

UM ESTUDO VISANDO A IDENTIFICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA DA CASCA DE ARROZ PARA PRODUÇÃO DE POZOLANA BRANCA

Dario de Araújo Dafico (1); Luiz Roberto Prudêncio Jr.

(1) UCG, dariodafico@uol.com.br

(2) UFSC, lrp1@ecv.ufsc.br

RESUMO

Normalmente cinzas de casca de arroz são pretas devido à presença de grande quantidade de carbono residual não queimado nos processos usuais de combustão da casca. A obtenção de cinzas de casca de arroz de cor branca abrem perspectivas para um grande número de utilizações que vão desde uma maior aceitação para uso em concreto convencional, no concreto de alto desempenho e em argamassas pozolânicas, bem como para produção de blocos de concreto decorativos, telhas claras, ladrilhos, rejuntas pozolânicos brancos ou coloridos, etc. O presente trabalho relata uma investigação das condições necessárias para a queima da casca de arroz de modo que a sílica não cristalize e ainda seja possível eliminar todo o carbono fixo. Para isso foi construída uma fornalha de leito fixo que possibilitava a injeção de ar de diferentes modos e a medição das temperaturas em várias regiões do leito. Verificou-se que há necessidade que o processo se efetue em duas etapas, sendo pirólise seguida de combustão do carbono fixo. Os resultados mostram que o processo permite a obtenção de cinzas brancas no estado vítreo com tempos e temperaturas significativamente maiores que os normalmente relatados na literatura.

Palavras-chave: cinza de casca de arroz, queima, pirólise, pozolana

1. INTRODUÇÃO

A casca de arroz é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, que são altamente silicosas. Acredita-se que a sílica da casca de arroz exista na forma opalina (a opala é uma fase hidro-amorfa da sílica). Aparentemente, a sílica é transportada a partir do solo pela planta como ácido monossílico, o qual concentra-se na casca e no caule da planta por evaporação da água e, finalmente, se polimeriza para formar a membrana sílico-celulósica (HOUSTON, 1972). A composição química média em base anidra da casca de arroz corresponde a aproximadamente 50 % de celulose, 30 % de lignina e 20% de sílica. A celulose e a lignina podem ser removidas por combustão controlada, deixando para trás a sílica numa forma vítrea e microporosa, de altíssima superfície específica (MEHTA & PITT, 1977).

A cinza de casca de arroz contém carbono e, por essa razão, tende a ser preta. Entretanto, a cinza de casca de arroz (CCA) pode ser também cinza, púrpura ou branca, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima. Segundo HOUSTON (1972) a análise química de várias amostras de CCA, provenientes de várias regiões do mundo, mostram que o conteúdo de sílica varia de 90 a 95%. Os álcalis, K_2O e Na_2O , ocorrem como a principal impureza. O conteúdo de K_2O pode variar entre 1 e 5%, dependendo do tipo e quantidade de fertilizante utilizado na plantação. Pequenas quantidades (menos que 1%) de outras impurezas, tais como CaO , MgO e P_2O_5 , também são encontradas.

HOUSTON (1972) descreve um grande número de possíveis formas de utilização na agricultura ou na indústria para a cinza de casca de arroz. A utilização como pozolana é só uma das muitas possibilidades. BEAGLE & BEAGLE (apud HOUSTON, 1972) afirmam que cinzas contendo pouco ou nenhum carbono residual possuem muitos usos potenciais adicionais. Os últimos listam mais de 30 outras possíveis formas de utilização para a CCA com baixo teor de carbono que vão desde o uso para correção do solo até o uso como abrasivo na fabricação de pasta de dente.

Estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia (MEHTA, 1992) com o objetivo de obter condições ótimas de queima para produção de cinzas com reatividade pozolânica, indicam que, quando a temperatura de queima situa-se na faixa de 500 a 700 °C, ou se o tempo de combustão é menor que 1 minuto em temperaturas entre 700 e 800 °C, a sílica residual é mantida como fase amorfa

e com porosidade interna da ordem de 50 a 100 m²/g de superfície medida através do método de adsorção de nitrogênio.

Como material adicionado conjuntamente ao cimento Portland, muitas propriedades únicas apresentadas pela cinza de casca de arroz têm sido reportadas por diversos pesquisadores. Com o concreto fresco, adições de misturas pozolânicas, tais como a CCA, têm a capacidade de reduzir a segregação e a exudação, e isto acarreta em grande melhoria da trabalhabilidade. Exceto a cinza de casca de arroz, nenhum outro material pozolânico, incluindo-se a sílica ativa, tem a habilidade de contribuir para o aumento na resistência mecânica do concreto em baixas idades, como 1 e 3 dias. Isto abre as portas para o uso de misturas de cinza volante e outras pozolanas normais com a CCA, com a última agindo como acelerador de resistência (MEHTA, 1992).

2. O POTENCIAL ECONÔMICO

A produção mundial de arroz em casca na safra 1999/2000 foi de 569,7 milhões de toneladas (FAO, 2001). O Brasil teve uma produção de 11,7 milhões de toneladas naquela safra (IBGE, 2001). Como a cinza representa 4 % em peso do arroz em casca, resultam disso 22,79 milhões de toneladas de cinza no mundo, sendo 468 mil toneladas no Brasil. SENSALÉ & DAL MOLIN (1999) informam que só no Estado do Rio Grande do Sul 201,1 mil toneladas de cinza de casca de arroz produzidas anualmente permanecem sem aplicação prática.

Se toda a cinza de casca de arroz gerada no Brasil fosse produzida na cor branca (ou cinza claro) e com alta reatividade, poderia ser comercializada ao preço da sílica ativa (R\$600,00/tonelada), o que geraria um faturamento de 280,8 milhões de Reais. Na pior das hipóteses, vendida ao preço do cimento (R\$120,00/ton), valeria 56,2 milhões de Reais e não seria o transtorno ambiental que é hoje. Pode-se ainda especular que a produção da cinza a partir da palha de arroz, que equivale a 10 vezes o peso da casca produzida pela planta, e possui composição química semelhante, poderia gerar uma grande quantidade de cinzas. Há ainda que se ressaltar que a sílica ativa tem diversos outros usos potenciais em outros setores industriais, com destaque para a indústria de vidros e cerâmica.

Muitas empresas no Brasil queimam ou já queimaram grandes quantidades de casca de arroz para produção de ar quente ou vapor. Uma única grande empresa brasileira do setor de alimentos enlatados já chegou a queimar 5.000 toneladas de casca de arroz por mês. Hoje não passa de 500 toneladas mensais porque substituiu a maior parte da casca de arroz por bagaço de cana que, apesar de possuir custo mais alto devido ao transporte, gera menor quantidade de cinzas. Se essa empresa hoje dispusesse de um sistema adequado para a queima da casca de arroz que produzisse uma cinza de valor comparável à sílica ativa, as 5.000 toneladas/mês que queimava anteriormente poderiam gerar 12.000 toneladas de cinza por ano, que comercializadas a R\$600,00/ton, daria um faturamento extra à indústria de 7 milhões e 200 mil Reais por ano. Isso sem falar na eliminação do problema ambiental que possui atualmente por produzir grandes quantidades de cinzas sem valor comercial.

3. O PROBLEMA DO TEOR DE CARBONO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ PARA UTILIZAÇÃO NO CONCRETO

Existe um grande número de trabalhos que versam sobre a utilização da cinza de casca de arroz para produção de concreto. No entanto, seu uso na prática ainda é incipiente, se não inexistente, pelo menos no Brasil. Não deveria ser assim, pois há grande disponibilidade do material e reconhecimento pelo meio técnico quanto à qualidade superior desta pozolana (RILEM TC73-SBC apud MEHTA, 1992). Não existe dificuldade em obtenção de altos volumes de cinzas de um mesmo produtor já que muito do arroz consumido é beneficiado por grandes indústrias que utilizam a casca para geração de energia em fornalhas de leito fluidizado, processo este que produz cinzas com excelentes propriedades pozolânicas.

Existe o problema da necessidade de moagem das cinzas para que estas alcancem bons desempenhos, mas crê-se que o custo de moagem seja baixo frente a possibilidade de ter-se uma pozolana de tão boa qualidade. Então porque ninguém está utilizando? Porque não se conhece nenhum investimento privado no Brasil para beneficiamento das cinzas para produção de concreto? A resposta pode não ser muito simples, mas certamente uma das mais fortes razões seja o fato de que todas as cinzas produzidas pelas fábricas possuem altos teores de carbono, por volta de 15 a 25 %, considerando o resultado do ensaio de perda ao fogo. Isto significa que, a adição destas cinzas no concreto, mesmo em

pequenas quantidades, implica em um concreto de tom cinza muito escuro. Em princípio, não há nenhum prejuízo ao concreto em função da cor. O concreto pode ser tão bom ou melhor que outro de cor clara. Mas o mercado não usa a lógica do cientista. O empresário, que sempre corre riscos ao fazer seus investimentos, fica temeroso do produto sofrer discriminação e ele ter prejuízos. Além disso, os altos teores de carbono podem elevar o consumo de superplastificante nos concretos (DE LARRARD et al., 1992) se for tomada com base uma outra cinza com menores conteúdos de carbono.

O método de combustão da casca de arroz, bem como de outros resíduos agrícolas, mais utilizado atualmente, devido sua grande eficiência, é o processo denominado leito fluidizado, onde o material flutua, enquanto queima, num colchão de gases e material particulado, formado em função da injeção de ar pelo fundo da fornalha. Apesar da eficiência do processo em produzir energia a custos competitivos, é muito difícil obter cinzas de casca de arroz com baixos teores de carbono através deste processo. O fato é que essas fornalhas não foram desenvolvidas com o objetivo de produzir cinzas com baixos teores de carbono, mas simplesmente produzir calor. Em função disso, a alta velocidade do ar que produz o leito flutuante, também provoca o recolhimento das cinzas pelo ciclone antes que todo o carbono seja consumido.

Na queima em leito fluidizado, à medida em que as partículas queimam e ficam mais leves, elas passam a flutuar em uma região mais alta dentro da fornalha, até que, de tão leves, saem para o ciclone e são recolhidas. Para serem recolhidas só após queimado todo o carbono, há necessidade de alterações no desenho de algumas fornalhas para que sejam possíveis velocidades menores do fluxo de ar ascendente, possibilitando, desta forma, que as partículas, ainda com muito carbono por ser consumido, não sejam recolhidas antes da hora. Mesmo naquelas fornalhas onde isso já seja possível atualmente, ainda há o problema da variação da demanda de calor, comum nos processos industriais. Para uma queima perfeita, é necessário que esta se processe a uma taxa constante, ou que a fornalha permita controles muito melhores que os conseguidos hoje, de modo que se possa alterar as taxas de queima e, mesmo assim, manter a qualidade da combustão.

Mas parece haver um outro problema além deste. Segundo TUTSEK & BARTHA (1977), a casca tem que sofrer um aquecimento entre 10 e 40 °C por minuto antes de entrar em combustão para que seja possível obter cinzas com baixos teores de carbono. Entretanto, sabe-se que em fornalhas de leito fluidizado as cascas são jogadas diretamente sobre o leito que possui temperatura da ordem de 800 °C. Em função disso, tende-se a imaginar que não seja possível obter cinzas brancas a partir da queima em leito fluidizado a não ser que uma etapa preliminar de aquecimento lento da casca seja introduzida no processo.

SUGITA (1992) propõe um processo de queima da casca de arroz realizado por duas fornalhas rotativas ligadas em série. Na primeira fase da queima a casca é aquecida a uma temperatura entre 300 e 350 °C e é mantida assim até a volatilização de toda água e hidrocarbonetos. Só após a eliminação de todos os voláteis a casca pirolisada passa para a segunda fornalha, onde a temperatura é maior, e lá se completa a combustão. Assim, segundo o autor, obtêm-se uma cinza na forma de um fino pó branco e com alta reatividade. Entretanto, é de se esperar que os custos de produção não sejam muito atrativos pela necessidade do movimento de rotação das fornalhas, apesar do autor afirmar que é possível o aproveitamento da energia produzida pela queima da casca.

Na mesma patente o autor propõe outra forma de produção de cinza branca, desta vez através da queima de uma pilha de casca de arroz na forma de um cone, onde uma chaminé é colocada no seu eixo para propiciar a circulação do ar necessário às reações de combustão. O autor teve essa idéia ao notar que muitas empresas beneficiadoras de arroz queimam as sobras de casca de arroz em grandes pilhas a céu aberto, simplesmente para livrarem-se desse rejeito. Também por verificar que a queima a céu aberto se processa vagarosamente por vários dias produzindo cinzas de cor branca ou rosa. Ao colocar a chaminé na pilha de casca, o autor procurou obter um certo controle na velocidade de queima para, ao mesmo tempo, evitar altas temperaturas e tempos de combustão muito grandes que pudessem resultar na cristalização da sílica. A figura 1 reproduz um dos desenhos do documento de patente, mostrando um corte vertical, onde pode-se observar o caminho percorrido pelo ar, passando pelo leito de casca em combustão, entrando na chaminé por uma tela e saindo para a atmosfera. Não há previsão de aproveitamento da energia, a cinza é de qualidade inferior em relação ao primeiro processo relatado na patente, mas ainda possui alta reatividade pozolânica.

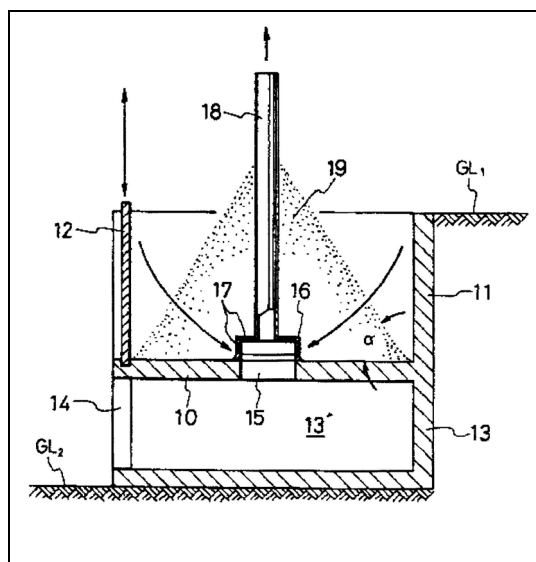


Figura 1 – Corte vertical do esquema de queima patentado por SUGITA (1992)

A etapa preliminar de aquecimento lento da casca, que segundo TUTSEK & BARTHA (1977) é fundamental para produção de cinzas de baixo conteúdo de carbono, poderia ser realizada de diversas maneiras, como, por exemplo, usando-se duas fornalhas de leito fluidizado trabalhando em série, uma trabalhando em temperaturas baixas, onde a casca seria pirolisada com as taxas de aquecimento prescritas por TUTSEK & BARTHA (1977), e só depois a casca de arroz pirolisada seria conduzida à segunda fornalha, trabalhando em temperaturas mais altas, para combustão do carbono fixo. Um outro modo de fazer isso poderia ser através da pirólise seguida de combustão em fornalha de leito fixo. Esta foi a opção adotada para o presente trabalho, devido à simplicidade de construção e operação. Entretanto, espera-se que os resultados deste estudo também sirvam para embasar projetos de modernização do processo de leito fluidizado, visando a obtenção de cinzas de casca de arroz com baixos teores de carbono.

4. EXPERIMENTO DE COMBUSTÃO DA CASCA DE ARROZ EM LEITO FIXO

4.1 – Descrição da fornalha e hipóteses adotadas para realização do experimento

A queima da casca de arroz sempre se dá em duas etapas, mesmo quando o processo de queima é muito rápido e a distinção da existência das duas etapas não seja tão evidente. Na primeira etapa, há a volatilização de vários compostos orgânicos, que entram rapidamente em combustão na presença de oxigênio, gerando muito calor. Numa segunda etapa acontece a queima do carbono fixo deixado na primeira etapa. Para a queima do carbono fixo, há necessidade de difusão do oxigênio do ar para dentro das partículas e, por isso, as taxas de combustão são bem menores que as primeiras. Em um determinado momento, quando já há bem menos carbono para ser consumido, a difusão do oxigênio para dentro das partículas de cinza, necessária para as reações de combustão do carbono residual, começa a se tornar cada vez mais difícil e, se não houver isolamento térmico suficiente nas paredes da fornalha, as perdas de calor se tornam muito altas, o material se esfria, e a combustão cessa. Isso pode acontecer mesmo em fornalhas de leito fluidizado, em que as partículas mais leves, por terem menos carbono, passam a flutuar numa posição muito acima do centro do leito, com temperaturas insuficientes para manter a combustão, e ainda pela pobreza em oxigênio do ar que antes passou pelo centro do leito.

Baseado no trabalho de TUTSEK & BARTHA (1977), que afirma que o principal fator limitante para se conseguir cinzas brancas está na necessidade de uma lenta taxa de aquecimento da casca, e ainda no trabalho de SUGITA (1994), que construiu um aparato para queima de casca de arroz cujo processo consiste na queima de uma pilha cônica de casca de arroz que é dotada de uma chaminé no eixo do cone, imaginou-se que o processo proposto por SUGITA (1994) consegue produzir cinzas brancas porque ele possibilita o aquecimento gradativo da casca (pirólise) antes dela entrar em combustão, satisfazendo as condições relatadas por TUTSEK & BARTHA (1977). Isso acontece porque o fluxo de ar, além de muito lento, possui sentido contrário ao caminho realizado pela frente de combustão dos gases volatilizados pelo calor da chama, e isso dificulta a rápida propagação desta frente.

A idéia que inspirou o presente trabalho foi a realização de experiências em que o fluxo de ar se desse de cima para baixo, parecido com o que acontece com o aparato de SUGITA (1994), mas com algumas diferenças fundamentais, entre elas a de poder ter um bom controle dos fluxos de ar e medição das temperaturas no leito. Deduziu-se que, fazendo o ar movimentar de cima para baixo, mas fazendo-se a ignição por baixo do leito, o ar rico em oxigênio só poderia participar de reações de combustão ao alcançar as regiões de altas temperaturas. Seria equivalente a um cigarro sendo soprado ao invés de aspirado. Aquecendo-se o fundo do leito de casca, inicia-se nesta região a produção e volatilização dos compostos de fácil combustão, e quentes, ao se misturarem com o ar rico em oxigênio vindo de cima, queimam e geram calor suficiente para pirolisar e volatilizar mais compostos combustíveis, desta vez da região imediatamente acima da anterior, e assim por diante. Dessa forma, a frente de combustão de gases vai queimando e caminhando para cima, deixando para trás a casca pirolisada, até chegar ao topo da massa de casca, que torna-se totalmente pirolisada, isto é, sobram cinzas com muito carbono fixo, ou melhor, sobra carvão de casca de arroz. A figura 2 mostra um desenho esquematizado para explicar o que ocorre nesta primeira etapa da queima da casca que é denominada de pirólise.

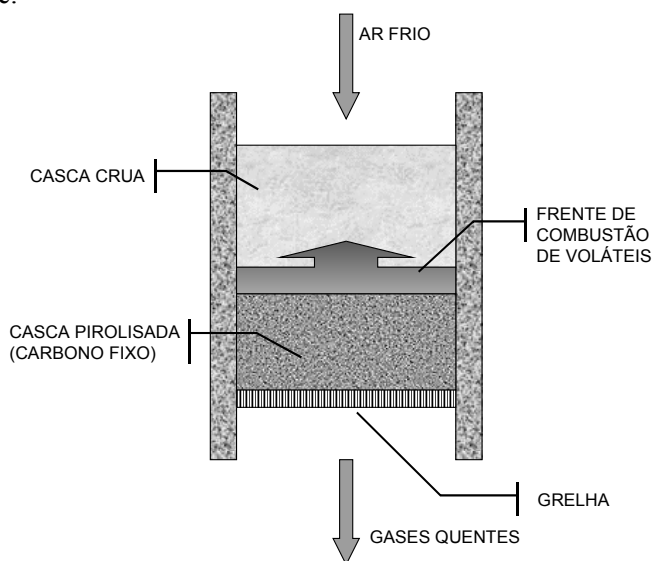


Figura 2 – Etapa de pirólise quando a frente de combustão de voláteis desloca-se de baixo para cima

Quando a camada de combustão de gases chega ao topo, os voláteis, de muito fácil combustão, já foram totalmente queimados e então o oxigênio do ar passa a ser consumido pelo carbono fixo. Assim, numa segunda etapa da queima da casca de arroz, uma nova frente de combustão aparece para fazer a combustão de carbono fixo. Esta frente caminha de cima para baixo, deixando para trás cinzas puras, sem mais carbono por ser queimado. A figura 3 mostra um desenho esquematizado descrevendo esta etapa.

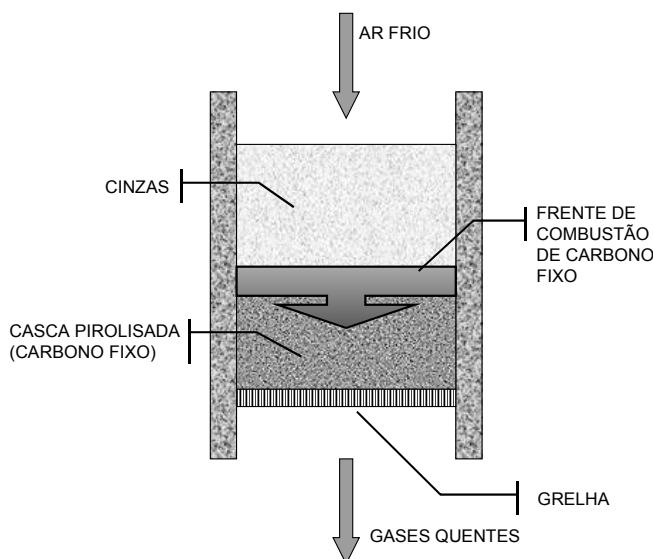


Figura 3 – Etapa de combustão quando a frente de combustão de carbono fixo vai de cima para baixo

Para realização de experiências de produção de cinzas brancas a partir de casca crua, foi construída uma fornalha protótipo para queima em leito fixo intermitente. A fornalha foi construída em chapas de aço com isolamento térmico feito por meio de tijolos refratários colocados externamente às paredes de aço. Na experiência, ao invés do ar entrar totalmente por cima, ele foi distribuído uniformemente por todo o leito através de vários tubos de aço que atravessavam horizontalmente a câmara de combustão da fornalha. Cada tubo era dotado de pequenos furos distribuídos ao longo da extensão pertencente ao volume interno da câmara de combustão. Optou-se por assim fazer para possibilitar uma queima mais rápida que a possível pelo aparato de SUGITA (1994) e também para poder limitar as temperaturas em 700 °C. Supôs-se que isto poderia ser realizado se a distribuição de ar fosse feita por todo o volume do leito, porque, dessa forma, após a passagem da frente de combustão de voláteis, a combustão do carbono fixo poderia ser realizada em todo o volume da fornalha, e não somente numa pequena região ocupada pela frente de combustão. É importante ressaltar que a combustão do carbono fixo tende a ser mais lenta quanto menor for o limite superior de temperatura admitido pelo controlador. Em função disso, realizar a combustão do carbono fixo por todo o volume da fornalha pareceu ser uma solução atraente para elevar a produtividade. Na queima realizada pelo processo da pilha a céu aberto de SUGITA (1994), a queima leva 1 dia para pirólise e mais 2 dias para combustão do carbono fixo.

A figura 4 mostra um desenho esquemático tipo corte vertical da fornalha, onde pode-se ver a posição dos tubos de injeção de ar I, II, III e IV, e também a posição dos termopares 1, 2, 3, 4 e 5, utilizados para monitorar a elevação das temperaturas em diversos pontos da fornalha. O fluxo de ar era controlado através de válvula de acionamento manual ligado a um rotâmetro. Para que a temperatura na câmara da fornalha não excedesse ao valor estipulado para a experiência, também foi instalada uma válvula automática de fechamento de fluxo ligada ao termopar 2.

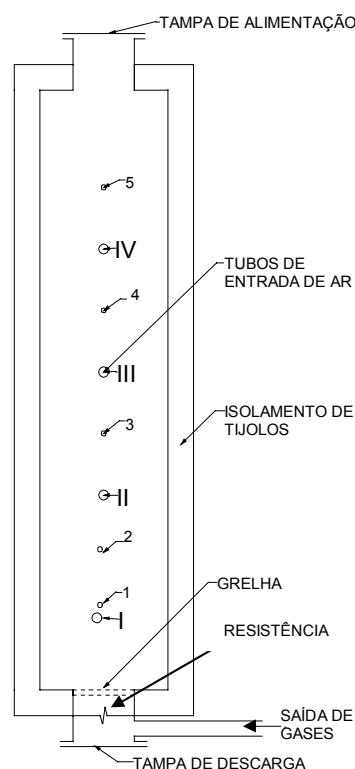


Figura 4 – Corte vertical esquemático da fornalha

4.2 Experimento de combustão da casca de arroz com fluxo de ar invertido em fornalha de leito fixo intermitente para produção de cinza branca

Na câmara da fornalha foram colocados 12,80 kg de casca de arroz. A válvula de controle de fluxo de ar foi programada para que se fechasse quando a temperatura no termopar 2 atingisse 700 °C. A ignição foi feita pelo aquecimento da região logo abaixo da grelha através de uma resistência elétrica que foi desligada assim que a frente de combustão de gases se formou. As medidas de tempo e temperaturas foram registradas manualmente de 15 em 15 minutos.

A figura 5 mostra a evolução das temperaturas medidas pelos termopares 1, 2, 3, 4 e 5 durante todo o experimento. A primeira fase do experimento, que consiste na pirólise da casca, se completou por volta dos primeiros 300 minutos. Como a ignição se inicia por baixo, e a pirólise segue de baixo para cima pela queima dos gases combustíveis formados e volatizados devido à irradiação do calor gerado pela frente de combustão desses gases, seria de se esperar que o gráfico mostrasse aumentos repentinos das temperaturas medidas pelos termopares na seqüência 1, 2, 3, 4 e 5, pois estes foram posicionados nesta ordem no leito da fornalha, de baixo para cima. E isso realmente aconteceu para quase toda a seqüência, porém, para os termopares 4 e 5, os aumentos de temperatura são consideravelmente menores, pois a frente de combustão de gases não passa por eles. Isso acontece porque, apesar de posicionados dentro do leito de casca antes do início da experiência, eles estão em posições muito mais altas que os termopares 1, 2 e 3. À medida que a pirólise se realiza, o volume do leito de casca sendo pirolisada diminui, de modo que os termopares 4 e 5 passam a estar acima do leito. Isso foi confirmado pela abertura da tampa superior da fornalha durante o experimento, que mostrou que o volume aparente de casca pirolisada cai para algo em torno da metade do volume aparente inicial da casca crua.

Após verificado o pico de temperatura do termopar 5, de 192 °C aos 285 minutos do início da experiência, indicando o fim da etapa de pirólise, e confirmada tendência de queda de temperaturas em todo o leito, o fluxo de ar para combustão do carbono fixo foi aumentado de 1 para 3 m³/h, no instante 315 minutos, para que o tempo de combustão fosse o mínimo possível, mas as temperaturas máximas não ultrapassassem consideravelmente o limite estabelecido de 700 °C. Pode-se observar pelo gráfico que, com o aumento do fluxo de ar de 1 para 3 m³/h, as temperaturas nos termopares 1, 2 e 3 voltaram a subir e mantiveram-se entre 510°C e 780°C por um longo período. Após 570 minutos do início da experiência as temperaturas iniciaram um contínuo processo de declínio até que, no instante 750 minutos, em que a temperatura mais alta registrada entre os termopares era de 276 °C, medida pelo termopar 1, a experiência foi finalizada.

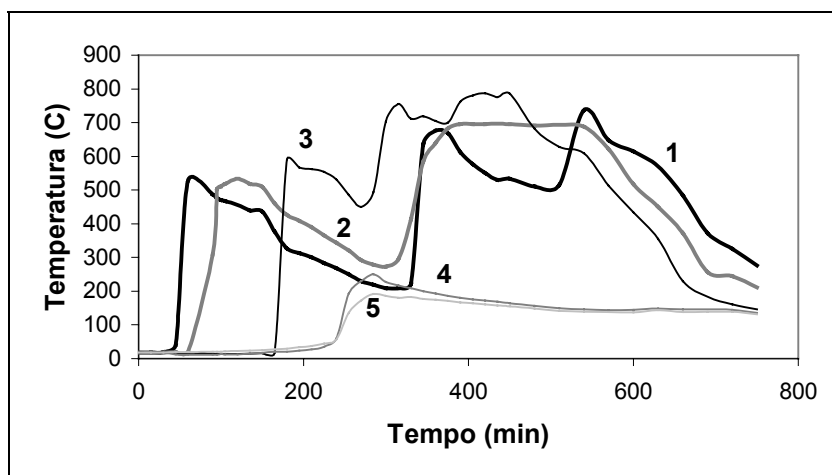


Figura 5 – Temperaturas medidas pelos termopares 1, 2, 3, 4 e 5

Depois que a fornalha esfriou as cinzas foram retiradas e em seguida pesadas. A massa final total foi de 3,8 kg, ou seja, 15,08 % da massa inicial de casca. Observou-se que as cinzas ficaram brancas em toda a região central da câmara, mas as cinzas que estavam muito próximas às paredes metálicas da câmara de combustão da fornalha (faixa em torno de 2 cm) ficaram pretas. Isto pode ser explicado pelo fato da fornalha ter sido construída de chapas de aço que, apesar de externamente isoladas com tijolos refratários, conduzia o calor por outros caminhos, através do metal com que o equipamento foi construído, resfriando rapidamente aquelas regiões mais próximas às chapas de aço e impossibilitando que a queima se desse por completo nessas regiões. Mesmo assim, conseguiu-se, com um mínimo de contaminação, retirar separadamente a parte das cinzas que ficaram brancas.

Pôde-se também verificar dessa experiência, que a estratégia de utilização do fluxo de ar direcionado de cima para baixo, proporciona o não surgimento de canais preferenciais para passagem do ar, o que explicaria a manutenção de uma combustão relativamente homogênea, vista pelo gráfico de temperaturas, o que não acontece quando o ar é injetado de baixo para cima (PRUDÊNCIO JR. et al., 1999).

Os resultados mostram ainda que não basta haver temperatura suficiente para reações de combustão e disponibilidade de ar, mas longos períodos destinados à realização de todas as reações são fundamentais para que as cinzas possam ser obtidas com cor branca, já que, nas regiões em que elas ficaram pretas, as temperaturas alcançaram valores superiores a 500 °C, ou seja, temperaturas suficientes para as reações de combustão. Isto significa não houve tempo suficiente para queimar todo o carbono fixo do material nestas regiões antes que elas esfriassem e cessassem as reações. Percebe-se ainda que o fluxo de ar invertido em relação ao sentido de propagação da frente de combustão dos gases na primeira fase do processo é um método simples e eficaz para promoção da pirólise da casca de arroz. O único problema verificado na experiência foi a existência de revestimento interno da fornalha feito com chapas de aço, que é um material de grande condutibilidade térmica.

Com o objetivo de se medir a taxa de aumento de temperatura da casca durante a pirólise em função da aproximação da frente de combustão de gases, foi realizada uma nova experiência em condições semelhantes à anterior. Para isso, as medidas de temperatura com alguns termopares foram realizadas em intervalos de tempo bem menores, de 1 em 1 minuto. Assim, poder-se-ia determinar quais as taxas de aumento de temperatura seriam registradas nos pontos onde se localizavam os termopares. Os resultados poderiam então ser comparados com os valores limites preconizados por TUTSEK & BARTHA (1977).

A figura 6 mostra a taxa de evolução das temperaturas no termopar 3 em função do tempo a partir do momento em que se percebeu, pelo aumento da temperatura medida por esse termopar, a aproximação da frente de combustão de gases (tempo = 0 minutos). O fluxo de ar nesse período era de 3 m³/h. Observa-se que, entre os 5 e 10 minutos, a taxa de aquecimento é bem alta, chega a mais de 100 °C/min, o que deveria ser ruim para gerar cinzas de baixo teor de carbono já que TUTSEK & BARTHA (1977) falam em valores ideais entre 10 e 40 °C/min. No entanto, as cinzas resultantes foram brancas. Uma explicação para isso é que as taxas de aquecimento medidas no presente trabalho são valores reais, produzidos pelas próprias reações de combustão, pois não havia outra fonte externa de calor.

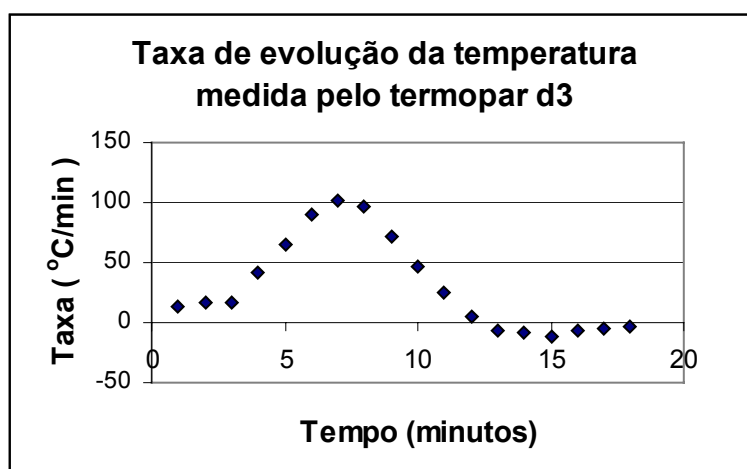


Figura 6 – Taxa de elevação das temperaturas medidas pelo termopar 3

Já no trabalho de TUTSEK & BARTHA (1977), as taxas de aquecimento citadas eram valores do controlador de um forno elétrico (não era uma fornalha) e, sendo assim, é um valor médio medido por um só termopar. Por exemplo, quando colocamos um forno elétrico para aquecer a uma taxa de 40 °C por minuto, a resistência elétrica aquece a uma taxa muitas vezes maior (quase que instantaneamente vai a temperaturas acima de 1000 °C), que passa a fornecer calor a todo o volume do forno, e só é desligada quando o termopar ligado ao controlador aquece até a temperatura estipulada para aquele tempo determinado. Logo, quando TUTSEK & BARTHA (1977) dizem que o limite superior da taxa de aquecimento é de 40 °C/min, eles na verdade informam a taxa média de um forno elétrico que, entretanto, possui regiões em que as temperaturas subiram muito mais rapidamente que isso.

Após os resultados da segunda experiência, foi realizada uma terceira experiência, quando a temperatura de queima foi limitada a 500 °C, através de um menor fluxo de ar, com o objetivo de verificar se era possível conseguir cinzas brancas com um limite de temperatura menor. Do mesmo modo que nas experiências anteriores, as cinzas apresentaram-se de cor branca com um pouco de

cinzas pretas nas regiões em contato com as chapas de aço de revestimento interno da fornalha. Entretanto, o tempo necessário para o ciclo total foi muito grande, cerca do dobro do da primeira, que mostra não ser vantajoso, pelo menos em princípio, que o limite de temperatura seja tão baixo.

Com o objetivo de saber se as cinzas brancas obtidas através do presente método têm potencial para serem utilizadas como pozolanas, foi feita análise por difração de raios-X para verificar se as cinzas obtidas pelo processo estariam no estado vítreo, o que é considerado fundamental para as reações pozolânicas, ou se cristalizariam, devido às altas temperaturas ou aos longos tempos de combustão. Pode-se observar, pela figura 7, que o material é essencialmente vítreo, mas parece já mostrar a tendência de formação dos primeiros picos cristalinos, mas são insignificantes em termos de reatividade pozolânica.

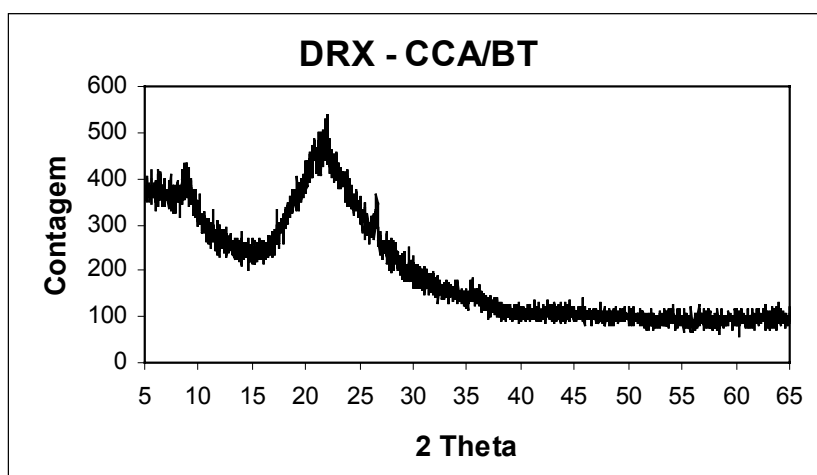


Figura 7 – Difratoograma de Raios-X da cinza de casca de arroz de baixo teor de carbono

Por fim foram feitos dois tipos de ensaios para determinação da atividade pozolânica. Primeiro o ensaio de atividade pozolânica com cimento (NBR5752, 1992) e depois pelo método idealizado por LÚXAN (1989). Este ensaio mede a variação da condutividade iônica de uma solução saturada de Ca(OH)_2 fazendo-se a medição da condutividade iônica antes e após 2 minutos da adição e mistura continuada de 5 gramas de pozolana em 200 ml da solução. A idéia de se fazer este ensaio se deve ao fato de que o foco de atenção do método se dá na reatividade química da pozolana. O ensaio de LÚXAN (1989) mede a capacidade da sílica da pozolana entrar rapidamente em solução e reagir com o hidróxido de cálcio hidratado, precipitando como composto insolúvel, e diminuindo a concentração de íons cálcio da solução. Sendo um ensaio focado na reatividade química, o resultado depende muito menos do grau de moagem da cinza (distribuição micro-granulométrica) do que no caso de se usar, por exemplo, o ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento.

Os ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento foram realizados com a amostra de cinza branca moída em moinho de bolas por 2 horas, e também com uma amostra de sílica ativa comercial, para poder-se comparar os dois materiais. Os ensaios pelo método de LÚXAN (1989) foram feitos com os mesmos materiais e também com parte da amostra de cinza de casca de arroz branca antes de sofrer qualquer processo de moagem, com o objetivo de verificar-se o potencial natural desse material em comparação à sílica ativa. A tabela 1 mostra os resultados dos ensaios pelos dois métodos.

Tabela 1 – Ensaios para análise comparativa do potencial pozolânico da cinza branca

	Diferença de Condutividade (miliSiemens – mSi)	Índice de Atividade Pozolânica com Cimento - %
CCA sem moagem	4,485	-
CCA moída por 2 horas	5,615	77,8
Sílica Ativa	1,1	81,7

Pode-se perceber que a cinza de casca de arroz, mesmo sem sofrer nenhuma moagem, possui potencial para reatividade química muito maior que a sílica ativa. Isso não quer dizer que possa ser usada diretamente em concretos ou argamassas, pois para isso há que se ter adequada distribuição micro-granulométrica que, no caso da cinza de casca de arroz, só é possível através de intensa moagem. A

tabela ainda mostra que a cinza de casca de arroz possui razoável índice de pozolanicidade com cimento (NBR5752, 1992) se moída por duas horas, mas menor que da sílica ativa, e isso demonstra a necessidade de maior grau de moagem para que possa desenvolver o grande potencial que possui.

5. CONCLUSÕES

É possível obter cinzas de casca de arroz com reduzidos teores de carbono, produzindo-as com cor branca, pelo método de pirólise com fluxo de ar invertido, seguida de combustão do carbono residual, em fornalha de leito fixo. As cinzas obtidas são completamente brancas desde que não haja material de boa condutibilidade térmica na zona de combustão da fornalha que tenha alguma ligação com o meio externo. As temperaturas e taxas de aquecimento permissíveis para obtenção das cinzas brancas no estado vítreo são consideravelmente maiores que o relatado na literatura. As cinzas de casca de arroz obtidas pelo processo possuem elevadas reatividades químicas, bem maiores que as da sílica ativa, mesmo antes de sofrerem qualquer processo de moagem, mas necessitam ser suficientemente moídas para um bom desempenho como adição pozolânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade pozolânica com cimento.** NBR-5752. Rio de Janeiro, 1992.

DE LARRARD, F.; GORSE, J.F.; PUCH, C. **Comparative study of various silica fumes as additives in high-performance cementitious materials.** Materials and Structures, 25, nº 149, 1992, p. 265-272.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Produção agrícola mundial.** <http://www.fao.org>, 2001.

HOUSTON, D.F. **Rice, chemistry and technology.** American Association of Cereal Chemical. St. Paul. Minnesota, USA, 1972, p. 301-351.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola nacional.** <http://www.ibge.com.br>, 2001.

LUXAN, M.P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. **Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement.** Cement and Concrete research. Vol. 19, 1989, p. 63-68.

MEHTA, P.K. **Rice husk ash - A unique supplementary cementing material.** In: Advances in concrete technology. CANMET. Ottawa, 1992, p. 407-431.

MEHTA, P.K. & PITT, N. **A new process of rice utilization.** In: International conference on the utilization of rice by-products. Valencia, Spain, 1974. Proceedings. Valencia: IATA, published in 1977, p. 45-58.

PRUDÊNCIO JR., L.R.; DAFICO, D.A. et al. **Desenvolvimento de equipamento para produção de sílica ativa de baixo teor de carbono a partir da casca de arroz.** Relatório de Pesquisa. Banco de Projetos da Construção Civil. PADCT III – CDT/AMPE. Brasil. 1999.

SENSALE, R. & DAL MOLIN, D.C.C. **Study of influence of rice-husk ash on compressive strength of concrete at different ages.** SP 186-13. Proceedings: High-Performance Concrete. Performance and Quality of Concrete Structures. Second CANMET/ACI International Conference. Gramado, Brazil, 1999, p. 213-224.

SUGITA, S. **Method of producing active rice husk ash.** USA Patent Nº 5329867. July, 1994.

TUTSEK, A. & BARTHA, P. **Method of producing low-carbon white husk ash.** United States Patent. No 4.049.464. EUA, 1977.