

CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE REFRAATÓRIOS DE SÍLICA**Viviana Possamai Della, Ingeborg Kühn e Dachamir Hotza**

Departamento de Engenharia Mecânica/Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Recebido em 15/9/00; aceito em 23/5/01

CHARACTERIZATION OF RICE HUSK ASH FOR USE AS RAW MATERIAL IN THE MANUFACTURE OF SILICA REFRACTORY. The characterization of rice husk ash, a deriving by-product of the burning of the rice husk during the rice processing is the object of this study. This by-product, for being rich in silica, can be an important raw material for the production of siliceous ceramics, such as thermal insulators and refractory. A combination of surface analysis, thermal analysis and microscopy analysis techniques was used for the characterization. The characterized by-product presented as main component the silica, under amorphous form, with a maximum content of alkalis around 1%, features that become it potentially interesting for the production of ceramic materials.

Keywords: rice husk ash; silica; refractory.

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de reduzir a geração de resíduos nos processos industriais e agrícolas, principalmente os poluentes, bem como melhor reaproveitá-los, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido em pesquisas para a transformação destes, até então considerados apenas resíduos industriais, em subprodutos de interesse comercial.

Com a constante evolução da indústria cerâmica, torna-se cada vez mais necessária a busca de meios tecnológicos que tragam melhorias à relação custo/benefício dos materiais produzidos. O uso de matérias-primas alternativas, mudanças nos processos industriais, bem como a adequação das propriedades às condições de serviço, são pontos de extrema importância na indústria de refratários e produtos cerâmicos em geral.

Do processo de beneficiamento do arroz tem-se como resíduo a casca de arroz (CA), que devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) e custo praticamente nulo, vem cada vez mais substituindo a lenha empregada na geração de calor e de vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos. Mediante a queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais com temperatura controlada, é produzida a cinza de casca de arroz (CCA), denominada residual quando é obtida sem controle de temperatura e tempo de exposição.

A estimativa para produção nacional de arroz em casca para a safra 2000/2001, segundo dados do IBGE¹ é de aproximadamente 11.089.788 toneladas. No Brasil a região Sul apresenta a maior produção com cerca de 5.957.569 toneladas, onde o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional, com estimativa de safra em torno de 4.986.875 toneladas, o que representa cerca de 44,9% da produção nacional. Santa Catarina ocupa o 3º lugar com 799.031 toneladas representando 7,2% da produção nacional.

Considerando que do total de arroz colhido 23% correspondem à casca e 4% correspondem à cinza, conclui-se que 443.591 toneladas deste resíduo são geradas no país. Deste total o estado do Rio Grande do Sul contribui com 199.475

toneladas e Santa Catarina com 31.961 toneladas de cinza somente no ano de 2000.

Durante o processo de beneficiamento do arroz, resulta como subproduto a casca de arroz, que representa cerca de 23% do peso do arroz. Esta casca devido a sua alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, leva a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste e muita cinza². Atualmente, parte desta casca está sendo utilizada na fabricação de blocos e painéis empregados na construção civil, onde substitui a fibra de madeira comumente utilizada³. Uma grande quantidade desta casca é reaproveitada dentro da própria usina de beneficiamento do arroz onde, a partir da sua combustão, é gerado calor para a parboilização dos grãos. Como resíduo desta combustão, é produzida a cinza de casca de arroz. Esta cinza, até então útil somente para estabilização de solos (ainda sem comprovação técnica) e aterros sanitários, devido ao seu elevado teor de óxido de silício, está sendo utilizado, segundo Fonseca², na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários, bem como na produção de cimento portland e na forma de agregado em argamassas e concretos³.

A CCA é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%), que pode ser usada como componente principal de massas cerâmicas para a produção de refratários silicosos ácidos. Este tipo de refratário a base de sílica possui ótimas propriedades, tal como alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, maior que a dos tijolos feitos a base de argila e, por isso, tem como aplicação a fabricação de abóbadas de fornos de grande porte⁴.

A fabricação de materiais cerâmicos do tipo refratário ou isolante que utilizem a cinza de casca de arroz (Figura 1) seja como componente principal ou como secundário, é uma alternativa para solucionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de gerar um produto de maior valor agregado sem que haja a produção de um novo resíduo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), utilizando-se um equipamento de análise térmica simultânea Netzsch ST409, na temperatura de 1400°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada no difratômetro XPERT da Phillips, com tubo de Cu (K α). A

*e-mail: viviana@pg.materiais.ufsc.br

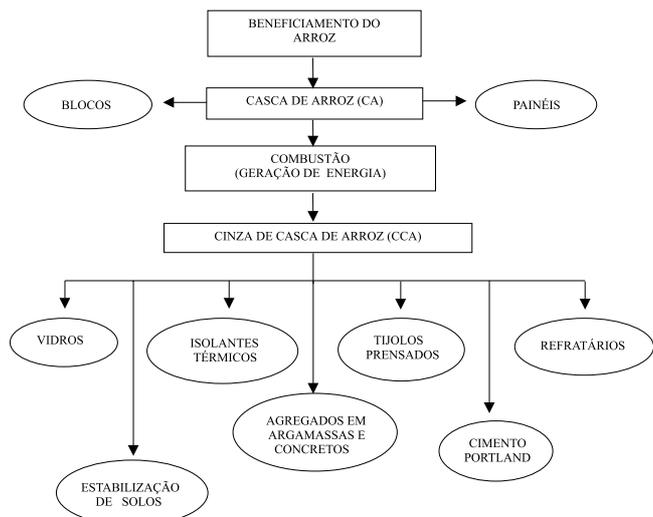


Figura 1. Organograma de aplicação da cinza de casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz.

cinza de casca de arroz, na forma de pó, encontrava-se orientada aleatoriamente.

O valor de área superficial da cinza foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) por adsorção de nitrogênio, em equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000.

Para determinação da distribuição granulométrica da CCA foi adotado o método de peneiramento a seco segundo procedimento da AICE (apud [5]), e a técnica de difratometria a laser utilizando-se o equipamento Cilas 1064L, que usa água destilada como meio suspensor a temperatura de $23,0 \pm 1^\circ\text{C}$.

A umidade residual da cinza foi determinada através da diferença percentual de peso da cinza *in natura* e após secagem em estufa a 60°C durante 48 horas, segundo a norma brasileira MB-15/NBR-8293/1983.

O teor de carbono foi determinado (a) através da média obtida pelo método de calcinação em forno tubular a temperatura de 500°C por 90 min, segundo metodologia do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas/USP); e (b) pelo método gravimétrico, por titulação com solução de hidróxido de bário, segundo metodologia descrita em Vogel⁶.

A determinação do teor de materiais voláteis foi feita conforme especificações da norma brasileira MB-15/NBR-8290/Dez 1983, em mufla Quimis.

A densidade picnométrica foi determinada no picnômetro Nova 1000 da Quantachrome, estando o material sob a forma de pó.

Para a caracterização microestrutural, a CCA foi depositada sobre fita de carbono e então recoberta com fino filme de ouro. Foi então observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips XL 30. A determinação da composição química qualitativa foi realizada em microsonda com espectrômetro de energia dispersiva (EED) acoplada ao MEV, enquanto que a análise quantitativa foi realizada através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), a partir do resíduo da perda ao fogo a 1000°C .

Para determinação da fusibilidade (cone de fusão), referente ao método de ensaio 1.24 da AICE (apud [5]), a CCA foi seca e moída até resíduo igual ou inferior a 2% em malha 200 mesh (75 μm). A partir desta cinza foram feitos dois cones com dimensões de 35 mm de altura e 35 mm de diâmetro. O processo de queima destes cones iniciou com aquecimento a partir da temperatura ambiente até 1280°C , seguindo uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, com um patamar de queima de 6 min nesta temperatura. Após resfriamento foram medidas as variações dimensionais dos cones quanto à altura e diâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a análise química da amostra de CCA utilizada neste trabalho, que foi determinada por FRX e, para efeito de comparação, uma composição típica encontrada na literatura⁷.

Tabela 1. Composição química, em óxidos, da cinza de casca de arroz analisada neste experimento em comparação com a composição típica de refratários de sílica.

Óxidos	Percentual em Massa	
	Amostra de CCA analisada	Composição Típica Singer ⁷
SiO ₂	97,87	92 - 96
Al ₂ O ₃	0,13	0,5 - 3,0
Fe ₂ O ₃	0,06	0,5 - 2,5
CaO	0,50	1,5 - 3,0
MgO	0,74	
K ₂ O	0,88	0,3 - 1,5
Na ₂ O	0,12	
MnO	0,25	-
TiO ₂	0,01	-
P ₂ O ₅	0,71	-

(-) valor não especificado pelo autor

Esta análise química revelou um percentual de SiO₂ de 96,65%, tendo como principais impurezas (em quantidades inferiores a 1%) K₂O, CaO, Al₂O₃, MgO e P₂O₅. Dentre os óxidos detectados, K₂O, CaO e P₂O₅, são considerados fundentes e formadores de fase vítrea, uma vez que tendem a baixar o ponto de fusão e por isto são indesejáveis em materiais refratários.

Segundo Nakata et al⁸, o potássio contido na CCA, acelera tanto a fusão das partículas quanto à cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material. A composição química da cinza varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, bem como do tipo de arroz propriamente dito⁹.

Comparando o percentual de óxidos obtidos na amostra com valores da literatura, nota-se que o teor de SiO₂ está acima do comumente encontrado, e que o percentual dos outros elementos está abaixo dos valores padrão, com exceção dos álcalis que apresentaram um teor dentro da média. Estes resultados indicam que a matéria-prima em análise neste trabalho apresenta composição química favorável à produção de refratários silicosos, não necessitando, em princípio, correção de composição por adição de outras matérias-primas.

A análise mineralógica mostrou que a cinza apresenta sílica na forma amorfa (Figura 2). A presença de sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) está diretamente ligada à temperatura e ao método de obtenção da cinza. Quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo

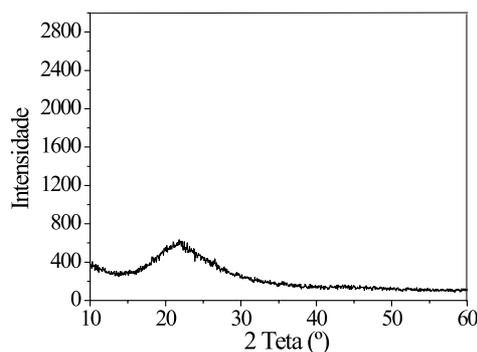


Figura 2. Difratograma de raios-X da cinza de casca de arroz.

de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa³.

Considerando que a fase predominante seja óxido de silício, os outros elementos detectados pela análise química devem estar presentes na cinza sob a forma de solução sólida, uma vez que os mesmos não mostraram picos característicos de fases, provavelmente devido ao seu teor bastante baixo.

O valor encontrado para a área superficial da cinza utilizada nesta caracterização foi de 177 m²/g. Segundo Nakata⁸, as cinzas oriundas de cascas queimadas a 400°C possuem área superficial em torno de 147 m²/g, quando queimadas a 800°C possuem área superficial de 5 m²/g e acima de 900°C o valor oscila entre 0,8 e 0,4 m²/g. A tendência ao decréscimo da área superficial com o aumento da temperatura está relacionada com o fato da superfície das partículas sofrerem fusão e agregarem-se umas às outras⁸.

Com o resultado da distribuição granulométrica via laser (Figura 3), verifica-se que o tamanho médio das partículas está em torno de 40 µm (0,040 mm). Não há partículas com tamanho superior a 140 µm (0,14 mm). Cerca de 8% tem tamanho inferior a 5 µm, o que pode ser problemático do ponto de vista de segurança dos trabalhadores envolvidos em um processo que tenha a CCA como matéria-prima. Conforme Rey¹⁰, a exposição a partículas de sílica com tamanho inferior a 5 µm, por um período de 5 a 10 anos (dependendo da concentração das poeiras na atmosfera), ocasiona uma doença denominada silicose que compromete as vias respiratórias podendo inclusive causar câncer.

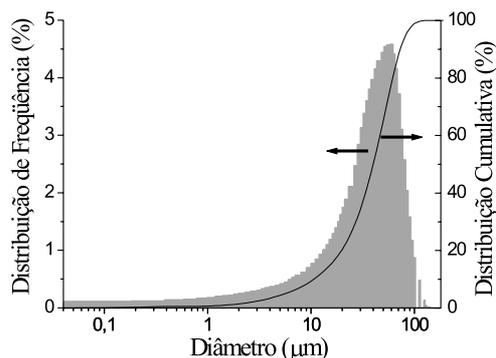


Figura 3. Distribuição granulométrica das cinzas de casca de arroz obtidas por difratometria a laser.

A Tabela 2 apresenta o resultado da distribuição granulométrica via peneiramento a seco.

Tabela 2. Distribuição granulométrica da cinza de casca de arroz via peneiramento a seco.

Peneira	% Retido
# 16 (>100 µm)	0,5
# 32 (500 a 1000 µm)	8,7
# 60 (250 a 500 µm)	27,8
# 115 (125 a 250 µm)	30,5
# 270 (53 a 125 µm)	20,7
Passante # 270 (<53 µm)	11,8

A diferença observada entre as duas técnicas utilizadas para a determinação da distribuição granulométrica pode ser atribuída à forma de realização do ensaio. Como o peneiramento é realizado a seco, avalia-se neste método o tamanho das partículas e dos aglomerados simultaneamente. Já na difração a laser, verifica-se a dispersão dos aglomerados, uma vez que, para o ensaio, o pó é suspenso em água destilada e submetido à agitação, resultando em menores valores.

O teor de umidade residual ficou em torno de 3%, considerado por Fonseca² dentro da faixa de umidade natural da cinza, que varia de 1 a 4%.

O percentual médio de carbono detectado pelas técnicas de análise utilizadas foi de 8,8%. O aumento ou o decréscimo da quantidade de carbono na CCA é resultante da quantidade de oxigênio livre na combustão².

A cinza apresentou cerca de 0,3% de materiais voláteis, valor comparável à faixa de 0,37 a 1,47% encontrada por Fonseca². Segundo este autor, Cl, Br e SO₃ são substâncias voláteis normalmente encontrados na CCA.

A densidade picnométrica apresentou valor médio em torno de 1,3 g/cm³, cerca de 59% do valor encontrado por Reed¹¹ (2,20 g/cm³) para a sílica vítrea, o que indica que as partículas de CCA são mais leves, ou seja, mais porosas em relação a sílica vítrea. A densidade da cinza é função da temperatura de queima³. O aumento da temperatura leva à redução da quantidade de substâncias voláteis e, em consequência, ao aumento da porosidade interna da cinza, inferindo assim sobre sua densidade.

A partir das análises térmica diferencial e termogravimétrica (Figura 4) constatou-se que entre 50°C e 600°C na curva da análise termogravimétrica (TG), tem-se uma perda de massa de 22,5% decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas de cinza, água de constituição, combustão de carbono e liberação de substâncias voláteis presentes.

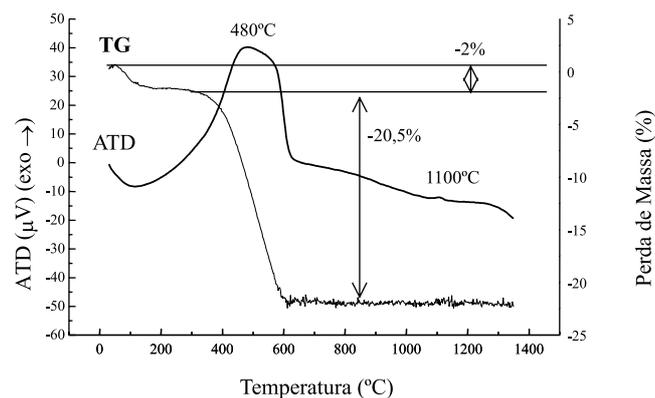


Figura 4. Resultado das análises térmica diferencial e termogravimétrica da cinza de casca de arroz.

Entre 50°C e 200°C ocorreu uma perda de massa em torno de 2% devido basicamente à eliminação de água adsorvida superficialmente. Nesta mesma faixa de temperatura, observa-se um pico endotérmico aproximadamente por volta de 100°C na curva de análise térmica diferencial (ATD), também devido à perda de água adsorvida, etapa que se completa por volta dos 200°C. Entre 300°C e 600°C, observa-se a maior perda de massa, em torno de 20,5% devido à eliminação de água de constituição, materiais voláteis e combustão de carbono. Em 480°C evidencia-se um pico exotérmico na curva de ATD característico da combustão do carbono, o qual permanece na cinza após a queima da casca, a eliminação da água de constituição e materiais voláteis, que coincide com a curva de TG nesta faixa de temperatura. Não foi evidenciada a presença de nenhum pico característico de formação de fase antes de 1000°C. A 1100°C, observou-se um pequeno pico exotérmico referente a máxima cristalização da fase cristobalita.

A caracterização microestrutural da cinza, (Figura 5), mostrou a presença de partículas grandes (~1 mm) e pequenas (< 0,5 mm), predominando as menores (Figura 5a).

O formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho¹², é provocado pelo processo de queima (Figura 5b).

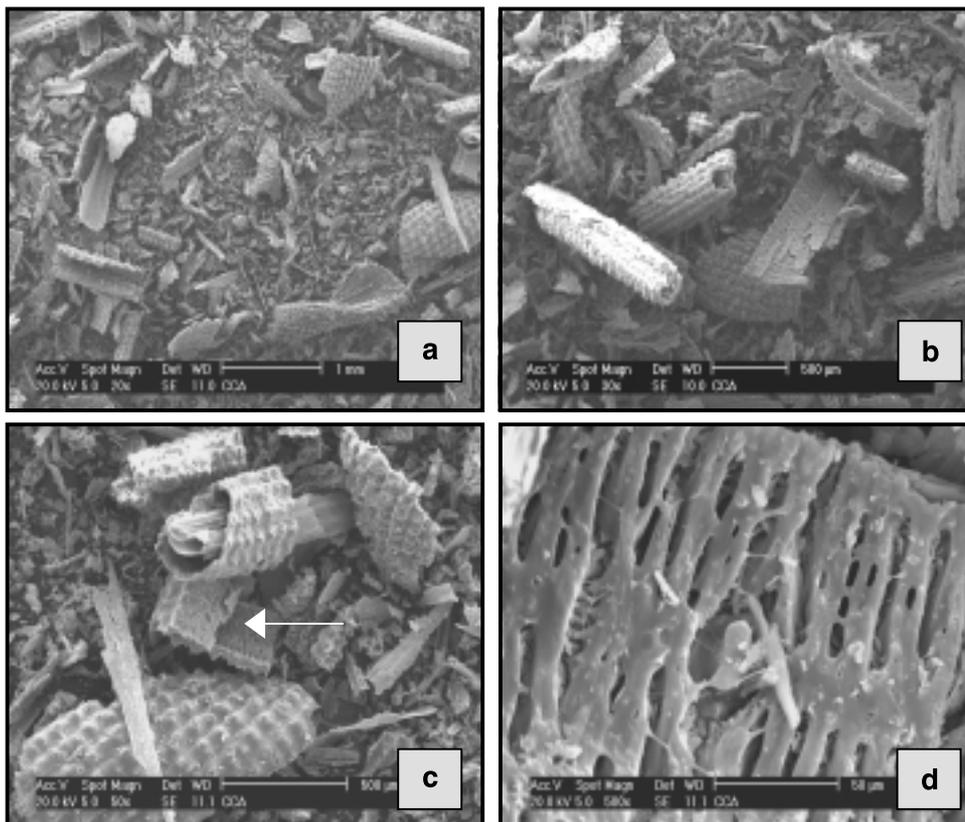


Figura 5. Características típicas da cinza de casca de arroz: (a) distribuição granulométrica variada; (b) aspecto morfológico; (c) epidermes internas e externas em destaque; (d) estrutura da epiderme interna da cinza vista em (c).

A Figura 5c apresenta as epidermes internas e externas das CCA. A Figura 5d mostra, com maior detalhamento, a epiderme interna de uma das partículas de casca de arroz presente na cinza e vista em (c). Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa resultante da remoção de lignina e celulose presentes na casca durante a queima, uma vez que a celulose é o maior constituinte orgânico da casca.

Com base no exposto por James¹³, a sílica presente na cinza está concentrada primeiramente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside dentro da epiderme interna, adjacente ao grão de arroz.

De acordo com a análise química por EED (Figura 6), constatou-se que os elementos em maior concentração foram o oxigênio (teores entre 26 a 40%) e o silício (teores entre 52 a 73%), que estão combinados sob a forma de óxido de silício.

Como a análise foi realizada em pequenas regiões, constatou-se em alguns pontos a presença de elementos como cálcio, potássio e fósforo em quantidades inferiores a 1%.

A CCA empregada nesta caracterização apresenta coloração preta, quando analisada macroscopicamente. Conforme exposto por Santos³, a casca de arroz queimada parcialmente gera uma cinza com teor de carbono mais elevado e, em consequência, de coloração preta; quando inteiramente queimada, resulta em uma cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, cuja cor é fortemente dependente das impurezas presentes e das condições de queima.

De acordo com o teste de fusibilidade (cone de fusão), Tabela 3, considera-se esta CCA um material com características refratárias, pois o cone de fusão apresentou pequenas variações nas suas dimensões quando queimado a 1280°C.

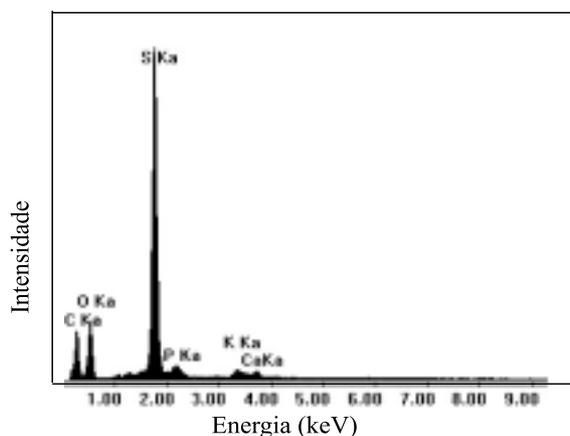


Figura 6. Análise química por EED apresentando os principais constituintes da mistura.

Tabela 3. Modificações sofridas pelo cone de fusão.

	Inicial	Final	Variação Dimensional
Diâmetro	35,0 mm	32,5 mm	2,5 mm (7,1%)
Altura	35,0 mm	31,7 mm	3,3 mm (9,4%)

CONCLUSÕES

Uma das maiores potencialidades do uso da cinza de casca de arroz está na fabricação de materiais refratários à base de sílica. O alto ponto de fusão, a baixa densidade picnométrica e a alta porosidade, aliados à grande disponibilidade e ao baixo custo da cinza, são indicativos de um material em potencial para a fabricação de tijolos refratários como os necessários em fornos siderúrgicos.

Foi observado que a CCA analisada tem como características:

- elevado teor de óxido de silício, presente sob a forma amorfa, o que torna a CCA uma fonte natural e renovável de sílica;
- teores bastante baixos (inferiores a 1%) de óxidos fundentes, que, por sua vez, baixam o índice de refratariedade do material;
- elevado teor de carbono, que mostra que a CCA foi queimada a baixa temperatura;
- sílica amorfa como constituinte básico, com predominância de partículas pequenas e de formato alongado e contorcido;

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda pelo fornecimento do material para estudo, e a CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Divisão de Pesquisas – DIPEQ/SC. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola*, Florianópolis, Ago., 2001.
2. Fonseca, M.R.G.; *Tese de Doutorado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, 1999.
3. Santos, S.; *Dissertação de Mestrado*; UFSC, Florianópolis, SC, 1997.
4. Shreve, R. N.; *Indústria de Processos Químicos*; 4ª ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980, p 132.
5. Enrique, J.; Negre, F.; Blasco, A.; Beltrán, V.; *Controles de Fabricación: Pavimentos y Revestimientos Cerámicos*; Ed. AICE; Castellón, 1989.
6. Vogel, A. I., Jeffery, G. H.; *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*; 5ª ed., Ed. Longman Sci. & Techn.; Harlow, 1989.
7. Singer, F.; Singer, S.S.; *Industrial Ceramics*; Ed. Chapman & Hall; London, 1971, p 1223.
8. Nakata, Y.; Suzuki, M.; Okutani, T.; et al.; *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter.* **1989**, 97, 830.
9. Gava, G.P.; *Dissertação de Mestrado*; UFSC, Florianópolis, SC, 1999.
10. Rey, L.; *Dicionário de Termos Técnicos de Medicina e Saúde*; Ed. Guanabara Koogan; Rio de Janeiro, 1999, p 825.
11. Reed, J.S.; *Principles of Ceramics Processing*; 2ª ed., Ed. John Wiley; New York, 1938, p 640.
12. Amick, J.A.; *Solid-State Sci. Technol.* **1982**, 129, 864.
13. James, J.; Rao, M.S.; *Thermochim. Acta* **1985**, 97, 329.