



Influência do Processo de Combustão nas Características das Cinzas de Cascas de Arroz

Amanda Gonçalves Kielling¹, Carlos Alberto Mendes Moraes², Feliciane Andrade Brehm³, Marlova Piva Kulakowski⁴

¹ Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, e-mail: amandakielling@hotmail.com

² Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS, e-mail: cmoraes@unisinobr

³ Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS, e-mail: felicianeb@unisinobr

⁴ Universidade do Vale do Rio dos Sinos/UNISINOS, e-mail: marlovak@unisinobr

Resumo

O aproveitamento de resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna, devido à crise energética e à busca de fontes de energia renovável. Neste sentido, as cascas residuais oriundas do beneficiamento de arroz vêm sendo utilizadas como combustível, visando o aproveitamento energético. Da queima das cascas de arroz são geradas cinzas que, por serem compostas basicamente de sílica, apresentam potencial para serem utilizadas como matéria-prima na elaboração de diversos materiais, em diferentes segmentos industriais. No entanto, as características da cinza de casca de arroz dependem do processo térmico aplicado à casca de arroz para geração de energia. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tipo de processo de combustão nas características físicas, químicas e microestruturais de cinzas de cascas de arroz obtidas pelos processos de leito fluidizado e grelha móvel. As amostras foram caracterizadas através de parâmetros físicos (distribuição granulométrica, perda ao fogo) químicos (análise química, difração de raios-x) e microestruturais (microscopia eletrônica de varredura). Resultados demonstraram que as cinzas analisadas apresentavam contaminantes e cascas incombustíveis, sugerindo que o material necessita ser segregado. Observaram-se diferenças na microestrutura das partículas e na cristalinidade da sílica nas amostras indicando que a temperatura de queima deve ser controlada para evitar a formação excessiva de sílica cristalina que poderá comprometer a qualidade do co-produto. Além disso, a presença de casca de arroz nas amostras sugere que os processos de combustão podem ser ajustados tendo em vista uma maior eficiência energética da queima da biomassa e uma maior qualidade da cinza.

Palavras-chave: Cinzas de casca de arroz. Processos de combustão. Caracterização

Área Temática: Tema 9 - Energia

Abstract

The reutilization of wastes is a growing need in the modern industry, due to the energetic crisis and the search of sources of renewable energy. In this way, the rice husk originated from the rice processing has been used as combustible, for producing energy. From the rice husk burning ashes are generated, which presents a potential to be used as raw material in the production of several by-products in different industrial sectors, such as civil construction, ceramics, glass industry and steel plants. However, the rice husk ash characteristics depend on the thermal process applied to rice husk to generate energy. The present work has the aim of evaluating the influence of the combustion process in the physical, chemical and microstructural characteristics of rice husk ashes obtained by fluidized-bed and mobile grid. The samples were characterized via physical (size distribution, fire loss), chemical (chemical analysis, X Ray diffraction) and microstructural parameters (scanning electronic microscopy). The results showed that the ashes analyzed



presented contaminants materials and rice husks, suggesting that the material needs to be segregated. It was observed that differences between silica particles concerning their microstructure and crystallinity in the samples indicate the burning temperature must be controlled to avoid excessive formation of crystalline silica. Such excessive formation may compromise the byproduct quality. Also, the presence of rice husk in RHA samples suggests that the burning processes may be adjusted to have a more energetic efficiency of biomass burning and a better quality of the RHA generated.

Key words: Rice husk ashes. Combustion process. Characterization

Theme Area: Theme 9 - Energy

1 Introdução

A crescente escassez de recursos naturais não renováveis e os impactos ambientais associados ao seu uso têm estimulado a busca de fontes alternativas de energia renovável como uma alternativa na preservação e recuperação do meio ambiente. Neste contexto, a biomassa apresenta-se como uma alternativa para substituir o abastecimento limitado dos combustíveis fósseis visto que pode ser utilizada na geração de energia.

A utilização de biomassa como combustível em termelétricas substitui a geração de eletricidade a partir de gás natural ou carvão mineral. Tal aplicação contribui para a diversificação da matriz energética nacional e diminui as emissões de compostos poluentes, como dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de carbono (CO_2), conseqüentemente, mitiga a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Do mesmo modo, a combustão controlada de resíduos agroindustriais faz com que esses não sejam depositados em aterros, evitando a emissão de metano (CH_4), que assim como o dióxido de carbono é causador do efeito estufa (MAYER et al., 2006).

Uma fonte de biomassa bastante abundante no Estado do Rio Grande do Sul são os resíduos agroindustriais como a casca de arroz. Removidas durante o beneficiamento do arroz, estas cascas representam 23% do grão (AMICK, 1982). Por apresentar poder calorífico adequado para combustão e um alto conteúdo de materiais voláteis, a casca de arroz pode ser utilizada como combustível (ARMESTO et al., 2002). Desta forma, a geração de energia através da combustão da casca de arroz é uma alternativa tecnológica viável, do ponto de vista econômico, e ético, do ponto de vista ecológico. Isto ocorre uma vez que existe tecnologia para a conversão, e a matéria-prima é abundante na região Sul e todo o CO_2 produzido na queima volta para o ciclo da biosfera terrestre (FOLLETO, 2005).

As vantagens de utilizar a casca de arroz fazem com que, atualmente, várias indústrias no Rio Grande do Sul tenham pequenas centrais termelétricas que utilizam o resíduo como combustível. Além disto, percebe-se que outras empresas já estão desenvolvendo seus projetos de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo baseados na utilização da casca de arroz. Tal fato contribuirá para um grande aumento da produção de cinza de casca de arroz cujo potencial de geração é superior a 300mil toneladas.

A casca de arroz é o resíduo agroindustrial que gera a maior quantidade de cinzas (20%). Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz, sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo, contendo alto teor de sílica (DELLA et al, 2005). Considerando que a geração da redução deste tipo de resíduo é tecnicamente bastante limitada, a reciclagem apresenta-se como a melhor alternativa para tratar este material.

A aplicabilidade das cinzas depende de suas propriedades físico-químicas e estas são influenciadas basicamente pelas condições do processo de queima ao qual a casca de arroz é



submetida. A coloração da cinza varia de cinzenta à preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbonos presentes (KRISHNARAO et al., 2001). Queimada parcialmente, a casca de arroz gera uma cinza com certo teor de carbono e, por isso, possui cor preta. Quando inteiramente queimada, resulta numa cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longo tempo de residência, com a formação de sílica cristalina (REGO, 2001).

A temperatura e o tempo de queima são fatores importantes que definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina presente na cinza (DELLA et al., 2005;). Estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia mostram que, quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa e o tempo de exposição à alta temperatura é pequeno, a sílica contida na cinza é amorfa (MEHTA, 1992).

Considerando o exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tipo de processo de combustão nas características físicas, químicas e microestruturais de cinzas de cascas de arroz obtidas pela combustão em leito fluidizado e grelha móvel visando à transformação deste material num co-produto de interesse comercial.

2 Materiais e Métodos

2.1 Cinzas de Casca de Arroz

Este estudo compara duas cinzas, CCA₁ e CCA₂, obtidas em dois processos diferentes de combustão. A CCA₁ foi produzida em planta piloto semi-industrial (~ 300 kg de casca de arroz por hora), em temperaturas médias de 700°C. Neste sistema as cascas são suspensas juntamente com a areia utilizada como meio fluidizante. Esta movimentação do sistema evita a existência de gradientes de temperatura, proporcionando um maior contato entre o sólido e fluido.

Já a CCA₂ é resultante do processo de combustão para caldeira de uma empresa gaúcha que utiliza casca de arroz como combustível. Neste sistema contínuo a casca de arroz é alimentada automaticamente, modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira. O material atravessa, por meio de uma grelha móvel, a fornalha que está a 900°C durante 9 minutos. A velocidade da grelha altera conforme a quantidade de casca que está sendo alimentada, bem como a vazão de ar que entra no sistema.

2.2 Ensaios de Caracterização

As amostras de CCA foram caracterizadas através de parâmetros físicos, químicos e microestruturais. A distribuição granulométrica foi realizada por peneiramento a seco com 100g do material previamente seco em estufa (105°). Os ensaios de Perda ao Fogo foram realizados conforme ABIFA, CEMP (2003).

Na análise química foram quantificados os seguintes elementos: fósforo, potássio, cálcio, magnésio enxofre, zinco, ferro, manganês, alumínio (ICP-OES espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado); titânio (AAS - espectrometria de absorção atômica); sílica total (gravimetria) e cloreto (titulometria de precipitação).

Os ensaios de DRX foram realizados em difratômetro Siemens D5000 com as amostras em forma de pó orientadas aleatoriamente. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de CuK α , cujas medições foram de 5 a 140°, passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo. A microestrutura das amostras foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas por detecção de elétrons secundários pelo equipamento MEV, marca Shimadzu SSX-550.



3 Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os dois tipos de CCA avaliadas neste trabalho.

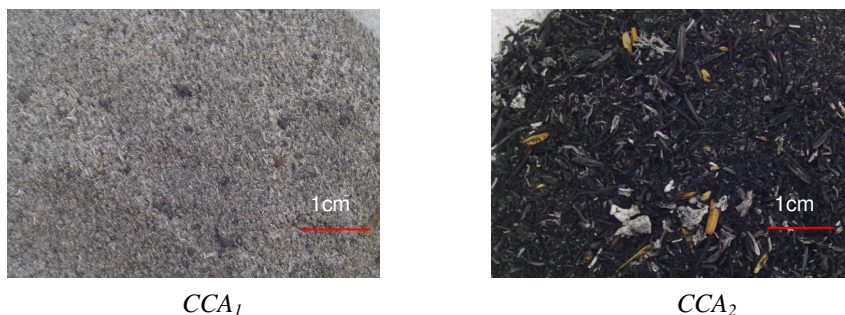


Figura 1 - Cinzas de casca de arroz.

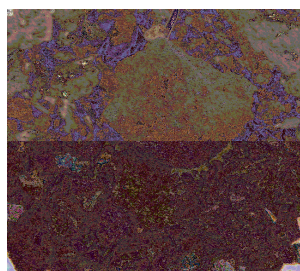
Observa-se que as cinzas apresentam diferenças quanto a sua coloração e quanto à uniformidade das suas partículas. A CCA₁ apresenta uma coloração acinzentada com partículas mais uniformes. A CCA₂ é formada por partículas heterogêneas, apresentando uma coloração predominantemente preta, contendo ainda partículas brancas e cascas inteiras. Estas diferenças de tamanhos de partículas são evidenciadas no ensaio de granulometria das amostras realizado via peneiramento a seco, cuja distribuição granulométrica está na Tabela 1.

Tabela 1 - Distribuição Granulométrica das Amostras de Cinzas

Abertura de Peneira (mm)	% Massa Retida CCA ₁	% Massa Acumulada CCA ₁	% Massa Retida CCA ₂	% Massa Acumulada CCA ₂
4,8	1	1	0	0
2,4	1	2	0,5	0,5
1,2	1,5	3,5	2	2,5
0,6	1,5	5	14,5	17
0,3	8	13	33	50
0,15	37	50	23	73
<0,15	50	100	27	100

Observa-se que a amostra CCA₁ apresenta-se mais finamente dividida que a amostra CCA₂. Sugere-se que esta diferença granulométrica das amostras seja decorrente do processo de queima ao qual são submetidas. A amostra CCA₁, obtida via leito fluidizado necessita de um meio inerte, neste caso a areia. A movimentação intensa entre a areia e as cascas em combustão faz com que ocorra a um fracionamento das partículas levando à diminuição da granulometria das cinzas resultantes. Já a amostra CCA₂ é obtida por um processo de grelhas, sem uma movimentação intensa das partículas durante a combustão.

É importante ressaltar que durante o ensaio de distribuição granulométrica foi constatada a ocorrência de material contaminante (pedras e carepas) na amostra CCA₁, bem como a presença de cascas de arroz incombustas em ambas as amostras nas peneiras de abertura igual e superior a 1,2mm. Além disto, para amostra CCA₁ foi detectada a presença de areia nas peneiras de abertura igual e inferior a 0,6mm. Na Figura 2 são apresentadas estas impurezas.



Pedras e Carepas (CCA₁)



Areia e casca (CCA₁)



Casca (CCA₂)

Figura 2 – Impurezas presentes nas amostras de CCA

A ocorrência destas impurezas indica que ambas as cinzas, geradas em processos distintos, necessitam ser segregadas tendo em vista a adequação do co-produto para a reciclagem.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de perda ao fogo e da análise química quantitativa.

Tabela 2 - Análise Química Quantitativa

Elementos	CCA ₁	CCA ₂	Elementos	CCA ₁	CCA ₂
Fósforo (%)	0,20	0,23	Manganês (%)	0,053	0,035
Potássio (%)	0,45	0,92	Alumínio (%)	1,1	0,029
Cálcio (%)	2,3	0,25	Titânio (%)	0,0083	nd
Magnésio (%)	0,97	0,23	Cloreto (%)	0,15	0,02
Enxofre (%)	0,27	0,03	Sílica (%)	84,91	90,58
Zinco (%)	0,15	0,004	Perda ao Fogo (%)	10,26	7,65
Ferro (%)	2,3	0,11			

nd = não detectado

Os resultados demonstram diferenças na composição elementar dos dois tipos de cinzas. A CCA₁ apresenta o elemento titânio e maior teor de ferro (2,3%), provavelmente associado à contaminação metálica detectada na distribuição granulométrica. Além disto, os teores de cálcio, magnésio e alumínio foram superiores para amostra CCA₁.

Comparando os teores de sílica, observa-se que a amostra CCA₂ apresenta 90,58% de sílica, sendo ligeiramente superior à amostra CCA₁ que apresenta 84,91%. É importante salientar que o aumento do teor de sílica está relacionado, conforme Pouey (2006), com o valor de perda ao fogo que é menor em amostras com percentuais elevados de sílica, conforme observada para as cinzas analisadas neste estudo.

Nas análises de DRX, embora seja evidenciada a presença de picos nos difratograma de Raios-X, observa-se que as amostras apresentam halo de amorfismo que corresponde ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus, indicando, segundo Tashima (2006), a amorficidade do material. Os difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras CCA₁ e CCA₂ são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

De acordo com os picos apresentados, a sílica da amostra CCA₁ pode estar na forma de quartzo. Jauberthie et al. (2000) atribuem a presença de quartzo na CCA pelos seguintes fatores: contaminação por areia através dos ventos; transporte interno pela seiva da planta; e cristalização da sílica devido à alta temperatura. No caso da CCA₁, a presença do quartzo pode estar associada ainda à própria areia utilizada como fluido no reator. Já para amostra CCA₂, a identificação dos picos sugere que a sílica encontra-se na forma de cristobalita que tem uma estrutura cristalina formada a altas temperaturas. A diferença de cristalinidade entre as amostras pode ser decorrente da diferença de temperatura existente entre os processos.

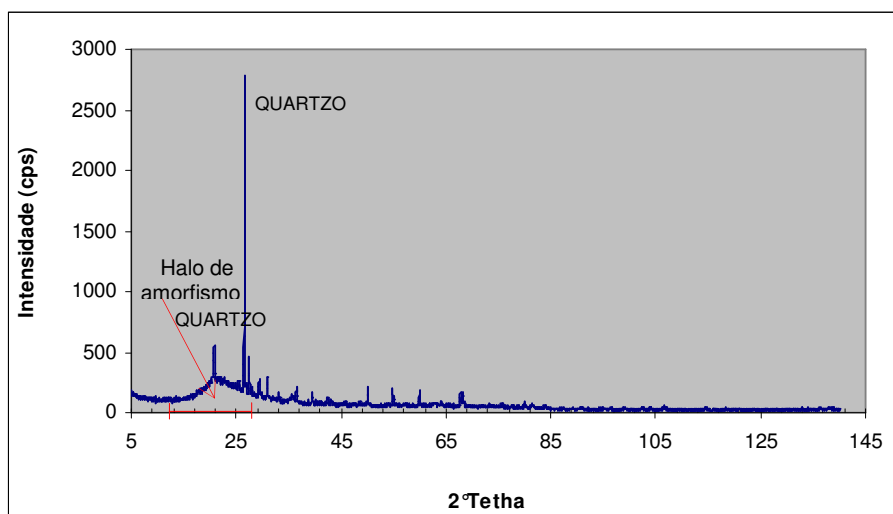


Figura 3 - Difratoograma da amostra CCA₁.

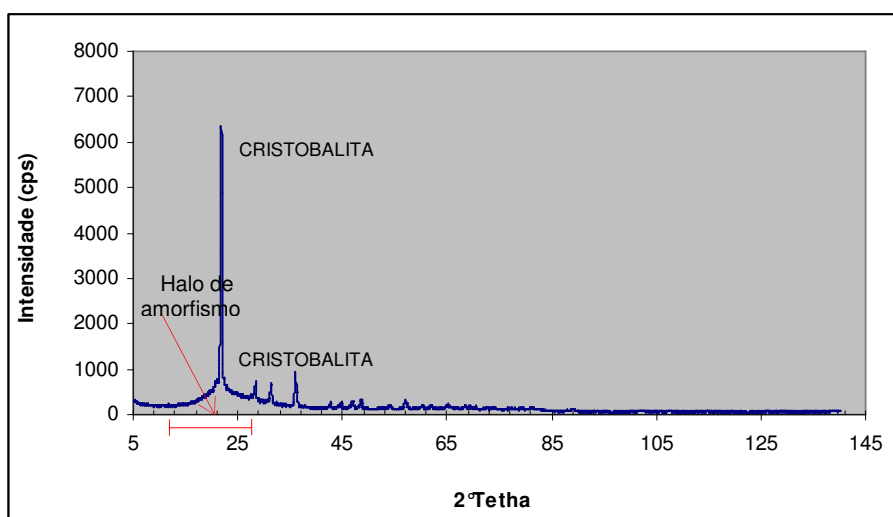


Figura 4 - Difratoograma da amostra CCA₂.

As Figuras 5 e 6 apresentam a morfologia observada para as amostras CCA₁ e CCA₂ originalmente produzidas (aumento 360x)

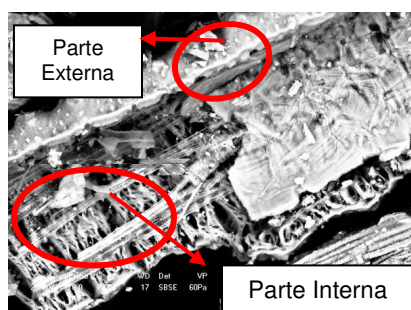


Figura 5 – Micrografia CCA₁

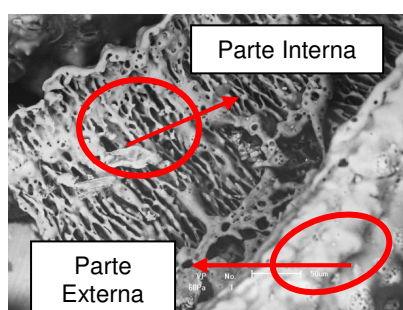


Figura 6 – Micrografia CCA₂

Através das micrografias analisadas, verifica-se que as partículas de CCA são formadas por duas partes: uma externa, formada por uma estrutura mais densa; outra interna, mais porosa (POUEY, 2006). De acordo com os resultados obtidos por Silveira (1996), cinzas



queimadas a temperaturas inferiores a 800° C apresentam uma estrutura mais porosa, enquanto que em temperaturas na faixa de 800 a 1100°C apresentam uma estrutura mais densa, compacta. Tal análise é observada nas amostras estudadas visto que a CCA₂ obtida em temperaturas mais elevadas apresenta uma rede interna mais compacta.

Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 são apresentadas micrografias (aumento 100x) das amostras CCA₁ e CCA₂.

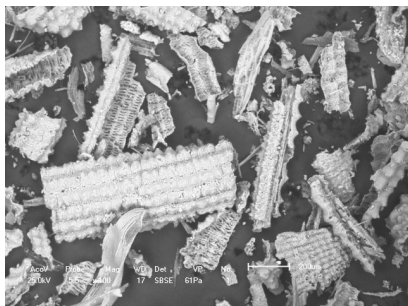


Figura 7 - Micrografia CCA₁

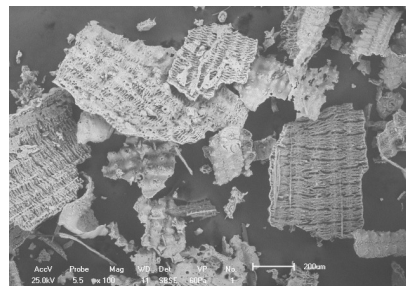


Figura 8 - Micrografia CCA₂ – partículas mais finas (peneiras < 0,6mm)

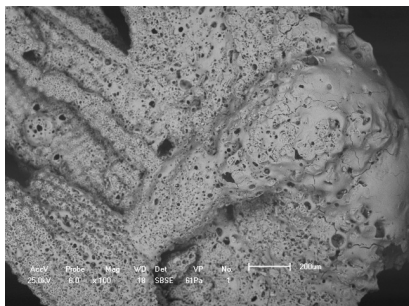


Figura 9 - Micrografia CCA₂ - partículas mais grossas (peneiras > 0,6mm)

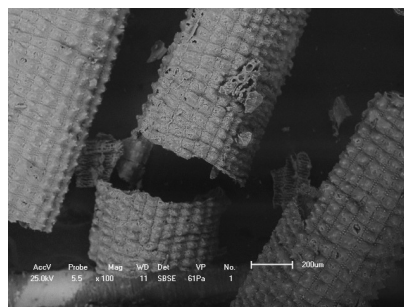


Figura 10 - Micrografia CCA₂- partículas mais grossas (peneiras > 0,6mm)

Comparando as figuras 7 e 8, observa-se que a CCA₁ apresenta suas partículas apresentam-se mais finas que as partículas que compõem a CCA₂ conforme já evidenciado na análise granulométrica. A análise morfológica das cinzas sugere que a queima da cinza CCA₂ não é uniforme, resultando em partículas com granulometria diferentes decorrentes da disposição da casca de arroz sobre a grelha, sendo estas cascas submetidas a diferentes gradientes de temperatura. Na Figura 9 observa-se as partículas brancas presentes na amostra CCA₂ são resultantes da fusão de cascas de arroz formando os aglomerados

4 Considerações Finais

Os resultados deste trabalho sugerem que o tipo do processo de combustão interfere nas características química, física e microestruturais das cinzas originadas quando comparados os sistemas de leito fluidizado e grelha móvel.

As diferenças identificadas relacionam-se principalmente à temperatura empregada em cada processo de combustão e ao tipo de movimentação das partículas no sistema.

Além disto, a presença de materiais contaminantes e cascas incombustas indicam que os processos de queima devem ser melhor controlados tanto para aumentar a eficiência energética do processo de queima quanto à qualidade da cinza gerada visto que estas impurezas poderão comprometer a utilização do co-produto em aplicações específicas se o mesmo não for segregado de forma adequada.



Referências

AMICK, J. A.; Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, 1982, p. 864-66.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, 2002, p. 171-179.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) nº 120: **Materiais para Fundição – Determinação da Perda ao Fogo**, 2003.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos Agro-Industriais; Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, 2005, p. 22-25.

FOLETTTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JUNIOR, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, 2005, p. 1055-1060.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSE, I. Origin of the Pozzolanic Effect of Rice Husks. **Construction and Building Materials**, v.14, 2000, p.419-423.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, 2001, p. 99-104.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: XIII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru – SP, 2006. p. 1-11.

MEHTA, P. K. Rice Husk Ash: A Unique Supplementary Cementing Material. **Advances in Concrete Technology**, Ottawa: Canmet, p. 407-431, 1992.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 320f. Tese (Doutorado). UFRGS, 2006.

REGO, J. H. S. Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento. 200f. Dissertação (Mestrado) UFG, 2001.

RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu. 265f. Tese (Doutorado). PUC, Rio de Janeiro, 2004.

SILVEIRA, A. A. A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos. 139f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS, 1996.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 81f. Tese (Doutorado), UNESP, São Paulo, 2006.