

Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte.

*Hoffmann, R. *, Jahn, S. L. *, Bavaresco, M. **, Sartori, T. C. ***

Universidade Federal de Santa Maria – Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Química - Santa Maria - RS

**Professores - **Acadêmicas / bolsistas*

Resumo

Este artigo apresenta uma revisão do que está sendo feito em centros de pesquisa no mundo inteiro em termos do aproveitamento da cinza de casca de arroz. Dá uma visão geral das possibilidades, nem todas comprovadas economicamente, da utilidade das cascas de arroz e suas cinzas, resultantes da combustão. Inclui o relato das pesquisas desenvolvidas na UFSM: a síntese de zeólitas para uso agrícola; as que envolvem o concreto elaborado a partir de cimento contendo cinzas de casca de arroz; e outras como o estudo do uso de cinzas na fundição mecânica.

1. Introdução

A atual crise no abastecimento de energia traz novamente à discussão a necessidade da introdução de novas fontes de energia primária na Matriz Energética Nacional. Neste contexto, a utilização de fontes dispersas de energia, em particular a biomassa, aparecem como uma oportunidade de singular importância, por colaborar na oferta de energia do sistema interligado do País. Trata-se de geração descentralizada e próxima aos pontos de carga, com equipamentos e combustível nacional (resíduos de processo). Existem várias formas de conversão da biomassa em energia, sendo que as mais utilizadas são a combustão direta, a gaseificação e a pirólise.

A questão ambiental, com a necessidade de minimização das emissões globais de CO₂, é um ponto favorável ao uso da biomassa, pois quando esta é queimada, CO₂ é liberado na atmosfera; entretanto esse gás é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera.

Vantagens como estas, fazem com que a biomassa seja uma opção estratégica para o País, só dependendo de políticas adequadas para sua viabilização. Vale ressaltar que os distintos cenários apresentados nas macrorregiões do país influenciam diretamente nos parâmetros de utilização da biomassa como energético.

De maneira geral, a biomassa assim empregada enquadra-se perfeitamente no conceito do desenvolvimento sustentável, pois permite a criação de empregos na região, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à distribuição e transmissão da energia gerada e, quando utilizada de forma sustentável, não agride o meio ambiente.

Uma avaliação da distribuição da oferta de biomassa realizada na Região Sul (Hoffmann, 1999; Pretz, 2001), demonstrou uma importante sobreposição de interesses: a oferta de biomassa está localizada exatamente onde se manifesta demanda reprimida de energia, fato que, por si só, elimina um importante problema existente na viabilização de centrais termelétricas à biomassa: o transporte de combustível.

A produção de casca de arroz no mundo chega a 80 milhões de toneladas por ano. Isto representa, por exemplo, na Índia, a produção de 22 milhões de toneladas anuais, gerando 200×10^9 MJ de energia (Natarajan et alii, 1998). Somente no estado do Rio Grande do Sul, principalmente nas regiões centro-oeste e litoral, são produzidas cerca de 5,137 milhões de toneladas de arroz por ano (Associação Brasileira do arroz, safra 2000/2001, in: Pretz, 2001).

Sabendo que as cascas representam 20% desse valor, a produção anual desse rejeito no Rio Grande do Sul é da ordem de 1.027.400 toneladas. Há alguns anos, quase todo esse material ia parar nas lavouras e fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso. Na indústria do arroz temos, como subproduto mais volumoso, as cascas, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras.

A geração de energia através da queima da casca de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista

ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão, a matéria prima é abundante na região e todo CO₂ produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre.

No caso da geração de energia pela combustão direta, o resíduo final é a cinza impura. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado. Afinal, uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero.

Se toda a casca de arroz disponível no Estado for queimada para geração de energia, a produção resultante, em termos de cinza pura, será de aproximadamente 185 mil toneladas ao ano (cerca de 18% do peso da casca). Por outro lado, se essa cinza for descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta uma quantidade de carbono residual, o que é um grave poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

Como a cinza contém alto teor de sílica (~92%), isto a torna um resíduo valorizado. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta superfície específica, tamanho e pureza de partícula. Conseqüentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima nobre jogá-la fora, já que pode ser usada em vários ramos industriais, tais como: eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros.

2. Estado da arte – Alternativas tecnológicas

□ Pré-concentração de ouro:

A indústria de extração do ouro freqüentemente usa cianureto como agente dissolvente, mas devido às preocupações ambientais, a solução de thiourea está sendo utilizada em substituição de cianureto cada vez mais. No entanto, a utilização da thiourea ainda necessita de mais desenvolvimento na recuperação do ouro visando minimizar o consumo de thiourea e seu

custo de produção. Nos casos de soluções de ouro de baixa concentração, o processo de pré-concentração é essencial antes da separação do mesmo.

Neste sentido, Nakbanpote et al. usaram carbono ativado como adsorvente para concentrar ouro e que também tem habilidade para adsorver o complexo de ouro-thiourea, $[\text{AuCS}(\text{NH}_2)_2]^+$; como esse processo também adsorve thiourea, sua separação do ouro adsorvido fica difícil. Outras alternativas de adsorvente são as resinas de troca de cátion, promovendo uma boa recuperação do complexo de ouro thiourea, com baixo consumo de thiourea e mais fácil remoção do que com o carbono ativado. No entanto a resina de troca de cátion é relativamente cara.

Um novo adsorvente para o complexo foi desenvolvido a partir da cinza de casca de arroz, substituindo o carbono ativado com baixo consumo de thiourea e fácil remoção do adsorvente. Esse adsorvente desenvolvido tem propriedade da troca de cátion, sendo muito mais barato. Os resultados de pesquisas efetuadas mostram que o carbono ativado tem poder de adsorção maior do que a cinza da casca de arroz, no entanto, o ouro adsorvido pode ser removido deste último mais facilmente. A pesquisa revelou também que a melhor cinza para ser usada como adsorvente é aquela obtida por aquecimento da casca de arroz a 300 °C.

□ **Obtenção de diferentes tipos de silicato:**

A cinza da casca de arroz (como partículas pequenas, de distribuição entre 2 e 7 μm) reage com catecol e metóxido de sódio em metanol para produzir tri (catecolato) silicato, $\text{Na}[\text{Si}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$. A sílica e a sílica gel (provenientes das cinzas da casca de arroz) tem sido usadas para a preparação de glicolatos reativos e silicatos de catecolatos, por serem fontes acessíveis e baratas de silício. (Chandrasekhar, 1998).

Filmes flexíveis auto-suportados foram produzidos a partir da sílica extraída da cinza da casca de arroz, usando uma solução de NaOH 1N. Esta extração foi concentrada por redução de volume e ajustado para NaOH 3N. Adiciona-se álcool isopropílico e aditivos (oleato de metil com ou sem lecitina). Promove-se a homogeneização e posterior secagem a temperatura

ambiente por 22-24h. Análises por difração de raios X (DRX) mostraram a existência de silicato, em uma forma amorfa, no filme. Estes filmes apresentaram flexibilidade e tenacidade moderadas, suas propriedades de barreira para solventes orgânicos não-polares podem ser utilizadas para separar componentes polares de componentes não-polares na fase vapor ou na adsorção de componentes polares de um meio não-aquoso.

□ **Produção de carbetos de silício (SiC):**

Filamentos de SiC são usados como reforço para produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas (Krishnarao, 1995). A natureza de durabilidade e resistência à fusão (material refratário) torna o SiC um material semicondutor muito desejado. Pesquisas estão desenvolvendo o SiC como um material para aplicações em avançados dispositivos de semicondutores. Eletrônicos e sensores a base de carbetos de silício podem operar em atmosferas hostis (600 °C), onde eletrônicos convencionais à base de silício puro não podem (limite para 350 °C), conferindo ao SiC uma larga utilização.

Para obtenção do carbetos de silício, são necessárias uma fonte de silício e uma fonte de carbono. Uma fonte barata de silício que pode ser utilizada é a cinza de casca de arroz. Na obtenção deste produto podem ser usados catalisadores como silicato de sódio e CoCl_2 . Há vários processos que levam a transformação da cinza em SiC, mas eles têm como etapa essencial a pirólise da cinza em temperaturas que variam entre 1200-2000 °C, dependendo do processo. Geralmente a pirólise é feita em tubo de grafite com presença de fluxo de argônio para acelerar a produção de carbetos de silício e também para evitar a oxidação. O uso de catalisadores é importante para haver a formação de filamentos de SiC, caso contrário formar-se-iam SiC na forma de partículas que não são interessantes para a indústrias.

A qualidade do carbetos de silício obtido é determinada por várias técnicas analíticas que avaliam a sua morfologia, tamanho de partícula, composição química, estrutura eletrônica e modelos de vibração molecular.

Hsiung-Wen Han et al. estudou os produtos de vapor durante a síntese de SiC e concluiu-se que estes gases residuais podem ser empregados na indústria, valorizando ainda mais o processo da transformação da cinza da casca de arroz em SiC. Atualmente desenvolve-se pesquisa neste assunto em Taiwan, no Irã e na Índia.

□ **Sílica pura:**

A Sílica é uma combinação de silício e oxigênio na forma SiO_2 . A cinza de casca de arroz pode conter até 15% em peso de carbono. Se o aquecimento for promovido com a finalidade de eliminar este carbono residual, pode-se obter aproximadamente 95% de sílica pura com uma área superficial específica de $10\text{m}^2/\text{g}$ e partículas com um tamanho em torno de 20nm , resultando em um produto de elevado valor econômico.

Jauberthie et. al. demonstraram que a sílica é distribuída principalmente na epiderme externa da casca de arroz, no entanto em outras partes da planta, onde perdas de água são elevadas, também contém sílica. Sílica gel é a forma prevalecente de sílica em plantas de arroz. A sílica distribui-se entre os três principais componentes orgânicos, i. e., celulose, lignina e hemicelulose.

Sílica gel pode ser usada como suporte para síntese em fase sólida, como purificador, catalisador ou reagente. As principais vantagens oferecidas por este material são suas simples condições de reação. A sílica pode ser classificada como aquagel (poros são preenchidos com água), xerogel (fase aquosa dos poros é removida por evaporação) e aerogel (solvente é removido por extração supercrítica). O xerogel tem várias aplicações como, por exemplo, estabilizador de cerveja. Para este fim o xerogel é produzido na forma de sílica amorfa com a função de adsorver seletivamente proteínas ativas da cerveja.

A sílica pode existir moída e finamente moída (micromizada). Estes tipos de sílica são naturalmente brancas, com baixa umidade e quimicamente inertes. São usadas em vários produtos que requerem um controle rígido das suas propriedades físico-químicas. A sílica

micromizada é utilizada como carga e ampliador de formulações de tinta, conferindo maior resistência aos ataques químicos.

Kalopathy; Real; e Yalçin investigaram extensivamente a extração de sílica pura a partir da casca de arroz. A sílica gel, ou pó de sílica, pode ser obtida a partir de cinza de casca de arroz por um método simples que consiste, basicamente, em submeter cascas de arroz a um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, seguida por aquecimento que varia de 600 a 800 °C, dependendo do processo. A partir destes processos pode-se obter uma sílica de alta pureza, variando de 99,5 a 99,66% de SiO₂ e com superfície específica elevada, caracterizando uma boa reatividade. Uma patente de processo de extração de sílica contida na casca e na planta de arroz foi depositada no INPI em nome de Milton Ferreira de Souza e outros.

Segundo Real et. al., o baixo valor da área específica (< 1m²/g) obtida por calcinação direta da casca, sem a lavagem ácida, é devido a presença de impurezas como K⁺, pois esses íons podem se alojar nas cavidades da estrutura de SiO₂. A presença de íons K⁺ na casca de arroz também faz acelerar a fusão de partículas e a cristalização de SiO₂ amorfa para cristobalita (SiO₂ cristalina). Sílica na forma de pó pode ser obtida utilizando-se a tecnologia de leito fluidizado.

A sílica gel obtida pelos processos acima pode ser transformada em xerogel passando por mais um processo de aquecimento. Silicatos solúveis produzidos a partir de sílica são largamente usados em vidros, cerâmicas e cimento (como o maior componente) e em farmacêuticos, cosméticos e detergentes industriais (como cola e agente adesivo). O uso da cinza de casca de arroz como fonte de sílica no cimento diminui a resistência de compressão, aumenta a durabilidade do concreto, reduz a porosidade que é extremamente importante em muitas aplicações como: canais de irrigação, concretos resistentes à poluição e ao tempo, pisos resistentes à abrasão, etc.

□ **Utilização da cinza como carga em compostos de borracha natural:**

A cinza de casca de arroz pode ser utilizada como carga em compostos de borracha natural, como, por exemplo, misturas de borracha natural com polietileno de baixa densidade e borracha natural epoxidada (Ismail, 1999). A cinza é usada em substituição a outros materiais para promover melhores propriedades mecânicas como propriedade de tensão, dureza, alongação, bem como acréscimo de massa fornecendo assim um composto de borracha de melhor desempenho.

□ **Produção de cimento e uso em concreto:**

Várias pesquisas mostram que o cimento pode ser produzido a partir de cinza de casca de arroz com sucesso, devido o seu baixo custo em substituição à areia. Ajiwe *et al.* produziram cimento com cinza de casca de arroz variando a porcentagem de cinza na formulação do cimento entre 23-26%, concluindo que o melhor é 24,5%. Singh *et al.* compararam as propriedades de cimento comum com cimento feito com 10% de cinza na hidratação com álcool polivinil e concluíram que as propriedades testadas tiveram o mesmo comportamento. Ismail *et al.* analisaram os efeitos da cinza da casca de arroz no concreto de alta tensão e através de experimentos com diferentes composições de cinza constatou que é possível produzir um cimento com alta força de compressão. Jauberthie *et al.* propuseram que o concreto de baixas pressões pode ser produzido pela inclusão de casca de arroz na mistura.

Kilinçkale *et al.* estudaram a durabilidade do cimento pozolânico produzido por adição de agentes pozolânicos como cinza de casca de arroz e cinza volante. Zhang *et al.* compararam o cimento Portland com o cimento que contém cinza de casca de arroz, concluindo que não houve nenhum crescimento da força de compressão. Gisse *et al.* avaliaram as características mecânicas do preenchimento de areia em concretos com cinza da casca de arroz e concluíram que a adição da cinza melhora as propriedades físico-mecânicas do cimento.

No Departamento de Engenharia Civil e no Curso de Pós-Graduação, ambos da UFSM, são desenvolvidas pesquisas sobre aplicação de cimento, contendo cinzas de casca de arroz, em concreto e testes de desempenho do mesmo, que são chefiadas pelo Prof. Dr. Geraldo Cechela

Isaia, 1995. Em sua tese de doutorado na USP, esse professor investigou a adição de cinza volante, cinza de casca de arroz e microssílica em misturas binárias ou ternárias de pozolanas em concreto de alto desempenho, objetivando verificar a durabilidade com vistas à corrosão da armadura. Dando continuidade a esta linha de estudo, o Dr. Isaia já orientou, e continua orientando, dissertações de mestrado na UFSM e publicando artigos com os resultados da pesquisa. Além desse, outros trabalhos têm sido desenvolvidos no Centro de Tecnologia, como o de Just, 2001.

□ **Produção de mulita:**

Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$) é um alumino-silicato que raramente ocorre na natureza como mineral. Apenas na costa da Inglaterra ocorrências naturais foram achadas, sendo sua formação rara na natureza porque resulta do contato de minerais de alumino silicato exatamente do mesmo tipo a temperaturas extremamente altas. A mulita é um bom isolante térmico e elétrico, até mesmo em altas temperaturas e também muito resistente em ambientes corrosivos. Em resumo, a mulita é um ingrediente chave em muitos produtos refratários e cerâmicos (Souza, 2000).

A sílica pura obtida a partir da casca de arroz, com uma área de superfície de 260 a 480 m^2/g e pureza em torno de 99%, pode ser utilizada para a preparação de filamentos de mulita, empregada em técnicas de vidro alumino-silicato raramente encontrados na natureza. Devido à alta reação pozolânica, esta sílica preparada é usada como um aditivo em concreto de alta performance. Suas principais propriedades são: coeficiente de expansão térmica baixo, inércia química e propriedade refratária. O seu preparo consiste praticamente em carregar uma porcentagem molar de Y_2O_3 , como catalisador, misturado com 3:2 de Al_2O_3 e SiO_2 em *pellets* queimados a 1600 °C por 3h.

□ **Uso de cinza de casca de arroz como suporte em catalisadores de níquel:**

Chang et al. utilizaram cinza de casca de arroz como suporte para preparação de catalisadores a base de níquel. Estes materiais são frequentemente usados em reações catalíticas,

como: metanação de CO e CO₂, hidrogenação de óleos insaturados, reação de reforma de vapor e hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos.

A preparação dos catalisadores foi realizada suportando níquel sobre cinza de casca de arroz, previamente preparada por pirólise e tratamento ácido. Esses apresentaram alta atividade e seletividade ao metano, comparando que cinzas de casca de arroz podem ser utilizadas como suporte para preparação de catalisadores metálicos a base de níquel.

□ **Zeólitas:**

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos microporosos, com uma estrutura baseada numa extensa rede tridimensional (Barrer, 1982). Seus microporos (ou canais) têm dimensões fixas, determinadas pela estrutura, abrangendo em geral uma faixa de 3 a 13 Å. As cavidades são ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica e desidratação reversível. A estrutura é constituída por uma cadeia de tetraedros SiO₄ e AlO₄⁻, nos quais os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros, sendo estes últimos ligados entre si pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio. Os íons de carga positiva neutralizam a carga elétrica negativa da rede, resultante da tetracoordenação do átomo de alumínio.

A quantidade de cátions que uma zeólita pode trocar com o ambiente depende de sua composição química, ou mais precisamente do teor de alumínio pois é decorrente da presença deste elemento que a rede é desbalanceada, necessitando de um cátion compensador de carga.

As zeólitas sintéticas podem ser obtidas por cristalização, sob condições hidrotérmicas, de meios reacionais que contenham os elementos necessários a edificação da estrutura desejada, que são: fontes de SiO₂, Al₂O₃, Cátions, OH e H₂O.

Neste caso a cinza de casca de arroz, por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte deste elemento na preparação de zeólitas. Wang et al. realizaram a síntese da zeólita ZSM-48 empregando cinza de casca de arroz como fonte de sílica e aplicaram este material como catalisador para craqueamento do n-hexano.

Atualmente, o grupo de catálise e reatores da UFSM está desenvolvendo projeto para realizar a síntese de zeólitas com estrutura do tipo LTA (Linde tipo A), utilizando cinza de casca de arroz como fonte de silício. Os resultados preliminares mostram que é possível cristalizar esta estrutura a 100 °C, com 3h de cristalização e composição molar do meio reacional $Al_2O_3: 2,1SiO_2: 3,9Na_2O: 35,2H_2O$.

Por apresentar alta capacidade de troca catiônica (CTC) este tipo de zeólita pode ser utilizado para acondicionar nutrientes como nitrogênio (NH_4^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{++}), cálcio (Ca^{++}) e micronutrientes traços como Ni, Mo, Cu, Mn, etc. Essa zeólita trocada pode ser incorporada a solos, para a lenta liberação destes nutrientes, reduzindo a perda de fertilizantes e nutrientes por lixiviação, resultando em menores danos ao meio ambiente.

3. Conclusão

A tendência do aproveitamento integral de resíduos é uma necessidade cada vez maior na moderna indústria, especialmente quando esta busca a certificação ISO 14000.

Nesse sentido, os engenhos de beneficiamento e industrialização de arroz (mas não só eles, como também outras agroindústrias, como a madeira-moveleira e florestal), estão dando uma destinação à casca residual.

A principal alternativa, no momento, tem sido a geração termoelétrica, com ou sem cogeração. Desse processo sobram, ainda, as cinzas, cujo destino está em aberto. Algumas empresas descartam no solo, outras conseguem alocá-las em um estreito mercado de isolante/carga para altos-fornos, com retorno de aproximadamente US\$ 4-5 por tonelada. Existe também um mercado para a indústria cimenteira, mas não estabelecido a ponto de fixar valores ou preço.

Existem várias e lucrativas alternativas, como foi apresentado, mas poucas se aplicam às cinzas produzidas nos queimadores das termoelétricas existentes. A maioria das tecnologias

propostas exige um tratamento prévio na casca e uma combustão/pirólise em condições controladas de temperatura, o que não é observado nos queimadores em uso.

Conclui-se, então, que duas linhas de trabalho podem distintamente ser estabelecidas ou propostas:

- a) a que pesquisa alternativas para a cinza atualmente produzida com altos teores de cristobalita (cimento, zeólitas, etc.); e
- b) a que estuda processos diferenciados de uso da casca e que, não necessariamente, produz energia termoelétrica associada a cinza, que apresenta altos teores de sílica amorfa (sílica pura, adsorvente, mulita, etc.).

4. Referências Bibliográficas

- Ajiwe, V. I. E., *et al.* “A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash”. **Bioresource Technology** **73** (2000) 37-39.
- Barrer, R. M. “Hydrothermal chemistry of Zeolites”. Academic Press, Londres, 1982.
- Chandrasekhar, V., *et al.* “Hypervalent Tris (catecholato) silicate derived from rice husk ash”. **Tetrahedron Letters** **39** (1998) 8505-8508.
- Chang, F., *et al.* “Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts supported on rice husk ash prepared by ion exchange”. **Applied Catalysis A: General**. vol. **209**, 217-227, 2001.
- Cisse, I. K., *et al.* “Mechanical characterisation of fuller sandcretes with rice husk ash additions Study applied to Senegal”. **Cement and Concrete Research** **30** (2000) **13-18**.
- Harima, Eiji. “Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada”. Dissertação de mestrado, USP / São Carlos, Brasil, 1997, 84p.

- Hoffmann, Ronaldo. “Método avaliativo da geração regionalizada de energia, em potências inferiores a 1 MW_e, a partir da gestão dos resíduos de biomassa – O caso da casca de arroz”. Tese de doutorado PROMEC / UFRGS, Porto Alegre, 1999, 195p.
- Hsiung-Wen Han, *et al.* “Characterization of vapor deposited products in furnace tube during SiC synthesis from carbonized rice hulls”. **Ceramics International** **25**, **631-637**, 1999.
- Isaia, Geraldo C. “Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura”. Tese de doutorado, Escola Politécnica / USP, São Paulo, 1995, 280p.
- Ismail, Hanafi, *et al.* “The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds”. **European Polyme Journal**. Vol. **35**, **1429-1437**, 1999.
- Jauberthie, R. *et al.* “Origin of the pozzolanic effect of rice husks”. **Construction and Building Materials**, **14** (2000) 419-423.
- Just, Mauro L. “Utilização da cinza da casca de arroz no processo de moldagem a verde em fundição”. Dissertação de mestrado, PPGEP / UFSM, Santa Maria, 2001.
- Kalapathy, U., *et al.* “A simple method for production of pure silica from rice hull ash”. **Bioresource Tecnology** **73** (2000) 257-262.
- Kiliñkale, F. M., “The effect of MgSO₄ and HCl Solutions on the strength and durability of pozzolan cement mortars” **Cement and Concrete Research** **27** (1997) 1911-1918.
- Krishnarao, R. V., *et al.* “Formation of SiC from rice rusk silica-carbon black mixture: effect of rapid heating”. **Ceramics International**, **22** (1995) 489-492.

- Maeda. E., Komatsu, M. “The Thermoelectric performance of silicon carbide semiconductor made from rice hull”. **Material Research Society Symp. Proc. vol. 410**, 1996.
- Nakbanpote, W. *et al.* “Pre-concentration of gold by rice husk ash” **Minerals Engineering. vol. 13, n° 4**, 2000, pp. 391-440.
- Natarajan. E. *et al.* “Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification”. **Biomass and Bioenergy vol. 15, n° 2**, pp. 163-169, 1998, Elsevier Science Ltd., GB.
- Pretz, Ricardo. “Potencial bioenergético do setor arrozeiro do Rio Grande do Sul: uma abordagem termelétrica”, Tese de Doutorado, PROMEC / UFRGS, Porto Alegre - RS, 2001, 78 p.
- Real, C. *et al.*. “Preparation of silica from rice husks”. **Journal of American Ceramics Society, 79 [8] 2012-16**, 1996.
- Singh N. B., *et al.* “ Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash” **Cement and Concrete research 31** (2001) 239-243.
- Souza, M.F. *et al.* “Rice Hull Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers”. **Materials Research, vol. 3, n° 2, 25-30**, 2000.
- Wang, H. P., *et al.* “Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash”. **Journal of Hazardous Materials 58 (1998) 147-152**. Elsevier Science B.V.
- Yalçın, N. *et al.* “Studies on silica obtained from rice husk”. **Ceramics International 27**, pp. 219-224, 2001.
- Zhang, M.H., *et al.* “Rice–husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste”. **Cement and Concrete Research. Vol. 26, n° 6**, pp.963-977,1996.