

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA CINZA DA CASCA DE ARROZ IN NATURA E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO, PARA APLICAÇÃO EM ARGAMASSAS

Eduardo W. Stocco^{1*}, Ibrahim I. A. A. Rahman¹ e Julio A. P. Ferencz²

1. Estudante da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (FAENG-UFMS)
2. Professor da FAENG-UFMS – Curso de Engenharia Civil

Resumo

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo que vem sendo explorado para a aplicação como um material alternativo à substituição parcial do cimento. Para isso, estudos devem ser realizados, a fim de entender como deve ser processada a CCA para apresentar o melhor resultado em sua aplicação, de acordo com uma caracterização do material. Neste trabalho, foram realizados ensaios de FTIR, MEV, Granulometria a laser, TGA e DSC para determinar as características físico-químicas deste material, com e sem tratamento térmico. Deste modo, foi determinado um tratamento térmico (queima à 700 °C) e físico (moagem para obter granulometria ultrafina) adequado para que a CCA possa apresentar atividade pozolânica adequada para a substituição parcial ao cimento, isto devido à elevada presença de sílica (SiO₂) em sua constituição química e suas demais características.

Palavras-chave: Materiais Alternativos; Atividade Pozolânica; Cimento.

Introdução

A cinza de casca de arroz (CCA) é um resíduo agro-industrial decorrente do processo de queima da casca de arroz, sendo largamente encontrada na região do Mato Grosso do Sul (BASF, 2017). Empregada como fonte de energia, a casca de arroz é queimada em usinas de diversas empresas; algumas, devido à sua natureza, incorporam a cinza ao produto, mas a maioria não encontra outro destino que não o descarte desse resíduo em forma de aterro, criando, assim, um problema ambiental de poluição do solo, do ar e de rios e córregos (POUEY, 2006). No entanto, ainda segundo Pouey, devido à presença de elevado percentual de sílica (SiO₂) na sua constituição, a CCA pode ter vários empregos. Na construção civil, pode ser empregada como pozolana, em substituição ao cimento, conforme vários estudos já tem demonstrado (COOK, 1986; SANTOS, 1997; CORDEIRO, 2006). Por outro lado, o uso da CCA também apresenta relevância ecológica, pois ao reaproveitar este resíduo, é reduzida a quantidade deles no ambiente e, além disso, há a economia de materiais de construção, principalmente do cimento. Porém alguns de seus problemas estão associados à atividade pozolânica e a falta de uniformidade do material disponível, o que implica na incerteza do grau de reatividade (CORDEIRO, 2006).

O objetivo central deste trabalho foi caracterizar a CCA residual quanto às suas propriedades físicas e químicas. Mais especificamente, foram obtidas informações sobre morfologia, composição química do material e reatividade térmica, do material *in natura* e após tratamento térmico adequado para, posteriormente, realizar a análise da influência das impurezas na aplicação deste material.

Metodologia

Com o intuito de transformar o material *in natura*, heterogêneo, em cinzas finas de dimensões mais homogêneas, foi realizado a moagem do material. Para se obter 80% do material com partículas menores que 75 µm, foi utilizado um Moinho Giratório de Bolas (Marconi MA 701/21), onde 25 kg do material foi moído por 30 esferas de cerâmica abrasiva de 5 cm de diâmetro, durante período de 3 horas;

A fim de determinar as propriedades térmicas da CCA *in natura*, principalmente mudanças de fase e temperaturas onde ocorrem decomposições/oxidações, foram realizados teste de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA), utilizando os equipamentos Shimadzu DSC50 e Shimadzu TGA50, sempre com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min. Após a identificação da temperatura de decomposição, onde a partir desta a massa do CCA permaneceu constante, foi realizada a calcinação do material a 700 °C para que fosse possível a comparação entre a CCA *in natura* e a CCA livre de compostos orgânicos. Neste momento, foram discriminadas duas classes de amostras a STT e a 700, designando a CCA sem tratamento térmico (*in natura*) e a CCA após a calcinação à 700 °C, respectivamente. Estas amostras serão estudadas e comparadas neste trabalho.

Após a moagem e tratamento térmico dos materiais, foi realizado o ensaio de Classificação Granulométrica e medida de área superficial específica. Foi utilizado o granulometro à laser Malvern Mastersizer 2000 com lente nº 100, com precisão de 0,005 µm, sendo as amostras preparadas utilizando álcool etílico P.A. (Synth) como meio suspensor, sendo realizado tratamento ultrassônico durante 60 segundos para a desaglomeração das partículas, antes de iniciar o ensaio. A quantidade de material utilizada no ensaio foi tal que a obscurância apresentasse valor entre 5 e 10%;

Além disso, foi realizada Espectrometria no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Refletância total atenuada (ATR), equipamento Spectrum 100 (PerkinElmer), com a finalidade de caracterizar quimicamente o material. Finalmente, foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de

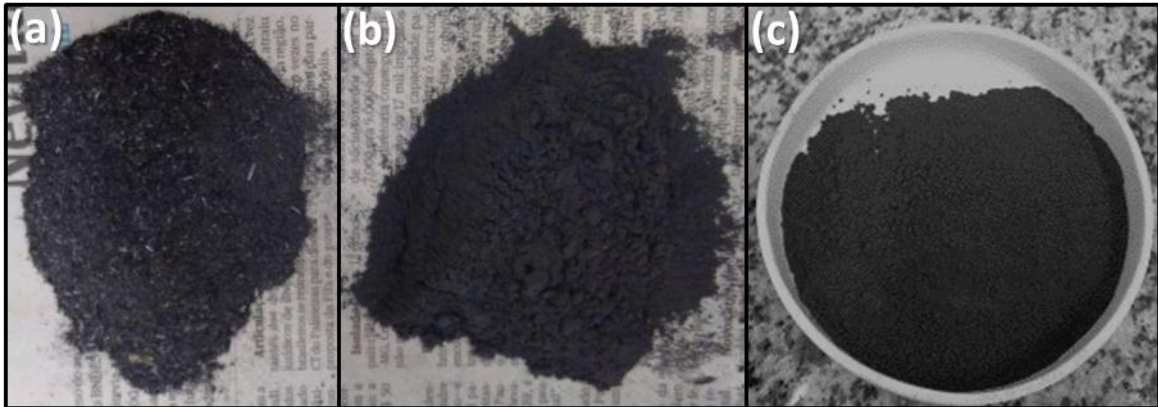
Varredura (MEV), para determinar a influência do tratamento térmico na morfologia das partículas. Foi utilizado um MEV JEOL JSM-6380 LV, sendo as amostras dispersas em estado de pós sob uma fita de carbono fixada à um stub, onde o sistema todo foi recoberto por uma fina cama de ouro através de *sputtering*.

As análises foram feitas nos Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo e Geografia (FAENG), no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) e no Laboratório de Óptica e Fotônica (LOF), do Instituto de Física (INFI) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Resultados e Discussão

Após todo o processo de moagem do material a cinza está com uma granulometria reduzida em comparação a inicial (Figura 1) e visualmente similar ao do cimento Portland, uma vez que mais de 80% das partículas são menores que 75 μm (de acordo com o ensaio de granulometria).

Figura 1 - Comparação da CCA, (a) in natura, (b) após moagem (amostra STT) e (c) após moagem e tratamento térmico à 700 °C (amostra 700).



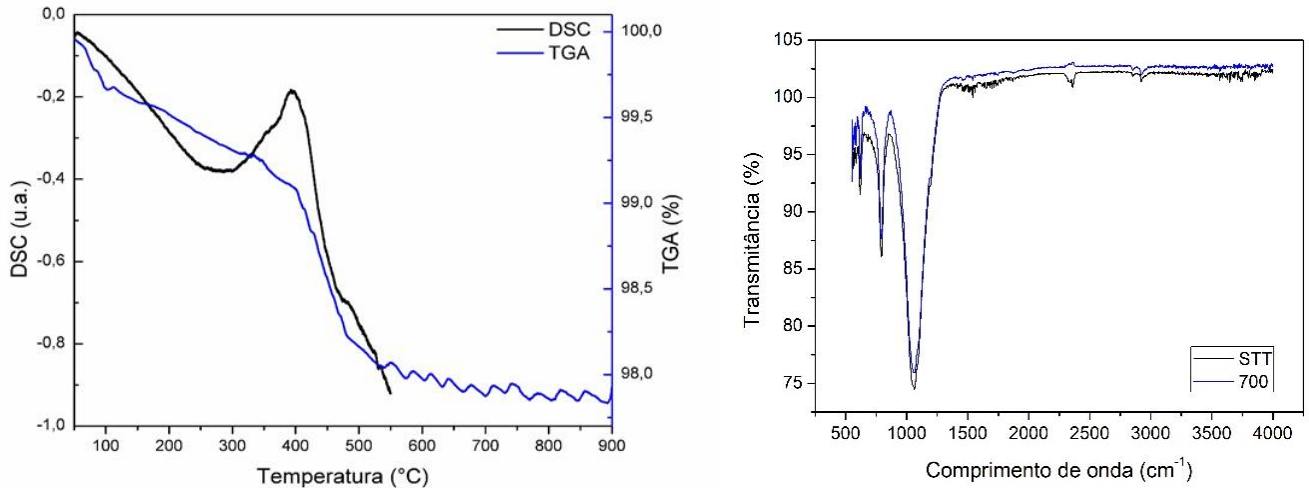
Fonte: Próprio autor.

Analisando a curva de TGA no gráfico à esquerda da Figura 2, podemos notar perda de massa por vaporização de água adsorvida à superfície do material até, aproximadamente, 100 °C, a perda entre 100 °C e 350 °C devido a presença de água livre no material (CORDEIRO, 2006) e perda de massa por decomposição de matéria orgânica entre 400 e 500 °C. Estas hipóteses são reforçadas pela curva DSC apresentada no mesmo gráfico, onde é observado dois processos endotérmicos ocorrendo para temperaturas inferiores a 400 °C e um processo exotérmico ocorrendo com pico em 473 °C.

Após a identificação da temperatura de decomposição do material, valor o qual a partir deste não houve mais perda de massa. Foi escolhido realizar a calcinação do material a 700 °C, a fim de comparar as características da CCA *in natura* com a CCA após o tratamento térmico, para avaliar a influência dos compostos orgânicos nas características físico-químicas do material.

No gráfico à direita da Figura 2 são apresentadas as curvas de FTIR para as amostras STT e 700, a fim de comparar as mudanças químicas induzidas pelo tratamento térmico à 700 °C. O espectro da CCA na região do infravermelho mostra as absorções características de alguns grupos funcionais inorgânicos. As bandas de absorção em 1064 cm^{-1} e 792 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações de estiramento assimétrico e estiramento simétrico do Si_2O , respectivamente (TASHIMA, 2006). Isto é de extrema importância uma vez que a atividade pozolânica depende significativamente da presença de SiO_2 nos materiais adicionados ao cimento. A banda em 620 cm^{-1} que apresenta uma ligação SiO_2 um polimorfismo do quartzo (cristobalita cristalina) (TASHIMA, 2006). A última banda citada mostra que, mesmo após um peneiramento, ainda existem outros materiais anexados à cinza (subprodutos da queima) e podem influenciar em futuros resultados obtidos no uso dela em substituição ao cimento. Outra característica é que o resultado apresenta partes orgânicas (bandas de absorção para elevados comprimentos de onda), que são ligações de hidrocarbonetos, nas bandas acima de 3000 cm^{-1} (TASHIMA, 2006). Por fim, há uma diminuição na intensidade relativa de absorção dessas bandas, quando comparadas a amostras STT e 700, indicando uma eliminação de matéria orgânica e água da CCA após o tratamento térmico, o que está em concordância com os dados de TGA já discutidos.

Figura 2 – (À esquerda) curvas das análises térmicas DSC e TGA da CCA, após moagem e sem tratamento térmico (amostra STT). (À direita) espectro de absorção na região do infravermelho da CCA in natura moída (STT) e CCA moída e após tratamento térmico (700).



Fonte: Próprio autor.

Na análise da distribuição granulométrica da CCA após moagem e sem tratamento térmico, obtida da Granulometria a laser, observou-se que ela tem comportamento modal com diâmetro de partículas variando de 1 μm a 100 μm , com tamanho de partículas correspondente as porcentagens expressas na Tabela 1. Assim, alcançou o objetivo de ter 80% do material com diâmetro menor que 75 μm . O coeficiente de uniformidade (CNU) de 5,26 indica que o material é bem graduado. A superfície específica apresentada é de 401 m^2/kg , valor superior ao cimento Portland comum (337 m^2/kg , determinado por Opczky et al., 1986). Este é um dado importante, pois segundo o mesmo Opczky, a atividade pozolânica está diretamente relacionada com a superfície específica. O desempenho granulométrico dessa cinza evidencia sua semelhança com as partículas de um material cimentício.

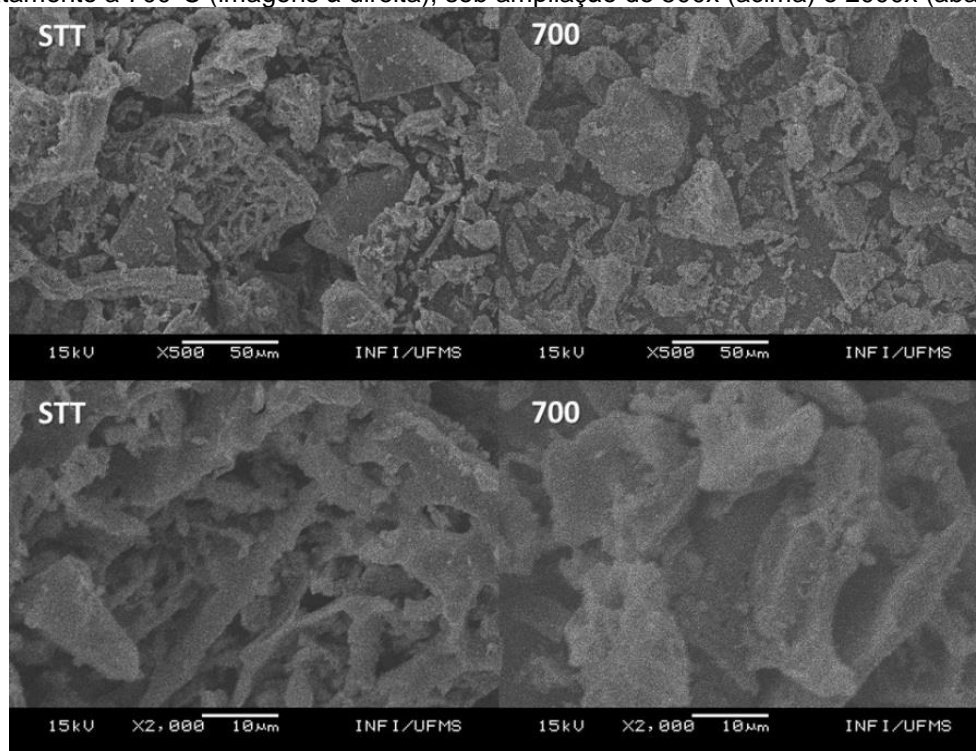
Tabela 1 – Informações sobre a Granulometria da CCA, após processo de moagem e sem tratamento térmico (amostra STT).

Parâmetro	D10	D50	D80	D90	CNU	Superfície Específica
Valor	7,75 μm	33,80 μm	52,48 μm	75,22 μm	5,26	401 m^2/kg

Fonte: Próprio autor.

A queima induziu a eliminação de matéria orgânica e manteve-se predominantemente no estado amorfo. As micrografias apresentadas na Figura 3, exibem em detalhe a epiderme externa da casca de arroz *in natura* e após a queima. Nota-se a heterogeneidade de formatos e tamanho de partículas, sendo que a maioria das partículas possuem tamanhos iguais ou inferiores a 50 μm , aproximadamente, o que é corroborado pelos resultados de Granulometria a laser, apresentados anteriormente. Além disso, é possível notar a remoção de material sobreposto às faces das partículas, após o tratamento térmico. O que é corroborado pelo resultado apresentado anteriormente por TGA. Isto é um indicativo que a matéria orgânica que está presente no CCA e que pode ser removida, está na superfície das partículas.

Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura da CCA sem tratamento térmico (imagens à esq.) e com tratamento a 700°C (imagens à direita), sob ampliação de 500x (acima) e 2000x (abaixo).



Fonte: Próprio autor.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que a CCA residual encontrada *in natura*, ao ser descartada da usina, se encontra pouco homogênea, com granulometria muito acima do necessário para substituir o cimento, além de incluir impurezas orgânicas. Porém, ao ser realizada moagem e tratamento térmico à 700 °C, é possível obter partículas ultrafinas e, adicionalmente, há a eliminação de compostos orgânicos restantes. Desta forma, após o processamento deste material, este é transformado em um material potencial para substituição parcial do cimento Portland, sendo que neste estado é possível atingir um nível de atividade pozolânica semelhante aos materiais cimentícios. Isso é devido ao teor de sílica encontrado na análise espectroscópica. Com a moagem e posterior tratamento térmico, houve a eliminação da matéria orgânica, manutenção da sílica e redução das partículas, quando comparadas à amostra *in natura*. Todos estes aspectos contribuem para aumentar o grau de reatividade do material.

Para o trabalho futuro, será estudada a influência da adição de CCA, com e sem tratamento térmico, no comportamento reológico de argamassas e concretos, para determinar o melhor teor de substituição de cimento Portland por CCA e avaliar a viabilidade técnica e econômica dessa substituição.

Referências bibliográficas

- BASF. **Anuário Brasileiro do Arroz 2017**. Editora Gazeta, p. 23. 2017.
- COOK, D. J. "Rice husk ash". In: **Swamy, R. N. (ed)**, Concrete technology and design – v. 3 Cement Replacement materials, London: Blackie and Son Ltd., pp. 171-196. 1986.
- CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2006.
- OPOCZKY, L. O., VERDES, S., TÖRÖK, K. M, **Grinding technology for producing high-strength cement of high slag content**, Powder Technology, v. 48, n. 1, pp. 91-98. 1986.
- POUEY, M. T. F. **Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2006.
- TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira, 2006.