais diariamente ao longo de toda a trajetória rumo aos meus objetivos, eles nunca me deixaram vacilar, mesmo nos momentos mais tortuosos e vibraram comigo a cada realização.

À minha melhor amiga e irmã, Clara que sempre me inspira a ter coragem e enfrentar todos os desafios com garra e alegria.

A Lucas, meu companheiro de vida e colega de profissão, por nunca soltar minha mão durante todo o processo, me animar e dar forças quando mais precisei.

Também destaco aqui gratidão à minha orientadora, professora Maristela Alves, pela atenção, paciência, confiança, bem como cada ensinamento, durante todo o período de pesquisa e também, fora dele.

Sem vocês, eu não estaria aqui, essa conquista é nossa, é apenas o começo.

"Nada na vida deve ser temido, é apenas para ser entendido. Agora é a hora de entender mais, para que possamos ter menos medo".

Marie Curie.

RESUMO

A peneira molecular MCM-41 corresponde ao relevante grupo com potencial de catálise graças ao meio dimensional de seus poros; no entanto, a síntese desse material requer altos investimentos, bem como importantes questões ambientais negativas em médio e longo prazo, devido aos materiais de partida, como o caso do tetraetilortosilicato (TEOS). Em razão disso, este trabalho propõe uma fonte alternativa de silício por meio da cinza advinda da casca de arroz, composta em média por 85 a 95%, em peso, de sílica. A MCM-41 foi sintetizada hidrotermicamente em tempos de síntese de 24, 48 e 72 horas; caracterizada por: Difratometria de raios X, Fluorescência de raios X e Análise termogravimétrica. Os resultados de DRX mostram que a fase MCM- 41 foi obtida com picos característicos desse material.

Palavras-Chave: síntese; MCM-41; casca de arroz; peneira molecular.

ABSTRACT

The MCM-41 molecular sieve is a promising material for catalysis owing to its unique pore structure. However, conventional synthesis methods often rely on expensive precursors like tetraethyl orthosilicate (TEOS) and raise significant environmental concerns due to the associated waste. This study explores an alternative and sustainable approach by utilizing rice husk ash as a silica source for MCM-41 synthesis. Rice husk ash, composed primarily of silica (85-95% by weight), offers a cost-effective and environmentally friendly option. MCM-41 was synthesized hydrothermally over varying periods (24, 48, and 72 hours) and characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and thermogravimetric analysis (TGA). The XRD patterns confirmed the successful formation of the MCM-41 phase, as evidenced by the characteristic diffraction peaks.

Keywords: synthesis; MCM-41; rice husk ash; molecular sieve.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1	<i>Catalisadores Heterogêneos</i>	10
2.2	<i>Peneiras Moleculares</i>	11
2.2.1	<i>A peneira molecular MCM</i>	11
2.2.2	<i>MCM-41</i>	13
2.2.3	<i>A cultura do arroz</i>	13
2.2.4	<i>Casca do arroz</i>	14
2.2.5	<i>Aplicação da casca de arroz</i>	16
2.2.6	<i>Cinza da casca de arroz</i>	16
2.3	<i>Técnicas de caracterização</i>	19
2.3.1	<i>Difratometria de raios X</i>	19
2.3.2	<i>Fluorescência de raios X com Energia Dispersiva</i>	18
3	METODOLOGIA	21
3.1	<i>Materiais e reagentes</i>	21
3.2	<i>Pré queima da casca de arroz</i>	21
3.3	<i>Calcinação da casca de arroz após a pré queima</i>	22
3.4	<i>Síntese da peneira molecular MCM-41 por via hidrotérmica</i>	23
3.5	<i>Caracterização dos sólidos</i>	23
3.5.1	<i>Difratometria de raios X</i>	23
3.5.2	<i>Fluorescência de raios X com Energia Dispersiva</i>	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1	<i>Difratometria de raios X</i>	25
4.2	<i>Composição química da cinza e da MCM-41 por</i>	27
	<i>Fluorescência de raios X</i>	
5	CONCLUSÕES	28
	REFERÊNCIAS	29

1. INTRODUÇÃO

A química dos sólidos inorgânicos envolve o estudo das propriedades, síntese e reatividade de compostos que não contêm carbono-hidrogênio, abrangendo uma ampla gama de materiais como metais, minerais e cerâmicas. (GREENWOOD, Norman N.; EARNSHAW, Alan., 1997).

A estrutura cristalina dos sólidos inorgânicos pode ser descrita por várias redes de Bravais, onde os átomos são dispostos em padrões regulares e repetitivos que definem as propriedades físicas e químicas dos materiais (KITTEL, C, 2005).

Desenvolvidos pelo departamento de pesquisa e desenvolvimento do grupo Mobil, a família M41S é até hoje de extrema importância para a ciência no que se trata de tecnologia de adsorção e peneiras moleculares. Dentre os três compostos, o que tem mais destaque é o MCM-41 devido à sua estrutura e versatilidade. A obtenção dos produtos da família M41S revolucionou a indústria petroquímica, visto que materiais de características mesoporosas são amplamente utilizados no processo de craqueamento do petróleo. Em geral, a maior parte das aplicações em processos catalíticos; porém, recentemente, uma expansão para diversas áreas levou esses materiais a serem usados na liberação controlada de drogas, adsorção de corantes, aplicações ambientais e outras aplicações que abrem um leque de diversidade para esses compostos (GIBSON, 2014).

Considerando-se a temática ambiental, é importante o estudo sobre a utilização de matérias primas alternativas para a síntese de materiais porosos. Neste sentido, o uso de cinza de casca de arroz em aplicações industriais não só valoriza um subproduto agrícola, mas também contribui para a redução de resíduos, alinhando-se com práticas de economia circular e sustentabilidade. (SINGH, 2017).

A utilização de cinza de casca de arroz na síntese de MCM-41 não apenas reduz os custos de produção devido ao baixo custo da matéria-prima, mas também promove uma abordagem sustentável ao reusar resíduos agrícolas. Neste contexto, este trabalho objetivou sintetizar a MCM-41 com substituição da fonte de silício por cinza de casca de arroz (GUPTA, V., 2012).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Catalisadores Heterogêneos

Definem catalisadores heterogêneos como "materiais sólidos que aceleram reações químicas ao oferecer uma superfície onde os reagentes, que estão em fases diferentes (líquida ou gasosa), podem interagir e se transformar em produtos, sem que o catalisador seja consumido no processo (THOMAS & THOMAS, 2014).

Descrevem que "os catalisadores heterogêneos funcionam através da adsorção de moléculas de reagentes em sua superfície ativa, facilitando a quebra de ligações químicas e a formação de novos produtos, muitas vezes com alta seletividade e em condições de temperatura e pressão otimizadas (SOMORJAI, G.; LI, Y., 2010).

Em grego, os termos *zein* (ferver) + *lithos* (pedra) constituem a totalidade das zeólitas, materiais que portam uma estrutura porosa em escalas micro ou meso. Quando se trata de reações nas quais estejam presentes materiais com volume mais elevado os compostos microporosos possuem certa limitação (VALENTE, 2015).

Peneiras moleculares mesoporosas têm recebido muita atenção devido as suas características atrativas como estrutura de mesoporos estáveis, alta área superficial, grande volume de poros e tamanho de poro ajustável. Por essa razão, um grande número de abordagens de sínteses diferentes para a preparação de materiais mesoporosos têm sido relatadas na literatura, desde a primeira síntese de materiais mesoporos ordenados, no ano de 1992. A partir daí, a síntese desses materiais se expandiu de forma gigantesca, de modo que atualmente existem vários materiais mesoporosos diferentes, inclusive materiais que possuem mesoporos e microporos (GRECCO, 2013).

Catalisadores, de fato cumprem uma importante tarefa no que se refere a promoção da velocidade reativa da molécula, contudo os mesmos não efetuam influência na quantidade ou na composição do produto, resultando em um sistema inalterado quimicamente. Dispõe de um novo atalho reacional, propiciando a menor energia de ativação possível em contrapartida,

o transcurso da reação é mais rápido, devolvendo o catalisador sem permanentes alterações. Contabiliza-se que cerca de 80% dos itens orgânicos preparados no momento presente são obtidos sob auxílio de algum tipo de catalisador (MUNDO EDUCAÇÃO).

2.2 Peneiras Moleculares

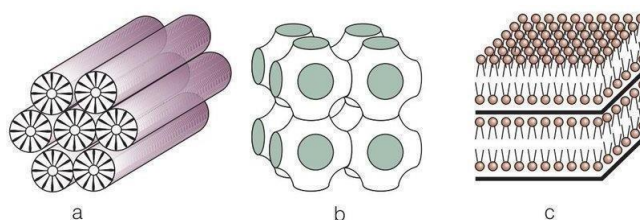
Peneiras moleculares tratam-se de materiais sólidos que possuem uma rede porosa de dimensões definidas, com capacidade tanto para separar, quanto para catalisar moléculas baseada em suas dimensões; esses materiais são largamente utilizados nos processos de separação, catálise e adsorção graças à sua vasta área superficial e capacidade seletiva. A estrutura dos poros cria um meio controlado, dessa forma as moléculas podem ser transformadas ou adsorvidas. Esta capacidade de "filtrar" as moléculas permite que somente as menores do que o diâmetro de seus poros tenham acesso a parte interior da estrutura, tornando-a particularmente útil nas reações catalíticas ou em separações seletivas. A distinção entre materiais microporosos e mesoporosos está ligada essencialmente ao tamanho de seus poros, onde as microporosas são zeólitas e carvões ativados, com menos do que 2 nanômetros, a alta superfície interna e diminuto tamanho dos poros fazem a peneira ideal para catalisar e adsorver moléculas bem pequenas; já as mesoporosas, com dimensões de 2 a 50 nanômetros tornando-as excelentes para adsorção de moléculas maiores em decorrência do maior diâmetro poroso; oferecendo acessibilidade aos reagentes maiores, propiciando o transporte e a difusão nos poros (MEYNEN, 2009).

2.2.1 A peneira molecular MCM

Uma grande barreira foi rompida de 1992, no que se refere a síntese de materiais estruturados. Tratava-se da classe M41S, desenvolvida pelo grupo Mobil Oil Co. Os constituintes desta família foram denominados de MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (BECK; KRESGE, 1992). Estes materiais mesoporosos compreendem áreas superficiais de até $1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com poros cilíndricos de distribuição contraída numa faixa entre 15 a 120 Å.

De modo geral, o poro de cada um dos materiais é estabelecido por um direcionador de estrutura, que orienta a formação do material em diferentes configurações de poros. Os referidos materiais dispõem de sensíveis conjunturas de síntese e sua estrutura pode sofrer variação, submetendo-se ao pH, a ponte de silício, da razão molar entre silício e surfactante, ou também da ocorrência de impurezas. Como exposto na Figura 1, as estruturas apresentadas por estes materiais, são:

Figura 1 - Família de materiais M41S.



Fonte: Mascarenhas, 2001.

a) MCM-41, hexagonal, com grupo de simetria espacial $P6mm$ e sistema unidirecional de poros; esses poros estão organizados de maneira paralela, formando uma estrutura altamente ordenada, amplamente usado em catálise e processos de adsorção, ideal para a catálise de grandes moléculas e a encapsulação de compostos;

b) MCM-48, cúbica, com grupo de simetria espacial $la3d$, com poros interconectados em sistema tridimensional; a estrutura tridimensional possibilita uma melhor difusão de reagentes em todas as direções, sendo vantajosa para processos que exigem alta acessibilidade de poros, empregado nas reações catalíticas onde é necessário o transporte eficiente de moléculas através do material;

c) MCM-50, lamelar, sem grupo espacial de simetria, constituída de camadas de sílica na presença de camadas duplas de surfactante na região intragaleria; menos comum do que as anteriores, a estrutura lamelar pode ser útil em aplicações específicas, como a intercalação de moléculas entre as camadas, permitindo reações controladas, sendo utilizado em algumas aplicações de adsorção e catálise específica.

Após a descoberta da família M41S pelo grupo de pesquisa e desenvolvimento Móbil, os estudos referentes aos materiais mesoporosos sofreram um aumento significativo, além disso, a versatilidade do material em aplicações fez com que esse tipo de composto fizesse um sucesso gigantesco tornando necessária a pesquisa por métodos de síntese de materiais mesoporosos (MEYNEN, 2009).

As peneiras moleculares MCM-41 detêm alto interesse em razão de suas propriedades porosas controláveis, grande área específica, diâmetro e volume. Os materiais mesoporosos são aplicados em diversos âmbitos da industriais tais como, suportes catalíticos, absorventes ou catalisadores heterogêneos. A presença da porosidade nos materiais os dá uma elevada área superficial, as quais estão associadas as propriedades catalíticas e adsorptivas desses compostos (BECK, 1992).

2.2.3 Cultura do arroz

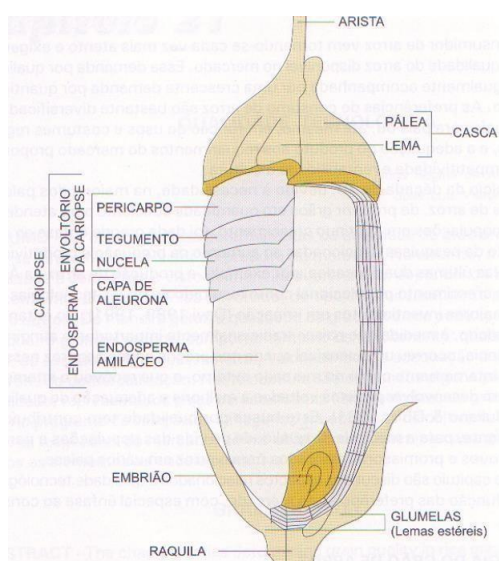
Este cereal foi introduzido no Brasil pela frota de Pedro Álvares Cabral, porém o seu cultivo em território nacional só foi relatado após 1530, na capitania de São Vicente. Espalhou-se mais tarde por outras regiões do litoral, sempre em pequenas lavouras de subsistência, principalmente na região Nordeste. A variedade de provisão e preferências alimentares humanas são singulares entre os primatas. A subsistência dos homínídeos equivale essencialmente as raízes e frutos coletados, acrescido do suporte proteico advindo das caças (PEREIRA, 2002).

No Brasil, consumido preferencialmente no formato de grãos inteiros, em processamento pós-colheita, o arroz integral, parboilizado e branco representam algo em torno de 95% da ingestão pelo menos uma vez ao dia de grande parte da população do país. Aproximadamente 70% da totalidade está representada pelo arroz branco polido, seguido pelo arroz parboilizado, com um consumo médio de 25%, em último lugar, está alocado o arroz integral com 3 a 4% do dispêndio brasileiro (EMBRAPA, 2020).

Quanto ao arroz, não se tem certeza se é originário da Índia ou da China. Mas sabe-se que por volta de 2.800 a.C. era a planta sagrada do imperador da China (FLANDRIN; MONTANARI, 1998).

Um dos grãos mais produzidos e consumidos ao redor do mundo, item imprescindível no cardápio de alta parcela da população mundial, o arroz planta pertencente a família das gramíneas, do gênero *Oryza*, dispõe de pelo menos vinte espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa*. Observando sua estrutura pode ser percebido que a formação do grão consiste em tegumento, responsável por envolver a semente e se encontra diretamente ligado ao pericarpo, membrana que circunda o fruto. O pericarpo é envolvido pelas glumelas, pela lema e pela pálea, que retratam a casca, como o exposto na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura do grão de arroz.



Fonte: Conab, 2015.

2.2.4 Casca de arroz

Grande parcela do volume do grão de arroz está presente na casca que o envolve como o exposto na Figura 3, representando a maior parte dos subprodutos obtidos após o beneficiamento, em média 22%, cujos 50% correspondem a celulose, 20% aos resíduos inorgânicos e 30% de lignina.

Tais resíduos enquadram 85 a 95% de sílica hidratada; por meio da combustão, tanto a celulose, quanto os índices de lignina podem ser eliminados, deixando para trás a sílica em formato microporoso, com excelsa área superficial. Os grãos apresentam volume em grau elevado e baixos níveis de densidade, sendo uma excelente alternativa à produção de novas fontes de energia (SANTOS, 2014).

Ao longo do processo de crescimento da planta, a casca condensa um alto teor de sílica (SiO_2) proveniente da superfície terrestre. De modo geral, a constituição da casca de arroz sofre interferências relacionadas às mudanças climáticas, locação geográfica e a atividade dos fertilizantes (SANTOS, 2014).

No decurso do refinamento do grão, a casca é modificada, passando a ser vista como resíduo decorrente do rejeito agrícola proveniente das atividades industriais dos produtores de arroz. Tanto seu valor comercial, quanto sua utilidade são mínimos no meio agrícola, em consequência das necessidades oriundas ao armazenamento do resíduo (SANTOS, 2014).

Figura 3 – Casca de arroz



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

2.2.5 Aplicação da casca de arroz

16

A casca de arroz, quando submetida a processos térmicos controlados, como a combustão ou pirólise, libera grandes quantidades de sílica altamente reativa, o que a torna adequada para a produção de compostos à base de sílica (BASU, 2014). Por se tratar de um meio orgânico bastante polivalente, a casca de arroz pode ser empregada em distintas áreas, como combustíveis ou até mesmo, na construção civil, por exemplo em concreto, tijolos, bem como telhas, possibilitando melhorias acentuadas no isolamento térmico e aumento da resistência mecânica dos mesmos. Já nos combustíveis, seu alto poder calorífico ($16,3 \text{ MJ kg}^{-1}$) e demasiada quantidade de matérias com efeito volátil, as próprias indústrias de beneficiamento de arroz podem utilizá-la com combustível alternativo, em permuta a lenha para a parborização e secagem do grão (DELLA, 2002).

A casca de arroz é "um resíduo agrícola que, quando processado adequadamente, pode gerar uma sílica amorfa de alta pureza, útil para diversas aplicações industriais, como a produção de concretos, cerâmicas e catalisadores (DELLA, 2002).

Porém, a casca de arroz é vetada ao consumo animal ou como possibilidade para adubo, pois suas configurações nutricionais são baixas, de complexa digestão e agressiva a mucosa intestinal dos animais. Devido a ausência acentuada de elementos fertilizantes, também é desconsiderada nesse caso.

Usinas termoeletricas também deram a largada na utilização em massa da casca de arroz como gerador de energia, acentuando tanto econômica quanto ambientalmente uma alternativa tecnológica viável, contribuindo para o aproveitamento residual. O uso de cinzas de casca de arroz na indústria da construção tem mostrado ser uma alternativa ambientalmente amigável, uma vez que ajuda a reduzir o desperdício agrícola e melhora as propriedades mecânicas de materiais cimentícios (GANESAN, 2008).

2.2.6 Cinza da casca de arroz

Este estudo utilizou cinzas de casca de arroz como fonte de sílica para a síntese de sílicas mesoporosas, destacando a eficácia do material na adsorção de CO₂. A pesquisa concluiu que a casca de arroz é uma alternativa viável para a produção de silício, com vantagens ambientais significativas (MEDEIROS DE PAULA, G., 2020).

Neste sentido, as cascas residuais oriundas do processo de beneficiamento do arroz são incineradas, obtendo a cinza de casca de arroz (CCA), potencializando o uso deste resíduo em diferentes segmentos industriais. Muitos artigos utilizam a CCA como precursora para a síntese de materiais mesoporosos como a MCM-41, que têm atraído grande interesse devido às suas propriedades e por suas diversas aplicações. (COSTA, G. A. da, 2017).

A cinza da casca de arroz é rica em sílica (dióxido de silício), que pode representar algo entre 85% e 95%, podendo conter também outros elementos como potássio, cálcio, magnésio e ferro, porém em menores quantidades, constitui um material leve e de alto volume, apresentando índice considerável de interesse devido às suas propriedades, conforme o quadro abaixo:

Tabela 1 -Composição química da cinza da casca de arroz (COSTA, 2017).

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	NaO	MgO	K ₂ O	SiO ₂	P.F* (°C)	M.E* (g.cm ⁻³)
1,42	0,86	1,79	0,45	0,96	0,36	0,79	83,53	5,28	2,14

*Ponto de fusão; **Massa específica.

Algumas das propriedades físicas referentes ao material sofrem influência das condições do processo de combustão, como o tempo de exposição e a temperatura de submissão. Sua estrutura porosa e a área de superfície específica devido à sua origem e ao processo de queima, torna-a útil em aplicações tanto ambientais quanto industriais, como produção de sílica, tratamento de águas, catálise, materiais de construção, fertilizantes e melhoradores de solo (KUMAR, 2010)

Os autores detalham como as condições de combustão, incluindo tempo de exposição e temperatura, influenciam as propriedades do material produzido. Além disso, o estudo enfatiza o impacto positivo dos tratamentos químicos na pureza e qualidade da sílica, destacando sua importância para aplicações industriais (KALAPATHY, U., PROCTOR, A., & SHULTZ, J., 2000).

Através do reuso da cinza da casca de arroz como subproduto agrícola. Dessa forma, os níveis de desperdício são diminuídos e a necessidade de disposição em aterros também. Apesar da cinza casca de arroz ser uma alternativa ambientalmente benéfica à redução do desperdício de um recurso subutilizado, a atividade de queima gera impactos ambientais, com a emissão gasosa. Porém, tais consequências são bem menores em se tratando de outras fontes de sílica, como argila, cinza volante, areia de quartzo, diatomita e cinzas de fontes de biomassa. Essas alternativas variam quanto à pureza e ao impacto ambiental, e algumas podem causar mais emissões gasosas e outros impactos, principalmente na extração e processamento, comparado ao reaproveitamento de subprodutos como a cinza de casca de arroz (SANTOS, 2011).

É importante salientar que a reciclagem de resíduos é um importante capítulo para amenizar os impactos ambientais e este estudo tem se intensificado nas últimas décadas pelo mundo, pois é visto como um mercado interessante e rentável para a iniciativa privada. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo (SANTOS, 2011).

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Difractometria de raios X

A difração de raios X admite determinações estruturais na cristalinidade do material através de técnicas analíticas baseadas na difração de raios X pelos planos cristalinos a partir da amostra que abasta elucidações sobre a organização de átomos e a estrutura interna dos materiais, sendo essencial à pesquisa, bem como no controle de qualidade em diversos âmbitos industriais. Por se tratar de uma técnica não destrutiva, ou seja, consegue manter preservada a amostra inicial, é aplicada em uma série de materiais, como pós, filmes finos ou sólidos, fornecendo informações de alta precisão. (GUINIER, A., 1994).

2.3.2 Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDX/FRX)

A Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, faz uso dos meios analíticos para obter a composição elementar da amostra selecionada, frequentemente utilizada em paralelo com outras técnicas, como a microscopia eletrônica de varredura ou a de transmissão.

Ocorre a partir da irradiação com raios X de alta energia conduzidas pelo equipamento na amostra, resultando na emissão de raios característicos; a detecção mede a energia emitida, criando um espectro que dita a intensidade energética amostral, cada pico reflete um elemento presente na amostra de modo específico (JOHNSON, J. C.; SMITH, 2021).

A utilização da CCA como fonte de sílica ativa, foi destacada por DELLA et al. (2021), os quais enfatizaram as vantagens de sua estrutura porosa resultante do processo de combustão e seu aproveitamento como adsorvente e em catalisadores industriais.

CARRARO (2020), utilizou a casca de arroz, como única fonte de silício na síntese de peneira molecular mesoporos. O autor relatou que a casca de arroz foi utilizada como a única fonte de sílica na formação de materiais mesoporosos, enfatizando que o uso de resíduos agrícolas não apenas reduz custos, mas também promove a sustentabilidade.

MEDEIROS (2020), utilizou cinzas de casca de arroz como fonte de sílica para a síntese de sílicas mesoporosas, destacando a eficácia do material na adsorção de CO₂. A pesquisa concluiu que a casca de arroz é uma alternativa viável para a produção de silício, com vantagens ambientais significativas.

3. METODOLOGIA

Para este trabalho, a casca de arroz, componente principal do experimento foi doada através da parceria com a professora Dra. Dauci Pinheiro Rodrigues do laboratório LapSOL (Laboratório de Meios Porosos e Tecnologia para Resíduos Sólidos). Os experimentos foram realizados no LabSAMA (Laboratório de Síntese e Análise de Materiais Avançados) localizado no complexo de laboratórios de química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

3.1 Materiais e reagentes

- Casca de arroz;
- Hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$);
- Água destilada;
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr).

3.2 Pré queima da casca de arroz

Inicialmente, a casca de arroz (153 gramas) foi submetida ao processo de pré queima em uma manta aquecedora a 550°C durante 80 minutos (Figura 4).

Figura 4 – Manta aquecedora no momento da pré queima



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 5 apresenta uma amostra de casca de arroz e cinza após o processo de pré queima.

Figura 5 – Casca de arroz antes e após a pré queima



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

3.3 Calcinação da casca de arroz após a pré queima

O material previamente queimado, foi separado em dois cadinhos de fusão e, colocados na mufla a 700°C (Figura 6) para então, ser calcinada. A calcinação de 0,50 gramas da cinza foi realizada em três etapas, totalizando 15 horas de queima. A primeira queima ocorreu durante 6 horas, a segunda etapa foram mais 6 horas e por fim, 3 horas. Esses intervalos durante o processo de queima foram essenciais para perceber como o material estava se comportando no decorrer no procedimento

.Figura 6 – Início da calcinação na mufla



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

3.4 Síntese da peneira molecular MCM-41 por via hidrotérmica

A síntese da peneira molecular foi realizada de acordo com o trabalho de Gabriel Costa (2017), porém com algumas modificações. A síntese foi iniciada adicionando-se a um becker de 250 mL, 0,30 gramas da cinza de casca de arroz, 40mL de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol/L⁻¹), 0,48 gramas do direcionador Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). A solução foi agitada com o agitador magnético aquecido a 50 °C por 24 horas. Transcorrido o tempo estabelecido, o material resultante foi deixado em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. No segundo momento, o gel formado foi fragmentado e colocado em 3 autoclaves (Figura 7) sendo então, colocado em estufa a 100 °C por vários períodos de tempo (24, 48 e 168 h.). Transcorridos os tempos, o material foi retirado da estufa, resfriado e submetido a lavagens com água destilada e posteriormente centrifugado com 3 minutos de duração cada uma delas a 2,5 rpm. Após todo o procedimento, o material foi seco em temperatura ambiente por 48h.

Figura 7 – Autoclave



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

3.5 Caracterização dos sólidos

3.5.1 Difractometria de raios X

As amostras de MCM foram submetidas a análise de difratometria de raios X utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40 kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5$ a 10° .

3.5.2 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDX/FRX).

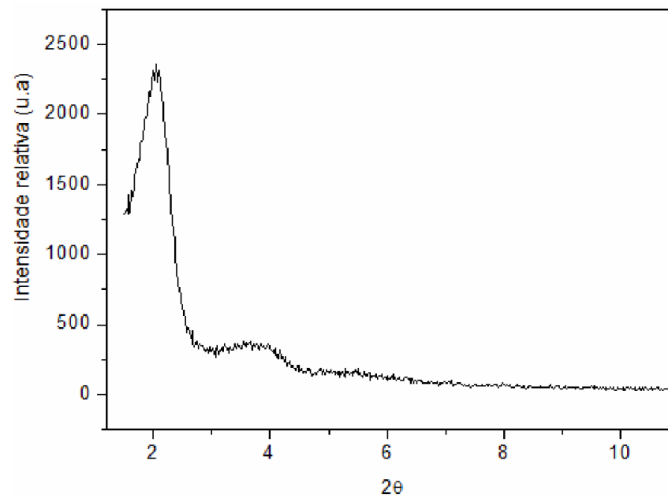
A análise da composição química das amostras foi conduzida no laboratório da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) da marca Shimadzu, modelo EDX-7000. O equipamento em questão permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra, através da detecção dos raios X emitidos de forma característica por cada um dos elementos, emitindo um espectro que detalha a composição elementar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difratometria de raios X

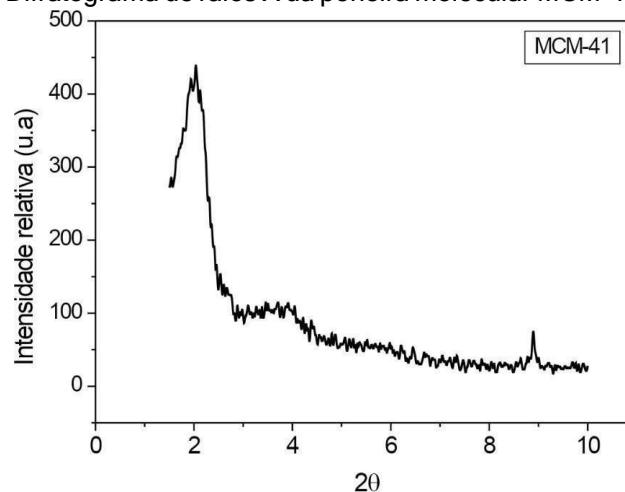
A Figura 8 mostra o difratograma de raios X de uma amostra de Al-MCM41 sintetizada com fontes de alumínio e silício, pseudoboehemita e TEOS (tetraetilortosilicato), respectivamente (PEREIRA, 2010). Observa-se dois picos característicos da fase MCM ($2\theta = 2,1^\circ$) e uma banda com máximo em $3,2^\circ$ (PEREIRA, 2010). Comparando-se o difratograma da Figura 8 com o da Figura 9 é possível perceber a correspondência com os picos característicos da fase MCM-41, porém com ligeiro deslocamento dos picos. Nota-se também um pico adicional em $2\theta = 9^\circ$ não presente na amostra sintetizada com materiais de partida tradicionais. Esse material foi sintetizado com tempo de 7 dias de síntese hidrotérmica.

Figura 8 - Difrátograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41



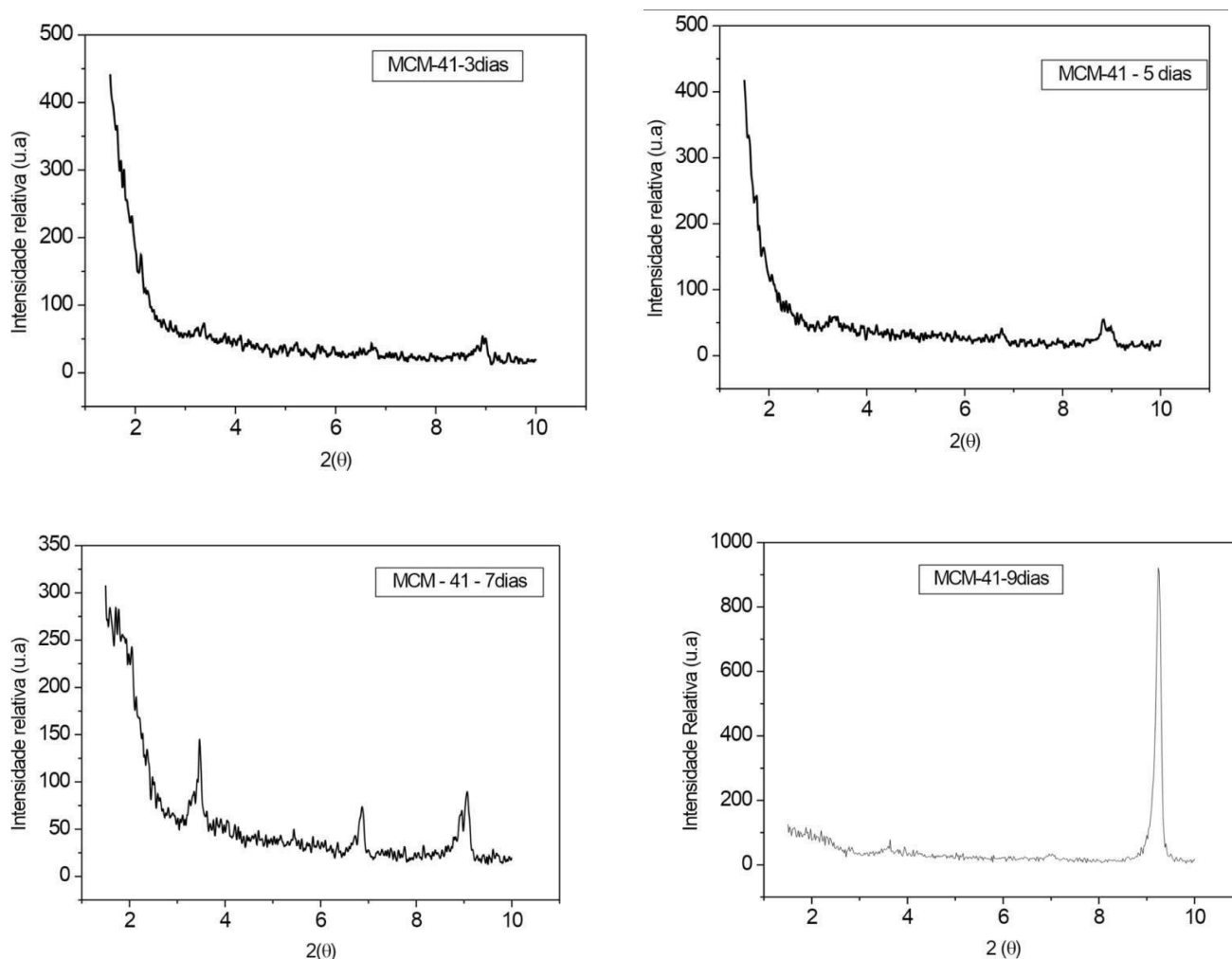
Fonte: PEREIRA, F.A.R., 2010.

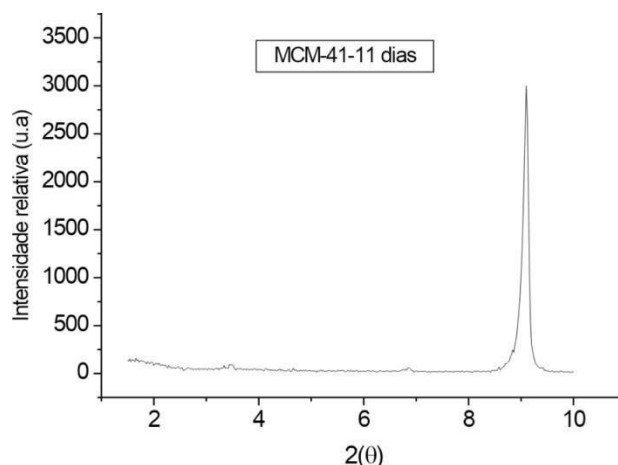
Figura 9 – Difrátograma de raios X da peneira molecular MCM-41 sintetizada com 7 dias



Já a Figura 10 apresenta difratogramas em sequência com amostras de sólidos sintetizados com tempos inferiores a 7 dias e superiores a 7 dias. É possível observar que para esta segunda etapa de reprodução de síntese nos tempos de síntese de 3 e 5 dias, que embora com baixa intensidade ainda é perceptível picos característicos desta fase MCM-41. A partir de 7 dias de síntese podem ser observados os picos adicionais com aumento significativo do pico em $2\theta = 9^\circ$, notadamente com 11 dias de síntese. Provavelmente, a não obtenção da fase ocorreu devido a cinza utilizada, considerando que a esta ficou armazenada por um período de aproximadamente 4 meses.

Figura 10 – Difratogramas de raios X da peneira molecular MCM-41 sintetizada em vários tempos: 3 dias, 5 dias, 7 dias, 9 dias e 11 dias, respectivamente.





4.2 Composição química da cinza e da MCM-41 por Florescência de Raios X

A composição química da cinza da casca de arroz e da amostra de MCM-41 sintetizada com 7 dias foi determinada por fluorescência de raios X. A Tabela 2 apresenta a composição química da cinza da casca de arroz. Observa-se o alto percentual de sílica da cinza, indicando que esse material apresenta grande percentual para ser utilizada como fonte de silício para a síntese de materiais que tem silício em sua composição.

Tabela 2 – Composição química da cinza da casca de arroz

Óxidos*	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CuO	ReO ₂	ZnO	SrO
(%)	76.78	6.40	6.11	5.48	2.19	1.19	1.17	0.26	0.236	0.054	0.024	0.023	0.021	0.020

*Demais óxidos (V₂O₅, NiO; ZrO₂ = 0,047)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

A Tabela 3 mostra a composição química da MCM-41 sintetizada no tempo de 7 dias. Observa-se que o teor de silício é elevado. Provavelmente, a presença dos demais óxidos, pode ser devido a material não reagido durante o processo de organização da estrutura.

Tabela 3 – Composição química peneira molecular MCM-41

Óxidos*	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	ZnO	SrO
(%)	85.67	7.09	2.04	1.96	1.53	0.244	0.121	0.839	0.055	0.055	0.043	0.085	0.017

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Levando em consideração que o objetivo do trabalho foi estudar o potencial da cinza de casca de arroz, como fonte de silício na preparação da peneira molecular MCM-41, conclui-se que:

- 1) A utilização da cinza de casca de arroz eleva o tempo de cristalização de 24 h. (síntese tradicional) para 168 horas (utilizando cinza de casca de arroz), com a metodologia utilizada neste trabalho.
- 2) A comprovação da obtenção da fase foi obtida por difratometria de raios X, no qual o difratograma apresenta os picos característicos da fase MCM-41.
- 3) A reprodutibilidade da síntese e obtenção da fase MCM-41 em tempos superiores a 7 dias, com a finalidade de melhorar a organização da fase não foi possível, provavelmente devido ao período de armazenamento das cinzas.

REFERÊNCIAS

- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2nd ed. Burlington: Elsevier, 2014.
- BECK, J. S. **A new family of mesoporous molecular prepared with liquid crystal templating**. J. Am. Chem. Soc., v. 144, p. 10834-10843, 1992.
- CARRARO, P. M.; BENZAQUÉN, T. B.; EIMER, G. A. **Eco-friendly synthesis of nanostructured mesoporous materials from natural source rice husk silica for environmental applications**, Environmental Science and Pollution Research, 2020.
- COSTA, Gustavo Alves da. **Síntese e caracterização de materiais do tipo MCM-41 a partir de cinza de casca de arroz**. 2017. xiii, 29 f., il. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- DELLA, Viviana Possamai. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/mã0/123456/7954>, 2001)
- EMBRAPA. **Arroz e feijão: consumo e produção no Brasil**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, documento institucional, 2020.
- FLANDRIN, J-L; MONTANARI, M., **História da Alimentação**, 1998.
- GANESAN. **Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete**. Construção e Materiais de Construção , Volume 22, Edição 8, 2008.
- GIBSON, L. T. **Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air**. Chem. Soc. Rev., v. 43, p. 5163-5172, 2014.
- GREENWOOD, Norman N.; EARNSHAW, Alan. **Chemistry of the Elements**. Butterworth-Heinemann, 1997.
- GRECCO, Silvana. **Synthesis and Applications of Mesoporous Molecular Sieves**. Química Soc. Rev., 42 , 3663-3670 2013, 2013.
- GUINIER, A. **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**. Dover Publications, 1994.

GUPTA, V. K. **Sustainable Synthesis of MCM-41 from Rice Husk Ash: An Eco-friendly Approach**. Chemical Engineering Journal, 2012.

JOHNSON, J. C.; SMITH, R. A. **Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Elemental Analysis Techniques**. Journal of Analytical Techniques, v. 15, p. 55-72, 2021.

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**, Capítulo 1 da 8ª edição, Wiley, 2005.

KUMAR, A. **Characterization and Performance of MCM-41 Synthesized from Rice Husk Ash**. Journal of Porous Materials, 2010.

MACHINEMFG. **Análise das propriedades térmicas dos materiais**. Disponível em: https://www.machinemfg.com/pt_br/materials-thermal-properties-analysis/, Acesso em: 20 nov. 2024.

MASCARENHAS, Oliveira e Pastore , **Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho**", revista Química Nova na Escola, 2001.

MEDEIROS DE PAULA, G.; ROCHA DE PAULA, L. do N.; FREIRE RODRIGUES, M. G. **Production of MCM-41 and SBA-15 Hybrid Silicas from Industrial Waste**. SilSilício , volume 14, número 2, 2020.

MEYNEN, V., COOL, P. e VANSAT, E. F., **Sínteses verificadas de materiais mesoporosos. Materiais microporosos e mesoporosos**, 125, 170-223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>, 2009.

MUNDO EDUCAÇÃO. **Catalisadores**. por Líria Alves de Souza. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/catalisadores.htm>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SANTOS, M. **Rice Husk Ash: Its Composition and Utilization**. Journal of Cleaner Production, 2014.

SINGH, M. **Sustainable Utilization of Rice Husk Ash: Environmental and Economic Benefits**. Journal of Environmental Management, 2017.

SOMORJAI, G.; LI, Y. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. 2. ed. New York: Wiley, 2010.

VALENTE, L., **Zeólitas: Estruturas e Aplicações**. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/34785>, 2015.