CARACTERIZAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) GERADA EM LEITO FLUIDIZADO

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081121

PAGLIARIN; KARINE[1]; JORDANI; BÁRBARA[1]; KOPPE; ANGÉLICA[2]
[1]UNIFTEC CENTRO UNIVERSITÁRIO; [2]UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS.
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: KARINE.PAGLIARIN15@HOTMAIL.COM

RESUMO: A cinza de casca de arroz (CCA), resíduo agroindustrial, vem sendo estudada como alternativa na substituição do cimento Portland por possuir propriedade pozolânica. Neste sentido, foi realizada a caracterização química, física e microestrutural de uma CCA do sul do Brasil com o objetivo de conhecer as propriedades da CCA gerada em leito fluidizado. As análises revelaram que a CCA gerada através de reator de leito fluidizado é uma pozolana, pois apresentam teores de 94,40% de SiO_2. Dessa forma, apresenta potencial de substituição ao cimento Portland, uma alternativa à indústria da construção que busca novos materiais objetivando a preservação da natureza.

PALAVRAS-CHAVES: CCA, propriedades, pozolana, leito fluidizado.

ABSTRACT: Rice husk ash (RHA), an agro-industrial waste, has been studied as an alternative to replace Portland cement because it has pozzolanic property. In this sense, the chemical, physical and microstructural characterization of a RHA in the south of Brazil was carried out, in order to know the properties of the RHA generated in fluidized bed. The analyzes revealed that the RHA generated through the fluidized bed reactor is a pozzolan, as it contains 94.40% of SiO_2. Therefore, it presents the potential to replace Portland cement, an alternative to the construction industry that seeks new materials aiming at preserving nature.

KEYWORDS: RHA, properties, pozzolana, fluidized bed.

1 | INTRODUÇÃO

A casca de arroz, que atualmente vem substituindo a lenha utilizada na geração de calor e de vapor necessários para os processos de secagem e parboilização do arroz[8], perde seus nutrientes e é de difícil degradação[11], tornando-se um material contaminante ao solo e, com isso, de necessidade de descarte controlado. No entanto, com o processo, é gerada uma cinza praticamente amorfa, com elevado teor de sílica e com características muito desejadas como material pozolânico. Para Krug[9], a casca de arroz é um material fibroso, composto por celulose, lignina e resíduos orgânicos, sendo que a celulose compreende 50% do material. Além disso, 95 a 98% do resíduo orgânico correspondem à estrutura amorfa hidratada, o SiO_2, sendo 20% do total da casca.

Os avanços nas pesquisas sobre materiais para construção civil têm mostrado que a cinza da casca de arroz (CCA) (Figura 1), quando estruturalmente amorfa e reativa, pode ser aplicada como material pozolânico em substituição parcial ao cimento Portland

na produção de concretos e argamassas[5]. Seu uso vem contribuindo com a redução do impacto ambiental, bem como na redução do consumo de reservas de insumos não renováveis para a produção de cimento[6], responsável pelas emissões atmosféricas[9] e pelo uso, como resíduo, na queima de processos industriais. Embora com tais características, a CCA ainda apresenta dificuldade de comercialização e consumo de alta escala por irregularidade no processo de produção, relativos a queima, o que afeta as propriedades finais do material gerado.



Figura 1 – Cinza de Casca de Arroz (CCA).

Fonte: CALHEIRO, 2011[6].

Segundo Sensale [11] a queima tem grande influência nas propriedades químicas da cinza. Quando produzida por queima não controlada, apresenta elevada quantidade de sílica não reativa (cristalina) na composição, que, quando moída, desenvolve propriedades pozolânicas. Por outro lado, as cinzas produzidas por queima controlada apresentam teores mais elevados de matéria reativa, o que eleva seu potencial pozolânico. Tais sílicas, tanto de queima controlada, quanto não controlada com moagem até elevada finura (< 10 µm), reagem quimicamente quando em contato com os rodutoas de hidratação do cimento Portland, resultando em mais compostos cimentantes responsáveis pela resistência mecânica.

O presente estudo tem por objetivo identificar e caracterizar às propriedades químicas, físicas e microestruturais de uma CCA de origem comercial, produzida por queima controlada em forno de leito fluidizado. Serão apresentadas caracterizações para posterior avaliação do potencial pozolânico para utilização em matrizes cimentícias, considerando os percentuais mínimos estimados conforme a NBR 12652[1].

2 | PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foi realizada a caracterização de uma CCA quanto a parâmetros físicos, químicos, além de aspectos microestruturais. A execução das análises foi realizada na Universidade do Vale do Rio dos Sinos e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A cinza de casca de arroz utilizada foi adquirida de forma comercial, com denominação do fabricante de “Sílica da casca de arroz”, produzida em uma empresa geradora de energia localizada na cidade de Alegrete, RS. Considerada uma pozolana, é oriunda da queima de biomassa em um forno de leito fluidizado, para a geração de

energia [12].

A CCA foi submetida a uma análise química semiquantitativa de Fluorescência de Raios-X (FRX). O ensaio foi realizado em um equipamento denominado Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, por energia dispersiva, marca EDX 720HS. Esta é uma técnica que consiste na exposição da amostra a uma quantidade de radiação para agitação, onde é detectada a radiação fluorescente, sendo o resultado a interação da amostra com a radiação. O ensaio tem por objetivo a detecção de elementos químicos em variadas concentrações, através do método de medição de Raios-X por energia dispersiva e foi realizado, com técnica não destrutiva, obedecendo aos parâmetros da NBR ISO 13320[2].

Para a análise de perda ao fogo, foi utilizado 1 g de CCA, previamente seca em estufa a 100 °C e, posteriormente, pesada e levada ao forno mufla, a uma temperatura de 950 °C por um período de 3h. Ao final, a amostra foi novamente pesada até atingir massa constante. O ensaio tem por objetivo quantificar o material orgânico da amostra e tem como resultado a diferença de massa da amostra inicial e final. A técnica foi realizada conforme método ABIFA, norma CEMP n° 120.

Os parâmetros físicos foram analisados por peneiramento e granulometria de difração a laser. A partir da distribuição granulométrica foi possível identificar os tamanhos médios das partículas da CCA. A granulometria por peneiramento foi obtida através do método da ABIFA, norma CEMP 081/2003, com peneiramento manual, com uso de pincel e peneira de 75 e 53 µm, uma vez que a agitação mecânica não foi eficiente devido à finura elevada da amostra. Para a determinação e análise do tamanho das partículas, foi realizado o ensaio de granulometria por difração a laser, utilizando um difratômetro a laser *Microtac* S 3500, por via úmida, empregando água, no tempo de 30 segundos.

A análise morfológica, identificando fases cristalinas e halos amorfos, foi realizada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). O ensaio foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e tem por objetivo identificar as principais fases presentes na amostra, onde o resultado depende da estrutura cristalina e do comprimento de onda da radiação da própria amostra. O aparelho utilizado foi o Difratômetro Siemens D5000 e os resultados foram analisados por meio do software *X'Pert HighScore*.

A análise morfológica foi também realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca *Zeiss*, modelo EVO MA15. As imagens foram obtidas em alto vácuo, com detectores SE (elétrons secundários) e BSD (elétrons retro espalhados) para mapeamento e EDS (análise química qualitativa). A amostra foi disposta em uma fita de carbono, sem caráter condutor, e metalizadas com uma fina camada de ouro. A técnica produz imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, e apresentam aparências tridimensionais características, úteis para avaliar a estrutura superficial de um material.

3 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os dados de composição química, obtidos através de FRX e perda ao fogo, em que se observa que o material é composto por SiO_2, com valores próximos a 95%, subsequente de K_2O (1,001%) e SO_3 (0,563%). A presença de Potássio

(K_2O) na casca do arroz, segundo Angel et al[3], está ligado as condições geográficas, variações climáticas, composições químicas do solo e uso de fertilizantes na colheita do grão.

Parâmetro	ZnO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	Cl	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	LOI	**Total**
Teor (%)	0,004	0,053	0,194	0,008	0,326	1,001	0,430	0,563	0,099	94,404	0,178	0,007	2,733	**100**

Tabela 1 – Caracterização química da CCA.

Fonte: As autoras.

O percentual de matéria orgânica (LOI) estimado através de perda ao fogo corresponde a 2,73% da amostra. Segundo Calheiro (2011)[6], as cinzas resultantes de queimadores de leito fluidizado apresentam menos impurezas em função da temperatura de queima ser controlada, sendo que o teor de SiO_2 e perda ao fogo estão inter-relacionados, em que quanto maior o teor de sílica na amostra, menor será o valor de perda ao fogo. Logo, é possível afirmar que para a obtenção da CCA houve um bom desempenho no processo de combustão da casca, obtendo-se um alto teor de SiO_2 e baixo teor de matéria orgânica no material.

A composição de fases da CCA, obtida através de difratograma de Raios-X (Figura 2), se mantém praticamente amorfa com alguns picos de material cristalino, sendo de cristobalita e quartzo. Conforme Angel *et al*.[3], os picos aliados à presença de zonas cristalinas referem-se a contaminações do material inerte empregado, areia (sílica cristalina na forma de quartzo), essencial no processo de fluidização da casca de arroz. O difratograma apresenta halo de baixa intensidade, com ângulo 2θ entre 20 e 35°, seguindo relatos de Angel *et al*. [3]. Para Cordeiro, Filho e Fairbairn [7], a presença da cristobalita na amostra é derivada da temperatura de queima do material, que é gerada a partir da queima em temperaturas superiores a 800 °C.

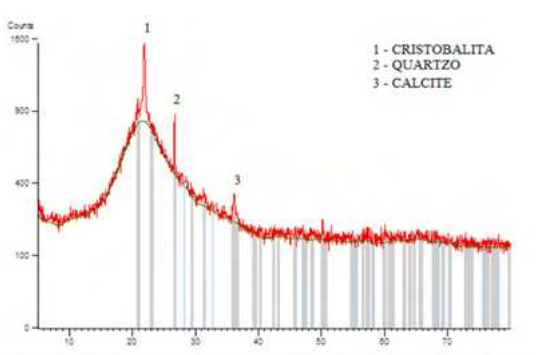

Figura 2 – Difratograma de Raios X da CCA.

Fonte: As autoras.

Ao realizar-se o peneiramento mecânico da CCA de leito fluidizado verificou-se que as partículas apresentam uma tensão superficial elevada, gerando um aglomeramento das partículas e impedindo a realização do ensaio de forma mecânica. Essa tensão superficial pode estar correlacionada à finura da amostra, em que, quanto mais fina as partículas, maior a tensão sobre elas, mesmas durante o ensaio. Logo, optou-se por realizar o peneiramento manual onde se observou que o material se apresentou, na totalidade, passante na peneira de 53 µm. No resultado de distribuição granulométrica por difração à laser (Figura 3) verificou-se que o tamanho médio das partículas (D50) é de 7,97 µm.

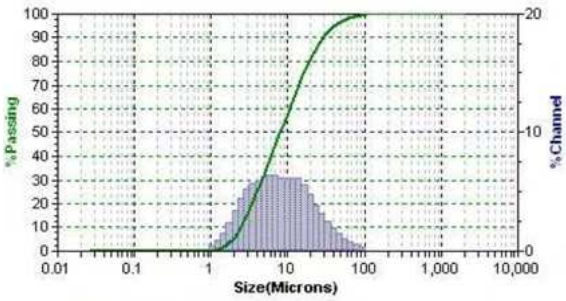

Figura 3 – Distribuição granulométrica da CCA obtida por difratometria a laser.

Fonte: As autoras.

A Tabela 2 apresenta os valores de diâmetro equivalente a 10, 50 e 90% de massa acumulado. Observa-se que 90% (D90) das partículas apresentam diâmetro menor que 28,93 µm, e apenas 10% atribuem-se a granulometria menor que 2,44 µm. A finura é de grande importância para a caracterização do material empregado, porque o material fino preenche os vazios, o que resulta no efeito fíler[10]. Todavia, a finura elevada da CCA, observando o diâmetro médio D50 de 7,97 µm, contempla o questionamento da forma de utilização em usinas de concreto e argamassa quanto à segurança no trabalho. Segundo Bezerra *et al*.[4], a cinza é considerada altamente prejudicial para a saúde humana, pois, quando de grande exposição, pode causar uma afecção pulmonar, conhecida como silicose.

Diâmetro	CCA
D10 (10%)	2,45 µm
D50 (50%)	7,97 µm
D90 (90%)	28,93 µm

Tabela 2 – Distribuição do tamanho de partículas.

Fonte: As autoras.

A caracterização microestrutural da CCA (Figura 4) mostrou que o material é

homogêneo, com grãos muito pequenos, conforme granulometria anterior. O formato alongado e contorcido, com aspecto de "espiga de milho", característico da casca de arroz [13] não foi detectado neste material, este fato deve-se ao elevado grau de finura da amostra, onde os poros foram corrompidos deixando o material mais homogêneo. As partículas de maior dimensão encontradas na CCA apresentam forma lamelar e são visualizadas na Figura 4b. As Figuras 4a e 4b apresentam imagens de microscopia obtidas através do detector eletro secundário (SE), com aumento de 500 (4a) e 15000 (4b) vezes. E as Figuras 4c e 4d são imagens obtidas através de detector de elétrons retro espalhados (BSD).

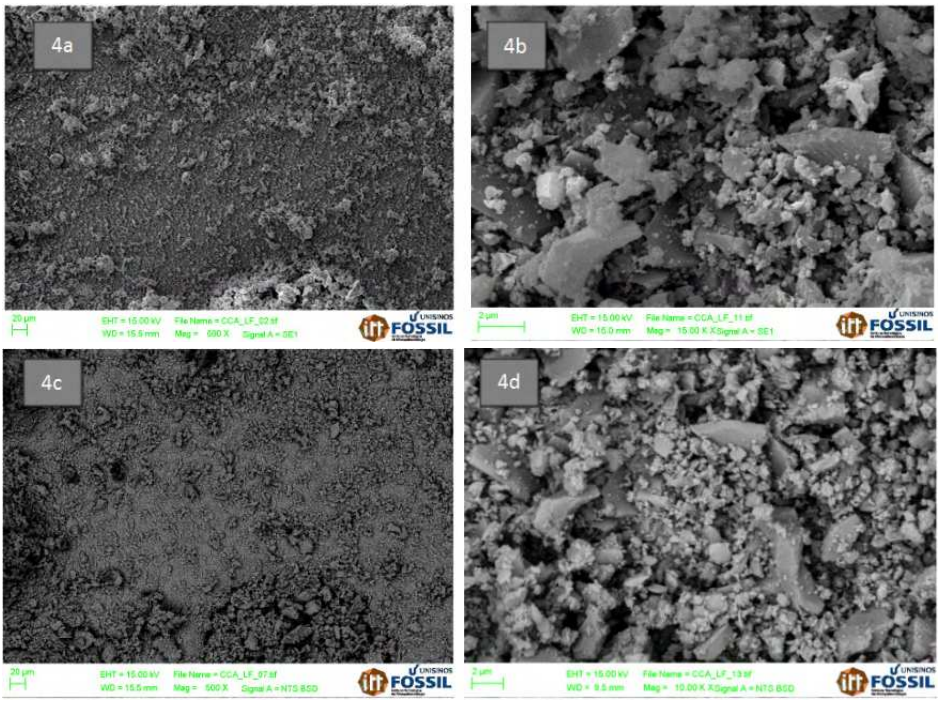

Figura 4 – Características microestruturais da CCA: (a) distribuição granulométrica variada; (b) aspecto morfológico a partir de SE; (c) homogeneidade da CCA por BSD; (d) aspecto morfológico a partir de SE

Fonte: As autoras.

De modo geral, os resultados acerca do estudo mostram que a CCA é formada basicamente por sílica amorfa com teor de 94,40% de SiO_2 e baixo teor de carbono (< 2,73%). Embora não informado o processo de obtenção da CCA quanto à temperatura, pode-se considerar que, por meio de características químicas e morfológicas, o material em estudo foi produzido com temperatura superior a 800 °C, por processo controlado, devido à presença de cristobalita e baixa presença de carbono.

O difratograma de Raios-X apresenta halos amorfos com alguns picos cristalinos.

A presença de quartzo cristalino é, possivelmente, resultante do material inerte utilizado no processo de combustão da CCA. A análise microestrutural apresenta uma cinza homogênea, sem a presença de partículas em forma de "espiga de milho", como usualmente encontrado na literatura. As partículas são densas, sem a presença de poros, e muito pequenas. Os resultados de granulometria manual e por difração a laser apresentam tamanhos de partículas muito menores do que as usualmente encontradas para a CCA.

4 | CONCLUSÕES

Usualmente utilizada como material pozolânico em matrizes cimentícias, a CCA, apresenta-se com potencial para tal, atendendo a alguns requisitos da NBR 12652. Os requisitos químicos normativos exigem teores de SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 que chegam a aproximadamente 95%, superior a exigência mínima de 65%. O material de carbono também é adequado, indicando 2,733%, inferior aos 6% máximos exigidos. Teores de SO_3 também atendem aos requisitos normativos, sendo o limite máximo de 5% e a quantidade presente na amostra de 0,563%.

Quanto às exigências físicas, a finura apresenta granulometria inferior a 45 µm, com 90% do material com dimensão de partícula inferior a 28,93 µm. Apresenta diâmetro médio (D50) de 7,97 µm, o que gera vantagem quanto ao preenchimento de poros de matrizes cimentícias e melhor efeito pozolânico, finalidade a qual é destinada em meio a essas matrizes.

Por fim, quanto às exigências e forma como é oferecida ao mercado, a CCA de leito fluidizado de origem comercial atende as exigências normativas. Todavia, torna-se um problema à segurança do trabalho, uma vez que a finura elevada do material pode gerar, em função da exposição, doenças respiratórias como a silicose, resultando no aumento das exigências quanto à utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPI) adequados.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12652:** Materiais pozolânicos – Determinação do teor de álcalis disponíveis. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 13320:** Particle size analysis – Laser diffraction methods. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

3. ANGEL, M. D. J.; VÁSQUEZ, P. G. T.; JUNKES, A. J.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova,** v. 32, n. 5, p. 1110-1114, 2009.

4. BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental,** v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.

5. BRANDÃO JÚNIOR, J. R. **Incorporação de cinza de casca de arroz vermelho na elaboração de argamassa para o reparo de canais.** 2017. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2017.

6. CALHEIRO, D. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

7. CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures,** v. 42, p. 983-992, 2009.

8. FLORIANO, F. J. **Valorização dos resíduos do processo de anodização de alumínio e cinza de casca de arroz por meio da obtenção de zeólitas.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Florianópolis, 2014.

9. KRUG, L. F. **Influência da segregação da cinza de casca de arroz em concretos como substituição parcial do cimento Portland.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

10. RODRIGUES, M. S; BERALDO, A. L. Caracterização física e mecânica de argamassas à base de cimento Portland e cinza de casca de arroz residual. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 193-204, mar./abr. 2010.

11. SENSALE, G. R. Effect of Rice-husk ash on durability of cementitious materials. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, n. 9, p. 718-725, 2010.

12. SILVEIRA, L. B. **Caracterização e avaliação de diferentes tipos de cinza de casca de arroz com vistas ao emprego como pozolanas em concreto**. 2013. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2013.

13. SOUZA, R.; FOLGUERAS, M. V.; MEDEIROS, S. H. W. S**íntese de zeólitas ZSM – 5 a partir de metacaulim comercial e casca de arroz como fontes alternativas de sílica e alumina.** *In:* 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2013, Natal, RN. **Anais [...].** Natal: 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013, p. 653-663.