

Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica

Viviana Possamai Della^{a*}, Ingeborg Kühn^{a,b}, Dachamir Hotza^{a,c}

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT

^bDepartamento de Engenharia Mecânica - EMC

^cDepartamento de Engenharia Química - EQA

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

C.P. 476, 88040-900 Florianópolis - SC

*vivianadella@hotmail.com

Resumo: Cada atividade industrial contribui significativamente para o desequilíbrio ambiental, e deve buscar alternativas para a ecologia industrial, uma vez que se deseja crescer econômica e tecnicamente, mas, de maneira sustentável. A cinza de casca de arroz, resíduo agro-industrial poluente, possui agregado a si características que a tornam matéria-prima de potencial interesse para aplicação em vários ramos da indústria cerâmica. Neste trabalho foi feito um estudo comparativo entre a sílica produzida a partir do silício metálico e ligas de ferro-silício e a sílica obtida a partir da reciclagem da cinza de casca de arroz. O procedimento experimental utilizado empregou uma etapa de tratamento térmico a diferentes tempos e temperaturas, e uma etapa de moagem a úmido com microesferas de alta alumina. Este procedimento permitiu elevar a quantidade relativa de sílica presente na cinza através da queima do material carbonáceo e diminuir o tamanho das partículas de cinza, aumentando assim sua área de superfície específica. À temperatura de 700 °C por 6 horas seguida de moagem durante 80 minutos pode-se obter sílica com 95% de pureza e área de superfície específica de 81m²/g, esta última quase três vezes maior que o limite de 15 a 28 m²/g apresentado pela sílica obtida pelo processo convencional.

Palavras-chave: reciclagem, casca de arroz, cinza de casca de arroz, sílica

1. Introdução

As atividades industriais produzem uma determinada quantidade de resíduos não inerentes aos objetivos da produção em si. Tendo em vista que a redução da geração de resíduos, apesar de prioritária é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem¹.

Uma das maiores dificuldades para se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de técnicas de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas. Sob este ponto de vista, a sociedade atual vem exigindo não só um bom desempenho dos materiais sob o ponto de vista técnico e funcional mas, principalmente, um conhecimento de suas interações com o meio ambiente, em busca daqueles cuja obtenção ou utilização se faça com o mínimo consumo energético e menor impacto ecológico.

Arroz, trigo e milho representam as maiores colheitas em se tratando de cereais. As partes não aproveitáveis como folhas, caule, e casca, são em geral consideradas lixo, e por seu volume, contribuem para um dos maiores problemas deste final de milênio: a eliminação dos resíduos gerados pela indústria e pela agricultura. Dentre os principais cereais, a casca de arroz é o que produz o maior percentual de cinzas (23%) seguido pelo bagaço da cana de açúcar com 15%, a palha do arroz com 14%, a folha do milho com 12%, as folhas e o talo do girassol com 11% e as folhas do trigo com 10% de cinzas².

A casca de arroz, um dos mais abundantes resíduos agro-industriais, é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico. Possui elevado volume e baixa densidade. Quando depositada, ocupa grandes áreas, onde pode ocorrer queima *in situ* com a decorrente dispersão das cinzas. Devido à sua lenta biodegradação, permanecem inalteradas por longos períodos de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente.

Em termos de valores produzidos, para cada tonelada de arroz em casca, 23% correspondem a casca, e 4% correspondem a cinzas. A produção mundial para a safra de 2004 foi de 608 milhões de toneladas³. O Brasil com uma produção de 13.356.300 toneladas ocupa o 9º lugar na lista dos maiores produtores mundiais³, com uma produção anual de aproximadamente 534.252 toneladas de cinzas.

Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade⁴ e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo⁵. Porém, o resultado desta utilização no Brasil consome somente cerca de 30% do montante de casca produzido.

Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo, contendo aproximadamente de 95 a 98% de sílica no estado amorfo^{6,7,8}. O processo de queima leva sempre à obtenção de sílica, cuja coloração varia de cinzenta a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes⁹.

Apesar das grandes possibilidades de utilização deste resíduo¹⁰, sua maior aplicação ainda é como aterro, a qual é uma solução insatisfatória tanto sob o ponto de vista ambiental como econômico.

A sílica obtida a partir da produção de silício metálico e ligas de ferro-silício em fornos do tipo arco voltaico é de origem amorfa, com conteúdo de SiO₂ normalmente entre 85 a 98%¹¹. Um dos maiores usos deste tipo de sílica é como agregado em argamassas e concretos de alto desempenho¹².

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo o processa-

mento e a caracterização da sílica obtida a partir da cinza de casca de arroz, apresentando desta forma, uma alternativa de utilização para este resíduo.

2. Procedimento Experimental

A cinza de casca de arroz (CCA) utilizada foi cedida pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda (Morro da Fumaça - SC).

A primeira etapa envolvida na obtenção da sílica consistiu em aplicar um ciclo de tratamento térmico (TT) em várias amostras de CCA, com o objetivo de aumentar o percentual de óxido de silício existente através da redução do percentual de matéria orgânica (carbono), bem como de outras impurezas presentes (K_2O , Na_2O , etc). As amostras de cinza, sem nenhum tipo de tratamento prévio, foram submetidas a ciclos térmicos em forno *Shaly* (modelo Lab 18-1300CR) nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C por períodos de 1, 3 e 6 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Tabela 1 mostra a classificação das amostras submetidas ao TT com relação aos tempos e temperaturas de queima. A CCA sem tratamento térmico é designada como CCA 1.

A segunda etapa empregou um processo de moagem para redução do tamanho das partículas e conseqüente aumento da área de superfície específica (ASE), em moinho de alta rotação Gabbrielli SRL (modelo MILL2), com jarro de porcelana e microesferas de alta alumina de ~ 2 mm de diâmetro. A moagem foi realizada a úmido com tempos pré-estabelecidos em 10, 40 e 80 minutos.

As amostras de CCA e da sílica obtida foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento *Phillips* (modelo PW 2400); difração de raios X (DRX) em difratômetro *Phillip* (modelo Xpert); distribuição de tamanho de partículas em difratômetro Cilas (modelo 1064L); área de superfície específica (ASE) pelo método *B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)* em equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2000); caracterização microestrutural em microscópio eletrônico de varredura (MEV) *Phillips* (modelo XL 30); unidade residual segundo a norma brasileira MB-15/NBR-8293¹³; teor de carbono conforme especificações da ASTM 5373¹⁴ em equipamento (Leco, modelo CHN 600); determinação do pH segundo procedimento contido em Gomes¹⁵, em pHmetro Micronal (modelo B474); densidade

picnométrica baseada na norma ABNT-MB-3119¹⁶ e ASTM-C188¹⁷ em picnômetro *Quantachrome* (modelo Nova 1000), usando água como líquido picnométrico, e, densidade aparente solta de acordo com a ASTM C110¹⁸, usando picnômetro *Quantachrome* (modelo Nova 1000).

3. Resultados e Discussão

Os elementos mais comuns presentes na CCA são sódio, potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês e zinco⁶. 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 dito⁶.

A Tabela 2 apresenta as análises químicas por FRX referente às amostras de CCA submetidas a etapa de TT em comparação com uma amostra sem tratamento. A amostra CCA 4/1 apresentou um baixo conteúdo de sílica. A amostra CCA 7/6 apresentou o maior conteúdo de sílica e o menor percentual de perda ao fogo em comparação com as demais, e, desta forma foi submetida à etapa de moagem. Comparando os valores obtidos para a CCA submetida ao TT com os valores obtidos para a amostra sem tratamento (amostra de referência, CCA 1), pode-se verificar que o percentual de SiO_2 aumentou 22,85% em relação a esta, chegando a 94,95%. Inversamente proporcional a este aumento está a diminuição da perda ao fogo.

A Figura 1 apresenta micrografias eletrônicas da CCA antes do TT. A Figura 1a, mostra partículas com formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho¹⁹ provocado pelo processo de queima. Nesta micrografia, é visível também o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica²⁰. A Figura 1b mostra, com maior detalhamento, a epiderme interna de uma das partículas de casca de arroz presente na cinza. Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa conhecida como esqueleto de sílica, resultante da remoção da lignina e celulose durante a queima. A sílica presente na cinza está concentrada principalmente 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 arroz²⁰.

A temperatura e o tempo de queima são importantes fatores que definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina presente na CCA.

O reaquecimento da cinza para remoção do carbono por períodos de tempo e temperatura relativamente longos provoca a cristalização da sílica amorfa²¹. Segundo Nakata et al.²², o potássio e o sódio contidos na CCA aceleram tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita por baixarem o ponto de fusão do material.

A sílica presente na cinza manteve-se predominantemente amorfa para todos os tempos e temperaturas de queima empregados, Figura 2. Um pico difuso por volta de 22° começa a se evidenciar a partir do

Tabela 1. Classificação das amostras de cinza de casca de arroz.

Tempo de Queima (h)	Temperatura de Queima (°C)			
	400	500	600	700
1	CCA 4/1	CCA 5/1	CCA 6/1	CCA 7/1
3	CCA 4/3	CCA 5/3	CCA 6/3	CCA 7/3
6	CCA 4/6	CCA 5/6	CCA 6/6	CCA 7/6

Tabela 2. Composição química das amostras de cinza de casca de arroz sob diferentes condições de queima.

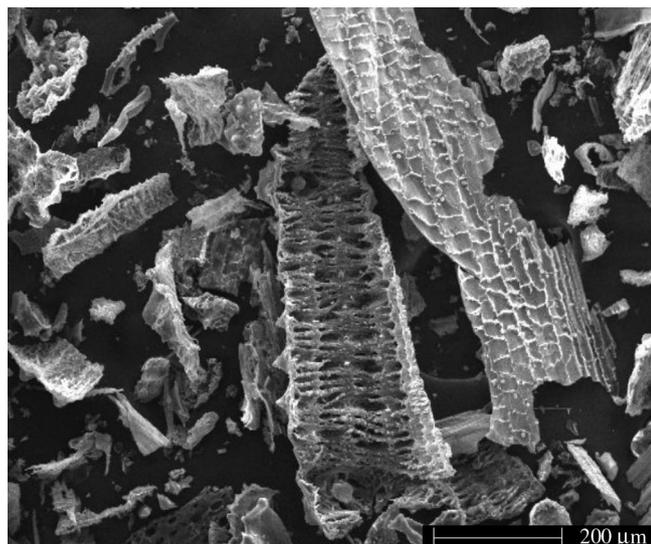
Amostras	Composição em Óxidos (% em massa)										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	MgO	P_2O_5	PF*
CCA 1	72,10	0,30	0,15	0,43	0,05	0,72	0,15	0,05	0,70	0,06	24,30
CCA 4/1	89,75	0,68	0,21	0,50	0,16	0,92	0,15	0,01	0,86	0,71	6,05
CCA 4/3	93,19	0,41	0,24	0,53	0,19	0,95	0,16	0,01	0,90	0,74	2,67
CCA 4/6	93,21	0,42	0,25	0,53	0,19	0,96	0,16	0,01	0,87	0,77	2,63
CCA 5/1	93,83	0,39	0,26	0,52	0,21	0,94	0,15	0,01	0,88	0,75	2,06
CCA 5/3	93,97	0,39	0,25	0,52	0,14	0,95	0,15	0,01	0,89	0,72	1,92
CCA 5/6	93,95	0,45	0,26	0,51	0,20	0,94	0,15	0,01	0,89	0,72	1,92
CCA 6/1	94,09	0,38	0,26	0,53	0,17	0,94	0,16	0,01	0,88	0,77	1,82
CCA 6/3	94,47	0,37	0,26	0,52	0,17	0,95	0,16	0,01	0,85	0,75	1,50
CCA 6/6	94,54	0,42	0,25	0,53	0,21	0,94	0,16	0,01	0,84	0,73	1,38
CCA 7/1	94,58	0,55	0,28	0,54	0,24	0,96	0,17	0,02	0,88	0,73	1,05
CCA 7/3	94,67	0,41	0,26	0,58	0,25	0,95	0,17	0,02	0,91	0,81	0,97
CCA 7/6	94,95	0,39	0,26	0,54	0,25	0,94	0,16	0,02	0,90	0,74	0,85

*PF – Perda ao fogo.

TT a 400 °C por 6 horas, indicando a presença de sílica amorfa, cristobalita desordenada²³, não se diferenciando a partir de então com o aumento do tempo e temperatura.



(a)



(b)

Figura 1. Características típicas da cinza de casca de arroz: a) morfologia; b) epiderme interna.

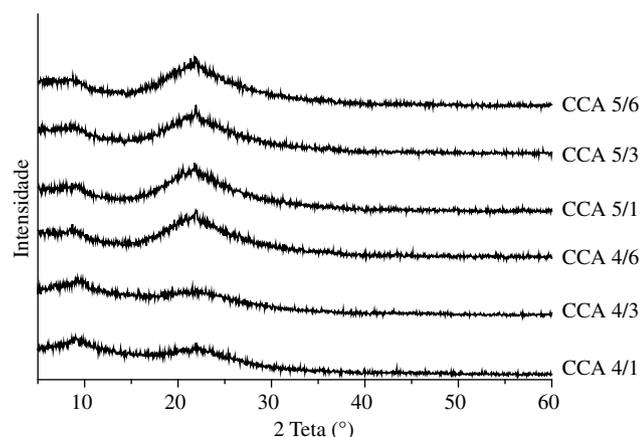


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras de cinza de casca de arroz sob diferentes condições de queima.

O fenômeno de cristalização não foi evidenciado neste trabalho devido às temperaturas aplicadas terem sido inferiores a 800 °C, que é segundo alguns pesquisadores^{5,22} a temperatura mais provável para início da cristalização da sílica presente na CCA.

Houston⁶ em seus estudos classificou a coloração da CCA em função do teor de carbono presente. Assim, as cinzas de coloração preta possuem alto conteúdo de carbono, as de coloração acinzentada possuem baixo conteúdo de carbono, e as de coloração branca ou levemente rosadas são isentas de carbono.

As amostras de CCA submetidas ao TT desenvolveram modificações progressivas na coloração (preta, marrom claro e branca) influenciada pelos diferentes ciclos de queima. Quanto maior a temperatura de queima, mais claras ficaram as partículas de cinza. Em baixas temperaturas (400 °C), obteve-se cinza de coloração preta devido ao tempo de queima não ter sido suficiente para reduzir o carbono. A 700 °C (CCA 7/6), obteve-se sílica de coloração cinza claro.

Para Boateng²⁴, o percentual de carbono é estimado como o percentual de perda ao fogo. O nível de carbono diminuiu consideravelmente, chegando a 0,14% na amostra CCA 7/6 após o TT.

O tamanho médio das partículas de CCA antes da queima a 700 °C por 6 horas (CCA 1) era de 33 µm, tendo todas as partículas um tamanho inferior a 112 µm. Depois da queima a 700 °C por 6 horas o tamanho médio das partículas foi reduzido para 0,68 µm com 100% das partículas abaixo de 6 µm.

A CCA sem nenhum tipo de tratamento apresentou ASE em torno de 177 m²/g. Depois do TT a 700 °C por 6 horas, este valor foi reduzido para 54 m²/g. Esta redução na ASE é devido ao ciclo térmico empregado no qual o aumento da temperatura e do tempo de exposição das cinzas tende a causar um efeito de sinterização, efeito este que reduz a porosidade presente e causa a aglomeração das partículas. Após a etapa de moagem por 80 minutos, a ASE das partículas aumentou para 81 m²/g.

Comparativamente, a CCA 1 empregada nesta caracterização apresenta coloração preta, com algumas partículas de cor cinza claro resultantes da maior oxidação do carbono durante a queima da casca, já a sílica obtida depois das etapas de TT e moagem apresentou reduzido tamanho de partículas e coloração cinza claro devido ao baixo conteúdo de carbono.

Submetendo a CCA ao processamento descrito neste trabalho, obteve-se um produto com características físicas e químicas muito semelhantes, e até em certos pontos melhores que aquelas apresentadas pelas sílicas já comercializadas expostas na Tabela 3.

Apesar do diâmetro médio das partículas obtidas ser maior, isto não reduz a qualidade do produto, já que as sílicas comercializadas possuem de 0,2 a 10% de partículas retidas na malha #325, o que corresponde a 44 µm. Apesar do tamanho médio ter sido maior, nenhuma partícula ficou retida nesta malha, o que concentra as partículas em uma faixa inferior a 6 µm, conforme determinado experimentalmente.

4. Conclusão

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que é possível obter sílica com alta área de superfície específica a partir da cinza de casca de arroz utilizando um procedimento experimental que envolve etapas de queima e moagem. Assim através de procedimentos simples, é possível transformar rejeitos industriais em produtos úteis e evitar danos ao meio ambiente.

A produção de sílica a partir deste resíduo industrial 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 geração de um novo resíduo.

Para os ciclos de queima aqui empregados, a sílica presente na cinza de casca de arroz manteve-se predominantemente no estado amorfo.

Sílica com 95% de pureza pode ser obtida após queima a 700 °C

Tabela 3. Composição típica da sílica obtida a partir da cinza de casca de arroz em comparação com algumas sílicas já comercializadas.

Parâmetros	Sílica obtida a partir da CCA*	Sílica comercial**
SiO ₂ (mínimo)	94,95%	78,00 - 98,00%
Álcalis presentes	2,63%	0,50 - 1,50%
Perda ao fogo (máxima)	0,85%	0,60 - 6,00%
Carbono	0,14%	0,50 - 1,30%
Teor de umidade (máxima)	1,50%	0,30 - 3,00%
Diâmetro médio das partículas	0,68 µm	0,03 - 0,15 µm
Retido na peneira 325# (máximo)	0	0,20 - 10,00%
Densidade picnométrica	1,99 g/cm ³	2,20 g/cm ³
Densidade aparente solta	110 kg/m ³	150 - 350 kg/m ³
pH	8,35	4,50 - 8,00
Área de superfície específica	81 m ² /g	15 - 28 m ² /g

* valores determinados experimentalmente.

** faixa de valores especificados pelos fabricantes Miscrossilica²⁵ e Norchem²⁶.

por 6 horas. Empregando um processo de moagem a úmido foi possível aumentar a área de superfície específica das partículas de 54 para 81 m²/g.

Além de ser um recurso renovável, a extração de sílica da cinza de casca de arroz aproveita um resíduo industrial nocivo normalmente desprezado. É também uma alternativa à produção de sílica a partir de ligas de ferro-silício e silício metálico, com a vantagem de que a fonte é farta o suficiente para suprir o mercado consumidor.

Os resíduos industriais hoje produzidos não podem mais ser definidos como lixo, mas sim como substâncias residuais suscetíveis de serem utilizadas como matéria-prima ou como fonte de energia. Desta forma, se deve ter a consciência crítica de que não há resíduo que não possa ser reciclado se houver incentivo suficiente.

Agradecimentos

Os autores desejam externar os seus agradecimentos 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

- Kruger, P. V. Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 2, p. 116-119, fev. 1995. 180p.
- Metha, P. K. Rice husk ash: a unique supplementary cementing material. In: **Advances in Concrete Technology**. Editor V. M. Malhotra, Canmet, Canada: Ottawa, 1992, p. 407-432.
- FAO. **Food and agriculture organization of the United Nations: online**. Disponível em: <http://faostat.fao.org/faostat/form?collection=Production.Crops.Primary&Domain=Production&servlet=1&hasbulk=0&version=ext&language=EN>. Acesso em: 20 agosto 2004.
- Gutierrez, R. M.; Delvasto, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. **Materiali Processi**, Italia, v. 1, p. 1-3, 1995.
- Kapur, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (tib) burner. **Powder Technology**, Netherlands, v. 44, p. 63-67, 1985.
- Houston, D. F. Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**, St. Paul, p. 301-352, 1972.
- Govindarao, V. M. H. Utilization of rice husk: a preliminary analysis. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 39, p. 495-515, sep. 1980.
- Fonseca, M. R. G. **Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. 1999. 112 f.. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- Krishnarao, R. V. et al. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99-104, jan. 2001.
- Della, V. P. et al. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.
- Amaral, C. K. Microsilica: aplicações no Brasil. In: REUNIÃO DO IBRACON, 1987, São Paulo, jul. 1987, 35p.
- Boddy, A. M. et al. The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1139-1150, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB 15/ NBR 8293**: análise imediata do carvão - determinação da umidade. São Paulo, 1983. 4p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 5373**: determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio pelo método instrumental. USA, 1997. 3p.
- Gomes, C. F. **Argilas**: o que são e para que servem? Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986, 427p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB 3119**: vidraria volumétrica de laboratório de aferição da capacidade de utilização - massa específica da água. São Paulo, 1989. 3p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C188**: standard test method for density of hydraulic cement. USA, 1995. 3p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C110 96a**: standard test methods for physical testing of quicklime, hydrated lime, and limestone, section 17, apparent loose density of hydrated lime, pulverized quicklime, and limestone. USA, 1996. 4p.
- Amick, J. A. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. **Journal Electrochemistry Society**, Solid State Science and Technology, v. 129, n. 4, p. 864-866, apr. 1982.
- James, J.; Rao, M. S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochemica Acta**, v. 97, p. 329-336, 1985.
- Cook, D. J. Rice husk ash. **Concrete Technology and Design**, v. 3, p. 171-196, 1986.
- Nakata, Y. et al. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan International Edition**, v. 97, n. 8, p. 830-836, 1989.
- Hamad, M. A. Khatib, L. A. Effect the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochemica Acta**, v. 48, p. 343-349, 1981.
- Boateng, A. A.; Skeete, D. A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material – the Guyana experience. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 5, p. 795-802, 1990.