

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA (SiO₂) PRESENTE NAS CINZAS DA CASCA DO ARROZ (CCA)

B. de A. FEITOSA¹ e V. M. GIACON²

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Engenharia de Materiais

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Engenharia de Materiais
E-mail para contato: biankdandrad@hotmail.com

RESUMO – o arroz está entre os cereais mais consumidos do mundo, com a produção nacional em torno de 11 milhões de tonelada/ano. De acordo com a EMBRAPA, o seu beneficiamento gera entre 19 e 25% em massa da casca do arroz, utilizada como biomassa, para secagem e parboilização do cereal. Esse processo gera outro resíduo (cinzas da casca do arroz (CCA)), cuja composição é de aproximadamente 80 a 90% de sílica que poderia ser utilizada na produção de filmes poliméricos, em argamassas, entre outras. Porém o processo de extração, conhecido como Hidrotérmico, apresenta baixo rendimento. Nesse sentido o presente trabalho teve como finalidade estudar variáveis do processo de Hidrotérmico como (temperatura e tempo de extração), com o intuito de elevar o rendimento de extração da sílica.

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo. Sua produção, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2010), estima-se que esteja em torno de 11 milhões de toneladas/ano. De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (2005), seu processo tradicional de beneficiamento gera entre 19 e 25 % de casca do arroz.

A dificuldade em destinar essas cascas a um descarte adequado levou várias empresas a utilizá-las como biomassa, como mencionado por Ferreira (2005), sendo que as principais consumidoras são as próprias empresas de beneficiamento do arroz, que as reaproveitam como combustível no processo de secagem e parboilização do cereal. Tal processo de geração de energia térmica é viável, visto que o dióxido de carbono (CO₂) gerado pelo processo é novamente absorvido pela fotossíntese das plantas. Porém, esse processo gera outro resíduo, ou seja, as cinzas da casca do arroz (CCA). Esta CCA geralmente apresentam entre 80 e 90% de dióxido de silício (SiO₂), que poderia ser utilizada na produção de filmes poliméricos, aplicação em pastas cimentícias, síntese de catalizadores, entre outros. Para a extração dessa sílica utiliza-se o método hidrotérmico desenvolvido por Kalapathy *et al* (2000), que utiliza uma quantidade menor de energia mecânica e térmica para sua extração e resulta em uma sílica de elevada pureza em forma de gel. De acordo com estudo realizado por Lima (2009), utilizando o método Kalapathy *et al* (2000) modificado, constatou-se que o rendimento esteja em torno de 35% da sílica presente na CCA. Nesse contexto, o presente estudo visa

caracterizar a sílica extraída e estudar as variáveis de processo, com o intuito de aumentar o rendimento de extração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As cinzas da casca do arroz (CCA) foram doadas pela empresa Urbano Agroindustrial LTDA. Os reagentes utilizados foram ácido clorídrico (HCl) a 37% e hidróxido de sódio (NaOH) são de uso analítico da marca Nuclear.

2.2. Método de Extração da Sílica

O método empregado para extração da sílica presente na CCA consiste em quatro etapas (Figura 1): limpeza da CCA, extração da sílica, gelificação e limpeza da sílica.

Etapa 1 - Limpeza da CCA: primeiramente a CCA é submetida a uma lavagem em solução ácida a 100°C sob agitação contínua em agitador magnético, para diminuir o nível de impurezas na amostra. São utilizados 50,5g de CCA, 500 ml de água, e 15 ml de HCl. A cinza é separada da mistura resultante através de um processo de filtração para posterior extração.

Etapa 2 - Extração da sílica em forma de silicato de sódio: No processo convencional de extração usado por Lima (2009), a cinza após a limpeza é colocada em contato com 500 ml de uma solução alcalina de NaOH a 1 M em agitação contínua variando o tempo (2, 2,5, e 3 h) e a temperatura (60, 80 e 100°C). Obtém-se através dessa etapa aproximadamente 500 ml de silicato de sódio (Na_2SiO_3), sendo o mesmo separado das partículas sólidas (cinza residual do processo), através de filtração.

Etapa 3 - Gelificação: O Na_2SiO_3 apresentara caráter básico, o mesmo é reagido com 30 ml HCl, ocorrendo a neutralização da solução, onde seu produto é o dióxido de silício na forma de gel juntamente com cloreto de sódio (NaCl).

Etapa 4 - Limpeza da sílica gel: A presença do NaCl na sílica extraída é considerada como uma impureza, mas a mesma pode ser removida submetendo o gel a sucessivas lavagens em água, sendo estabelecidas 5 lavagens o suficiente para remover o cloreto de sódio contido na amostra.

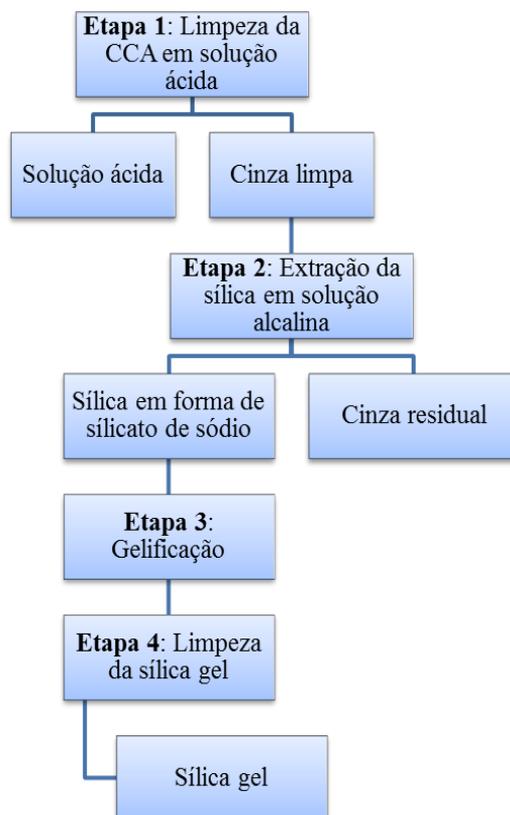


Figura 1 – Fluxograma do processo de extração da sílica presente na CCA.

2.3. Métodos de Caracterização

Foram realizados ensaios de caracterização tanto para a CCA quanto para a sílica extraída. A granulometria a laser foi realizada em equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instrumentos; composição química no equipamento de fluorescência de raios-x EDX-720 (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva) Shimadzu; análise térmica realizada em atmosfera inerte utilizando o gás nitrogênio (N_2) a 100 ml/min, variando a temperatura de 25° até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. realizada no Equipamento de Análise Térmica Simultânea DSC-TGA, modelo SDT-Q600, da TA Instrumentos. Para massa específica utilizou-se o picnômetro a gás, modelo Accupyc (Micromeritics) que utiliza o gás hélio. Todos os ensaios foram realizados na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Laboratório de Estruturas (LABEST).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da CCA

Granulometria a laser: a cinza utilizada apresentou um tamanho médio de partículas (D_{50}) de 30,572 μm , D_{10} de 7,042 μm e D_{90} igual a 70,701 μm , conforme a Figura 2.

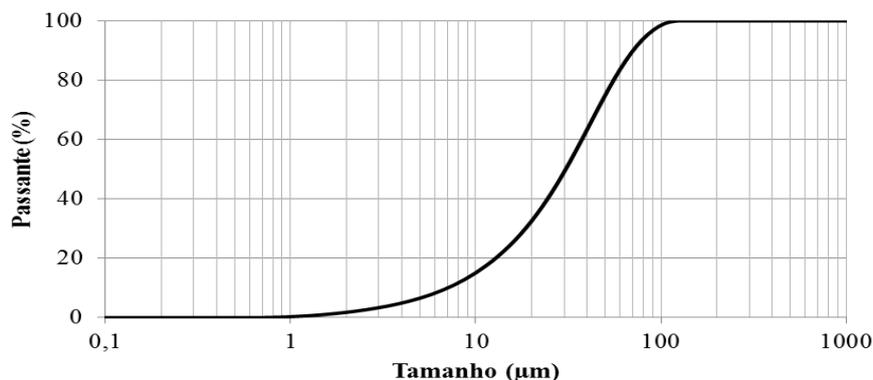


Figura 2 – Distribuição granulométrica para CCA.

Os valores encontrados por Lima (2009) para distribuição granulométrica foram de: D_{50} igual a 16,537 μm , D_{10} de 3,306 μm e D_{90} igual a 46,677 μm . Essas divergências são devido à diferença nos métodos de moagem utilizados, onde o tempo de moagem bem como o tamanho dos corpos moedores empregados foram diferentes.

Massa específica: Para o ensaio de massa específica foram utilizadas 3,8384g da amostra CCA, a mesma apresentou massa específica de $2,3180 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$.

Composição química: a composição química encontrada para a amostra de CCA é indicada na Tabela 1. A composição química da cinza varia de acordo com o tipo de arroz cultivado, o tipo de solo onde foi plantado, além dos tipos e teores de fertilizantes empregados.

Tabela 1 – Composição química CCA

Substância	%
SiO ₂	88,6656
P ₂ O ₅	2,0748
Al ₂ O ₃	1,8666
K ₂ O	1,3637
SO ₃	1,0537
CaO	0,4386
MnO	0,3167
Fe ₂ O ₃	0,1612
Rb ₂ O	0,0125
ZnO	0,0077
SrO	0,0038
Y ₂ O ₃	0,0010
PF%	4,0341
%	100,0000

O percentual de sílica encontrada nas cinzas da casca do arroz varia de 80 a 90% de acordo com Ferreira (2005). O teor de dióxido de silício encontrado nas amostras foi compatível com os encontrados na literatura, sendo que esse percentual varia de acordo com as condições de queima da amostra. Já as impurezas na amostra, como K_2O e o P_2O_5 , são oriundas do uso de fertilizantes. Os compostos CaO , MnO , Al_2O_3 , são provenientes de nutrientes do solo e o SO_3 é proveniente da matéria orgânica da CCA. Os compostos Fe_2O_3 , Rb_2O , ZnO , SrO , Y_2O_3 encontrados são provenientes de contaminação durante manipulação das amostras.

Análise térmica: na análise termogravimétrica, a cinza apresentou uma leve perda de massa até os $100^\circ C$. Segundo Bezerra (2010), esse fato é devido à presença de água absorvida superficialmente pela amostra. A perda de massa mais acentuada ocorreu na faixa de 600° a $800^\circ C$, conforme a Figura 3. A amostra da CCA apresentou perda de massa total de 3,45%.

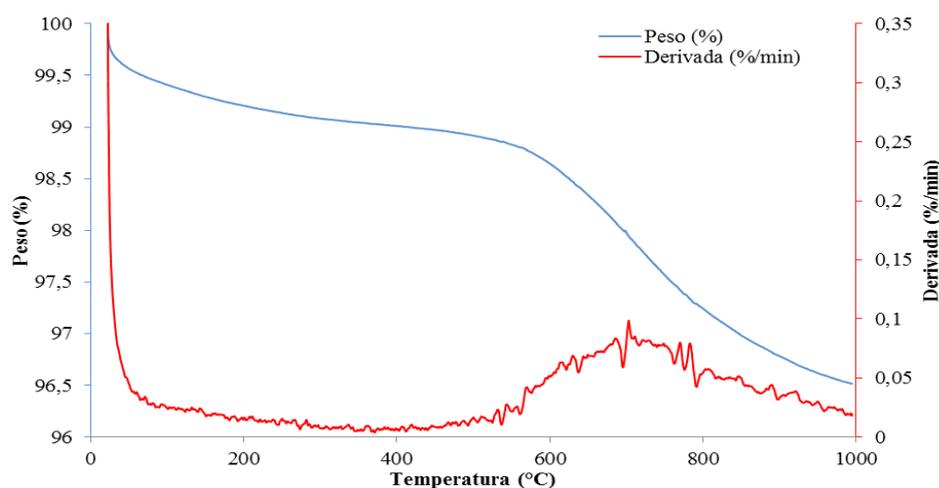


Figura 3. Análise térmica da CCA.

3.2. Caracterização da Sílica Extraída da CCA

A sílica obtida no processo de extração a partir da CCA, nas condições de 2 horas e $100^\circ C$ encontrava-se no estado de gel e esta foi levada à estufa até que a água presente na amostra evaporasse restando apenas a sílica extraída. Esta após seca apresentava o aspecto de pequenos grãos opacos. Para redução do tamanho dos grãos a sílica obtida passou por um processo de moagem em moinho de bolas a diferentes tempos.

Granulometria a laser: A sílica obtida passou por processos de moagem de 30 min, 60 min e 120 min, em moinho de bolas de 10 litros.

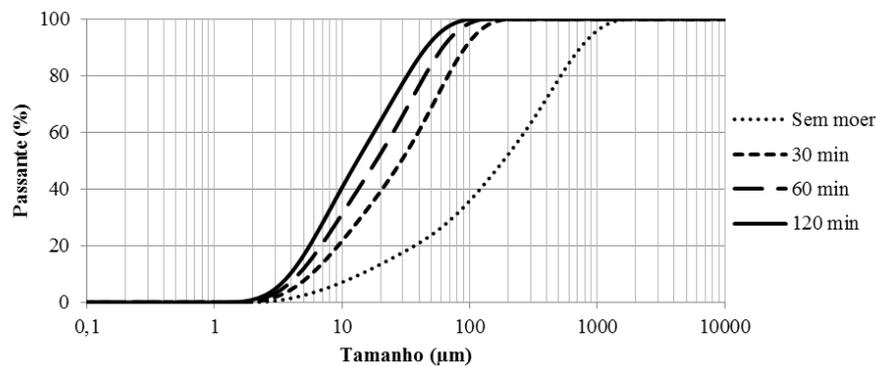


Figura 5 – Granulometria da sílica para diferentes tempos de moagem.

A sílica antes do processo de moagem apresentou um tamanho médio de partículas (D_{50}) de 183,787 μm , D_{10} igual a 13,933 μm e um D_{90} de 739,901 μm . O processo de 120 min de moagem foi o que resultou em uma melhor diminuição dos tamanhos de partícula, apresentando D_{50} após a moagem de 13,848 μm , D_{10} de 3,945 μm e D_{90} igual a 49,149 μm . Os valores encontrados para o tamanho médio foram satisfatórios, sendo que essa sílica poderia ser utilizada como material pozolânico altamente reativo, de acordo com o trabalho realizado por Cordeiro (2006).

Massa específica: a amostra de sílica apresentou massa específica de $2,1711 \pm 0,0024 \text{ g/cm}^3$.

Composição química: a análise química da amostra apresentou alto teor de dióxido de silício (SiO_2), conforme apresentado na Tabela 2.

A presença de óxido de enxofre é derivada da matéria orgânica da casca do arroz de acordo com Lima (2009), a presença de cobre é resíduo de contaminação devido a manipulação durante a moagem.

Tabela 2 – Composição química da sílica

Substância	%
SiO_2	90,5365
SO_3	1,5134
P_2O_5	0,6667
CaO	0,2825
K_2O	0,2406
CuO	0,0103
PF%	6,7500
Total %	100,0000

Análise Térmica: a variação observada até 200° C é correspondente à perda de água absorvida pela amostra, a partir desse ponto, na Figura 6, não se observa a presença de pico exceto por alguns presentes em 700°C e 900°C, sendo estes referentes a alguma das impurezas encontradas no ensaio de composição química.

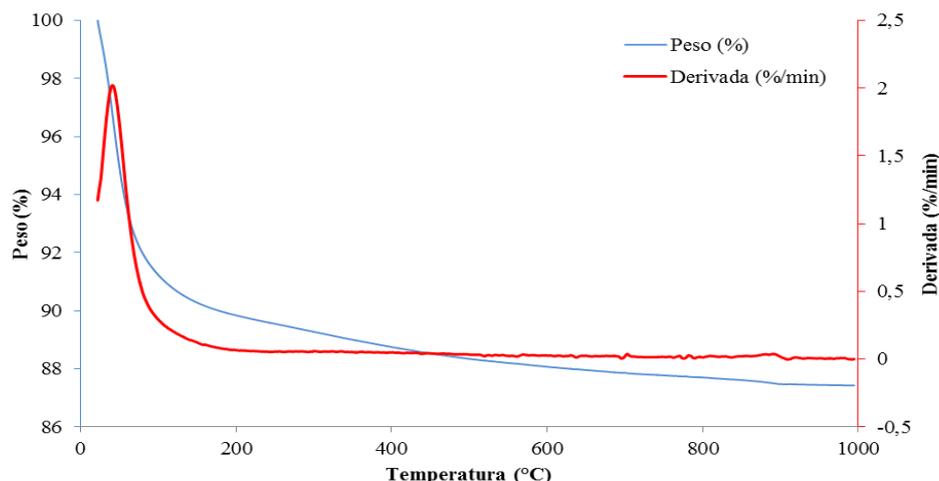


Figura 6 – Análise térmica da sílica.

3.3. Extração Alterando Temperatura e Tempo de Extração

Inicialmente foram alterados a temperatura e o tempo de extração do processo. Para temperatura, optou-se por trabalhar a 60°C, conforme Ferreira (2005) e 100°C conforme Lima (2009). As concentrações dos reagentes foram mantidas as mesmas estudadas por Lima (2009). Observou-se uma variação nas concentrações de SiO₂ extraídas, conforme os dados encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentual de sílica extraída alterando tempo e temperatura do processo

Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Extraída
2	60	26,03
2	100	55,17
2,5	80	42,0±0,98
3	60	52,05
3	100	56,13

A amostra obtida a 3h e 100°C (3/100) apresentou o maior resultado de extração, sendo este resultado foi próximo ao encontrado para as amostras 3/60 e 2/100. Isso provavelmente pode ser devido ao fato da concentração da solução utilizada na etapa de extração em forma de silicato, sendo insuficiente para extrair todo o SiO₂ presente na amostra. De acordo com Ferreira (2005) é possível vir a extrair 86% da sílica contida na amostra ajustando-se a concentração da solução alcalina. Assim, outro estudo que poderia ser realizado está relacionado com o aumento da concentração da solução a ser utilizada na extração, visando o aumento do rendimento.

4. CONCLUSÃO

Através do processo Hidrotérmico de extração, foi possível extrair sílica das cinzas da casca do arroz.

As amostras de sílica apresentaram massa específica de $2,1711 \pm 0,0024 \text{ g/cm}^3$, de acordo com a literatura.

A caracterização química e térmica da sílica indicou a presença de contaminantes como cromo e outros, possivelmente provenientes da manipulação das amostras.

Através da variação de variáveis como Temperatura e Tempo de extração no processo Hidrotérmico foi possível observar que em temperaturas mais altas e tempos maiores de extração é possível extrair maior quantidade de sílica, porém outros testes deverão ser realizados com a comprovação desses dados.

5. REFERÊNCIAS

BEZERRA, I. M. T. *Cinza da casca do arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2010.

CORDEIRO, G. C. *Concreto de alto desempenho com metacaulinita*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos de Goytacazes, 2001.

EMBRAPA. *Sistemas de Produção: Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil*. Sistemas de Produção, v. 3. Versão Eletrônica. 2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap18.htm>> acesso em Abril de 2014.

FERREIRA, C. S. *Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

IBGE. *Produção Agrícola Municipal: Culturas Temporárias e Permanentes*. Rio de Janeiro, 2011.

KALAPATHY U.; PROCTOR A.; SHULTZ J. A simple method for production of purê sílica from rice hull ash. *Bioresour. Technol.* n 73, p. 257 – 262, 2000

LIMA, S. P. B. *Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel proveniente das cinzas da casca do arroz*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2009