

CARACTERIZAÇÃO, TRATAMENTO E APROVEITAMENTO DAS CINZAS DA CASCA DO ARROZ EM PROCESSOS PRODUTIVOS DO RAMO INDUSTRIAL

Ana Cristina Steffen¹, Julia Schmidt², Gabriela Menin³, Marcelo Paulo Stracke⁴, Flávio Kieckow⁵

¹ Engenharia Química, URI, Campus Santo Ângelo, ana_steffen@hotmail.com

² Engenharia Química, URI, Campus Santo Ângelo, julinha_st_@hotmail.com

³ Engenharia Química, URI, Campus Santo Ângelo, gabi_tm_@hotmail.com

⁴ Química Industrial, URI, Campus Santo Ângelo, marcelo_stracke@yahoo.com.br

⁵ Dr. Engenharia Mecânica, URI, Campus Santo Ângelo, fkieckow@santoangelo.uri.br

RESUMO: A cinza de casca de arroz (CCA) de coloração preta com textura semelhante a um pó é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%) com inúmeras aplicações industriais. A CCA foi obtida de uma indústria de beneficiamento de arroz do interior do estado do Rio Grande do Sul. Neste trabalho objetiva-se caracterizar a cinza de casca de arroz e eliminar o carbono residual, através de processos químicos como a lixiviação ácida. A sílica branca é obtida através de um tratamento químico seguido por aquecimento que varia de 600 a 800°C. Como resultado obtiveram-se amostras de sílica branca que foram analisadas no DR-X, TGA e DSC. As análises de DR-X apresentaram elevados percentuais de sílica sob a forma cristalina, nas formas cristobalita, tridimita e quartzo. A sílica branca foi obtida com elevada pureza e apresentou resultado favorável na formulação de tintas.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, lixiviação, tinta.

1 INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua importância é destacada principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social. A produção anual de arroz é de aproximadamente 606 milhões de toneladas. Nesse cenário, o Brasil participa com 13.140.900t (2,17% da produção mundial).⁽¹⁾

Cerca de 20% do peso do arroz é representado pela casca. 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 cinza.⁽²⁾

A cinza de casca de arroz (CCA) possui, como maior componente químico, o dióxido de silício (SiO_2), variando entre 74 a 97%, independentemente do processo de queima⁽³⁾. O elevado teor de sílica torna a CCA valorizada, mas este resíduo só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, caracterizada pela elevada superfície específica, tamanho e pureza de partícula, podendo ser

usado em diversas aplicações assim como em substituição parcial do cimento, em produtos da construção civil.⁽⁴⁾

A CCA devido ao seu elevado teor de óxido de silício, está sendo utilizada, na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados e materiais refratários, bem como na produção de argamassa e concreto, em substituição ao cimento Portland. A CCA tende a ter a cor preta devido à presença de carbono residual.⁽⁵⁾

As três formas mais importantes da sílica cristalina, são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distingui-las dos demais silicatos.^(6,7)

Atualmente, o emprego das tintas não é apenas questão de estética, mas para proteção dos materiais, como metais e concreto. A sílica é utilizada como ampliador nas tintas para evitar os ataques químicos e intemperismos.

O objetivo deste estudo é eliminar o carbono residual da cinza da casca de arroz, através de processos químicos como a lixiviação ácida. O resultado deste processo será utilizado para a formulação de tintas no âmbito industrial.

Os componentes básicos para a fabricação de tintas são as resinas, os pigmentos, os solventes e os aditivos. As tintas industriais utilizam uma variedade muito grande de resinas e polímeros e a sua escolha é feita em função do tipo de substrato, da forma de aplicação, do método de cura ou secagem, das especificações do cliente, enfim, das propriedades desejadas na superfície do substrato.

A formulação de tintas é um processo complexo e cada empresa tem os seus padrões estabelecidos para cada produto que lança no mercado ou desenvolve a tinta para atender à demanda de clientes de acordo com características específicas solicitadas.

Nesse contexto, a parceria com a empresa MEKAL Tintas, de Carazinho, foi para a produção de amostras de uma tinta a partir de uma formulação padrão comercial, de modo que pudesse ser incorporada, como pigmento inerte (carga), a sílica tratada desenvolvida pelo projeto. Em reunião com o engenheiro de desenvolvimento da empresa, optou-se por de uma tinta industrial do tipo epóxi (resina), utilizada para pisos de concreto. Essa tem como característica principal desejada a resistência ao desgaste devido ao tráfego de pessoas e veículos.

Segundo o engenheiro, nesse tipo de tinta pode ser incorporada cerca de 40% de carga na sua formulação. No momento, a empresa tem utilizado como carga o quartzo, por ser abundante na natureza, ser comercializado a um preço bastante acessível e conferir as propriedades desejadas para o produto.

A proposta deste projeto foi produzir uma amostra do produto com a incorporação da sílica em substituição ao quartzo, e realizar testes comparativos entre esta amostra e a amostra padrão com quartzo.

Tendo em vista que o maior interesse da empresa e propriedade mais importante do produto é a resistência ao desgaste, decidiu-se testar essa propriedade nas amostras.

2 METODOLOGIA/ DETALHAMENTO DAS ATIVIDADES

Obteve-se a cinza da casca do arroz (CCA) de uma termoeletrica da Camil em Itaqui, no interior do estado do Rio Grande do Sul. O processo de queima na caldeira é em grelha, sem controle da temperatura, mas estimada

em torno de 600°C. Posteriormente, a cinza passa por um processo de micronização, ficando na forma de pó com coloração preta.

A metodologia deste trabalho consiste, em submeter esta cinza a um tratamento químico, utilizando ácido clorídrico, seguida por aquecimento controlado, em mufla, entre 600 e 800 °C, dependendo do processo. A partir destes processos pode-se obter uma sílica de alta pureza, variando de 99,5 a 99,66% de SiO₂ e com superfície específica elevada, caracterizando uma boa reatividade.⁽⁸⁾

As amostras obtidas a partir do tratamento com ácido clorídrico foram maceradas até virarem um pó fino, e então, foram analisadas no DR-X, TGA, DSC e MEV. Esse material após analisado foi utilizado na fabricação da tinta tipo epóxi.

A formulação para a fabricação das amostras de tintas para o teste de desgaste seguiu o procedimento padrão da empresa para o produto comercial. O produto é uma tinta epóxi formulada com Resina Epóxi líquida, não modificada, de alta viscosidade, à base de Bisfenol A (componente A - onde as cargas foram dispersas), reticulada com Endurecedor de aduto de poliamina cicloalifática, modificado (componente B). A única variável no processo de fabricação das amostras foi a carga. Manteve-se a mesma proporção de carga usada na formulação, tanto para a amostra A, comercial (com quartzo), como para a amostra B (produzida com a sílica tratada – desenvolvida neste projeto).

As amostras A e B foram aplicadas em dois tipos de substrato: o metálico (aço) e o concreto. Os corpos de prova (CPs) foram preparados nas dimensões de ½ polegada de diâmetro para o aço, ou ½ polegada de largura e espessura (quadrado de ½ polegada de lado), para o concreto. Essas dimensões são necessárias para poder acoplar a amostra para o teste de desgaste na máquina PHOENIX TRIBOLOGY TE 53 SLIM (disponibilizada pela Unipampa para os ensaios).

Foram preparados de 6 a 10 CPs de cada tipo de substrato. O acabamento superficial foi o do próprio corte das amostras. A barra de aço foi cortada com disco abrasivo refrigerado com fluido de corte, típico de uma cortadeira de amostras metalográficas. Os CPs de concreto foram obtidos a partir de blocos de Paver, por ter resistência elevada, própria para tráfego intenso e ser normalizado. Os CPs foram cortados com uma maquina. Pela dificuldade do processo de corte e extração, os mesmos não ficaram numa dimensão e acabamento padrão.

Os ensaios de desgaste de um modo geral são realizados a partir do atrito de uma roda de desgaste sobre a superfície ou material que se deseja avaliar o comportamento. No caso particular, para melhor controle do processo foram utilizadas junto a roda de desgaste lixas de granulometria fina (2000). É medida a perda de massa em função do tempo ou do número de revoluções para determinados parâmetros que são especificados e mantidos constantes. Também pode ser avaliado em função da perda de volume, porque fornece resultados adimensionais de volume, independente da densidade dos materiais.

Depois de vários testes para definição de parâmetros, os mesmos foram ajustados para as seguintes condições:

- a) Disco de desgaste de 60mm, revestido com lixa de granulometria 2000;
- b) Velocidade: 25 rpm
- c) Carga sobre a amostra: 47N (100g)
- d) Número de revoluções:10

A perda de massa para determinar o desgaste dos corpos de prova foi mensurada em uma balança de precisão: SHIMADZU AY 220 - CAP 220G X 0,1MG.

3 RESULTADOS E ANÁLISE

As análises das amostras de Sílica resultaram em difratogramas que apontaram a quantidade de cada componente presente nas amostras. A Figura 1 mostra os gráficos encontrados na análise de DRX das amostras de sílica tratadas no experimento. Juntamente com o gráfico foram determinadas as substâncias presentes dentro das amostras. Os resultados estão a seguir:

- Sílica 1 (natural): Cristobalita – 86%, Tridimita – 13,8%
- Sílica 2 (lavada com água): Cristobalita – 87%, Tridimita – 9,5% e Quartzo – 3,7%
- Sílica 3 (lavada em ácido): Cristobalita – 84%, Tridimita – 15% e Quartzo – 0,72%

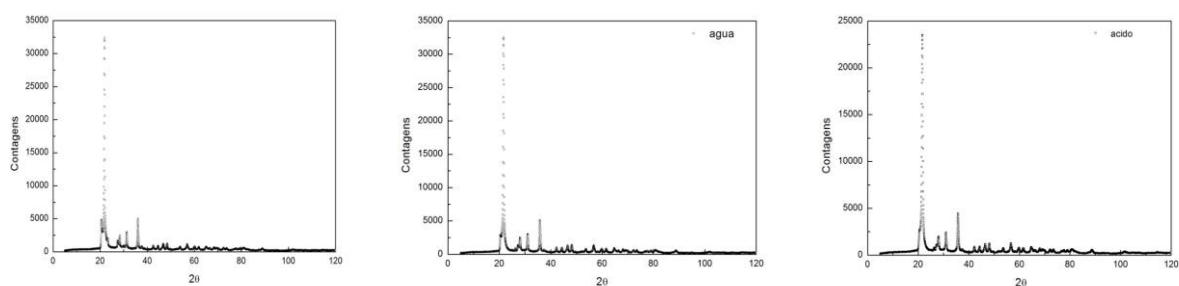


Figura 1 – Gráfico da análise da amostra do teste 1, 2 e 3, da esquerda para a direita.

Com esses difratogramas, pode-se observar que a sílica não é amorfa, e sim, cristalina. Esses picos representam os elementos presentes na amostra. Neste caso, o dióxido de silício. Os percentuais de tridimita, quartzo e cristobalita apontam uma alta pureza do SiO_2 nas amostras. Por serem estruturas alotrópicas, a presença dessas formas pode ser alterada, mudando o procedimento realizado durante a lixiviação e a calcinação. O quartzo é mais estável em temperatura ambiente. A tridimita e a cristobalita são formadas através de ensaios com altas temperaturas.

O Analisador Termogravimétrico (TGA) e o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) foram utilizados para fazer algumas análises básicas de algumas das amostras feitas em laboratório. A Figura 2 apresenta os resultados.

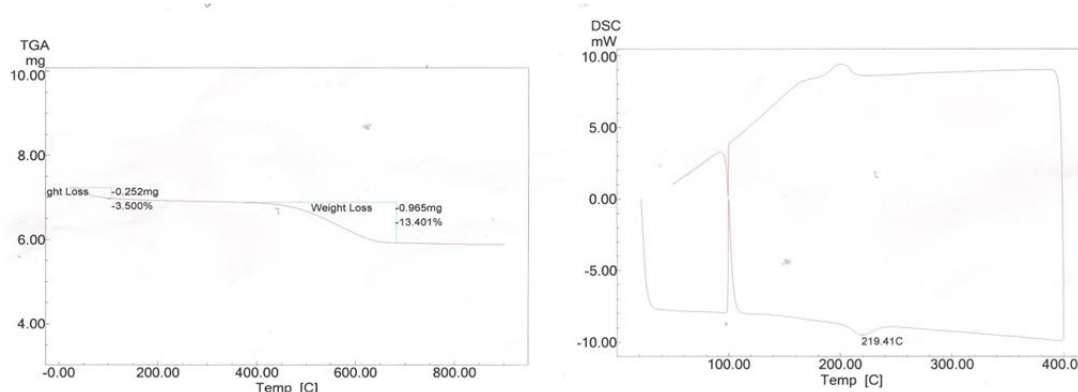


Figura 2 – Análise de TGA da amostra de sílica *in natura* (Esquerda) e de DSC (Direita).

A análise de TGA mostra a perda de massa que a CCA *in natura* sofre quando submetida a altas temperaturas. A primeira perda representa a quantidade de água presente na amostra. Já a segunda mostra a perda de massa devido às primeiras transformações na estrutura do material (a partir de 400°C até os 650°C aproximadamente). Essa análise mostra que cerca de 13,4% de massa da amostra foi perdida na mudança de estrutura.

A análise do DSC na amostra de CCA tratada com água purificada mostra os picos de temperatura onde ocorrem as transformações físicas da amostra. O primeiro pico presente nessa análise mostra a perda de umidade. O segundo pico (em 219,41°C) representa a primeira mudança de estrutura da amostra. Como essa amostra já foi lixiviada e calcinada, a mudança na estrutura ocorre em uma temperatura inferior.

As análises feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) confirmaram o alto grau de pureza no material obtido em laboratório e mostraram que todo o material orgânico presente na CCA *in natura* foi retirado durante o processo. As imagens da Figura 3 foram obtidas no MEV e mostram as partículas da CCA *in natura* e da purificada.

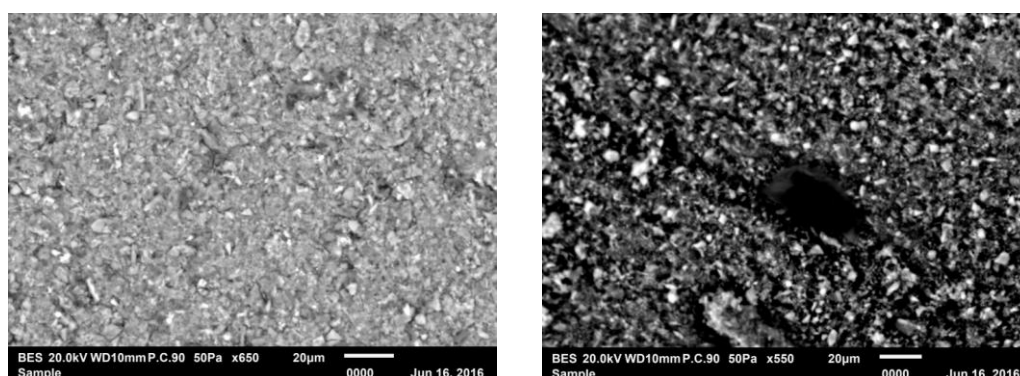


Figura 3 – Figura Imagem obtida no MEV da CCA *in natura* (Esquerda) e da CCA purificada (Direita).

Durante a preparação da base da tinta observou-se que a sílica teste tem uma densidade baixa, pois foi preciso adicionar mais solvente para solubilizar todo o pó. A base da tinta padrão da empresa é líquida, sendo que a teste ficou grossa e mais escura. Após a fabricação da tinta com a sílica feita

em laboratório, pode-se observar que houve algumas aglomerações do material, causando pequenos grumos na tinta. Isto pode ser visualizado no registro fotográfico dos CPs preparados com a tinta epóxi apresentados na Figura 4 (a direita).



Figura 4 – Corpos de prova com a tinta padrão (esquerda) e tinta teste (direita).

Analisando a situação constatou-se que é necessária a adição de um antiaglomerante na sílica e uma secagem prévia do material para retirar a umidade residual, para que o produto final seja mais próximo da tinta padrão.

Segundo dados da empresa, a densidade da tinta é de 1,48 g/cm³ e a variação da densidade entre as amostras A e B é desprezível. Como a base é a mesma (Bisfenol A), a viscosidade das amostras A e B também pode ser considerada a mesma: viscosidade Krebs Stomer - KU = 100 a 110. Considerando a densidade citada, pode-se analisar os resultados dos ensaios do desgaste em função do seu volume, indicado na Tabela 1.

Tabela 1 – Variação do desgaste em volume das amostras A (padrão) e B (teste).

Amostra	CP Substrato	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Desgaste (g)	Desgaste (cm ³)
B	Aço	11,9645	11,9588	0,0057	0,003081081
B	Aço	11,0787	11,0705	0,0082	0,004432432
B	Aço	12,0014	11,9976	0,0038	0,002054054
B	Aço	11,5755	11,5691	0,0064	0,003459459
B	Concreto	4,9263	4,9153	0,011	0,005945946
B	Concreto	4,1779	4,1728	0,0051	0,002756757
A	Aço	11,8924	11,8879	0,0045	0,002432432
A	Aço	11,3188	11,3146	0,0042	0,00227027
A	Aço	11,8046	11,8014	0,0032	0,00172973
A	Aço	12,2462	12,2418	0,0044	0,002378378
A	Aço	11,7527	11,7484	0,0043	0,002324324
A	Aço	11,1402	11,1362	0,004	0,002162162
A	Aço	11,8753	11,8706	0,0047	0,002540541
A	Concreto	4,3884	4,3829	0,0055	0,002972973
A	Concreto	4,4294	4,4216	0,0078	0,004216216

Como pode ser observado na Tabela 1, apenas uma das amostras obteve desgaste menor que $0,002 \text{ cm}^3$, que foi a amostra A (quartzo) sob substrato de aço. A faixa de desgaste em média está entre $0,002$ e $0,003 \text{ cm}^3$, abrangendo a maior quantidade das amostras analisadas, tanto com carga de quartzo como com sílica. A dispersão nos resultados era esperada em função de que não houve controle de espessura da camada de tinta depositada sob as amostras. A variação da espessura do filme de tinta no substrato pode ser observada nas micrografias das amostras de aço obtidas pela técnica metalográfica, apresentadas na Figura 5.

A análise das amostras após o ensaio de desgaste também indica que a área superficial de desgaste não foi uniforme, ocorrendo variações significativas, principalmente nas amostras de concreto pela dificuldade de obter uma amostra padronizada dimensionalmente. Estas diferenças na área de desgaste também impactam nos valores de dispersão obtidos no volume de desgaste dessas amostras, pois se a área aumenta, aumenta também o volume de desgaste, induzindo a erros na análise. A Figura 6 apresenta o registro fotográfico das amostras de concreto após o ensaio de desgaste.

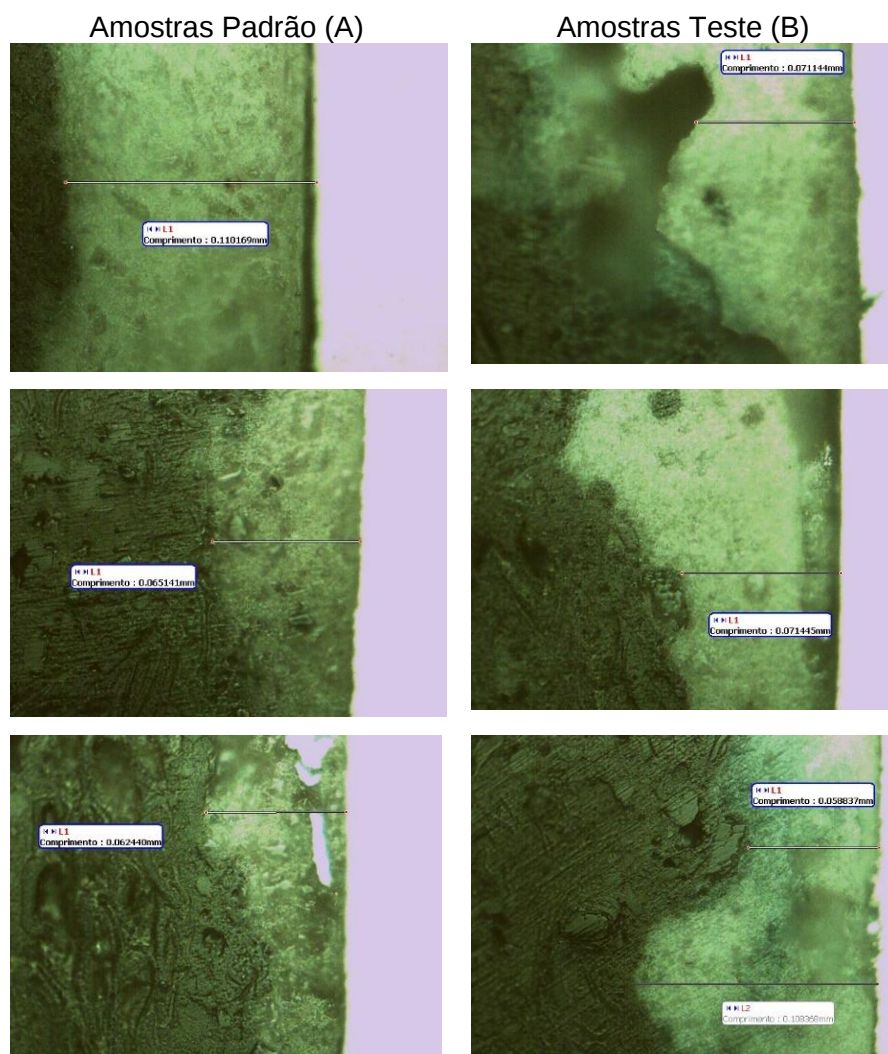


Figura 5 – Micrografia das amostras de aço mostrando a variação na espessura do filme de tinta. Ampliação: 400X.



Figura 6 – Registro fotográfico dos CPs de concreto após o ensaio de desgaste. Amostra padrão A (esquerda) e Amostra teste B (direita).

A Figura 5 mostra a superfície de um corte transversal das amostras de aço, onde pode ser visualizada a espessura do filme de tinta e a sua não uniformidade sob a superfície do substrato. Observa-se que em ambas as amostras (A e B) a espessura do filme é bem variável. Em algumas amostras o filme ficou mais espesso, como é o caso do primeiro CP de quartzo, com 110 μ m. Os outros dois a espessura é menor (65 μ m). Nos 3 CPs padrão (A) a espessura é mais uniformemente distribuída na superfície do que nas amostras Teste (B). Os valores médios de espessura nas amostras B ficaram na faixa de 70 μ m, mas com maior variação entre os pontos de maior e menor espessura (o filme é mais rugoso). A variação na espessura do filme entre os CPs interfere diretamente nos resultados. O desgaste é acelerado quando a rugosidade é mais elevada.

4 CONCLUSÕES

Os resultados das análises de DR-X, TGA, DSC-60 e MEV indicam que a sílica encontrada experimentalmente a partir da cinza da casca de arroz é de alta pureza e estável. As análises de DR-X apresentaram elevados percentuais de sílica sob a forma cristalina, nas formas cristobalita, tridimita e quartzo.

A sílica produzida em laboratório teve um rendimento satisfatório na produção da tinta, pois possuía cor e granulometria adequada. Por ser um material com densidade baixa, utilizou-se uma quantidade a mais de solvente para produção da tinta, mas ainda está dentro do esperado.

A exposição dos resultados dos ensaios de desgaste nas amostras de aço e de concreto revestidas com tinta com carga de quartzo e de sílica, permite-nos concluir, após análise apresentada, que o comportamento mecânico das amostras de quartzo e de sílica foram similares. As diferenças observadas podem estar associadas a influências devido variações da espessura dos filmes, da não uniformidade destes e da rugosidade, variáveis essas não controladas antes da realização dos ensaios de desgaste.

A utilização de um antiaglomerante na sílica antes da produção da tinta se faz necessária para que não haja formação de grumos que interferem na aparência e rendimento do produto final. A umidade do material também pode interferir na produção da tinta, então pode ser feita uma secagem na estufa antes da aplicação na produção da tinta.

Pode-se afirmar que a sílica obtida a partir do aproveitamento do resíduo da queima da casca do arroz pode ser utilizada como carga em tintas que tenham aplicação em pisos industriais ou similares que requeiram resistência

ao desgaste, assim contribuindo para diminuir o impacto ambiental produzido por esse resíduo.

5 REFERÊNCIAS

- (1) WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; ÁVILA, L. A.; **Arroz: composição e características nutricionais**. Ciência Rural Santa Maria. v.38, n.4, p.1184-1192, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v38n4/a49v38n4.pdf>>. Acesso em 07/01/2015.
- (2) HOUSTON, D. F. **Rice Chemistry and Technology**, American Association of Cereal Chemists, USA, 1972.
- (3) TASHIMA, M. M.; SILVA, C. A. R. L.; AKASAKI, J. L. **Concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) obtida através de um processo de combustão não controlada**. Jornadas Sud-Americanas de Ingeniería Estructural, Mendoza, Argentina, 2004.
- (4) FOLLETO, E. L.; HOFFMAN, R.; HOFFMAN, R. S.; PORTUGAL Jr., V. L.; JAHN, S. L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, v.28, p.1055-1060, 2005.
- (5) JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSE, I. **Construction and Building Materials**, 2000.
- (6) HOFFMANN, R.; JAHN, S.L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. 2007. Disponível em: <http://www.ufsm.br/cenergia/arte_final.pdf>. Acesso em: 05/03/2015.
- (7) KLEIN, C.; HURLBUT JR., C. S. **Manual of mineralogy**. 21. ed. New York, John Wiley. 681 p., 1993.
- (8) IARC (Internacional Agency for Tesearch on Cancer). **Silica Some Silicates Coal Dust and Para-Aramid Fibrils**. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol.38, Lyon, France, 1997.