

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO
RESÍDUO DE VIDRO**

Luiza Schwartz Dias

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

Luiza Schwartz Dias
Engenheira Mecânica

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO
RESÍDUO DE VIDRO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestra em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre - RS
2022

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

Luiza Schwartz Dias

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA GEL UTILIZANDO
RESÍDUO DE VIDRO**

Orientador: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Paula Irigon de Irigon

Dra. Tania Maria Basegio

Dra. Waleska Campos Guaglianoni

*Dedico este trabalho a minha mãe Elisabete,
meu pai Celso e minha irmã Camila pelo
amor, exemplo e incentivo ao longo da
minha jornada.*

AGRADECIMENTOS

Quando passamos por um lugar, sempre deixamos um pouquinho de nós e carregamos conosco um pouco daqueles que nos ajudaram a trilhar o nosso caminho. Por isso, não poderia deixar de agradecer ao universo por ter me dado a persistência necessária para chegar até aqui e a coragem de enfrentar os medos e desafios encontrados ao longo dos últimos anos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pelo apoio e pela oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional que me foi concedida.

À minha orientadora, professora Annelise Kopp Alves pelos ensinamentos, orientação, apoio, atenção e exemplo de profissional que um dia eu anseio me tornar. Muito obrigada por abraçar a ideia que desenvolvemos ao longo desse período.

Aos técnicos de laboratório do LACER e LDSM pela dedicação e por disponibilizar o uso dos equipamentos.

Aos professores da banca examinadora por aceitarem o convite, pelo tempo dedicado à análise e avaliação deste trabalho.

À minha família que é a base de tudo que sou, em especial à minha mãe Elisabete, meu pai Celso, a minha irmã Camila e ao Marcelo por estarem ao meu lado e por me incentivarem a concretizar mais esta etapa na minha formação acadêmica.

Aos meus amigos, colegas de trabalho e todos aqueles que de alguma forma me apoiaram durante esta caminhada através do exemplo, por palavras de conforto e/ou troca de experiências durante esse período. MUITO OBRIGADA!

“Experience is not what happens to you; it's what you
do with what happens to you.”

Aldous Huxley

RESUMO

A sílica gel (SG) é um polímero inorgânico que possui inúmeras aplicações na área da ciência e tecnologia devido as suas distintas propriedades. Apesar de grande aplicabilidade, o processo de produção envolve custos elevados de energia e matéria-prima. Este trabalho propôs analisar o processo de síntese de SG, por meio do método sol-gel, utilizando resíduo de vidro como fonte de silício. O processo de obtenção iniciou com a lavagem do vidro em solução ácida (HCl). Os resíduos foram tratados em uma solução de NaOH (1 M, 2,5 M e 5 M) para produção de silicato de sódio, este foi titulado com Na_2SO_4 para formação do gel. Depois de seco, o xerogel foi analisado utilizando as técnicas de DRX, FTIR, BET, EDS, Granulometria e MEV. O padrão de difração obtido apresentou o comportamento amorfo da sílica extraída, enquanto os espectros de FTIR indicaram a presença de grupos silanóis. A análise do BET revelou partículas com área superficial da ordem de $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sílica gel relativamente pura foi sintetizada a partir do procedimento estudado, utilizando como matéria-prima o resíduo de vidro.

Palavras-chave: sílica xerogel, método sol-gel, reciclagem, vidro.

ABSTRACT

Silica gel (SG) is an inorganic polymer that has numerous applications in science and technology area due to its distinctive properties. Despite its wide applicability, the production process involves high energy consumption and costly raw materials. This study aims to analyze the SG synthesis process, through sol-gel method, using waste glass as silicon source. The process of obtaining started with the glass washing in acidic solution (HCl). The residues were mixed in a NaOH solution (1 M, 2.5 M e 5 M) to produce sodium silicate, this was titrated with Na₂SO₄ to form silica aquagel. After drying, the xerogel was analyzed using the XRD, FTIR, EDX, BET, Granulometry and SEM techniques. The diffraction pattern obtained showed the amorphous behavior of the extracted silica, while FTIR spectra indicated the presence of silanol groups. The BET analysis revealed particles with a surface area in the order of 220 m²g⁻¹. Relatively pure silica gel was synthesized from the synthesis route studied, using waste glass as raw material.

Keywords: Silica xerogel, sol-gel method, recycling, glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Ciclo de vida útil do vidro plano.....	15
Figura 1.2 – Número de publicações envolvendo o termo “sílica gel” ao longo da última década.	16
Figura 3.1 – Extração doméstica de acordo com sete sub-regiões de 1970 a 2010, em milhões de toneladas.	19
Figura 3.2 – Proporção de material reciclado em relação ao consumido pela indústria.	23
Figura 3.3 – A abordagem dos 3Rs e seu impacto na emissão de gases de efeito estufa.	25
Figura 3.4 – Ilustração dos estágios e aplicações da tecnologia sol-gel.	30
Figura 3.5 – Dissolução e precipitação provoca o crescimento de pescoços entre as partículas, aumentando a força e rigidez do gel.....	36
Figura 3.6 – Tipos de estrutura de géis após a secagem.....	37
Figura 5.1 – Difratograma de DRX da amostra (a) de xerogel sem lavar, (b) de xerogel lavado.....	46
Figura 5.2 – Espectros FTIR das amostras a) Xerogel NaOH 1 M, b) Xerogel NaOH 2,5 M, c) Xerogel NaOH 5 M.	48
Figura 5.3 – Análise da distribuição granulométrica das amostras obtidas (a) 1 M, (b) 2,5 M e (c) 5 M.	51
Figura 5.4 – I. MEV, II. EDS, a) 1 M, b) 2,5 M e c) 5 M.	53
Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de xerogel a) 1 M e b) 5 M.	55
Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de xerogel obtidas a NaOH 2,5 M com diferentes ampliações.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades típicas dos xerogéis/aerogéis de sílica.....	38
Tabela 5.1 – Área superficial específica das amostras obtidas.....	49
Tabela 5.2 – Sílica gel comercial.....	50
Tabela 5.3 – Composição elementar de amostras de sílica obtidas da análise de EDS.	54
Tabela 5.4 – Peso das amostras de xerogel obtidas após moagem.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SG	Sílica Gel
3Rs	Reduzir, Reutilizar e Reciclar
BET	Método Brunauer, Emmett e Teller (para análise da superfície específica)
Bt	bilhão de toneladas
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PET	Polietileno Tereftalato
PIB	Produto Interno Bruto
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
TEOS	Tetraetilortossilicato
TV	Televisão

LISTAS DE SÍMBOLOS

Al Alumínio

Fe Ferro

H₂SO₄ Ácido sulfúrico

HCl Ácido clorídrico

KBr Brometo de potássio

Mg Magnésio

Na Sódio

Na₂OH Hidróxido de sódio

Na₂SiO₃ Silicato de sódio

Na₂SO₄ Sulfato de sódio

O Oxigênio

Pb Chumbo

Si Silício

SiO₂ Sílica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ÍNDICES DE CONSUMO E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.2 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E RECICLAGEM	21
3.2.1 Vidro e a sua reciclagem	23
3.2.2 Pesquisas em reciclagem de vidro (ciclo aberto)	27
3.3 SÍLICA GEL	28
3.4 PROCESSO SOL-GEL	29
3.4.1 Sol	31
3.4.2 Gel	32
3.4.3 Envelhecimento	35
3.4.4 Secagem	37
3.5 SÍLICA GEL A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES	38
4 METODOLOGIA	41
4.1 MATERIAIS	41
4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 Produção de gel	43
4.3 CARACTERIZAÇÕES	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DRX	46
5.2 ANÁLISE DE GRUPOS FUNCIONAIS POR FTIR	47
5.3 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR BET	49
5.4 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS	50
5.5 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR POR EDS	52
5.6 PESAGEM DAS AMOSTRAS	55
5.7 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA POR MEV	55
6 CONCLUSÃO	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59

REFERÊNCIAS.....	60
------------------	----

1 INTRODUÇÃO

A poluição causada pelo descarte incorreto e prematuro de produtos ao atingirem o fim de seu ciclo de vida útil é uma grande preocupação ambiental do século XXI. O problema ainda é agravado com a degradação que os processos de extração de minério e produção de matéria prima causada ao meio ambiente. É possível observar então a relevância do correto descarte e, principalmente, a importância da reciclagem de resíduos pelo seu potencial de reduzir os custos relativos à obtenção de insumos, evitar desperdícios e diminuir a poluição gerada (Zimmer & Bragança, 2019).

O vidro é um exemplo de material que é 100% reciclável e reaproveitável, mas ainda assim menos de 50% do vidro em circulação é reaproveitado (Cesar et al., 2004). Um dos tipos de vidro mais utilizados ao redor do mundo é o vidro plano, este costuma ser produzido através de matérias primas naturais, como sílica (SiO_2) e carbonatos (Feitosa & Giacon, 2015; Vinci et al., 2019). Na Figura 1.1 podemos ver o ciclo de vida do vidro plano, que começa pelo processo de seleção da matéria prima, moagem, sinterização, laminação até chegar no vidro plano pronto para o uso. Ao chegar em seu fim de vida útil, o resíduo de vidro geralmente segue um dos caminhos a seguir: A. descarte em aterros sanitários; B. o resíduo é reciclado e reutilizado como matéria prima para produção de vidro, ou no desenvolvimento de novos produtos.

Um dos fatores que influenciam os índices tão baixos de reaproveitamento do vidro se dá pelo fato de que no processo convencional de reciclagem do vidro somente o resíduo de vidro transparente incolor pode ser usado para produzir novos recipientes de vidro transparente incolor. Deste modo, quando o material recolhido é composto por uma mistura de cores, acaba adquirindo um valor de mercado relativamente baixo devido às limitações no processo de reciclagem em si (Harrison et al., 2020; Silva et al., 2017). Ademais, os custos do processo de reciclagem costumam ser elevados devido ao grande consumo de energia. Consequentemente, torna-se de grande importância a busca por formas alternativas de reutilização do vidro pós-consumo.

Figura 1.1 – Ciclo de vida útil do vidro plano.



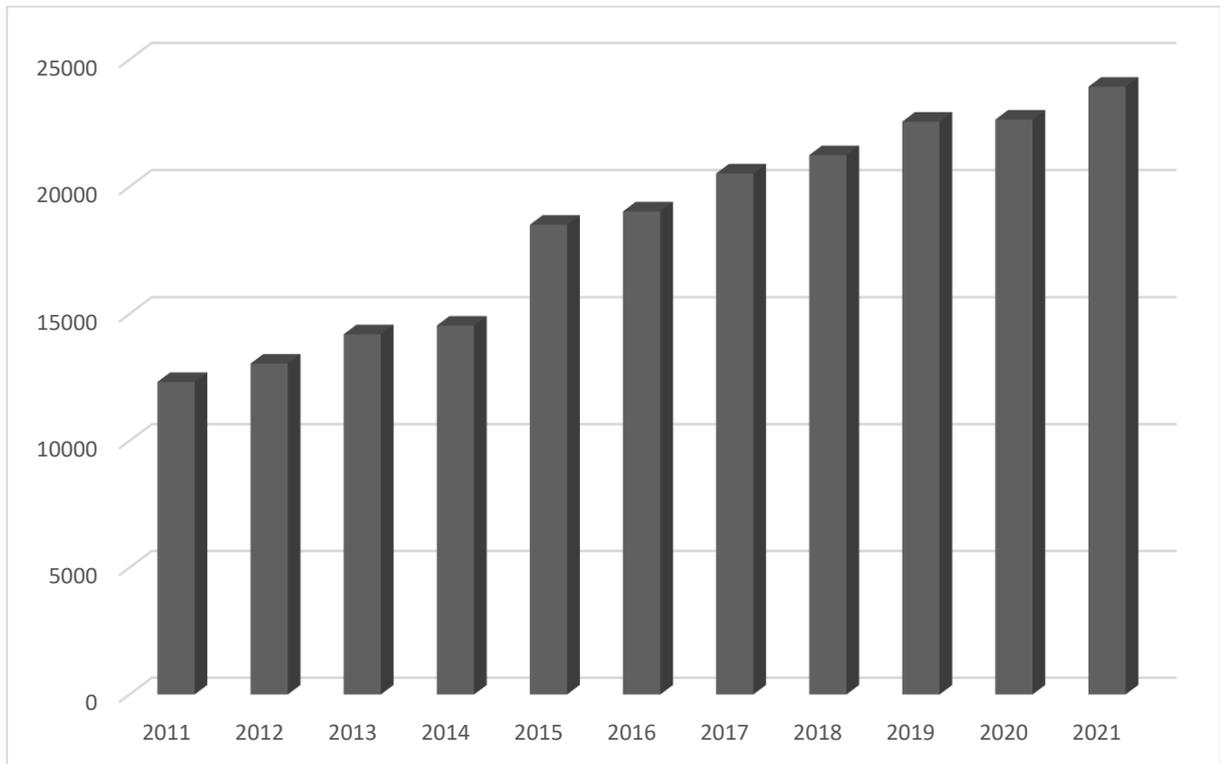
Fonte: Adaptado de (Silva et al., 2017).

Outra forma de reciclagem do vidro é a chamada de reciclagem de ciclo aberto, na qual o vidro é utilizado como aditivo ou um insumo a ser transformado antes de ser utilizado. O processo pode ser físico, térmico, químico ou até mesmo termo-químico. O vidro pode ser utilizado para modificação das propriedades de um produto já existente, como é o caso do uso de vidro moído agregado em cimento, como também pode ser utilizado na produção termo-química de zeólitos, sílica coloidal ou sílica gel.

A sílica gel (SG) é um polímero inorgânico que possui inúmeras aplicações em áreas como ciência e tecnologia devido às suas notáveis propriedades. Além de ser utilizada como adsorvente, dessecante e catalisador, a SG também vêm sendo utilizada como precursor em diversos materiais inorgânicos e organometálicos com aplicação direta na química sintética (Gomes et al., 2018). A Figura 1.2 mostra a

evolução no número de publicações que englobam o tema SG ao longo dos últimos 10 anos, que mostra um aumento considerável no interesse sobre o assunto.

Figura 1.2 – Número de publicações envolvendo o termo “sílica gel” ao longo da última década.



Fonte: <https://www.sciencedirect.com/search?q=silica%20gel>. Acessado em: 07/05/2022.

Apesar de grande aplicabilidade, a principal forma de produção de SG possui elevados custos de processamento devido à necessidade de se trabalhar com altas temperaturas (Patel et al., 2016) e, por isso, observa-se o interesse no desenvolvimento de novas metodologias de obtenção, além de diversificar as fontes de silício utilizadas.

Neste sentido, o presente trabalho propôs analisar o processo de síntese de SG, pelo método sol-gel, utilizando resíduo de vidro como fonte de silício.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo desta pesquisa é sintetizar sílica gel, por meio do processo sol-gel, utilizando o resíduo de vidro como fonte de silício.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Com intuito de alcançar o objetivo principal, a pesquisa foi dividida em etapas que formam os seguintes objetivos específicos listados a seguir:

- Pré-estabelecer uma rota de síntese baseada na literatura revisada;
- Sintetizar sílica gel utilizando resíduo de vidro;
- Analisar as amostras obtidas;
- Avaliar influência da concentração molar de hidróxido de sódio etapa alcalina do processo.

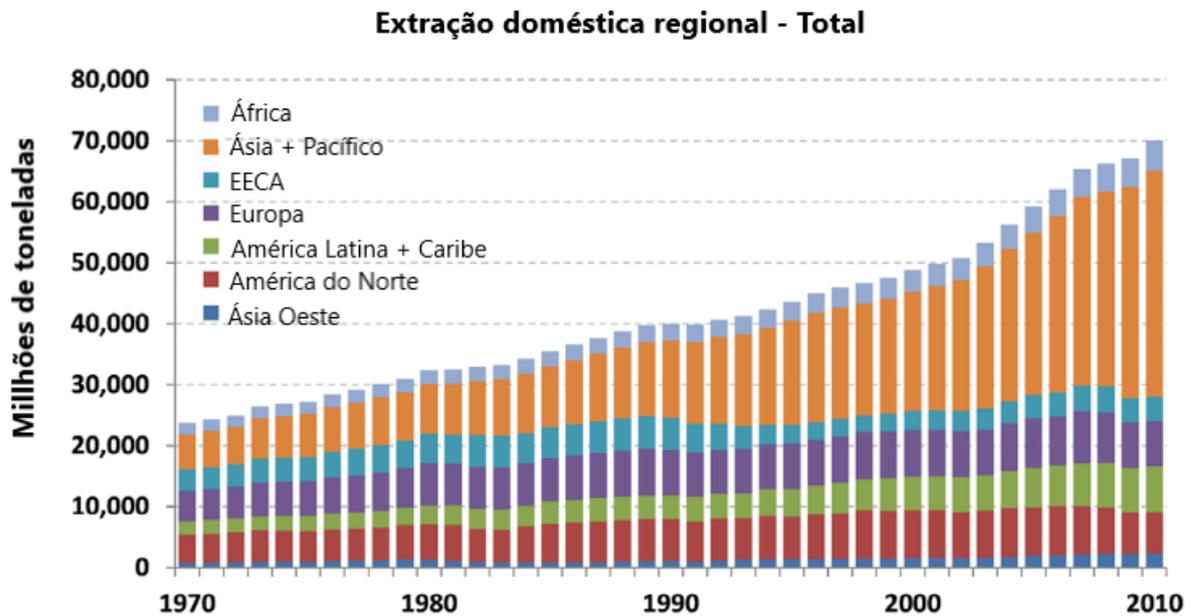
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÍNDICES DE CONSUMO E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Na medida em que o desenvolvimento de novas tecnologias avança, novos hábitos de consumo surgem em conjunto. Tal crescimento acelerado e a utilização indiscriminada de recursos naturais desde o início do século XXI vêm causando efeitos preocupantes no ecossistema. O uso global de materiais cresceu fortemente nas últimas quatro décadas, saltando de 22 bilhões de toneladas (Bt) em 1970 para 70 Bt em 2010, tendo sofrido forte aceleração desde o início dos anos 2000, época em que os crescimentos econômico e populacional global estavam diminuindo o ritmo (Schandl et al., 2018). Schandl *et al.* (2018), mostrou em seu estudo que as tendências econômicas e o uso de recursos naturais estiveram intimamente ligados ao longo do período previamente citado, o que foi provado pela queda da demanda global de materiais entre 2008 e 2009 durante a Crise Financeira Global, com os fluxos comerciais em forte contração em 2009; proporcionais à queda da demanda por exportações de manufaturas e investimentos em infraestrutura.

Da mesma forma que houve o crescimento global na extração de materiais nas últimas quatro décadas, acompanhada pela geração de grandes volumes de resíduos, ocorreu também um aumento da demanda per capita (Heriyanto et al., 2018). Este foi ocasionado por um crescimento na classe de consumidores nos países emergentes, assim como pela continuação de sistemas de produção e estilos de vida baseados em materiais, característico de países de primeiro mundo. Na Figura 3.1 é possível observar que a extração doméstica de materiais cresceu em quase todas as regiões do globo ao longo dos últimos 40 anos, com exceção na América do Norte que se manteve quase estável.

Figura 3.1 – Extração doméstica de acordo com sete sub-regiões de 1970 a 2010, em milhões de toneladas.



Fonte: Adaptado de (Schandl et al., 2018).

Assim como os índices de consumo estão atrelados à extração de materiais, e com isso à volatilidade econômica, é possível associar as mudanças econômicas e tecnológicas ao longo dos anos à busca por novos materiais e formas alternativas de produção que impactam diretamente nos hábitos de consumo, e vice-versa (Miranda, 2010).

A descoberta, na metade do século XIX dos materiais poliméricos, e posterior difusão já no século XX, fez com que o plástico se tornasse uma opção viável para substituição de materiais até então utilizados, como vidro, madeira e metais, na fabricação de bens de consumo (Piatti & Rodrigues, 2005). Roupas de algodão deram espaço para tecidos sintéticos, utensílios domésticos e até mesmo componentes de carro passaram a ser fabricados a partir deste novo material (Miranda, 2010). O plástico se mostrou um material econômico e versátil, sendo facilmente moldado para confeccionar embalagens e objetos de uso comum nas mais diversas formas (Callister & Rethwisch, 2007).

No século passado, à medida que a população mundial cresceu e se tornou mais urbana e rica, a produção de resíduos aumentou dez vezes; a previsão é que até 2025 dobre novamente (Hoornweg & Bhada-Tata, 2012). O lixo está sendo gerado

mais rapidamente do que outros poluentes ambientais, incluindo gases de efeito estufa. O plástico polui os oceanos e rios do mundo, causando inundações nas cidades dos países em desenvolvimento. A gestão de resíduos sólidos é um dos maiores custos para os orçamentos municipais (Hoornweg et al., 2013).

Segundo fontes oficiais (UN Department of Economics and Social Affairs, 2015), a população mundial cresceu de 6,1 para cerca de 7,6 bilhões de pessoas em apenas quinze anos (2000-2015) e a estimativa é de que se aproxime dos 10 bilhões até 2050. Lado a lado a esse crescimento populacional, foi possível observar um crescimento econômico acelerado nas últimas décadas, fruto de grandes avanços, principalmente, científicos e tecnológicos. Ao final do século XX, o PIB mundial era 33,6 trilhões de dólares, chegando a 75 trilhões em 2015 (The World Bank, 2014).

Associado a isso, é possível observar que à medida que um país se torna mais rico, o conteúdo de seus resíduos muda. Quanto mais dinheiro circula, observam-se mais embalagens, importações, lixo eletrônico, brinquedos e eletrodomésticos quebrados sendo descartados. A riqueza de um país pode ser facilmente medida, por exemplo, por quantos celulares ele descarta (Hoornweg et al., 2013).

Junto ao crescimento populacional e econômico, experienciou-se a rápida passagem do consumo relacionado à sobrevivência e bem-estar para a cultura do consumismo, onde bens de consumo são produzidos em escala global e produtos são criados com obsolescência programada (Costa & Diz, 2018). O reflexo desse consumo exacerbado é observado em aterros sanitários que acumulam montanhas enormes de resíduos sólidos, muitas vezes descartados incorretamente, afetando profundamente o meio ambiente (Rivera et al., 2018).

Uma das principais preocupações ambientais da atualidade é a poluição gerada pelo descarte incorreto de materiais que alcançam o fim de seu ciclo de vida. Esse problema se soma à degradação ambiental inerente aos processos de mineração para a extração de matérias-primas e torna a reciclagem de resíduos uma solução desejável para que se possa diminuir o uso dos bens minerais (Zimmer & Bragança, 2019).

Em todo o mundo, estima-se que quase 40% dos resíduos são descartados em aterros sanitários; cerca de 20% são submetidos à recuperação de materiais por meio de reciclagem e compostagem, e 11% são tratados por meio da incineração. Embora globalmente 33% dos resíduos ainda sejam despejados abertamente, os governos

estão cada vez mais reconhecendo os riscos e custos de lixões e buscando adotar métodos sustentáveis de descarte de resíduos (Kaza et al., 2018).

As práticas de disposição de resíduos variam significativamente de acordo com o nível de renda e a região do globo. O descarte a céu aberto é predominante em países de baixa renda, onde os aterros ainda não estão disponíveis. Ainda se estima que cerca de 90% dos resíduos são queimados ou despejados em estradas, terrenos abertos ou cursos de água em países de baixa renda, enquanto apenas 2% dos resíduos são descartados dessa forma em países de alta renda. Mais de dois terços dos resíduos gerados são despejados inapropriadamente nas regiões do sul da Ásia e da África Subsaariana (Kaza et al., 2018).

Atualmente, a crescente conscientização sobre questões ambientais, a reutilização de resíduos e a fabricação de novos produtos compatíveis com o ecossistema levaram a Comissão Europeia a estabelecer metas para promover a reciclagem de resíduos urbanos em até 65% e reduzir os aterros sanitários para um máximo de 10% até 2030 (Kyaw et al., 2017). Surge a necessidade de adotar medidas para o gerenciamento de resíduos sólidos para alcançar a meta.

3.2 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E RECICLAGEM

Uma das estratégias no âmbito do gerenciamento de resíduos sólidos é a reciclagem propriamente dita. Em uma época de aumento exponencial de consumo de produtos e serviços, reciclar se torna uma alternativa atraente para mitigar o crescente aumento de itens descartados. Na busca por centros urbanos mais sustentáveis, órgãos governamentais passaram a fomentar ações com intuito de diminuir desperdícios e incentivar a reutilização de resíduos sólidos. Um exemplo disso é a Lei nº 12.305/10, através da qual a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estimula a prevenção e diminuição da geração de resíduos através do incentivo por hábitos de consumo mais sustentáveis. Além das práticas de reciclagem, a PNRS visa fomentar a reutilização dos resíduos sólidos e o correto reaproveitamento de outros rejeitos por meio da compostagem (Lei No 12.305/10, de 2 de agosto de 2010, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos., 2010).

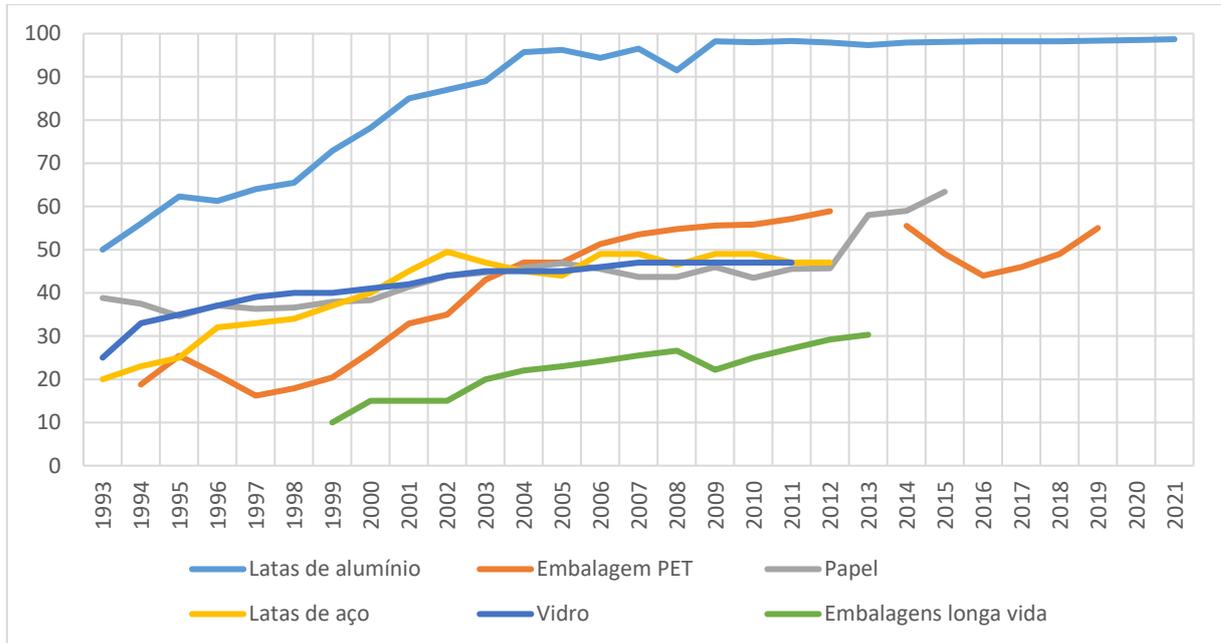
Um outro ponto igualmente importante sobre a reciclagem é a promoção de renda familiar, principalmente para a população de baixa renda, através da geração de empregos, culminando com um alinhamento ao desenvolvimento sustentável.

Segundo relatório publicado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) sobre Indicadores de Desenvolvimento Sustentável (IBGE, 2015), a reciclagem impulsiona interesses do poder público, empresas e da sociedade em geral que, além de trazer benefícios ambientais, promove o debate sobre a utilização eficiente dos recursos e a conscientização da população para o tema do meio ambiente. Ademais, como já foi mencionado anteriormente, tal atividade ainda tem importantes implicações econômicas, visto que reduz tanto o consumo de materiais quanto o consumo de energia, além de diminuir a extração de matéria prima e contribuir para a redução na emissão de gases de efeito estufa (IBGE, 2015).

Outrossim, no tocante ao aspecto ambiental, o tratamento e descarte incorreto de resíduos pode implicar em danos irreversíveis para o ecossistema. Se formos avaliar os reflexos prejudiciais ocasionados por infraestruturas inadequadas de saneamento básico podemos tomar como exemplo a poluição de recursos hídricos (rios, lagos e lençóis freáticos), contaminação do solo, implicações na disponibilidade de água potável e impactos negativos na fauna e flora do local. É estimado que o custo da destinação inadequada de resíduos sólidos pode alcançar o valor de US\$ 1bi por ano (Justino, 2021).

A Figura 3.2 apresenta um gráfico que demonstra a razão, expressa em porcentagem, entre a quantidade de material reciclado e a quantidade total de cada matéria prima consumida pelas indústrias ao longo dos anos. Podemos ver pelo gráfico que todos os produtos analisados sofreram um aumento no índice indicado, sendo as latas de alumínio as líderes da lista. Outro ponto importante para analisarmos é que apenas as latas de alumínio e as embalagens PET ultrapassam a marca dos 50% de material reciclado em relação à quantidade de material consumido pela indústria.

Figura 3.2 – Proporção de material reciclado em relação ao consumido pela indústria.



Fonte: 1. Associação Brasileira do Alumínio - ABAL. 2. Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA. 3. Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro - ABIVIDRO. 4. Associação Brasileira da Indústria do PET - ABIPET. 5. Associação Brasileira de Embalagem de Aço - ABEAÇO. 6. Associação Brasileira da Indústria de Leite Longa Vida - ABLV. 7. Compromisso Empresarial para Reciclagem - CEMPRES.

Esse número impressiona quando analisamos o fato de que materiais como o vidro podem ser reciclado infinitas vezes. Essa característica implica em diversos benefícios na produção de vidro, entre eles a redução de energia, a geração de empregos (formais e informais) e a valorização do meio ambiente.

3.2.1 Vidro e a sua reciclagem

Uma alternativa para dominar o efeito ambiental causado por resíduos de vidro é reutilizá-los. A reciclagem desse tipo de resíduo, principalmente de garrafas de vidro e vidros planos, beneficia a proteção dos recursos naturais da Terra, diminuindo os aterros e economizando energia e dinheiro. Com vários aparelhos de TV e computadores chegando ao fim da vida útil, a produção eletrônica também é desafiadora, sendo uma das principais dificuldades lidar com estes tipos de aparelhos usados.

A própria natureza dos materiais vítreos permite sua infinita reciclabilidade, uma vez que são preparados pelo resfriamento de um líquido e apresentando o fenômeno

de transição vítrea reversível (Lebullenger & Mear, 2019). Um vidro livre de contaminação pode ser reciclado indefinidamente sem perder nenhuma de suas qualidades.

As exigências de reciclagem de resíduos industriais é hoje uma prioridade tanto ambiental quanto econômica. Devido suas características, o vidro é considerado um sólido reciclável eterno. Inclusive, o caco de vidro já vem sendo reintroduzido em fornos de vidro para fabricação de itens de armazenamento e janelas.

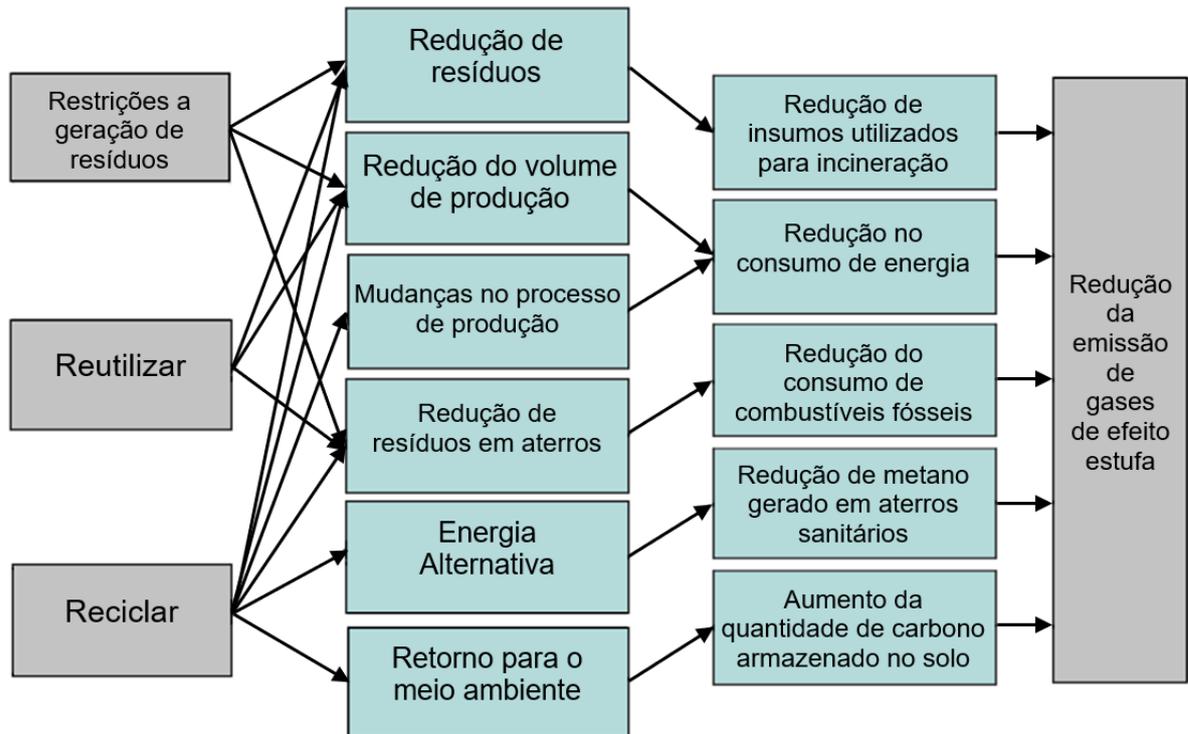
O vidro pode ser definido como um sólido amorfo, inorgânico, transparente, translúcido ou opaco. Geralmente é formado através da fusão de fontes de sílica com um fluxo, que pode ser um carbonato de metal alcalino, óxido de boro, entre outros. Essa combinação é estabilizada em uma massa que é resfriada em condição controlada e pode ocorrer sem cristalização, no caso de vidro transparente, ou separado em fase líquida, ou com cristalização controlada no caso de vitrocerâmica (Musgraves et al., 2019). Os vidros podem ser classificados em:

- Vidro soda-cal;
- Vidro de sílica fundida ou quartzo;
- Vidro borossilicato;
- Vidro de chumbo;
- Vidro de silicato de alumínio.

A sua variação na composição, diz respeito à aplicação no qual ele será empregado, afetando diretamente em suas propriedades físicas, térmicas e químicas. Atualmente, mais de 90% da produção mundial de vidro é baseada em vidros de óxido de silicato de cal (Lebullenger & Mear, 2019).

Uma das formas aplicadas para reduzir o impacto causado pelos resíduos é aplicar a metodologia dos 3Rs, são eles Reduzir, Reutilizar e Reciclar. Os 3Rs propõem escolhas ecológicas para lidar com a crescente geração de resíduos e sua influência associada na saúde humana, na economia e no ecossistema natural. O esquema apresentado na Figura 3.3 apresenta os impactos diretos da implementação dos 3Rs.

Figura 3.3 – A abordagem dos 3Rs e seu impacto na emissão de gases de efeito estufa.



Fonte: Adaptado de (Lebullenger & Mear, 2019).

Desde a introdução da produção de vidro, a reutilização de recipientes feitos de vidro sempre foi rotina. No entanto, hoje em dia, as garrafas de uso único se tornaram uma fonte de preocupação para ambientalistas.

Na Europa, a depender da legislação de cada país, é possível visualizar uma consciência maior sobre reutilização de recipientes de vidro de alimentos e bebidas. Uma legislação presente em países da Europa, América do Norte e Oceania exige que os consumidores paguem um pequeno depósito por envases adquiridos diretamente no ponto de venda, sendo que o mesmo pode ser reembolsado quando o envase for devolvido em um ponto de resgate. Os pontos de resgate podem assumir várias formas, incluindo estabelecimentos tipo mercearia que contam com “máquinas de venda reversa” automatizadas, onde um usuário descarta um envase em fim de uso e recebe um recibo que pode ser trocado por dinheiro. A legislação de depósito de envases já está em vigor em países como Holanda, Noruega, Dinamarca, Suécia e Alemanha, bem como em partes dos Estados Unidos, Canadá e Austrália (Dyer, 2014). Geralmente, os materiais envolvidos não precisam necessariamente ser vidro,

no entanto, na maioria dos casos o vidro foi o ponto de partida para muitas dessas iniciativas.

Esforços também são direcionados com o objetivo de reduzir a quantidade de material utilizada nos produtos finais sem que isso signifique reduzir a sua qualidade. O setor de embalagens é um exemplo industrial de progresso contínuo na limitação de peso ou volume ao estritamente necessário; a diretiva Europeia 94/62/EC estabelece alguns requisitos nesse sentido.

A reciclagem de vidro traz enormes benefícios facilmente quantificáveis:

- Economia de energia: Por exemplo, um aumento de 10% de vidro reciclado no lugar de matérias-primas virgens permite uma economia de energia de 3%;
- Redução da emissão de CO₂: 1 t de vidro reciclado economiza mais de 500 kg de CO₂.
- Diminuição da utilização de recursos naturais: Para cada quilograma de caco de vidro utilizado em substituição da matéria-prima, há uma economia de 1,2 kg de matéria-prima virgem.
- Evitar a descarte em aterro ou incineração.

Podemos classificar a reciclagem do vidro em duas maneiras, por um lado temos a reciclagem em ciclo fechado, em que os resíduos de vidro (casco de vidro) são reutilizados como matérias-primas secundárias para fabricação de vidro e, por outro lado, existe o processo em ciclo aberto, em que os resíduos de vidro são considerados como um aditivo ou matéria a ser transformada antes de reutilizar. De maneira geral, a reciclagem pode abranger um conjunto de rotas que podem ser categorizadas conferindo diversos aspectos ao produto final.

Enquanto um ciclo já é amplamente estabelecido, o outro apresenta inúmeras possibilidades de crescimento, mostrando a importância do estudo e desenvolvimento de processos não convencionais de reciclagem.

3.2.2 Pesquisas em reciclagem de vidro (ciclo aberto)

No âmbito da reciclagem em ciclo aberto existem inúmeras alternativas que exploram as potencialidades para o vidro. Podemos citar a fusão do vidro para fabricação de outros produtos à base de vidro, ou aplicações que exploram as propriedades do vidro quebrado granulado. Outrossim, a possibilidade de estudar a química do vidro na fabricação de compostos comercialmente úteis também está sendo explorada por pesquisadores.

Enquanto em alguns casos, a aplicação pode se tratar de uma prática já estabelecida ou em crescimento, em outros casos a oportunidade foi explorada apenas a partir de uma perspectiva de pesquisa e desenvolvimento ou em escala piloto.

Uma forma de reciclar o vidro é na produção de isolamento de lã de vidro, que consiste em fibras de vidro curtas também pode ser fabricado a partir de cacos de vidro; por não possuir requisitos de cor, pode ser facilmente fabricado a partir de resíduos de vidro colorido misturado.

O vidro celular (vidro de espuma), por sua vez, é um produto comercialmente estabelecido e pode tolerar uma concentração de até 98% de cacos de vidro em sua fabricação. Ele pode assumir a forma de agregados soltos, agregados peletizados ou blocos. Os blocos de vidro de espuma são usados principalmente para fins de isolamento, pois possuem baixa condutividade térmica combinados com resistências à compressão relativamente altas.

O uso do caco de vidro como ingrediente em produtos cerâmicos também é uma alternativa possível. Como exemplo podemos citar duas abordagens diferentes para a utilização do resíduo de vidro no processo, a saber: uso como aditivo de sinterização em cerâmicas queimadas e na fabricação de “vitrocerâmicas”. Estudos de fabricação de telhas utilizando resíduos de vidro como matéria-prima mostram a viabilidade de sua aplicação (Rivera et al., 2018). Pesquisas experimentais mostram que o caco de vidro é um recurso potencialmente valioso na fabricação de produtos à base de cerâmica, podendo ser utilizado como substituto de recursos naturais caros, e possibilitando melhorias nas condições físicas, mecânicas e ambientais dos produtos (Silva et al., 2017; Zimmer & Bragança, 2019).

Como já se sabe, a solubilização dos íons silicatos do vidro ocorre em pH alto e pode ser potencializado em reações a altas temperaturas. Em vista disso, vários

pesquisadores têm examinado a viabilidade de produzir produtos químicos por meio de reações termoquímicas de vidros em altas temperaturas em condições de pH alto. Uma variedade de compostos químicos pode ser produzida por esse tipo de processo, incluindo silicatos e zeólitos de dupla camada (Dyer, 2014), além de sílica coloidal (Asadi & Norouzbeigi, 2018). A sílica gel é outro produto que pode ser sintetizado a partir de reações químicas e que necessita de um precursor rico em silício para sua obtenção. Atualmente, diversas pesquisas testando precursores de silício alternativos estão sendo desenvolvidas (Nayak & Bera, 2009; Okoronkwo et al., 2013; Prasad & Pandey, 2012).

3.3 SÍLICA GEL

Um dos elementos químicos mais abundantes na Terra é o silício (Si). Ele possui dureza considerável, cor cinza escuro e um brilho metálico, só sendo encontrado na natureza combinado com outros elementos. Sua forma mais comum é o silicato, que representam cerca de 60% do silício da crosta terrestre. Silicatos são combinações de Si com oxigênio e outros elementos, como alumínio, magnésio, sódio, ferro, entre outros (Gomes et al., 2018; Prado et al., 2005).

Além dos silicatos, o silício pode ser encontrado combinado somente com o oxigênio para formar a sílica, também denominado dióxido de silício (SiO_2). Ela pode se apresentar de forma cristalina, como quartzo e a cristobalita, ou amorfa de estrutura muito porosa, que é o caso da sílica gel e das terras diatomáceas (Gomes et al., 2018).

A sílica gel (SG) é um tipo de polímero inorgânico que, entre suas principais características, podemos destacar o fato de ser inerte, resistente, não tóxico, dimensionalmente estável e possuir alta capacidade de absorção, podendo chegar a absorver até 40% do seu peso de água (Pijarn et al., 2010). A SG pode ser utilizada como absorvente, dessecante, catalisador, em colunas cromatográficas como fase estacionária, entre outros (Gomes et al., 2018; Kamath & Proctor, 1998; Pijarn et al., 2010).

Além disso, a sílica também tem sido utilizada como principal precursor em uma variedade de materiais inorgânicos e organometálicos que têm aplicações na química sintética, como em catalisador em filmes finos ou revestimentos para materiais eletrônicos e ópticos (Kalapathy et al., 2002; Kamath & Proctor, 1998; Srivastava et al., 2013).

Comercialmente, é comum encontrar sílica gel produzida a partir do tetraetilortosilicato (TEOS) através do processo sol-gel ou da fusão de areia de quartzo com carbonato de sódio em forno a altas temperaturas ($>1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Kamath & Proctor, 1998; Srivastava et al., 2015). Contudo, essa técnica de fabricação é consideravelmente cara e consome muita energia devido às temperaturas de operação (Patel et al., 2016).

Pesquisas recentes buscam diversificar tal operação e sintetizar a sílica gel com diferentes tipos de fontes de biomassa, subprodutos da indústria em geral e minerais em abundância, como será visto posteriormente. A crise ambiental dos dias atuais serve de incentivo empresas e pesquisadores a desenvolver e aprimorar tecnologias com intuito de reduzir ou minimizar o montante de resíduos sólidos produzidos em grandes cidades. Como consequência, esforços vêm sendo empenhados e diversos trabalhos estão sendo realizados com objetivo de fomentar os processos de reciclagem e reduzir a dependência da extração de matéria prima, em consonância com a lista de “Objetivos de Desenvolvimento Sustentável” da Organização das Nações Unidas (United Nations, 2015).

Na síntese de SG o principal fator a ser considerado na matéria prima a ser escolhida é a quantidade de silício presente e a facilidade de extraí-lo (Pijarn et al., 2010). Dessa forma, a sucata de vidro se mostra ser uma atraente fonte a ser utilizada na produção de SG devido à concentração de silício presente (Chen et al., 2002), além da importância em questões relativas ao desenvolvimento sustentável e abundância desse material, que muitas vezes vai parar em aterros sanitários (Butler & Hooper, 2011; Chen et al., 2002).

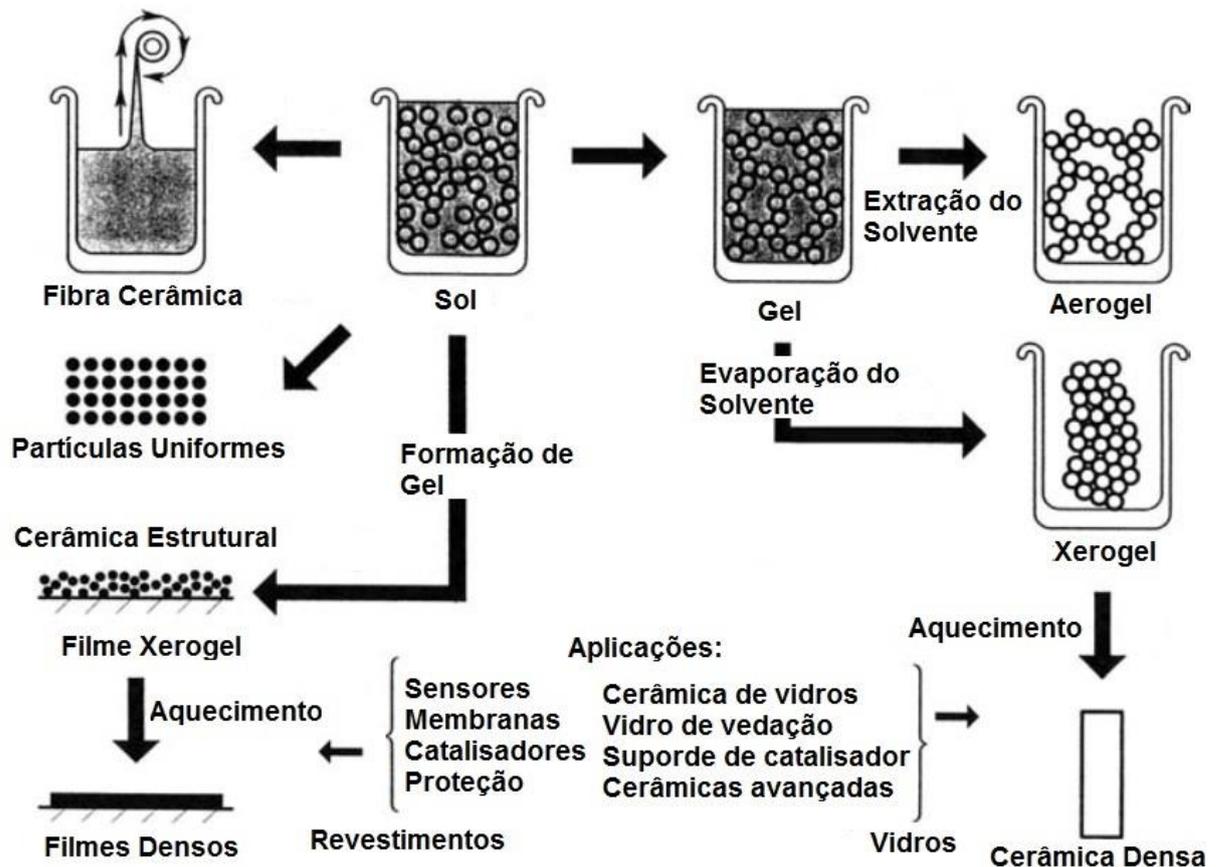
Por sua vez, um dos meios mais empregados na produção de SG é o processo sol-gel.

3.4 PROCESSO SOL-GEL

A primeira síntese de sílica pelo método sol-gel foi descrita por Ebelmen em 1844 e sua produção comercial aplicada em revestimentos sol-gel em vidro plano teve início apenas nos anos sessenta. No entanto, o desenvolvimento da ciência sol-gel veio a ganhar proporção apenas a partir de 1981, tendo como marco o “Primeiro Workshop Internacional sobre Vidros e Cerâmica de Géis” (Livage, 1997).

O termo processamento "sol-gel" é amplamente aplicado para descrever a fabricação de materiais inorgânicos, preparando uma solução (sol), induzindo a sua gelificação e posterior secagem (e, por vezes, algum tratamento térmico) do gel. As partículas ou polímeros no sol são geralmente cultivados por hidrólise e condensação de halogenetos metálicos ou compostos orgânicos de metais (Walcarius, 2001). O processo sol-gel combina o controle da composição e da microestrutura no nível molecular com a capacidade de moldar o material em massa, pó, fibra e filme fino (Brinker, 1994), como pode ser visto na Figura 3.4. A Figura 3.4 também demonstra partes chave do processo sol-gel, bem como apresenta produtos e aplicações obtidos por meio do mesmo.

Figura 3.4 – Ilustração dos estágios e aplicações da tecnologia sol-gel.



Fonte: Adaptado de (Alves, 2005; Bergna & Roberts, 2006; Walcarius, 2001).

Para tanto, um sol é definido como uma dispersão coloidal de partículas em um líquido. Um gel é uma substância que contém um esqueleto sólido contínuo envolvendo uma fase líquida contínua: o líquido impede que o sólido entre em colapso;

o sólido impede (retarda) o líquido de escapar. Assim, a definição formal do processamento sol-gel é o crescimento de partículas coloidais e sua ligação entre si para formar um gel (Bergna & Roberts, 2006).

O enorme interesse nessa tecnologia reflete o seu potencial para o processamento em pó de diversos produtos, como vidros, cerâmicas, filmes finos ou fibras, diretamente a partir de uma solução (Livage, 1997) e possuindo qualidades incomuns. Além disso, o processamento a baixa temperatura oferece a possibilidade de fazer novos materiais combinando intimamente componentes orgânicos e inorgânicos (Bergna & Roberts, 2006).

De maneira geral, é possível dividir este processo em 5 etapas principais, são elas: formação do sol, gelificação, envelhecimento, secagem e densificação. Sendo que estudos mostram que o envelhecimento e a secagem possuem grande influência nas estruturas dos poros dos géis de sílica (Estella et al., 2007). Algumas das etapas apresentadas serão discutidas a seguir.

3.4.1 Sol

Primeiramente, para que exista de fato um sol é necessário que as partículas sólidas, mais densas que o líquido circundante, sejam pequenas o suficiente para que as forças responsáveis pela sua dispersão sejam maiores que a força da gravidade (Pierre, 2020). Outrossim, essas partículas devem incluir um número de átomos macroscopicamente significativo; do contrário, caso tais partículas fossem muito pequenas, seria mais correto se dirigir a elas como moléculas em solução.

No sol, a força de repulsão eletrostática é um dos principais tipos de interação envolvida na precipitação ou estabilização de um sol, ela ocorre devido a presença de íons adsorvidos na superfície das partículas e também de íons que estão dispersos no meio líquido circundante. Em contrapartida, essas forças de repulsão são equilibradas por forças de atração devido a interações dipolares que se originam nos átomos e moléculas presentes tanto nas partículas sólidas, como no meio líquido circundante.

Agora que algumas noções fundamentais foram pré-estabelecidas, é possível aprofundar um pouco mais no assunto “formação do sol”. Na verdade, esta é uma etapa preliminar no preparo do gel a partir de partículas coloidais. Geralmente, para dispersar partículas coloidais em um sol os solventes mais utilizados são a água pura

ou uma solução composta principalmente de água e álcool; entretanto, outros componentes líquidos também podem ser utilizados. Para exemplificar o que foi dito, podemos analisar o caso do TEOS, em que a água reage preferencialmente, causando uma precipitação antecipada do precursor. Desta forma, para este caso a reação para formação do sol ocorre em meio alcoólico (Alves, 2005).

Após obter o gel levando em consideração os conceitos anteriores, partimos para a adição de componentes e realização de etapas que irão promover a gelificação, isto é, a transição sol-gel.

3.4.2 Gel

O termo gel foi tradicionalmente construído para designar uma diversidade de combinações de substâncias. A definição é tão abrangente que é atribuída a sistemas bastante díspares, como mesofases lamelares, argilas inorgânicas, fosfolipídios, certas proteínas desordenadas (ou parcialmente desordenadas) e, é claro, polímeros tridimensionais ou de rede. No entanto, a conotação do próprio termo é inequívoca, referindo-se às características visíveis e facilmente identificáveis das substâncias gelatinosas (Flory, 1974).

Uma das definições mais completas do termo gel está descrita no capítulo intitulado “Gels” no livro *Colloid Science* (vol. 2) de 1949, editado por H. R. Kruyt (1949). No capítulo o autor, P. H. Hermans (1949), resume o assunto ponderando que o termo “gel” deve ser dado aos sistemas que contemplam as seguintes características:

- devem ser sistemas coerentes de dois componentes formados por uma substância sólida finamente dispersa ou dissolvida em uma fase líquida.
- devem apresentar comportamento semelhante ao sólido sob a ação de forças mecânicas.
- tanto o componente disperso quanto o solvente devem se estender continuamente por todo o sistema, cada fase sendo interconectada (Djabourov, 1991).

A maneira mais simples de explicar a gelificação é dizer que se trata de um processo no qual aglomerados crescem por condensação de polímeros ou agregação

de partículas no sol até que os aglomerados colidam; então as ligações se formam entre os aglomerados para produzir um único aglomerado gigante que é chamado de gel. O aglomerado gigante atravessa o recipiente que o contém, de modo que o sol não se derrama quando o recipiente é inclinado. Contudo, quando o gel se forma, muitos aglomerados apesar de estarem presentes na fase sol, emaranhados, não estão presos ao aglomerado gigante que abrange a maior parte do recipiente (Aspasio et al., 2018); com tempo suficiente, eles se expandem e conectam progressivamente à rede de aglomerados fazendo com que a viscosidade do gel aumente progressivamente (Brinker & Scherer, 1990).

De fato, a gelificação é um evento químico fascinante, nesse processo uma solução perde repentinamente sua fluidez e assume a aparência de um sólido elástico. Ao final da gelificação o sistema como um todo atinge o “ponto de gel” que representa o momento em que se forma o último elo na cadeia de ligações que constitui o aglomerado gigante, mencionado anteriormente.

A gelificação pode resultar de uma variedade impressionante de mecanismos: reações químicas (como polimerização, policondensação, vulcanização) levam a redes ramificadas feitas de cadeias lineares flexíveis unidas por ligações covalentes, cercadas por uma grande quantidade de solvente; essas redes podem ser chamadas de “géis de rede de pesca”, que compõem o meio dos polímeros sintéticos. Uma cristalização parcial de cadeias lineares ou uma transição helicoidal conformacional dá origem a géis termicamente reversíveis, denominados géis físicos. Alguns deles são macios e podem sofrer grandes deformações, como por exemplo géis de gelatina; outros, ao contrário, são fortes e quebradiços como os géis de agarose. Ambos são géis de biopolímeros e são formados em solventes aquosos, diminuindo a temperatura.

Polímeros sintéticos formam géis em alguns solventes selecionados quando são resfriados muito abaixo da temperatura de cristalização do polímero em maior proporção. O processo pode ser aprimorado e às vezes a morfologia das junções cristalinas modificada, através da agitação mecânica vigorosa da mistura.

A complexação iônica é outro mecanismo de gelificação como, por exemplo, para pectinas ou alginatos formando géis na presença de cálcio. Géis coloidais são constituídos de partículas esféricas em aglomerados, que eventualmente colidem em uma estrutura contínua, durante a hidrólise ou uma reação de condensação.

Resumindo, podemos observar a diversidade de sistemas que o termo gel abrange. Desta forma, podemos classificar os géis de acordo com a estrutura que cada um apresenta nos seguintes tipos:

- estruturas lamelares bem ordenadas, incluindo mesofases de gel.
- redes poliméricas covalentes; completamente desordenadas.
- redes poliméricas formadas por agregação física; predominantemente desordenada, mas com regiões de ordem local.
- Partículas agregadas, desordenadas.

Nos géis do primeiro tipo as forças entre as lamelas podem ser eletrostáticas e, portanto, de longo alcance. Em outros casos forças de van der Waals e interações dipolares podem ser predominantes.

Géis do segundo tipo já se apresentam com grande desordem. A continuidade da estrutura é fornecida por uma rede tridimensional ramificada que compreende unidades estruturais ligadas covalentemente entre si. A rede normalmente é homogênea no sentido de estar livre de regiões ordenada, micelas ou outros agregados estruturados. Alguns exemplos desse tipo de gel são: borrachas vulcanizadas, a elastina (proteína de estrutura elástica) e as resinas alquídicas e fenólicas. Outrossim, os géis desta classe podem sofrer dilatação em alguns diluentes específicos, muitas vezes com múltiplos aumentos de volume. São insolúveis em solventes que não atacam suas estruturas químicas covalentes. O módulo de elasticidade vai depender da densidade da interligação da rede.

Nos géis de polímeros, tipo três, as moléculas primárias (geralmente de estruturas lineares, mas de tamanho finito) são unidas seja através da formação de cristalitos envolvendo feixes de cadeias, ou por hélices de fitas múltiplas. Os géis deste tipo são reversíveis; eles podem ser dissolvidos e formados novamente por ciclagem de temperatura ou pelo solvente.

A quarta categoria de géis inclui precipitados flocados, que geralmente consistem em partículas de grande anisotropia geométrica, por exemplo, agulhas ou fibrilas ou redes reticulares de fibras. A gelificação de proteínas ocorre frequentemente em condições que promovem a sua desnaturação natural. Nas partículas de proteína estrutural as interações que fazem com que elas se agreguem a um gel podem não ser específicas. No entanto, algumas interações bem definidas parecem ser

responsáveis pela formação de agregados de gel nos estágios iniciais da coagulação da fibrina e nas interações anticorpo-antígeno.

No campo das aplicações tecnológicas, a transição sol-gel é de suma importância pois é neste momento que a forma de uma peça cerâmica pode ser controlada. A gelificação pode ser direcionada para a obtenção de fibras contínuas, filmes finos ou pós esféricos com um determinado tamanho, de acordo com a técnica aplicada que está diretamente associada ao material e a forma desejada.

3.4.3 Envelhecimento

As reações químicas que causam a gelificação continuam mesmo após a transição sol-gel, causando aumento de força, rigidez e encolhimento da rede. Surge então uma etapa na qual o sistema é deixado em repouso e a ela damos o nome de envelhecimento. Processos de dissolução e reprecipitação podem afetar a estrutura dos poros e a separação pode ser promovida neste momento. Estas alterações podem alterar profundamente os estágios que seguem o processo sol-gel (Brinker & Scherer, 1990).

Não existe um mecanismo universal que explique a evolução de um gel nesta etapa. Na verdade, a mudança que ocorre após a gelificação pode ser categorizado seguindo três mecanismos: polimerização, espessamento e transformação de fase. Na polimerização ocorre um aumento de conexões na rede promovido pela reação de condensação. Essas mudanças podem ocorrer em temperatura ambiente mesmo meses após se iniciar o envelhecimento; a taxa de reação vai depender da temperatura, da concentração e do pH da solução. Ao criar novas ligações, essas reações tornam a rede mais rígida e forte. Já o espessamento é um processo de dissolução e reprecipitação motivado por diferenças de solubilidade entre superfícies com diferentes raios ou curvatura. A dissolução e reprecipitação causam um crescimento de “pescoço” entre as partículas, aumentando a força e a rigidez do gel. Diversos tipos de transformações de fase podem ocorrer durante o processo de envelhecimento, como micro-sinérese, pode haver segregação do líquido em mais duas fases, às vezes o envelhecimento também pode levar à cristalização.

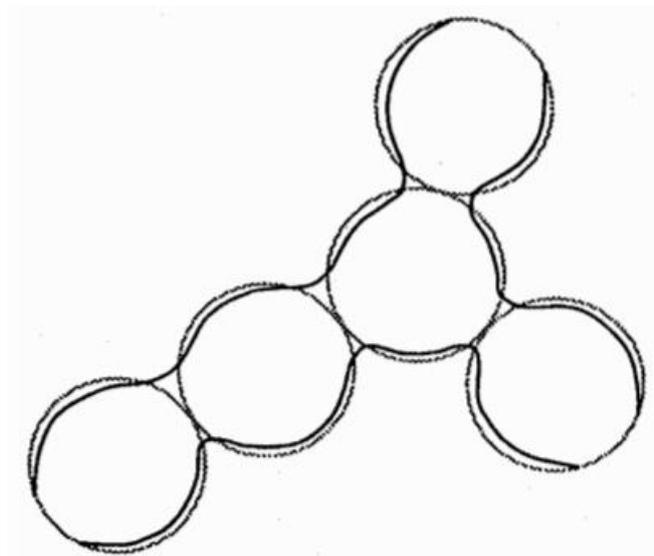
Quando falamos da origem da evolução envelhecimento físico, podemos traçar um paralelo com o processo de sinérese: é a alta área superficial específica da rede de gel sólido que tende a diminuir lentamente. Nos géis de sílica em pH baixo as

espécies de polímeros que formam a rede de gel não são muito solúveis, então a rede é “congelada”; o que significa que nenhuma modificação significativa ocorre durante o envelhecimento (Brinker & Scherer, 1990). No entanto, em pH mais alto, o gel de sílica coloidal se transforma lentamente em estruturas mais grosseiras; indicado pela evolução das isotermas de adsorção/dessorção de vapor de água desses géis (Pierre, 2020).

Em geral, o objetivo desta etapa é reforçar mecanicamente o tênue esqueleto sólido gerado durante o processo sol-gel e este assunto foi amplamente abordado em estudos dedicados a esses tratamentos de fortalecimento por Einarsrud *et al.* (2001).

Estudos realizados com sílica gel úmida mostraram um aumento de resistência através de uma nova deposição de sílica na região de pescoço que conecta as nanopartículas quando estes géis úmidos foram envelhecidos em soluções de alcóxido/ álcool, assim como mostra a Figura 3.5 (Haereid *et al.*, 1994). Ao adicionar água e/ou alcoxisilanos monoméricos, tipo TEOS, podemos melhorar significativamente as reações de superfície e principalmente aquelas que envolvem os grupos hidroxil/alcoxi residuais. Tais adições induzem reações de condensação suplementares que favorecem a dissolução/reprecipitação da sílica. A cinética associada vai depender do pH e da natureza do solvente (Pierre, 2020).

Figura 3.5 – Dissolução e precipitação provoca o crescimento de pescoços entre as partículas, aumentando a força e rigidez do gel.

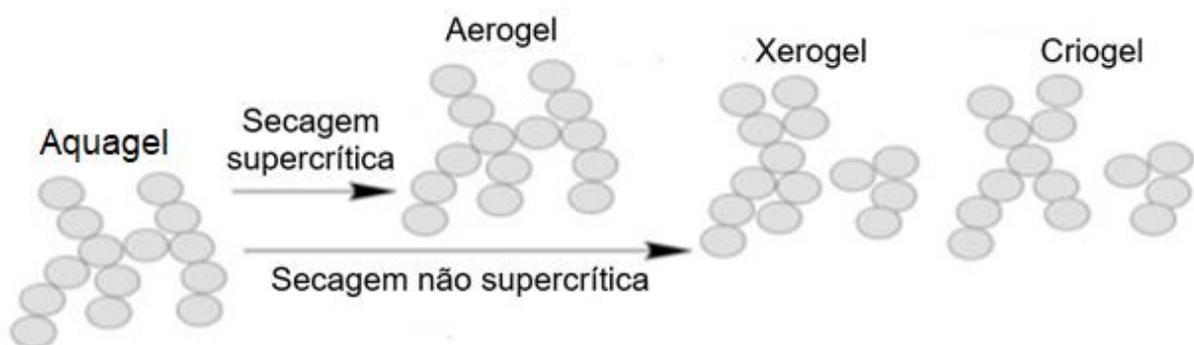


Fonte: (Brinker & Scherer, 1990).

3.4.4 Secagem

Como foi visto, os géis constituem um vasto grupo de materiais e podem apresentar uma variedade de estruturas. No entanto, eles possuem em comum uma arquitetura constituída por uma rede sólida bastante porosa que se encontra impregnada de uma matriz líquida, o solvente, quando se encontra no estado úmido. A etapa da secagem consiste na remoção do solvente líquido de dentro dos poros, deixando apenas a rede sólida. Esta é uma etapa bastante importante, pois através dela é possível determinar qual será o produto obtido por meio do processo sol-gel. Além da importância relativa ao tipo do produto, no processo da secagem existe um fenômeno de retração não uniforme da rede que pode acarretar um aumento das tensões residuais, podendo até mesmo resultar em trincas e deformações nos produtos prontos. A Figura 3.6 traz um resumo dos processos de secagem relacionando-os aos produtos obtidos.

Figura 3.6 – Tipos de estrutura de géis após a secagem.



Fonte: Adaptado de (Varela et al., 2018).

A seguir, estão listados alguns dos diversos tipos de géis que podem ser obtidos:

Aquagel: se trata do gel úmido, no qual os poros encontram-se preenchidos por água;

Xerogel: O xerogel é obtido a partir da secagem evaporativa, nela o solvente aprisionado é evaporado. Tal processo pode ser realizado tanto à pressão ambiente quanto à vácuo. Na secagem evaporativa as tensões capilares provocam um encolhimento irreversível do gel e um colapso de seus poros. Em geral, os xerogéis

são mais densos que os aerogéis, outrossim, o seu modo de preparo também é mais simples.

Aerogel: É possível definir um aerogel como “gel no qual a fase líquida foi substituída por ar, com uma retração moderada na rede sólida” (Kistler, 1931). Geralmente são obtidos em condições de secagem supercrítica, pois este meio tende a gerar um impacto menor na estrutura porosa. Após passar pelo procedimento, o material apresenta uma porosidade residual em torno de 95%.

Criogel: É obtido através do processo de liofilização, no qual o solvente é congelado através de um aparelho de congelamento a seco e depois sublimado a vácuo, contornando o ponto triplo. Nesse tipo de secagem a estrutura sofre alterações significativas na rede pois no congelamento ocorre o crescimento dos cristais de solvente (mais comumente água) levando à fragmentação das amostras, produzindo pós finos e peças não monolíticas.

Dentre os géis secos, uma distinção global pode ser feita entre xerogels e aerogéis, onde o primeiro é caracterizado por uma importante contração durante a secagem e o segundo em que tal contração permanece moderada. Em geral, os géis são materiais únicos que possuem propriedades extremamente interessantes tanto no estado úmido quanto no estado seco.

A Tabela 3.1 relaciona as principais características apresentadas por xerogéis e aerogéis.

Tabela 3.1 – Propriedades típicas dos xerogéis/aerogéis de sílica

Propriedade	Sílica Xerogel	Sílica Aerogel
Área superficial (m^2g^{-1})	65 – 633	500 - 1500
Porosidade (%)	< 90	> 80
Tamanho médio dos poros (nm)	2 - 12	12 – 40

Fonte: Adaptado de (Kaya et al., 2020).

3.5 SÍLICA GEL A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES

O processo sol-gel se mostra bastante atrativo devido ao seu baixo custo energético e versatilidade, principalmente pela capacidade de formar diferentes tipos de materiais (Irigon, 2021), conforme visto na Figura 3.4. O processo vem ganhando

espaço no âmbito da síntese de sílica nos últimos anos. No início do século XXI, Kalapathy *et. al.* (2000) desenvolveram um método pioneiro de extração de sílica a partir de cinza de casca de arroz, o qual vem servindo de modelo para muitas pesquisas da atualidade. Vários parâmetros, como o precursor químico, composição do solvente, pH e temperatura, afetam as reações de hidrólise e condensação e, portanto, a textura porosa dos géis de sílica (Estella *et al.*, 2007).

De maneira geral, as publicações resumem que procedimento de extração via sol-gel envolve as propriedades únicas de solubilidade da sílica amorfa a partir do precursor rico em sílica escolhido, condições ácidas ou básicas (Mourhly *et al.*, 2019). Normalmente, a hidrólise e a condensação catalisadas por ácido levam a estruturas fracamente ramificadas e microporosas, enquanto as condições básicas ou processos ácido-base de duas etapas aumentam a reticulação, levando à diminuição da microporosidade e a uma distribuição mais ampla de poros maiores em sílica gel (Estella *et al.*, 2007).

Em suma, há uma etapa inicial de preparo da matéria-prima (precursor) que pode variar de acordo com o produto escolhido. A segunda etapa é a de solubilização dos silicatos de sódio, normalmente utilizando hidróxido de sódio, esse material formado é considerado o precursor na síntese da sílica gel. Na terceira etapa é necessária uma acidificação da solução de silicato de sódio para precipitação do gel, para isso são utilizados ácidos minerais. Durante esta etapa, o tratamento do silicato de sódio por meio ácido promove a formação e condensação de grupos silanol (R_3Si-OH) que levam à formação de uma rede Si-O-Si tridimensional estendida (Azat *et al.*, 2019).

Dessa forma, a extração de sílica tem sido realizada a partir de matérias-primas diversas como cinzas de carvão (Yadav *et al.*, 2019), cinza de casca de arroz (Feitosa & Giacon, 2015; Fernandes, 2020; Kalapathy *et al.*, 2000, 2002; Kamath & Proctor, 1998), cinza de palha de trigo (Patel *et al.*, 2016), cinza de espiga de milho (Okoronkwo *et al.*, 2013), pedra-pomes (Mourhly *et al.*, 2019), perlita (Srivastava *et al.*, 2015), resíduos de sílica de aciarias (Oliveira *et al.*, 2020) e até mesmo vidro (Asadi & Norouzbeigi, 2018).

Como etapa intermediária na obtenção de sílica coloidal, Asadi e Norouzbeigi (2018), estudaram a importância da lavagem ácida no processo sol-gel, realizando três experimentos conduzidos com soluções de ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico (4 M). Outros fatores influentes na produção da sílica gel investigados foram a

temperatura da etapa alcalina (70 e 90 °C) e as concentrações das soluções de hidróxido de sódio (2,5 e 5 M) e ácido clorídrico (2 e 4 M). Os resultados mostraram que as amostras reagidas com ácido clorídrico na etapa ácida levaram à maiores índices de pureza do produto obtido (em percentual de sílica). Outrossim, de acordo com os autores os níveis otimizados encontrado são 4 M concentração de solução ácida, temperatura de reação alcalina a 90 °C e concentração de solução de hidróxido de sódio de 2,5 M (Asadi & Norouzbeigi, 2018).

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada no presente estudo foi desenvolvida segundo o fluxograma ilustrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia empregada para realização deste estudo.



Fonte: Elaboração própria.

4.1 MATERIAIS

Para realização do experimento, os reagentes descritos na Tabela 4.1 foram utilizados sem qualquer processo de purificação.

Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados.

Material	Forma molecular	Pureza	Marca
Ácido Clorídrico	HCl	37%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	99%	Reatec
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98%	Anidrol

Fonte: Elaboração própria.

A matéria-prima utilizada como precursor de silício foi vidro sodocálcico, proveniente de garrafas de vidro incolor e transparente, obtidos a partir de uma mesma marca de bebida. Como preparação, as garrafas foram lavadas com detergente e secas ao ar. Posteriormente, as mesmas passaram por um processo de secagem em estufa a 100 °C por 12 h. Na etapa subsequente, as garrafas foram fragmentadas utilizando um martelo e logo após foram moídas em moinho de bolas por 2 h. Ao final, o resíduo de vidro moído passou por uma peneira 80 ABNT (180 µm). A composição química do vidro foi obtida por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX – Philips, PW 2400) e apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades químicas de vidro sodocálcico.

Propriedades Químicas									
Constituintes	SiO₂	CaO	Na₂O	Fe₂O₃	K₂O	Al₂O₃	MgO	TiO₂	P₂O₆
Óxidos (% m/m)	72,0	12,4	12,0	0,1	0,9	2,0	0,4	0,1	0,1

Fonte: Elaboração própria.

O vidro sodocálcico passou pelo ensaio de distribuição granulométrica, realizado em analisador do tamanho de partícula por difração a laser (CILAS, 1180).

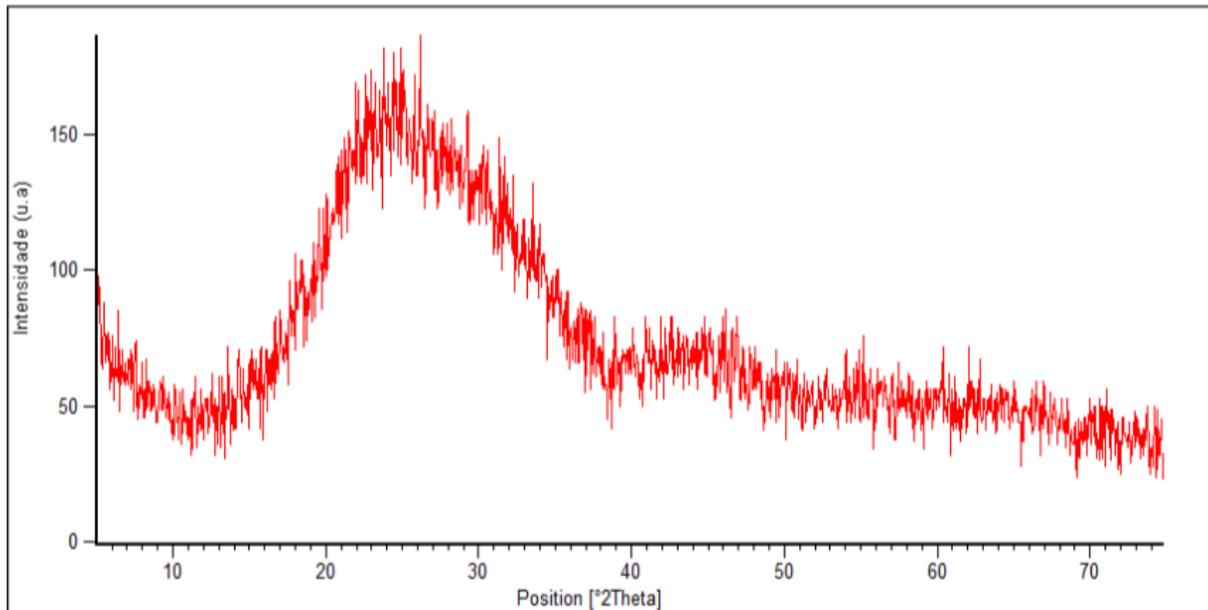
Tabela 4.3 – Distribuição granulométrica do vidro sodocálcico.

Material	D_{10%}	D_{50%}	D_{90%}
Vidro sodocálcico	<2,0	<28,0	<107,0

Fonte: Elaboração própria.

Para fins de comparação, foi realizada a análise de difração de raios X no vidro sodocálcico que mostrou a natureza amorfa de sua estrutura, visto que não apresentou nenhum pico no difratograma obtido (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Difratograma do vidro sodocálcico.



Fonte: Elaboração própria.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção de gel

A metodologia empregada foi adaptada de Asadi e Norouzbeigi (2017, 2018). A produção da sílica gel através do método sol-gel se deu por meio em três etapas principais: reação em meio ácido, reação em meio alcalino e preparo do gel. Em um primeiro momento, foi utilizado 5 g de vidro moído, o mesmo foi misturado em 100 mL de solução de ácido clorídrico (4 M) a 80 °C em um sistema de agitação magnética por 5 h. Os materiais depositados foram separados por filtração usando um funil de Buchner e depois secos a 100 °C, por cerca de 12 h. Após secos, os resíduos foram separados em amostras de 1g e então misturados em 20 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio a diferentes concentrações molares, a 90 °C, em um sistema de agitação magnética por 90 min. O objetivo dessa etapa é dissolver a sílica e produzir

uma solução de silicato de sódio, por isso foram testadas diferentes concentrações molares de hidróxido de sódio (1 M; 2,5 M; 5 M).

As impurezas sólidas que se depositaram na etapa alcalina foram removidas da solução de silicato de sódio por filtração e posteriormente descartadas. A sílica gel foi obtida através da titulação de ácido sulfúrico (2,5 M) à solução de silicato de sódio sob agitação constante até que a amostra atingisse o pH 7, necessário para a formação da sílica gel.

Assim que o pH foi alcançado, as amostras passaram por uma etapa de envelhecimento de, no mínimo, 18 h. Depois de envelhecido o gel foi quebrado suavemente e a pasta foi centrifugada a 9000 rpm, por 5 min, a uma temperatura de 9 °C, o sobrenadante foi descartado e os géis foram transferidos para um recipiente onde foram levados à estufa para secar a 110 °C por 12 h, para formação de xerogel.

As amostras após secas, foram submetidas a uma lavagem adicional com água deionizada para uma remoção mais efetiva dos minerais e impurezas da sílica advindas do processo, a mesma foi repetida 4 vezes. Após lavada, as amostras foram levadas novamente à estufa para secar a 110 °C por cerca de 12 h, após foram maceradas manualmente, para posteriormente seguir para as caracterizações.

O fator investigado que pode influenciar na produção do gel foi a concentração da solução hidróxido de sódio.

As equações 1, 2 e 3 representam as reações relacionadas a cada etapa de produção: ácida, alcalina e de gel, respectivamente. Na primeira equação, M pode ser considerado como as impurezas metálicas residuais encontradas no vidro utilizado (Al, Mg, Na e Fe).



4.3 CARACTERIZAÇÕES

O xerogel obtido foi analisado por Difração de Raios X (DRX, Phillips X'Pert MDP), antes e após a lavagem, para estudo da cristalinidade e identificação das fases

presentes na amostra. A análise utilizou como parâmetros radiação Cu K α , velocidade de 0,05 °/min, com um passo de 1 s, em uma faixa de 5 a 75 °, utilizando fendas (slits) de 1/2 ° e janela de 20 mm.

As amostras foram caracterizadas através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu IRAffinity-1) para identificação dos principais grupos funcionais presentes. Para a obtenção dos espectrogramas todas amostras foram misturadas ao KBr em uma concentração aproximadamente constante, além disso foram realizadas as seguintes configurações de ensaio: região de infravermelho médio (4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹), com 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

A área de superfície específica das amostras foi caracterizada pelo Método Brunauer, Emmett e Teller (BET, Quantachrome, Nova 1000e). Para isso, foi utilizado nitrogênio líquido e gasoso 5.0. A amostra que já havia sido seca em estufa a 100 °C por pelo menos 24 h, passou por uma segunda secagem à vácuo por mais 1 h antes de iniciar a análise.

A técnica analítica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS, Oxford Instruments SwiftED3000) foi utilizada para uma análise elementar do xerogel e assim identificar os elementos presentes na amostra.

Para realizar a análise granulométrica foi empregado o granulômetro Cilas 1180, nele as amostras foram dispersas em água. Por meio da análise da distribuição do tamanho das partículas é possível inferir sobre a influência das condições de síntese que foram aplicadas na morfologia do produto obtido.

A massa das amostras foi determinada utilizando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg, equipamento da marca Shimadzu modelo AX200.

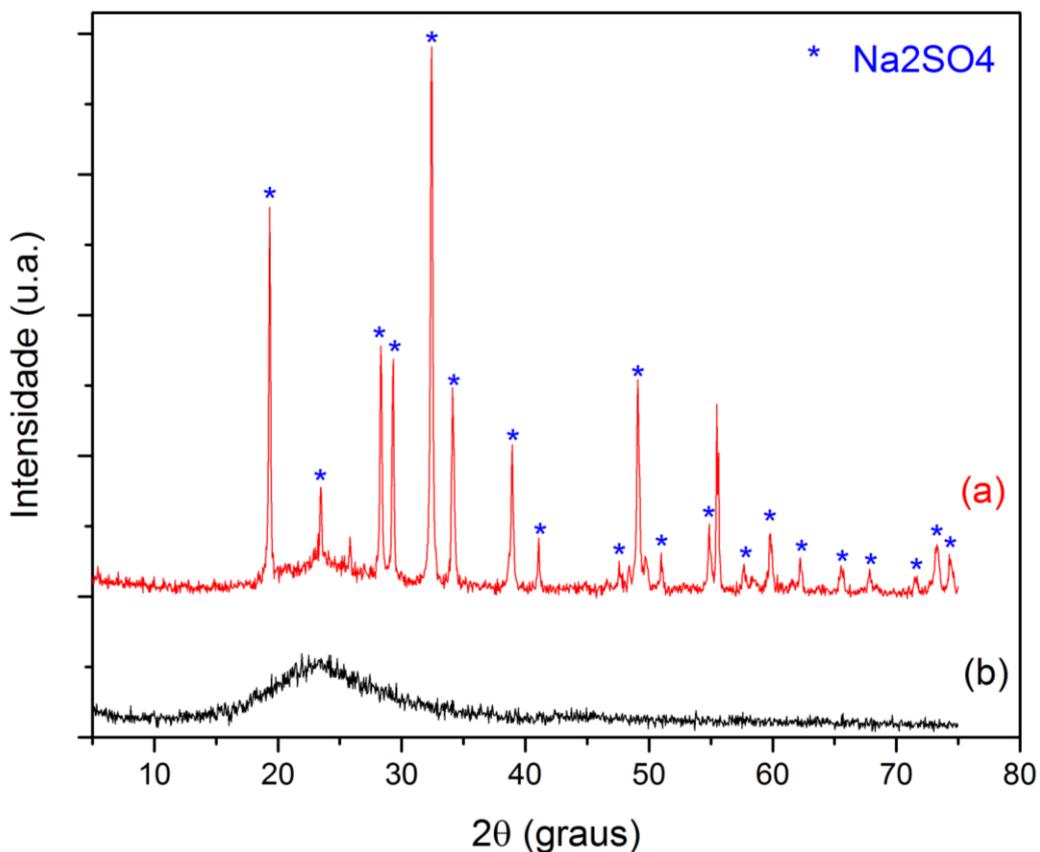
Por fim, uma análise qualitativa do tamanho e formato dos grãos foi obtida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e foram realizadas em equipamento da marca Carl Zeiss, modelo EVO MA10 a 10 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DRX

Com objetivo de analisar a heterogeneidade das amostras obtidas, através da verificação de fases cristalinas, foi utilizada a técnica de Difração de Raios X. Depois de aplicar toda a metodologia descrita, uma amostra foi selecionada para análise de DRX; a análise foi repetida após o processo de lavagem com água deionizada. Os padrões de DRX do xerogel de sílica sintetizado a partir de resíduo de vidro são mostrados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Difratoograma de DRX da amostra (a) de xerogel sem lavar, (b) de xerogel lavado.



Fonte: Elaboração própria.

Ao realizar a análise do difratograma após a formação do xerogel, antes de lavar, é possível identificar fases cristalinas na amostra e um halo amorfo centrado próximo de 23° (2θ) (Figura 5.1 a). A ausência de lavagem da amostra fica evidente

devido a presença de picos cristalinos nítidos, identificados como sendo Na_2SO_4 , resquício da última etapa do processo de formação do gel. Sem lavar o gel com água deionizada, o íon de sódio na forma de sulfato de sódio permanece preso ao gel, o que mostra a sua natureza cristalina. Segundo Kalapathy *et. al.* (2002), em pH ácido, a gelificação é mais lenta e, portanto, os íons de sódio podem se difundir para fora da matriz do gel e podem ser lavados facilmente para produzir uma sílica de alta pureza.

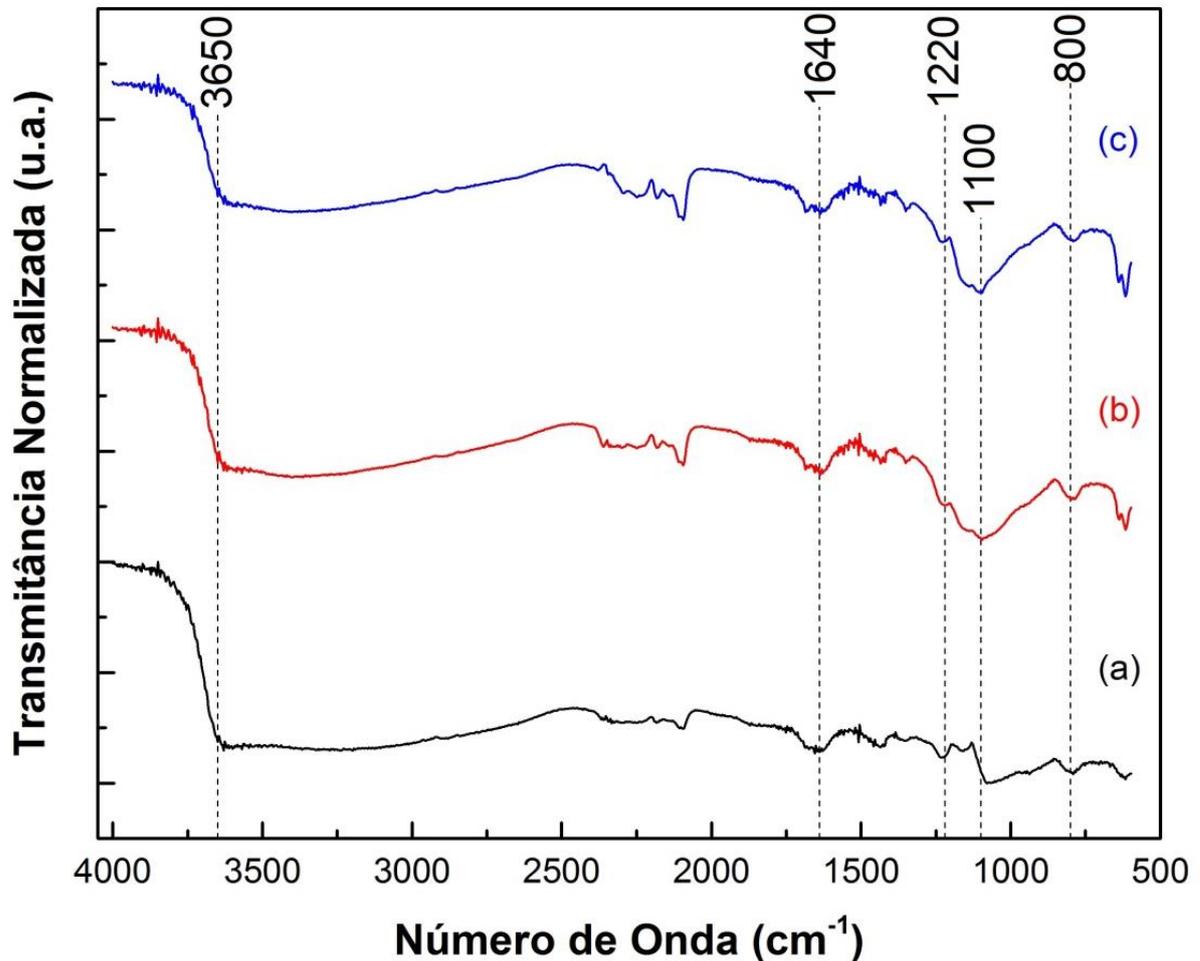
Após lavagem com água deionizada, a amostra de xerogel foi seca e analisada novamente. O difratograma obtido a partir da análise da amostra lavada (Figura 5.1 b) não mostrou nenhum pico definido, demonstrando comportamento característico de sólidos amorfos, como a sílica gel, ao apresentar um halo amplo centrado entre 15° e 35° (2θ) (Kamath & Proctor, 1998; Prasad & Pandey, 2012; Rivera et al., 2018).

Dessa forma, é possível concluir que o método sol-gel utilizado, em conjunto com a lavagem do xerogel, é capaz de remover os íons que não são de interesse à formação da sílica gel.

5.2 ANÁLISE DE GRUPOS FUNCIONAIS POR FTIR

O FTIR foi usado para identificar os principais grupos funcionais, indicando mudanças estruturais nas amostras analisadas. De acordo com a Figura 5.2, bandas características de sílica foram encontradas nas três amostras de sílica xerogel. Por meio dos espectros FTIR, foi possível observar as bandas atribuídas à vibração assimétrica ($1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) e simétrica (800 cm^{-1}) de estiramento do grupo Si-O-Si (siloxano) (Kalapathy et al., 2000; Kamath & Proctor, 1998; Kaya et al., 2020; Srivastava et al., 2013, 2015). Tal vibração assimétrica da ligação Si-O ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) compõe a rede estrutural de sílica (Estella et al., 2007).

Figura 5.2 – Espectros FTIR das amostras a) Xerogel NaOH 1 M, b) Xerogel NaOH 2,5 M, c) Xerogel NaOH 5 M.



Fonte: Elaboração própria.

Além de uma ampla banda entre 3690-3550 cm^{-1} indicando a presença de grupos silanóis isolado e de superfície Si-OH (Srivastava et al., 2013) e, possivelmente, de água remanescente que teria sido absorvida (Srivastava et al., 2015). Em geral, a intensidade desta banda de adsorção pode estar associada à quantidade de Si-OH residual, que é inversamente relacionada ao grau de condensação (Estella et al., 2007). A presença de água é confirmada pelo aparecimento típico da banda da vibração de flexão para ligações -OH em torno de 1632 cm^{-1} (Kamath & Proctor, 1998). A presença de grupos OH ligados à superfície por ligações de hidrogênio é comum em partículas de sílica, isso acontece devido ao aglomerado de partículas de sílica produzido na etapa de gelificação, que culmina no aumento da força de ligação intermolecular do hidrogênio (Aspasio et al., 2018).

A solubilização do silicato de sódio com ácido leva à formação de grupos silanóis, enquanto os grupos siloxanos são formados a partir da condensação (Azat et al., 2019).

Os picos em 1220, 1100 e 800 cm^{-1} são atribuídos aos modos de vibração da rede de sílica gel amorfa (Kamath & Proctor, 1998; Patel et al., 2016; Srivastava et al., 2013, 2015). Os espectros de FTIR obtidos para os xerogéis sintetizados em diferentes condições foram muito semelhantes, mostrando que a estrutura química dos materiais pouco depende da concentração molar de hidróxido de sódio.

Os resultados mostram que a intensidade dos picos cresce levemente com o aumento da concentração de NaOH na fase de dissolução do silicato de sódio, com exceção para a ampla banda centrada em 3600 cm^{-1} atribuído aos grupos de hidroxilas. Além disso, podemos confirmar a observação de picos de absorção do grupo hidroxila através da análise das amostras; ativo comum presente na superfície de sílica pirogênica ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ e 1640 cm^{-1}) (Pijarn et al., 2010).

A utilização de pH mais baixo que o utilizado no presente trabalho para a etapa de gelificação altera a principal forma da sílica de SiO_2 para Si(OH)_4 . Kalapathy *et al.* (2002) explicam em seu trabalho que a redução do pH gera uma intensificação das bandas de silanóis, da mesma forma que ocorreu no presente trabalho. No valor de pH utilizado na etapa de gelificação as ligações Si-O-Si covalentes são as responsáveis pela estrutura do gel.

5.3 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR BET

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a área superficial específica. Os resultados foram bastante diversificados de acordo com as variações na rota de síntese.

Tabela 5.1 – Área superficial específica das amostras obtidas.

Amostra	Área superficial (m^2g^{-1})
1 M	207,7
2,5 M	219,7
5 M	151,2

Fonte: Elaboração própria.

A área superficial específica obtida para as concentrações de 1 M e 2,5 M foram muito próximas, $207,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $219,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente, não indicando influência da etapa alcalina para esse resultado analisado. Todavia, para a concentração de 5 M a área superficial é relativamente menor, $151,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Para fins de comparação, a Tabela 5.2 mostra os dados para área superficial e tamanho de partícula para sílica gel comercial (Sigma Aldrich).

Tabela 5.2 – Sílica gel comercial.

Referência (SKU)	Área superficial (m^2g^{-1})	Tamanho de partícula (μm)
60737	530	40-63
60741	470-530	63-200
78991	250-350	75-200
717185	≥ 480	40-63

Fonte: Sigma Aldrich.

Como é possível notar, os valores obtidos para área superficial das amostras encontram-se próximos do que se espera para a sílica gel comercial utilizada em colunas de cromatografia (referência SKU 78991).

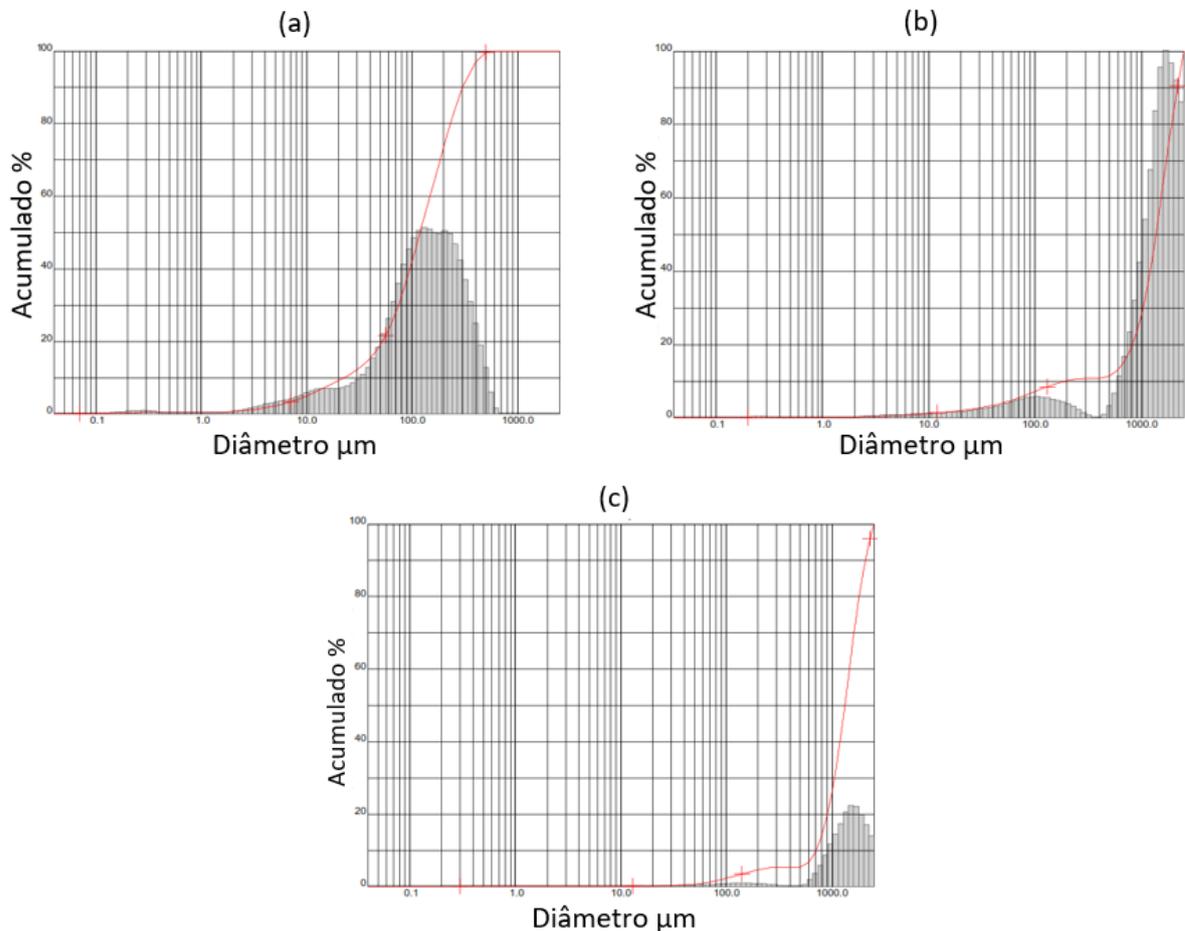
Outrossim, a área superficial específica encontrada no xerogel produzido através das duas menores concentrações de NaOH (1 e 2,5 M) se mostrou muito próximo do que o encontrado na literatura (Kaya et al., 2020; Oliveira et al., 2020), em alguns casos podendo ser até maior (Kaya et al., 2020; Yalçın & Sevinç, 2001).

Os resultados indicam que o processo pode ser otimizado utilizando menores concentrações de NaOH, visto que a maior concentração não se traduziu no melhor resultado para a área superficial.

5.4 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Partindo de uma análise a olho nu, todas as amostras obtidas se assemelhavam em cor e formato de aglomerados. A distribuição granulométrica das amostras obtidas apontou uma disparidade grande entre os tamanhos das partículas, como podemos perceber na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Análise da distribuição granulométrica das amostras obtidas (a) 1 M, (b) 2,5 M e (c) 5 M.



Fonte: Elaboração própria.

É possível observar no resultado obtido para a amostra 1 M que existe uma variação menor nos tamanhos de partícula, além de apresentar 10% das partículas com diâmetro de até 22,5 μm . Esse resultado é próximo ao encontrado por Feitosa e Giaccon (2015) para as amostras obtidas antes de passarem pelo processo de moagem.

A distribuição granulométrica da amostra de 2,5 M (Figura 5.3b) apresenta grande dispersão para os tamanhos de partículas, podendo ser separada em dois grupos distintos. Tal resultado poderia estar associado à uma diferença no tamanho de partículas de impurezas em comparação com as partículas de SG.

Outrossim, é preciso considerar as chances de que o diâmetro médio das partículas das amostras de NaOH 2,5 M e 5 M pode ter atingido estes valores porque o material é um aglomerado, o que pode ter influenciado pela irregularidade acentuada

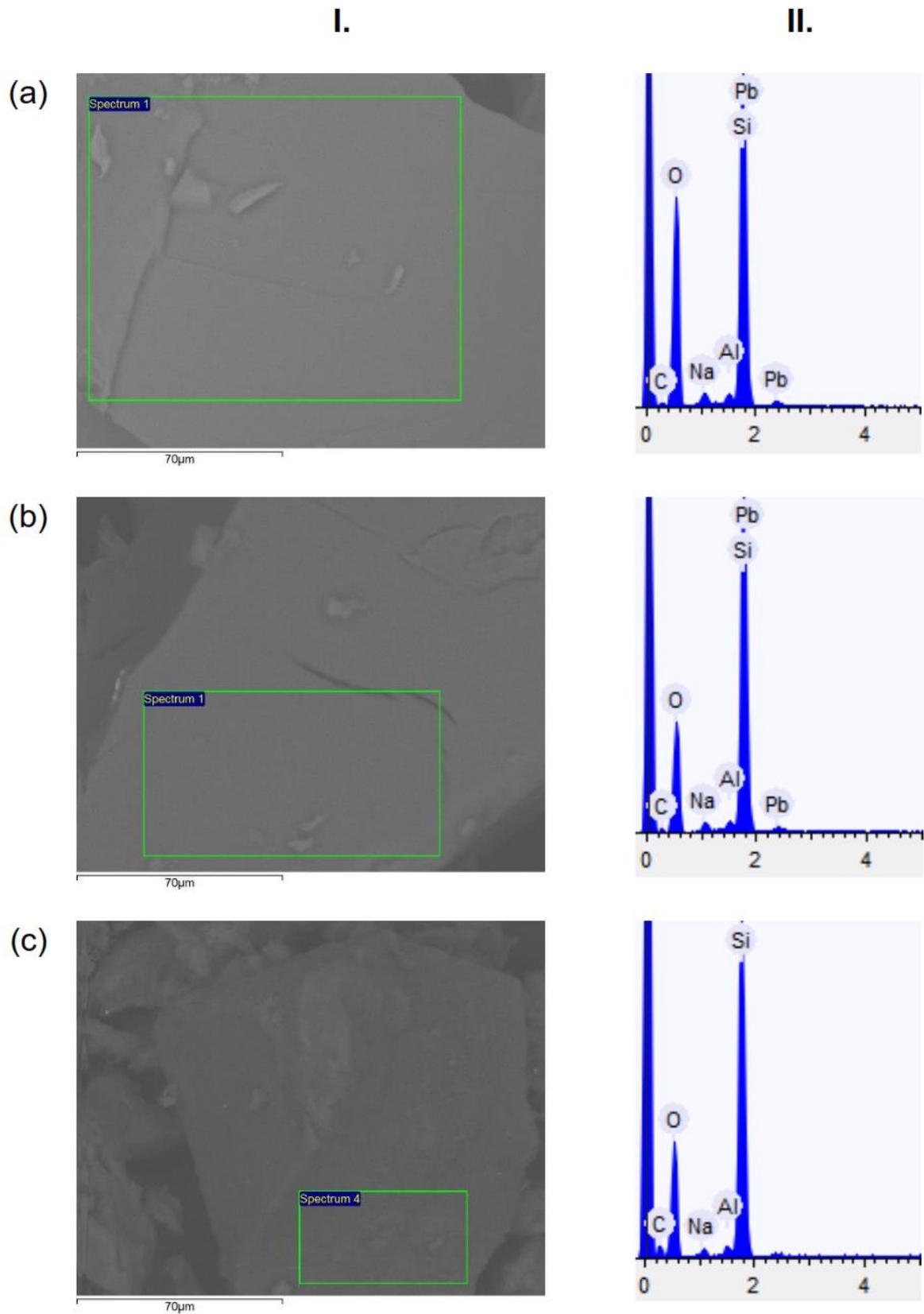
no formato de partículas, posteriormente corroborada pelas imagens do MEV. É preciso levar em consideração que o tipo de análise granulométrica utilizada, por difração a laser, considera a partícula esférica, o que não é o caso das amostras de xerogel obtidas.

Os resultados obtidos indicam que a área superficial específica provavelmente é menos influenciada pelo tamanho de partícula do que pela porosidade e formato, uma vez que a amostra 2,5 M que possui o maior diâmetro médio (1333,1 μm) foi também a que apresentou a maior área superficial (219,7 m^2g^{-1}). Esta maior área superficial pode estar relacionada à uma maior quantidade de micro e mesoporos na estrutura deste material.

5.5 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR POR EDS

A Figura 5.4 apresenta as imagens de MEV que indicam a área da amostra que foi utilizada para quantificar os dados do EDS extraídos. O perfil EDS para as amostras obtidas pode ser visto na Figura 5.4II.

Figura 5.4 – I. MEV, II. EDS, a) 1 M, b) 2,5 M e c) 5 M.



Fonte: Elaboração própria.

Além dos picos de Si e O que já eram esperados, outros picos estão presentes no espectro de EDS. O surgimento do pico de carbono pode estar associado à fita de carbono utilizada para fixar a amostra no porta-amostras para realização da análise.

A análise da composição elementar foi realizada através do estudo EDS e os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.3 – Composição elementar de amostras de sílica obtidas da análise de EDS.

Elemento	1 M (Peso %)	2,5 M (Peso %)	5 M (Peso %)
Carbono (C)	6,7	9,1	19,1
Oxigênio (O)	59,6	49,0	47,2
Sódio (Na)	1,2	1,1	1,0
Alumínio (Al)	0,7	0,7	0,7
Silício (Si)	30,4	38,0	32,0
Chumbo (Pb)	1,3	2,1	-

Fonte: Elaboração própria.

É possível observar que todas as amostras apresentaram elementos residuais do processo (Na e Al). No entanto, somados esses elementos correspondem a menos que 4% em peso da amostra. O chumbo é um elemento atípico em vidros comuns, mas pode ser encontrado em certas composições de vidros como um agente afinante, especialmente em vidros do tipo cristal. Apesar de não ter aparecido no FRX realizado na amostra de vidro sodocálcico, uma justificativa para a presença de chumbo na amostra pode ser uma provável contaminação proveniente de outros tipos de vidros que são armazenados próximos.

A composição química das amostras consiste principalmente de sílica, sendo que a amostra 1 M apresentou uma razão molar O/Si muito próxima de 2. Tal resultado, é similar ao que foi encontrado por Mourhly *et al.* (2019) que utilizou pedrapomes como precursor de silício.

De maneira global, é possível identificar que os elementos presentes em maior quantidade nas amostras de xerogel analisadas, silício e oxigênio (SiO₂), somam entre 80 e 90% em massa do total de elementos encontrados indicando uma pureza elevada.

5.6 PESAGEM DAS AMOSTRAS

Para fins de comparação, a massa das amostras foi determinada através do emprego de uma balança de precisão e os resultados aproximados estão detalhados na Tabela 5.3.

Tabela 5.4 – Peso das amostras de xerogel obtidas após moagem.

	1 M	2,5 M	5 M
Peso (g)	0,11	0,42	0,60

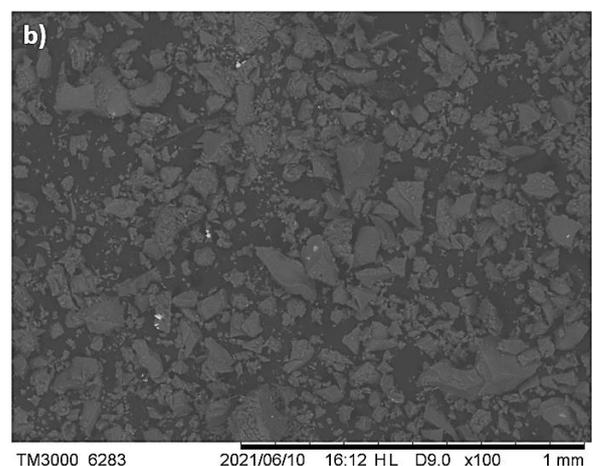
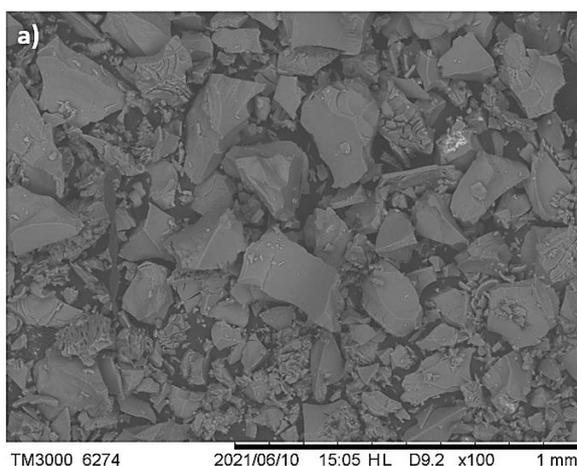
Fonte: Elaboração própria.

Os resultados indicam uma correlação entre a concentração da etapa alcalina e a quantidade de amostra obtida, quanto maior a concentração molar, maior o peso da amostra. Esse resultado está de acordo com o esperado, visto que esta etapa está diretamente relacionada à dissolução de silicatos de sódio.

5.7 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA POR MEV

A Figura 5.5 apresenta as micrografias em MEV das amostras 1 M e 5 M de xerogel. Ambas imagens se encontram com uma ampliação de 100x para que possamos observar o formato irregular das partículas aglomeradas.

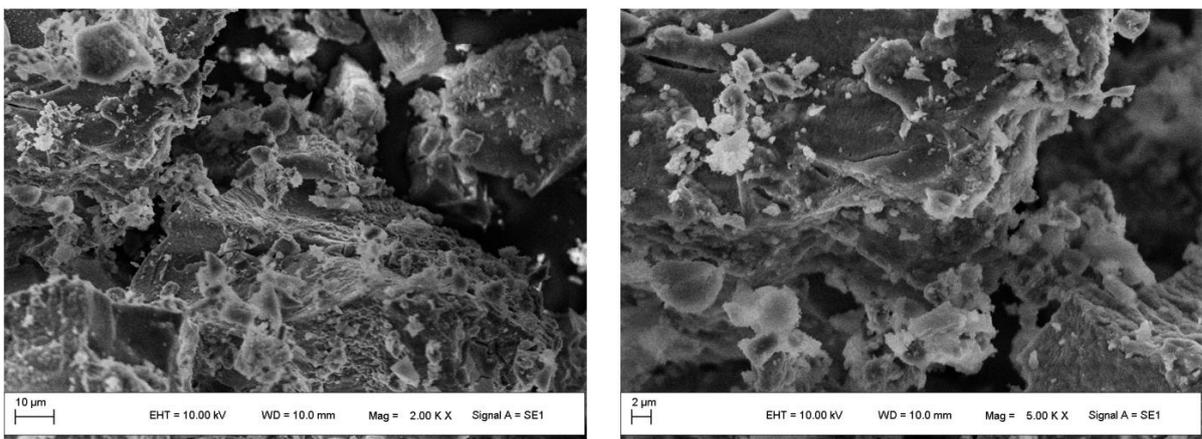
Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de xerogel a) 1 M e b) 5 M.



Fonte: Elaboração própria.

Além das diferenças na distribuição de tamanhos de partículas, não houve nenhuma outra diferença significativa. Portanto, escolheu-se aleatoriamente uma amostra para analisar através de uma ampliação maior. A Figura 5.6 apresenta maiores ampliações da amostra obtida utilizando-se a concentração de 2,5M.

Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de xerogel obtidas a NaOH 2,5 M com diferentes ampliações.



Fonte: Elaboração própria.

A micrografia de MEV presente na Figura 5.6 revelou que o gel aparentemente apresenta formato de aglomerado denso.

Além disso, a amostra apresenta partículas que variam de 2 µm a 20 µm, podendo atingir dimensões de nanosílica. Pode-se observar que os aglomerados presentes na amostra são compostos de partículas primárias finas.

6 CONCLUSÃO

Inicialmente, o trabalho apresentou uma revisão da literatura sobre o tema de consumo e geração de resíduos, bem como uma abordagem sucinta sobre extração de matéria prima, reciclagem e reutilização de produtos ao final de vida útil. Ademais, foi retratado o cenário da reciclagem de vidro e como é possível encontrar outras formas de reutilizá-lo além do procedimento padrão de reciclagem por fundição, como é o caso da fabricação de outros produtos e agregados através do processo sol-gel.

Em um processo de reciclagem em ciclo aberto, o estudo mostrou ser possível sintetizar sílica xerogel de baixo custo utilizando resíduo de vidro como precursor de silício. O método sol-gel empregado se apresentou promissor pois além de permitir a obtenção de pureza alta, proporcionou elevada área superficial ($219 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para precipitação usando 2,5 M de NaOH e $207,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para precipitação usando 1 M de NaOH) e partículas menores que $2 \mu\text{m}$, características necessárias em aplicações como catalisadores e dessecantes.

Por meio da análise dos difratogramas verificou-se a influência de realizar a lavagem do xerogel após a secagem para remoção de resíduos e impurezas advindas do processo de síntese, através do qual foi possível obter um pó de estrutura amorfa e, portanto, muito reativo.

O estudo realizado por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) mostrou que todas as amostras possuem elementos residuais, no entanto seu somatório era menor do que 4% em peso. Apesar de todos apresentarem como elementos majoritários o silício e o oxigênio, na faixa de 80 a 90%, a amostra 1 M apresentou uma razão molar O/Si muito próxima de 2 característico da sílica.

A variação na concentração de NaOH não trouxe variações muito significativas nas análises físico-químicas, principalmente nas amostras 5 M. No entanto, através da pesagem das amostras, é possível inferir uma correlação entre a etapa de dissolução de silicatos de sódio e a quantidade de amostra obtida. Ao que tudo indica, a amostra que possui resultados mais pertinentes foi a 1 M a qual apresentou alta área superficial ($207,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), 10 % das partículas abaixo de $22,5 \mu\text{m}$ e uma razão molar O/Si mais próxima de 2.

Os espectogramas de FTIR mostraram que a concentração de NaOH pouco influenciou nos picos identificados. Além disso, foi possível identificar grupos funcionais similares aos encontrados nos produtos comerciais e identificados em

literatura. A partir do espectro do xerogel de sílica percebe-se que é possível sintetizar sílica xerogel relativamente pura ao seguir o procedimento estudado utilizando matéria-prima reutilizada, o vidro.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a viabilidade da utilização do vidro como precursor de partículas de sílica gel. No entanto, para o desenvolvimento deste estudo e não foi possível testar outros solventes, ou variar o tempo e a temperatura das reações para avaliar as suas influências. Sem sombra de dúvidas, mais estudos devem ser realizados para avaliar melhorias nas propriedades da sílica gel obtida.

Ao finalizar o presente trabalho ficam algumas sugestões para trabalhos futuros para preencher lacunas e questões não respondidas neste momento:

- Realizar análise por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) ou Fluorescência de Raios X (FRX) nas amostras resíduo de vidro antes de iniciar o processo de síntese e depois, para quantificar o rendimento de extração de sílica;
- Selecionar amostras de resíduo de vidro que não estejam contaminadas por chumbo (Pb), caso não seja possível, testar a dissolução aplicando ácido nítrico em diferentes concentrações (HNO_3);
- Otimizar o processo de lavagem ácida, aplicando ácido clorídrico (HCl) na etapa de gelificação e testar faixas de pH mais baixas (2, 3 e 5) para estudar os impactos na estrutura do xerogel;
- Realizar avaliação de tamanho de poros pelo Método Barrett, Joyner e Halenda (BJH), quando possível.

REFERÊNCIAS

- Alves, A. K. (2005). *Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel* [Dissertação]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Asadi, Z., & Norouzbeigi, R. (2017). Optimization of colloidal nanosilica production from expanded perlite using Taguchi design of experiments. *Ceramics International*, 43(14), 11318–11323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.332>
- Asadi, Z., & Norouzbeigi, R. (2018). Synthesis of colloidal nanosilica from waste glass powder as a low cost precursor. *Ceramics International*, 44(18), 22692–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.050>
- Aspasio, R. D., da Silva Júnior, J. F., Borges, R., & Marchi, J. (2018). Sol-gel synthesis of amorphous silica nanoparticles: study of the process parameters influence on structure and particle size distribution. *Materials Science Forum*, 912, 77–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.912.77>
- Azat, S., Korobeinyk, A. v., Moustakas, K., & Inglezakis, V. J. (2019). Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*, 217, 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>
- Bergna, H. E., & Roberts, W. O. (Eds.). (2006). *COLLOIDAL SILICA: Fundamentals and Applications* (Vol. 131). Taylor & Francis, LCC.
- Lei nº 12.305/10, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos., (2010) (testimony of BRASIL). www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm
- Brinker, C. J. (1994). Sol—Gel Processing of Silica. In *The Colloid Chemistry of Silica* (pp. 361–401). <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0234.ch018>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (Eds.). (1990). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol gel processing* (1st ed.). Academic Press, INC.
- Butler, J. H., & Hooper, P. (2011). Glass Waste. In *Waste* (pp. 151–165). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10011-7>
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials Science and Engineering: An introduction* (7th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Cesar, A. P., Paula, D. A. de, & Krom, V. (2004). Importancia da reciclagem do vidro. *VIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica; IV Encontro Latino*

- Americano de Pós-Graduação - Universidade Do Vale Do Paraíba*, 642–645.
<http://www.abividro.org.br>
- Chen, G., Lee, H., Lun, K., Lock, P., Wong, A., Tao, T., & Keung, K. (2002). Glass recycling in cement production — an innovative approach. *Waste Management*, 22, 747–753. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00047-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00047-8)
- Costa, B. S., & Diz, J. B. M. (2018). *Cultura de consumismo e geração de resíduos* Culture of consumerism and waste generation 1 Introdução. 159–183. <https://doi.org/10.9732/P.0034-7191.2018V116P159>
- Djabourov, M. (1991). Gelation - A Review. In *Polymer International* (Vol. 25).
- Dyer, T. D. (2014). Glass Recycling. In E. Worrell & M. A. Reuter (Eds.), *Handbook of Recycling: State-of-the-art for practitioners, analysts, and scientists* (pp. 191–209). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00014-3>
- Einarsrud, M.-A., Nilsen, E., Rigacci, A., Pajonk, G. M., Buathier, S., Valette, D., Durant, M., Nitz, P., & Ehrburger-Dolle, F. (2001). Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285. www.elsevier.com/locate/jnoncrysol
- Estella, J., Echeverría, J. C., Laguna, M., & Garrido, J. J. (2007). Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1–3), 274–282. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2007.01.007>
- Feitosa, B. de A., & Giacon, V. (2015). Otimização do processo hidrotérmico de extração da sílica (SiO₂) presente nas cinzas da casca do arroz (CCA). *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 13954–13961. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1283-20096-161588>
- Fernandes, I. J. (2020). *Avaliação de sílicas e materiais à base de silício obtidos a partir de cinzas de casca de arroz de diferentes processos de combustão* [Tese]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Flory, P. J. (1974). Introductory lecture. In *Faraday Discussions of the Chemical Society* (Vol. 57, pp. 7–18). <https://doi.org/10.1039/DC9745700007>
- Gomes, L. S., Furtado, A. C. R., & Souza, M. C. (2018). A Sílica e suas Particularidades. *Revista Virtual de Química*, 10(4). <http://rvq.s bq.org.br>
- Haereid, S., Einarsrud, M.-A., & Scherer, G. W. (1994). Mechanical strengthening of tmos-based alcogels by aging in silane solutions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 199–204.

- Harrison, E., Berenjian, A., & Seifan, M. (2020). Recycling of waste glass as aggregate in cement-based materials. *Environmental Science and Ecotechnology*, 4. <https://doi.org/10.1016/J.ESE.2020.100064>
- Heriyanto, Pahlevani, F., & Sahajwalla, V. (2018). From waste glass to building materials – An innovative sustainable solution for waste glass. *Journal of Cleaner Production*, 191, 192–206. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.214>
- Hermans, P. H. (1949). Gels. In P. H. Kruyt (Ed.), *Colloid Science* (Vol. 2, pp. 483–651). Elsevier Publishing.
- Hoorweg, D., & Bhada-Tata, P. (2012). What a waste - A Global Review of Solid Waste Management. In *Urban Development Series Knowledge Paper*. World Bank Group. <https://doi.org/10.1201/9781315593173-4>
- Hoorweg, D., Bhada-Tata, P., & Kennedy, C. (2013, October). Environment: Waste production must peak this century. *Nature Publishing Group*, 615–617. <https://doi.org/doi:10.1038/502615a>
- IBGE. (2015). Indicadores de Desenvolvimento Sustentável: Brasil. In *Estudos e pesquisas. Informação geográfica.* (Issue 10). <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>
- Irigon, P. I. de. (2021). *Reaproveitamento da cinza pesada determelétrica a carvão mineral para obtenção de sílica gel* [Tese]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Justino, G. (2021, December 19). *O novo Marco do Saneamento e a agenda ESG*. ConJur. https://www.conjur.com.br/2021-dez-19/publico-pragmatico-marco-saneamento-agenda-environmental-social-and-governance#_ftnref
- Kalapathy, U., Proctor, A., & Shultz, J. (2000). A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 73, 257–262.
- Kalapathy, U., Proctor, A., & Shultz, J. (2002). An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 85, 285–289.
- Kamath, S. R., & Proctor, A. (1998). Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization. *Cereal Chemistry*, 75(4), 484–487. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.4.484>
- Kaya, G. G., Yilmaz, E., & Deveci, H. (2020). Synthesis of sustainable silica xerogels/aerogels using inexpensive steel slag and bean pod ash: A comparison study. *Advanced Powder Technology*, 31(3), 926–936. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.12.013>

- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & van Woerden, F. (2018). What a Waste 2.0. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. <https://doi.org/10.1596/978-1-4648-1329-0>
- Kistler, S. S. (1931). Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, 127(3211), 741–741. <https://doi.org/10.1038/127741a0>
- Kruyt, H. R. (Ed.). (1949). *Colloid Science* (Vol. 2). Elsevier Publishing.
- Kyaw, G., Amore, O. D., Caniato, M., Travan, A., Turco, G., Marsich, L., Ferluga, A., & Schmid, C. (2017). Innovative thermal and acoustic insulation foam from recycled waste glass powder. *Journal of Cleaner Production*, 165, 1306–1315. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.214>
- Lebullenger, R., & Mear, F. O. (2019). Glass Recycling. In J. D. , H. J. , C. L. Musgraves (Ed.), *Springer Handbook of Glass* (pp. 1355–1377). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_39
- Livage, J. (1997). Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 132–138. [https://doi.org/10.1016/s1359-0286\(97\)80057-5](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(97)80057-5)
- Miranda, J. G. (2010). *Era do Plástico* [Monografia]. Faculdades Integradas Hélio Alonso.
- Mourhly, A., Jhilal, F., el Hamidi, A., Halim, M., & Arsalane, S. (2019). Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design. *Microchemical Journal*, 145, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.030>
- Musgraves, J. D., Hu, J., & Calvez, L. (2019). *Handbook of Glass*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>
- Nayak, J., & Bera, J. (2009). A Simple Method for Production of Humidity Indicating Silica Gel from Rice Husk Ash. In *Journal of Metals, Materials and Minerals* (Vol. 19, Issue 2).
- Okoronkwo, E. A., Imoisili, P. E., & Olusunle, S. O. O. (2013). Extraction and characterization of Amorphous Silica from Corn Cob Ash by Sol-Gel Method. *Chemistry and Materials Research*, 3(4), 68–72. www.iiste.org
- Oliveira, A. M. de, Ferreira, R. A. dos R., & Filho, P. C. M. (2020). Production of silica gel from waste metal silica residue. *Materials Letters*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128125>

- Patel, K. G., Misra, N. M., & Shettigar, R. R. (2016). Preparation and Characterization of Silica Gel from Wheat Straw. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 7(5), 344–347. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2016.7.5.603>
- Piatti, T. M., & Rodrigues, R. A. F. (2005). Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. *EdUFAL*. www.edufal.ufal.br
- Pierre, A. C. (2020). Introduction to Sol-Gel Processing. *Introduction to Sol-Gel Processing*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-38144-8>
- Pijarn, N., Jaroenworoluck, A., Sunsaneeyametha, W., & Stevens, R. (2010). Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. *Powder Technology*, 203(3), 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.007>
- Prado, A. G. S., Faria, E. A., & Padilha, P. M. (2005). Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova*, 28(3), 544–547. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000300030>
- Prasad, R., & Pandey, M. (2012). Rice Husk Ash as a Renewable Source for the Production of Value Added Silica Gel and its Application: An Overview. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 7(1), 1–25.
- Rivera, J. F., Cuarán-Cuarán, Z. I., Vanegas-Bonilla, N., & Mejía de Gutiérrez, R. (2018). Novel use of waste glass powder: Production of geopolymetric tiles. *Advanced Powder Technology*, 29(12), 3448–3454. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.023>
- Schandl, H., Fischer-Kowalski, M., West, J., Giljum, S., Dittrich, M., Eisenmenger, N., Geschke, A., Lieber, M., Wieland, H., Schaffartzik, A., Krausmann, F., Gierlinger, S., Hosking, K., Lenzen, M., Tanikawa, H., Miatto, A., & Fishman, T. (2018). Global material flows and resource productivity forty years of evidence. *Journal of Industrial Ecology*, 22(4), 827–838. <https://doi.org/10.1111/jiec.12626>
- Silva, R. v., de Brito, J., Lye, C. Q., & Dhir, R. K. (2017). The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 167, pp. 346–364). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.185>
- Srivastava, K., Rani, A., & Head, &. (2015). A Facile Method for Production of Amorphous Silica from Perlite under Microwave Irradiation. In *International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research* (Vol. 4, Issue 1). www.irjcjournals.org

- Srivastava, K., Shringi, N., Devra, V., & Rani, A. (2013). Pure Silica Extraction from Perlite: Its Characterization and Affecting factors. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2. www.ijirset.com
- The World Bank. (2014). *GDP Growth (Annual %)*. World Bank Data. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- UN Department of Economics and Social Affairs. (2015). *World population projected to reach 9.7 billion by 2050 | UN DESA | United Nations Department of Economic and Social Affairs*. UN Department of Economic and Social Affairs. <https://doi.org/10.1086/529008>
- United Nations. (2015). Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. In *Objetivos de desenvolvimento sustentável* (pp. 1–49).
- Vareda, J. P., Lamy-Mendes, A., & Durães, L. (2018). A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends. *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 211–216. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.09.016>
- Vinci, G., D'Ascenzo, F., Esposito, A., Musarra, M., Rapa, M., & Rocchi, A. (2019). A sustainable innovation in the Italian glass production: LCA and Eco-Care matrix evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 223, 587–595. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.03.124>
- Walcarious, A. (2001). Electroanalysis with Pure, Chemically Modified, and Sol-Gel-Derived Silica-Based Materials. *Wiley*, 17(8–9), 701–718.
- Yadav, V. K., Suriyaprabha, R., Khan, S. H., Singh, B., Gnanamoorthy, G., Choudhary, N., Yadav, A. K., & Kalasariya, H. (2019). A novel and efficient method for the synthesis of amorphous nanosilica from fly ash tiles. *Materials Today: Proceedings*, 26, 701–705. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.013>
- Yalçın, N., & Sevinç, V. (2001). Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*, 27, 219–224.
- Zimmer, A., & Bragança, S. R. (2019). A review of waste glass as a raw material for whitewares. *Journal of Environmental Management*, 244, 161–171. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.05.038>