

COMPARAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ E SÍLICA COMERCIAL COMO CARGA EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

I. J. Fernandes, D. Calheiro, E. C. A. dos Santos, R. Oliveira, T. L. A. C. Rocha e C. A. M. Moraes
Av. Unisinos nº 950, São Leopoldo, RS, Brasil, CEP 93022-000
ijk.fernandes@gmail.com
Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, Pós-Graduação em Engenharia Civil

RESUMO

A utilização da cinza de casca de arroz (CCA) como carga em materiais poliméricos vem sendo estudada em diferentes polímeros. Algumas pesquisas já indicam resultados positivos para substituição de sílica por CCA. O processo de produção da sílica a partir do minério envolve operações de elevada demanda energética e geradoras de grandes quantidades de efluentes. Dessa forma, a substituição da sílica pela CCA pode trazer benefícios econômicos e ambientais, pois elimina processos impactantes e valoriza um resíduo como coproduto. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é caracterizar e comparar CCAs de diferentes origens (combustão em reator tipo grelha e por leito fluidizado) com diferentes sílicas para verificar sua adequação como carga em materiais poliméricos. A caracterização foi realizada através das análises de FRX, DRX, distribuição granulométrica, perda ao fogo, área superficial específica e massa específica. Os resultados encontrados mostram viabilidade de substituição para diversos tipos de materiais poliméricos.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, sílica, carga, compósitos poliméricos.

INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais com características conhecidas para fins específicos, e, ao mesmo tempo que sejam atóxicos e sustentáveis, está aumentando devido à escassez de recursos naturais não renováveis e ao grande impacto ambiental associado a obtenção de materiais a partir de minérios⁽¹⁾. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais que causem menores impactos ambientais, tem sido indispensável na tentativa de minimizar os problemas ambientais. O uso de matérias-primas renováveis, assim como coprodutos, resíduos e materiais reciclados contribuem para amenização destas problemáticas, porque extrai menor quantidade de matérias-primas do meio ambiente e promove o aproveitamento e valorização de resíduos, que seriam descartados, como coprodutos. Um exemplo disso, é a

utilização da cinza de casca de arroz (CCA), resíduo do processo de queima da casca de arroz. A casca de arroz é um dos subprodutos mais expressivos do processo de beneficiamento do arroz, representando aproximadamente 20% da massa do grão⁽²⁾. Esta casca é uma matéria-prima de baixo custo, difícil reaproveitamento, baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica. Em função do alto poder calorífico, aproximadamente $16,7 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$, tem sido utilizada como biomassa na alimentação de reatores para geração de energia⁽³⁾. No entanto, o resíduo inorgânico apresenta grande volume e equivale a aproximadamente 20% da massa da casca e 4% do arroz em casca. A CCA é composta basicamente por sílica e carbono, além de outros componentes como potássio, fósforo, cálcio e menores quantidades de magnésio, ferro e sódio⁽⁴⁾. Em função do elevado teor de sílica e de apresentar características inertes, a CCA é um resíduo com potencial para ser transformado em coproduto para diversas indústrias, destacando-se a utilização como carga em polímeros. Dependendo da aplicação, podem ser necessários diferentes processos de beneficiamento e purificação, como segregação granulométrica, moagem ou lixiviação ácida⁽⁵⁾. A utilização da CCA como carga em materiais poliméricos vem sendo estudada em diferentes polímeros e diversos pesquisadores obtiveram resultados positivos ao estudar a adição ou substituição de outras cargas por CCA^(6, 7).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo caracterizar e comparar CCAs obtidas em diferentes processos de combustão para geração de energia (grelha e leito fluidizado) com diferentes sílicas comerciais para verificar sua adequação como agente de reforço em materiais poliméricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram escolhidas três sílicas comerciais de diferentes origens e duas cinzas de casca de arroz obtidas por 2 processos distintos. Para fins de organização, a Tabela 1 apresenta as denominações adotadas, bem como as origens e características dos materiais estudados.

Tabela 1 – Denominação adotada para os materiais estudados.

Amostra	Origem/Características
Sílica 1	Sílica fundida em grãos.
Sílica 2	Sílica cristalina.

Sílica 3	Sílica precipitada e hidratada.
CCA LF	Cinza obtida por processo de queima em reator de leito fluidizado. A temperatura de queima é controlada à aproximadamente 700°C. Após o processo de queima, esta CCA foi moída pela própria empresa geradora.
CCA Grelha	Cinza obtida por processo de queima em reator tipo grelha, de uma empresa que utiliza a CA como biomassa visando a geração de energia. Atinge temperatura de queima entre 780°C e 840°C. Para fins de comparação esta cinza foi moída por 2 horas e 20 minutos em moinho de bolas excêntrico modelo CB2-T.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise elementar da composição química foi realizada comparativamente em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu. Os resultados estão expressos em percentual (%), calculados como óxidos e normalizados a 100%.

Perda ao Fogo (PF)

A determinação de perda ao fogo foi realizada de acordo com a norma CEMP 120 (ABIFA, 2003).

Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em difratômetro Siemens D5000. A identificação dos picos foi feita através do software X'Pert High Score.

Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada pelo método de granulometria por difração a laser em analisador de partículas S3500 Microtrac.

Área Superficial Específica

A determinação de área superficial foi realizada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando equipamento Quantachrome Nova Station A.

Massa Específica

A massa específica foi obtida por picnometria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fluorescência de Raios-X e Perda ao Fogo (PF)

Os resultados obtidos para as análises de FRX e PF são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das análises de FRX e PF.

Elemento [%]	Sílica 1	Sílica 2	Sílica 3	CCA LF	CCA Grelha
SiO₂	99,498	99,346	92,114	95,967	90,035
Al₂O₃	0,078	0,253	0,129	ND	ND
Fe₂O₃	ND	ND	ND	0,034	ND
K₂O	0,017	0,029	0,013	0,606	0,592
CaO	0,019	0,025	0,019	0,054	ND
P₂O₅	0,009	0,012	0,007	0,508	0,247
MgO	0,055	0,042	0,046	ND	ND
TiO₂	0,110	0,090	0,085	ND	ND
ZnO	ND	ND	ND	0,005	0,008
MnO	0,104	0,106	0,083	0,020	0,023
Na₂O	ND	ND	2,522	ND	ND
PF	0,095	0,094	5,26	2,96	9,88

ND = não detectado.

Della, Kühn e Hotza⁽⁸⁾ relatam que os elementos traço mais comumente encontrados na forma de diferentes compostos na CCA são Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn e Zn e que diferenças na composição podem ser devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise. A análise química deixa evidente que o teor de K é mais elevado nas CCAs do que nas sílicas. Não foi encontrado Na nas amostras analisadas, com exceção da Sílica 3, que apresentou elevado teor de Na₂O. Para utilização da CCA em aplicações que exigem reduzidos teores de impurezas metálicas como Fe₂O₃, CaO, MgO e, principalmente, álcalis como K₂O e Na₂O lixiviação ácida pode ser utilizada para reduzi-los^(5, 9). As CCAs apresentam perda ao fogo maior do que as Sílicas 1 e 2, já que trata-se do resíduo da queima de uma biomassa. Sun e Gong⁽¹⁰⁾ relatam que as condições de queima são muito importantes para o uso da CCA em materiais poliméricos, ressaltando que não deve conter grandes quantidades de carbono. Dessa forma, pode-se inferir que a CCA LF teria maior possibilidade de utilização. Para uso da CCA Grelha pode ser necessária a aplicação de tratamentos térmicos para aumentar a quantidade relativa de óxido de silício por redução de materiais carbonáceos.

Distribuição Granulométrica

Na Tabela 3 são apresentadas as distribuições granulométricas das amostras.

Tabela 3 – Distribuições granulométricas dos materiais.

Diâmetro (µm)	Sílica 1	Sílica 2	Sílica 3	CCA LF	CCA Grelha
D10	3,34	4,07	10,71	4,43	4,87
D50	22,04	19,97	37,94	18,86	19,74
D90	61,35	43,97	70,43	53,32	41,58
D Médio	22,04	19,97	37,94	18,86	19,74

D10: Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada.

D50: Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada.

D90: Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada.

D Médio: Diâmetro Médio.

Pode-se observar que as Sílicas 1 e 2 e as CCAs LF e Grelha apresentam distribuição granulométricas bastante próximas. Somente a Sílica 3 mostra tamanhos de partículas mais elevados. Khalil⁽¹¹⁾ salienta que várias pesquisas apontam que menores tamanhos de partícula levam a melhores propriedades mecânicas. Ragosta et al.⁽¹²⁾ coloca, que de modo geral, para utilização em matrizes poliméricas, as cargas têm tamanho de partícula variando entre 5-100µm de diâmetro. Dessa forma, para aplicação geral em compósitos poliméricos todas as sílicas e CCAs estão adequadas. No entanto, o tamanho de partículas ideal para a utilização depende do polímero, das propriedades e da sua aplicação.

Difração de Raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras analisadas.

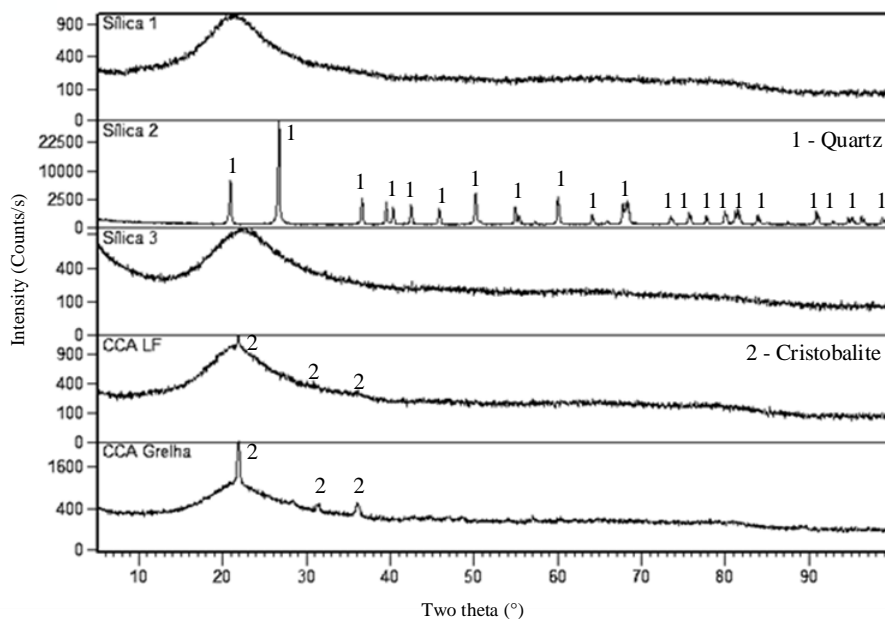


Figura 1 – Difratogramas das amostras.

O difratograma da Sílica 1 aponta a presença de amorfismo sem fase cristalina. A Sílica 2 apresenta-se na forma de quartzo. A Sílica 3 mostra-se amorfa sem fase cristalina. Através da análise dos difratogramas das cinzas pode-se perceber que tanto a CCA LF quanto a CCA Grelha apresentam halo de amorfismo, mostrando que boa parte da amostra está na forma amorfa, mas que também apresentam sílica na forma de cristobalita.

Área Superficial Específica

A Tabela 4 mostra o resultado da análise de área superficial específica.

Tabela 4 – Resultados da análise de área superficial.

Amostra	Área Superficial (m².g⁻¹)
Sílica 1	1,914
Sílica 2	1,091
Sílica 3	139,094
CCA LF	12,03
CCA Grelha	47,614

Em geral, a CCA contém sílica altamente porosa e de elevada área superficial em função das características da própria casca de arroz. Como pode ser visto as Sílicas 1 e 2 apresentam baixa área superficial, as CCAs mostram área superficial intermediária e a Sílica 3, alta área superficial. Conforme Wiebeck e Harada⁽¹³⁾, quanto maior a área superficial da carga melhor é o seu poder de reforço, no entanto, dependendo da aplicação do polímero e da quantidade de carga a ser incorporada, pode ser necessária uma baixa área superficial, já que quanto maior a área superficial, menor será a capacidade de incorporação no polímero. Dessa forma, pode-se inferir que as Sílicas 1 e 2 apresentam aplicações bem distintas da Sílica 3, assim como as duas diferentes CCAs.

Massa Específica

Na Tabela 5 são apresentados os resultados para análise de massa específica.

Tabela 5 – Resultados de massa específica dos materiais.

Amostra	Massa específica (g.cm⁻³)
Sílica 1	2,21
Sílica 2	2,59
Sílica 3	1,95
CCA LF	2,11
CCA Grelha	1,94

Os resultados obtidos para as massas específicas das amostras foram bastante semelhantes, sendo que a Sílica 3 e a CCA Grelha foram as que apresentaram menores massas específicas. A massa específica da carga influencia fortemente a massa específica do compósito polimérico. Dessa forma, a utilização de uma sílica com maior ou menor massa específica, assim como outras propriedades, também vai depender da aplicação do compósito polimérico.

CONCLUSÃO

As propriedades das sílicas e das CCAs mostraram-se bastante semelhantes, principalmente da Sílica 1 e 2 com a CCA LF e da Sílica 3 com a CCA Grelha. No entanto as Sílicas 1 e 2, por apresentarem maior pureza, menor PF, estrutura completamente amorfa e menor área superficial talvez possam ser utilizadas em aplicações que não sejam passíveis de substituição pela cinza de casca de arroz, sem algum tratamento/beneficiamento prévio. No entanto, várias das propriedades analisadas neste trabalho foram semelhantes e dessa forma, pode-se inferir que existe viabilidade de substituição de sílica por CCA em compósitos poliméricos. De qualquer forma, para conclusões a respeito do desempenho em compósitos poliméricos é necessário testar no polímero e na aplicação específica, o que será realizado na sequência do desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. H-S. Yang, H-J. Kim, J. Son, H-J. Park, B-J. Lee, T-S. Hwang, Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study, *Compos. Struct.* 63 (2004) 305-312.
2. S. Pandey, D. Byerlee, D. Dawe, A. Dobermann, S. Mohanty, S. Rozelle, B. Hardy, *Rice in the global economy: strategic research and policy issues for food security*, International Rice Research Institute, Los Baños (Philippines), 2010.
3. A.G. Kieling, *Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente*, MSc dissertation, Engineering, Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, São Leopoldo, RS, 2009.
4. L. Armesto, A. Bahill, K. Veijonen, A. Cabanillas, J. Otero, Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed, *Biomass Bioener.* 23 (2002) 171-179. 2002.
5. A.G. Vayghan, A.R. Khaloo, F. Rajabipour, The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash, *Cement Concr. Compos.* 39 (2013) 131-140.

6. H.M. Costa, L.L.Y. Visconte, R.C.R. Nunes, C.R.G. Furtado, Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz, Polím. Ciênc. Tecnol. 13 (2003) 102-106.
7. M. Azadi, M.E. Bahrololoom, F. Heidari, Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product, J. Coat. Technol. Res. 8 (2011) 117-123.
8. V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza, Rice husk ash as an alternate source for active silica production. Mat. Lett. 57 (2008) 818-821.
9. Q. Feng, H. Yamamichi, M. Shoya, S. Sugita, Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment, Cement. Concr. Res. 34 (2004) 521-526.
10. L. Sun, K. Gong, Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 5861-5877.
11. R. Khalil, Impact of the surface chemistry of rice hull ash on the properties of its composites with polypropylene, Thesis (Doctor of Philosophy) – School of Civil and Chemical Engineering – RMIT University. Melbourne, Australia, 2008.
12. G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, L. Mascia, Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness, Polymer 46 (2005) 10506-10516.
13. H. Wiebeck, J. Harada, Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações, Artliber Editora, São Paulo, 2005.

Comparison between Rice Husk Ash and Commercial Silica as Filler in Polymeric Composites

ABSTRACT

The use of rice husk ash (RHA) as filler in polymeric materials has been studied in different polymers. Research reported that RHA may successfully replace silica. The silica production process using ore demands high energy input and produces considerable amounts of waste. Therefore, the replacement of silica by RHA may be economically and environmentally advantageous, reducing environmental impact and adding value to a waste material. In this context, this study characterizes and compares RHA of different sources (travelling grate reactor and fluidized bed reactor) with commercially available silicas to assess performance as filler in polymeric materials. Samples were characterized by X-ray fluorescence, loss on ignition, X-ray diffraction, grain size, specific surface area and specific weight. The results show that RHA may be used as a filler in several polymeric materials.

Key-words: Rice husk ash, silica, filler, polymeric composite.