

CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA COMO PRECURSOR DE SÍLICA

Reaproveitamento, Reutilização e
Tratamento de Resíduos

Paula Irigon de Irigon¹
Amanda Ramos Pauletto²
Pedro José Sanches Filho³
Miriam Fuzinato⁴

Resumo

A casca de arroz é um resíduo produzido em quantidades significativas em nível global. Embora utilizado como combustível em fornos de engenho, cinzas provenientes desse processo constituem um passivo ambiental, em virtude da baixa reatividade pozolânica e alto potencial de lixiviação. Uma alternativa, que vem sendo testada com diversos tipos de cinzas, com bastante sucesso, é a obtenção de sílica pelo método sol-gel. Este método de extração alcalina baseia-se no comportamento de solubilização (hidrólise) e condensação do ácido silícico, portanto, diretamente relacionado ao teor de sílica amorfa do material. O principal objetivo deste estudo é determinar o percentual amorfo da sílica contida em dois tipos de cinza de casca de arroz e, assim, definir o rendimento máximo da extração de sílica pelo método sol-gel, para cada resíduo. A cinza de pirólise foi obtida a partir da termo conversão, em reator de leito fixo aquecido a 650 °C e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 35 mL.min⁻¹. A cinza de engenho provém da queima direta, não controlada e temperatura aproximada de 800 °C, nos fornos de engenho. O teor de sílica amorfa é calculado pelo Método de Rietveld, em conjunto com método do Padrão Interno, baseados na difratometria de raios X das cinzas. Os resultados apontam cinzas de pirólise 100% amorfas e índice de amorfismo superior a 87% nas cinzas de engenho. Conclui-se que a cinza de pirólise apresenta maior grau de amorfismo e que ambas as cinzas apresentam potencial como precursores de sílica pelo processo sol-gel.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz; Método Rietveld; Análise quantitativa; Sílica amorfa.

¹ Prof. Me. Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – Campus Pelotas, Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental (TSA), paulairigon@pelotas.ifsul.edu.br.

² Aluna de mestrado em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos; paulettoamanda@gmail.com.

³ Prof. Dr. Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – Campus Pelotas, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Ambientais (PPGECA), pjsans@ibest.com.br

⁴ Aluna de mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – Campus Pelotas, miracafeteria@gmail.com

INTRODUÇÃO

A cinza de casca de arroz (CCA) queimada nos engenhos é um passivo ambiental. Uma alternativa que vem sendo usada para o reaproveitamento de cinzas é a obtenção de sílica pelo processo sol-gel. (ADEBISI et al., 2019; ASIM et al., 2019; IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020; IRIGON et al., 2019). A extração de sílica pelo método sol-gel está intimamente ligada aos mecanismos de dissolução da sílica. Em água pura a solubilidade da sílica cristalina (25°C) apresenta-se na ordem de 6 mg/L, enquanto a sílica amorfa anidra e não porosa apresenta solubilidade de 70 mg/L e sílicas amorfas em pó apresentam solubilidade entre 100 – 130 mg/L de SiO₂. Em soluções de pH superior a 10,7 a solubilidade da sílica amorfa chega a 876 mg/L (ILER, 1979). Portanto, para caracterização de CCA a determinação da quantidade de sílica amorfa é fundamental.

Este estudo analisa a CCA obtidos em dois tipos de queima distintos: a queima direta, em fornos de engenho e a queima pelo processo de pirólise. A determinação do percentual amorfo da sílica contida nas cinzas é obtida com base nos resultados das análises de Difração de Raios X (DRX) e o método Rietveld em conjunto com o método do padrão interno.

O principal objetivo desta pesquisa é quantificar o percentual de sílica amorfa nas cinzas de casca de arroz para avaliar o potencial das mesmas como material precursor de nano sílica pelo método sol-gel.

METODOLOGIA

A amostra de pirólise é oriunda de um projeto piloto do IFSUL/Campus Pelotas, onde a casca de arroz é submetida a termo conversão, sob fluxo de nitrogênio, em temperatura controlada (650°C). A amostra de cinza de engenho foi fornecida por uma indústria de beneficiamento de arroz local. A queima acontece a aproximadamente 800 °C, de forma menos controlada e desigual.

A determinação do teor de sílica amorfa foi realizada com base na análise DRX, através do método de Rietveld em conjunto com o método do padrão interno. Ambos processos foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul (UFRGS).

O Método de Rietveld é reconhecido como uma ferramenta poderosa na análise estrutural de materiais policristalinos, baseado no refinamento de parâmetros instrumentais e da amostra, definidos a partir de modelos matemáticos (GOMES, 2016). Contudo, o método de Rietveld não possibilita o cálculo de percentual de fase amorfa presente na amostra. Por isso, foi utilizado o método do Padrão Interno, para auxiliar na quantificação de fases das amostras estudadas, já que estas apresentam amorfismo.

O método do padrão interno consiste na adição de uma substância de referência, para auxiliar no refinamento do cálculo do percentual amorfo (CORDEIRO; MASUERO; DAL MOLIN, 2014). Para as análises deste trabalho, o padrão interno utilizado foi a zincita (ZnO), com percentual de 60% de massa da amostra (figura 01).

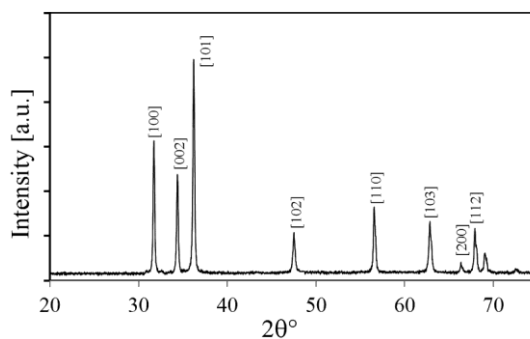


Figura 1: Difratograma da zincita (ZnO) (SHINDE et al., 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise de DRX da cinza de engenho (CCA) é apresentado na figura 1, onde se identifica os picos cristalinos referentes ao padrão interno (60% ZnO), além do halo característico da presença de sílica amorfa localizado entre as posições 2θ 15° e 30° .

Pesquisas com cinza de casca de arroz identificam sílica amorfa em CCA pela

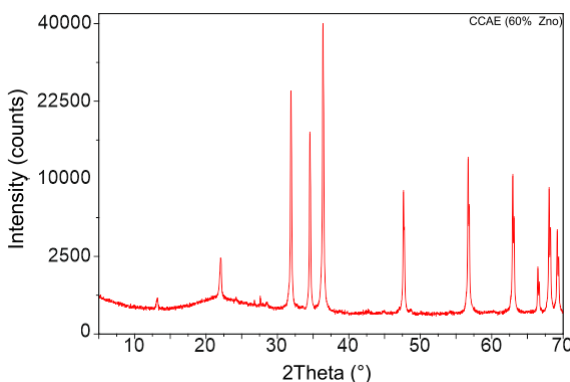


Figura 2: Difratograma da amostra CCAE.

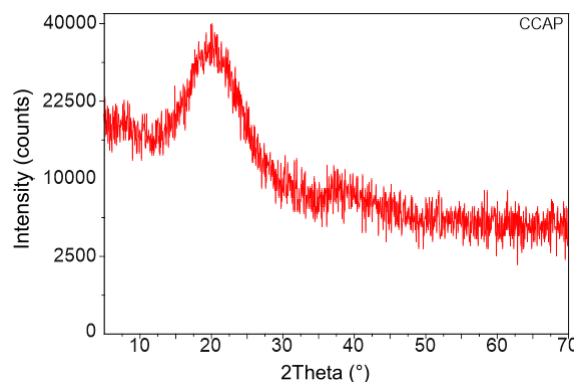


Figura 3: Difratograma da amostra CCAP.

presença de três ondulações, com picos definidos em torno de $2\theta = 16,22$ e 35° , típicos de celulose I, não hemicelulose e lignina, em fase amorfa. (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). Muitos autores ressaltam que um longo tempo e uma alta temperatura de calcinação causam a cristalização da sílica amorfa, devido à presença de potássio e sódio nas cinzas, que acelera a fusão das partículas e a cristalização do cristobalita (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

Apesar de ser identificado pequeno teor de cristobalita, a CCAE apresenta-se predominantemente amorfa (87,92%). Esse resultado pode ser justificado pela queima em temperatura relativamente baixa, pois conforme apontam alguns autores, a cristalização da sílica ocorre em temperatura superior a 800°C (GHORBANI et al., 2013; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018; SOLTANI et al., 2015).

O difratograma da cinza de pirólise é apresentado na Figura 03, onde não é visível nenhum pico cristalográfico, halo de amorfismo característico da sílica com pico centralizado na posição $2\theta 22^\circ$. Confirmando que a amostra é 100% amorfa.

Da mesma forma que a cinza de engenho, atribui-se o alto grau de amorfismo às condições de queima, com temperatura controlada e queima completa.

É interessante ressaltar que apesar do alto grau de amorfismo, o índice de reação pozolânica das cinzas de engenho é bastante baixo, provavelmente em virtude de outros fatores, como heterogeneidade, granulometria e teor de material incombusto, como vem sendo relatado em muitos trabalhos ao longo dos anos (PINHEIRO, 2009; SANTOS; MOREIRA; SILVA JUNIOR, 2020).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apontam cinzas de pirólise 100% amorfas e índice de amorfismo superior a 87% nas cinzas de engenho. Esses resultados são considerados extremamente promissores, e permitem afirmar que ambas as cinzas apresentam potencial como precursores de sílica pelo processo sol-gel.

O método adotado para a determinação do teor de sílica amorfa nas cinzas mostrou-se bastante interessante, e uma alternativa aos métodos baseados na reação pozolânica, bastante usuais.

REFERÊNCIAS

- ADEBISI, J. A. et al. Green production of silica nanoparticles from maize stalk. **Particulate Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–9, 11 mar. 2019.
- ASIM, N. et al. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.
- CORDEIRO, L. DE N. P.; MASUERO, Â. B.; DAL MOLIN, D. C. C. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, n. 2, p. 150–158, jun. 2014.
- DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais : Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22–25, 2005.
- GHORBANI, F. et al. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 821–828, set. 2013.
- GOMES, L. B. **Estudo da formação do AlNbO_4 no sistema $(x \text{Al}_2\text{O}_3 + 1-x \text{Nb}_2\text{O}_5)$ por técnicas de difração de Raios X e microscopia eletrônica em função da composição e temperatura de tratamento térmico.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- ILER, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. **Lavoisierfr**, p. 892 pp, 1979.
- IMOISILI, P. E.; UKOBA, K. O.; JEN, T.-C. Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol–gel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 307–313, jan. 2020.
- IRIGON, P. I. DE; et al. Extraction of Silica from the residue of Thermoelectric Power Plants. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 3, p. 103–113, 17 jul. 2019.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 93–99, maio 2012.
- PINHEIRO, D. G. L. **Avaliação da atividade pozolânica em cinza de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa.** [s.l.] Universidade de Brasília, 2009.
- SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, n. 4, p. 688–697, ago. 2018.
- SANTOS, S. F. DOS; MOREIRA, L. D. A.; SILVA JUNIOR, L. A. Análise experimental da influência da cinza de casca de arroz sem queima controlada como adição mineral ao concreto. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 1, p. 51911586, 1 jan. 2020.
- SHINDE, D. et al. Experimental and theoretical study of 1, 4-naphthoquinone based dye in dye-sensitized solar cells using ZnO photoanode. **Materials Science-Poland**, v. 35, n. 4, p. 746–754, 20 mar. 2018.
- SOLTANI, N. et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, mar. 2015.