

OBTENÇÃO DE WOLASTONITA À PARTIR DA CINZA DA CASCA DO ARROZ

A. A. Fernandes¹; E. U. Frajndlich¹; H. G. Riella²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Cnen
Av. Prof. Lineu Prestes, nº 2242 - CEP 05422-970 - São Paulo, SP, Brasil.
aafernan@ipen.br

²Universidade Federal de Santa Catarina -EQA/CTC - Florianópolis, Brasil.

RESUMO

A wolastonita sintética (CaSiO_3) com elevado grau de pureza tem várias aplicações na indústria e agricultura. A cinza da casca do arroz (CCA), pode se tornar verdadeiramente útil na fabricação de diferentes materiais, já que são produzidos em grandes quantidades no país. A alta concentração de sílica na CCA (cerca de 25%) e sua extração com baixo custo e elevado teor de pureza, torna-se útil para uma infinidade de aplicações. Neste trabalho foi feita a extração de sílica da CCA por lixiviação alcalina, um processo de baixo custo energético e extrema eficiência, obtendo alta pureza e sílica com estrutura amorfa de elevada reatividade. O mineral wolastonita pode ser formado na natureza de várias formas, entretanto para jazidas comerciais é em geral aceito que existem duas formas de formação. As duas envolvem metamorfismo (calor e pressão) do calcário. Em um primeiro estágio, objetivando a formação do hidrosilicato de cálcio (CSH), a sílica pura e o carbonato de cálcio (calcário de concha) foram misturadas em uma solução aquosa, nas proporções estequiométricas. A mistura foi inserida em uma autoclave para o tratamento hidrotermal, a reação foi estudada em uma faixa de temperatura de 150 a 400°C, objetivando a formação do silicato de cálcio hidratado. Onze hidrosilicatos de cálcio diferentes ocorrem no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Uma outra rota realizada foi a decomposição do carbonato de cálcio para o óxido de cálcio, seguida de mistura estequiométrica com a sílica em solução aquosa

Palavras-chave: cinza da casca do arroz, wolastonita, baixo custo.

INTRODUÇÃO

A wolastonita sintéticas com elevado grau de pureza tem uma infinidade de aplicações na indústria sendo atualmente importadas pelo Brasil. A cinza da casca do arroz (CCA), um rejeito da indústria do arroz, pode se tornar verdadeiramente útil na fabricação de diferentes materiais, já que são produzidos em grandes quantidades no país. A alta concentração de sílica na CCA (cerca de 80%) e sua extração com baixo custo e elevado teor de pureza, torna-se útil para uma infinidade de aplicações, sendo o objetivo produtos com alto valor agregado, como a wolastonita sintética. A extração de sílica da CCA por lixiviação alcalina é um

processo de baixo custo energético e extrema eficiência, obtendo alta pureza e sílica com estrutura amorfa de elevada reatividade, extremamente interessante para a produção de wolastonita. Um sub-produto deste processo é um carvão puro com granulometria extremamente fina.

O Brasil é um dos maiores produtores de grãos, sendo o primeiro da América Latina na produção de arroz. A produção anual de arroz em casca na safra 2000/2001, segundo o IBGE, foi de 11 milhões de toneladas.

Vários processos têm sido propostos para o uso produtivo da CCA, objetivando produtos de baixo valor agregado ou não. Devido ao seu elevado teor de sílica foi estudada a utilização na fabricação de vidros, isolantes térmicos, tijolos prensados, materiais refratários, cimento Portland, agregado em argamassas e refratários silicosos ácidos. Com aplicação também na indústria farmacêutica, cosméticos e detergentes como ligantes e agentes adesivos⁽¹⁾. Vários pesquisadores têm considerado a sílica obtida da CCA como matéria prima para a obtenção de silício grau solar (Si-GS), carbetos de silício whiskers (SiC), cerâmicas de nitreto de silício (Si₃N₄), mulita e silicato de sódio e potássio.

Diferentes métodos de obtenção da sílica afetam sua estrutura e morfologia, que influenciam sua reatividade. A sílica amorfa é geralmente extremamente ativa para a síntese de zeólitas⁽²⁾. Existem basicamente dois métodos para a obtenção da sílica a partir da CCA, calcinação com atmosfera controlada (entre 500-700°C) e lixiviação em meio alcalino. O primeiro consome muita energia e produz uma sílica cristalina e pouco reativa. No segundo a sílica amorfa pode ser extraída em baixa temperatura. A solubilidade da sílica amorfa é muito baixa em pH<10 e aumenta bruscamente com pH>10⁽¹⁾. Este comportamento único permite a extração de sílica da CCA, em uma forma pura, por solubilização sob condições alcalinas, e uma subsequente precipitação em baixo pH.

A wolastonita, nomeada devido a W.H. Wollaston, um mineralogista e químico inglês, é um metasilicato de cálcio tendo a fórmula química CaSiO₃. Apesar de ser um mineral único tem uma história curta na indústria. Ela é o único mineral natural acicular, não metálico. Esta acicularidade é a principal razão de sua ascendência no final da década de 70 e 80 como substituto do amianto e fibra de vidro⁽³⁾.

A wolastonita tem a composição teórica de 48,3% de óxido de cálcio e 51,7% de dióxido de silício mas pode conter impurezas como Al, Fe, Mg, Mn, K e Na. O mineral pode ser formado na natureza de várias formas, entretanto para jazidas

comerciais é em geral aceito que existem duas formas de formação. As duas envolvem metamorfismo (calor e pressão) do calcário. A sílica (quartzo) e o calcário reagem para formar a wolastonita, isto ocorre normalmente através de contato metamórfico como resultado de atividade ígnea intrusiva. Wolastonita pode se formar também pela passagem de soluções hidrotérmicas com alto teor de sílica através de leitos de calcário em um processo chamado metasomatismo. O mineral é usualmente branco, mas pode ser cinza, marrom ou vermelho de acordo com as impurezas ^(4,7).

A wolastonita sintética é preferida em função do baixo nível de impurezas e propriedades físico-químicas constantes ^(5,8).

É aceito que o mineral wolastonita existe em três tipos cristalinos diferentes: 1A (wolastonita, triclínica), 2M (Parawolastonita, monoclínica) e 7M (Pseudowolastonita, triclínica). O tipo 1A é a forma predominante sendo os outros dois muito raros na natureza ^(6,8).

O metasilicato de cálcio sintético tem sido produzido comercialmente pelo EUA, Dinamarca, Itália e Alemanha. A maioria dos compostos sintéticos, diferentemente do natural, tem alta absorvidade e não possuem a morfologia acicular. Atualmente os usos potenciais dos metasilicatos de cálcio sintéticos são os mesmos que a wolastonita natural. Em países em que a wolastonita é abundante e pode ser produzida com baixo custo, ela é preferida em detrimento da sintética. O preço da sintética equivale a duas vezes a wolastonita natural.

A produção mundial de wolastonita foi cerca de 500.000 t em 2000 e 600.000 t em 2002. Nos EUA os preços em dólares são: 0,11 a US\$0,22/kg grau moído (45 a 75µm); 0,40 a US\$0,55/kg grau partícula fina (10 a 15µm); 0,55 a US\$1,70/kg grau quimicamente modificado (modificado superficialmente para melhorar o desempenho em sistemas baseados em resinas). A produção mundial foi encabeçada pela China com cerca de 300.000 t/ano seguido dos Estados Unidos com 150.000 t/ano, Índia com 100.000 t/ano, México com 40.000 t/ano e Finlândia com 20.000 t/ano. Pequenas produções são feitas em Marrocos, Namíbia, Coreia do Norte, Paquistão e Turquia⁽⁴⁾.

Em 1999 a indústria de plásticos foi responsável por 37% do consumo americano, seguida por cerâmica (28%), metalurgia (10%), tintas (10%), produtos de fricção (9%) e outros (6%)⁽⁴⁾.

Os principais usos da wolastonita são:

Produtos resistentes ao fogo: Pranchas de construção exteriores e interiores, telhas, isolantes. A wolastonita é usada nestes produtos principalmente como substituto do amianto.

Cerâmicas: As vantagens do uso da wolastonita em cerâmicas são duas. Ela melhora as propriedades mecânicas da cerâmica, e reduz falhas por empenamento e fratura dos materiais cerâmicos que são rapidamente aquecidos. A wolastonita se difunde rapidamente com a sílica e alumina a baixas temperaturas, reduzindo a expansão térmica e minimizando fraturas e encolhimento.

Metalurgia: Usado como agente de fundição na siderurgia para manter o metal em estado fundido durante o refino. Esta prática minimiza defeitos superficiais, evita reoxidação do aço, lubrifica as paredes do molde e absorve inclusões não-metálicas. A wolastonita é usada também em formulações de soldas, onde ela melhora as características da queima e inibe faíscas durante a soldagem.

Tintas e revestimentos: A wolastonita é usada extensivamente em tintas e revestimentos por mais de 45 anos. A wolastonita grau moído é usada em tintas onde ela proporciona reforço, dureza do filme, abrasividade, redução do brilho, retenção da cor, baixa absorção de óleo e baixa demanda de água.

Plásticos: Todos os graus de wolastonita são usados na indústria do plástico. Em geral ela é usada porque tem baixa absorção de água, boa estabilidade térmica, baixa demanda de resina, pureza química e propriedades de reforço. A indústria de plástico mundial é o principal mercado para o crescimento da demanda da wolastonita quimicamente modificada.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo proposto para a obtenção da wolastonita é uma combinação da etapa hidrotermal a baixa temperatura, seguido de recozimento a alta temperatura, todos estão descritos no fluxograma da figura 1.

Foi realizada a análise química do calcário de concha.

Foram realizados experimentos objetivando uma fase única de wolastonita-2M com alto grau de cristalinidade tendo como matéria prima a CCA e o calcário de concha.

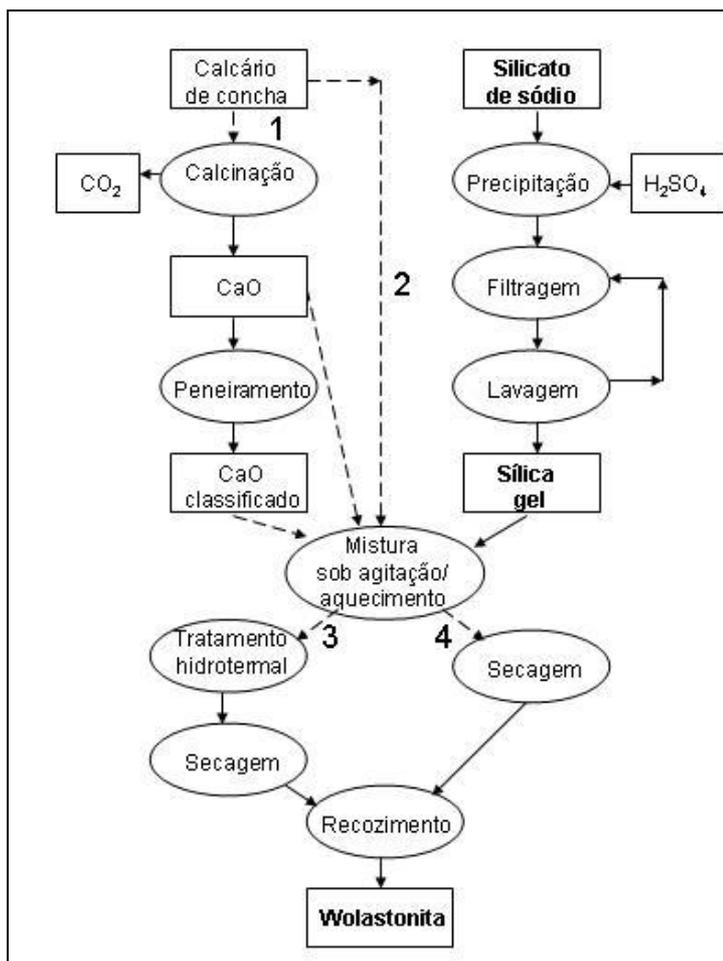


Figura 1 – Fluxograma do processo proposto na obtenção da wolastonita sintética.

Nos experimentos em laboratório as etapas 1, 2, 3 e 4 do fluxograma da figura 1 foram combinadas, que são as seguintes:

Etapa 1 – Calcinação do calcário de concha em forno elétrico rotativo, com leve fluxo de ar, por 1 hora. Com posterior mistura do CaO obtido com a sílica gel da CCA em solução aquosa sob agitação a 80°C. Foi feito o balanço de massa do calcário de concha, na entrada e saída do forno, para quantificar a eficiência da calcinação.

Etapa 2 – Mistura direta, sob agitação do calcário de concha com a sílica gel em solução aquosa.

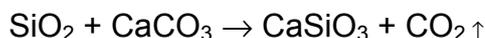
Etapa 3 – Tratamento hidrotérmal em autoclave de 2L, com controle de temperatura, pressão e tempo e secagem a 110°C por 3 horas até formar uma massa úmida.

Etapa 4 – Secagem da mistura $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ por 3 horas e passagem direta para o recozimento, sem tratamento hidrotérmal.

Onze hidrossilicatos de cálcio diferentes ocorrem no sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

No recozimento este silicato de cálcio hidratado foi transformado em wolastonita-2M por recozimento em um forno elétrico.

A reação no processo total é:



A sílica foi extraída da CCA pelo processo de lixiviação com NaOH (1N) com a posterior precipitação da mesma com ácido sulfúrico. A relação molar Si/Na na lixiviação é de 4:1. A sílica gel é então lavada até pH = 8. O pH foi abaixado a um valor menor que 7, nas amostras W7 em diante (tabela II), para garantir uma melhor lavagem, livre de NaOH, sendo o sulfato de sódio mais fácil de lavar. A massa de sílica do gel é calculada pela perda de massa da CCA, sendo esta necessária para uma mistura estequiométrica $\text{CaO/SiO}_2 = 1$.

Para entender as diferentes rotas experimentadas na obtenção da wolastonita-2M, as amostras foram identificadas nas tabelas, II e III a seguir.

Nas amostras das tabelas II e III, na obtenção da sílica gel, o pH é abaixado pela adição de ácido sulfúrico e agitação até o valor de 6,5. Após isto a sílica gel é lavada.

Nas amostras da tabela III o calcário de concha é decomposto por 1 hora, 900°C com leve vazão de ar. Após isto é peneirado a passante na malha #42. Nas amostras W15, W16 e W17 foi realizado um outro peneiramento.

Tabela I – Etapas no processo de síntese das amostras W1 até W6.

Amostra	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Recozimento
W1	X	Mistura calcário $\text{CaO/SiO}_2=1$	X	Secagem 110°C	830°C, 1 h
W2	X	Mistura calcário $\text{CaO/SiO}_2=1$	210°C, 29Kgf/cm ² ,2h	X	900°C, 1 h
W3	X	Mistura calcário $\text{CaO/SiO}_2=1$	X	Secagem 110°C	900°C, 1 h
W4	900°C, 1h $\text{CaO/SiO}_2=1,1$	X	X	Secagem 110°C	900°C, 1 h
W5	900°C, 1h $\text{CaO/SiO}_2=0,9$	X	210°C, 29Kgf/cm ² ,2h	X	900°C, 1 h
W6	900°C, 1h $\text{CaO/SiO}_2=0,9$	X	X	Secagem 110°C	900°C, 1 h

A mistura CaO/SiO₂ é feita na proporção estequiométrica por 1 hora à 80°C com agitação. Sendo em seguida aquecida à 150°C por 1 hora até formar uma massa úmida. As etapas posteriores são descritas na tabela III. O recozimento é feito à 900°C por 1 hora para todas as amostras.

Tabela II - Etapas no processo de síntese das amostras W7 até W9.

Amostra	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Recozimento
W7	900°C, 1h CaO/SiO ₂ =1	X	X	Secagem 110°C	900°C, 1 h
W8	900°C, 1h CaO/SiO ₂ =1 Mistura da solução aq. 90°C, 2h	X	X	Secagem 150°C	900°C, 1 h
W9	900°C, 1h CaO/SiO ₂ =1 Mistura da solução aq. 90°C, 2h	X	250°C 48Kgf/cm ² 6h	Secagem 150°C	900°C, 1 h

Tabela III – Peneiramento e etapa 6 na síntese das amostras W10 até W17.

Amostra	Peneiramento	Etapa 3
W10	#42	X
W11	#42	200°C, 2h, 25Kgf/cm ²
W12	#42	240°C, 2h, 43Kgf/cm ²
W13	#42	200°C, 6h, 25Kgf/cm ²
W14	#42	240°C, 6h, 43Kgf/cm ²
W15	#80 > x > #100	240°C, 6h, 43Kgf/cm ²
W16	#100 > x > #325	240°C, 6h, 43Kgf/cm ²
W17	Passante # 325	240°C, 6h, 43Kgf/cm ²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise do calcário de concha utilizado com 96% de CaCO₃, foi encontrado MgO = 0,17%, P₂O₅ = 0,023% e B₂O₃ = 0,015%, Cu = 5 ppm, Mn = 28 ppm, Mo = 14 ppm e Zn = 11 ppm. Sendo o restante de fase orgânica.

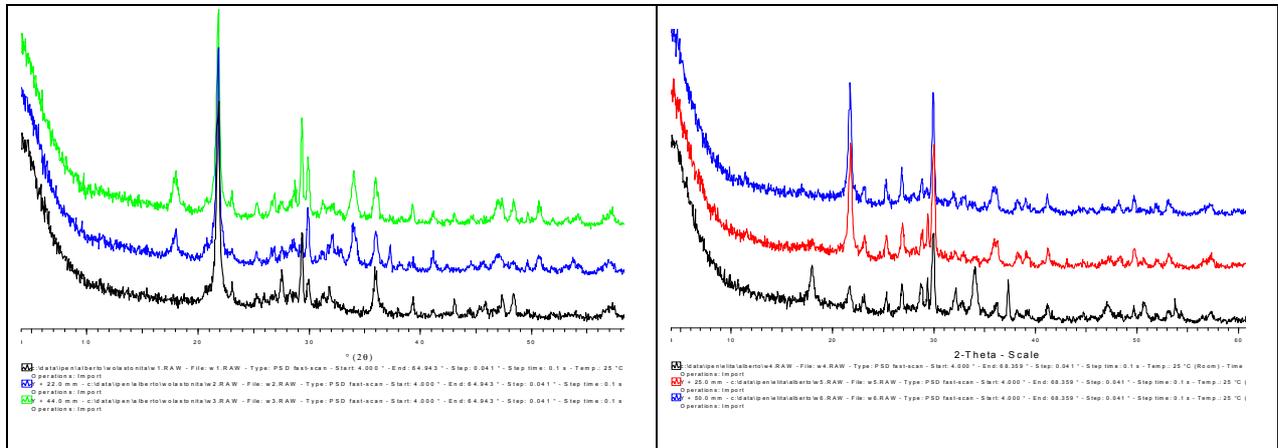
Nas análises de DRX para as amostra W1, W2 e W3 (figura 2) houve a formação de wolastonita-2M, mas junto com diversas outras fases como o CaCO₃ que não foi totalmente decomposto, cristobalita e tridimita proveniente da sílica

amorfa que não reagiu e cristalizou a alta temperatura. Nas amostra W2 e W3 também formou Ca(OH)_2 .

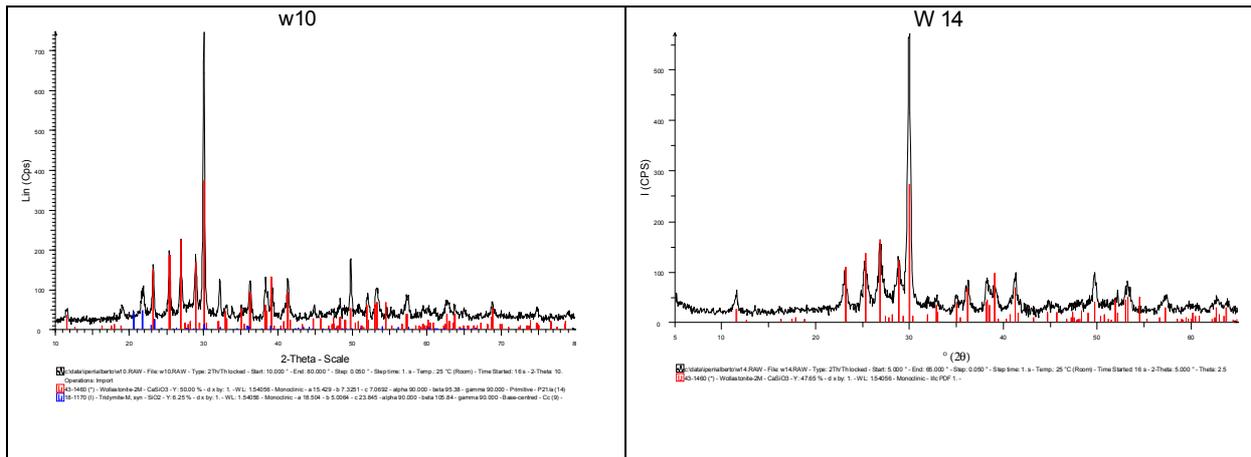
Nas amostras W4, W5 e W6 (figura 3) com a calcinação inicial do calcário de concha houve uma maior cristalização de wolastonita-2M. Principalmente para as amostras W5 e W6. Na amostra W4 houve formação de wolastonita-2M, Ca(OH)_2 não reagido e Larnita (Ca_2SiO_4). Nas amostras W5 e W6 os picos da wolastonita-2M ficaram com maior intensidade e houve a formação também de tridimita (SiO_2), somente estas duas fases foram identificadas.

Nas amostra W7 e W8 e W9, houve forte formação de wolastonita-2M e tridimita. Os espectros ficara bem parecidos com as amostras W5 e W6.

Na amostra W10 os picos da wolastonita -2M ficaram muito bem definidos e com forte cristalinidade, houve uma formação pequena de tridimita (figura 4). As amostra W11, W12, W13 e W14 (figura 5) ficaram com o espectro igual, com a formação somente da fase wolastonita-2M com alta cristalinidade. Para as amostras W15, W16 e W17 houve a formação bem cristalina da fase wolastonita-2M e somente esta.



Figuras 2 – DRX das amostras W1(preto), W2(azul) e W3(verde) e 3 – DRX das amostras W4(preto), W5(vermelho) e W6(azul).



Figuras 4 – DRX da amostra W10 e 5 – DRX da amostra W14.

A análise química quantitativa das amostras W4 até W17 em relação a proporção em peso SiO₂/CaO são mostradas no gráfico da figura 6. A relação ideal é 1,07. As amostras W1, W2 e W3 não foram analisadas pois devido ao fato de formarem várias fases de acordo com a DRX. A concentração total de impurezas para todas as amostras não passou de 200ppm. As amostras foram lavadas antes da análise química. Nas amostra W4, W5 e W6 houve uma grande concentração de Na (~1%).

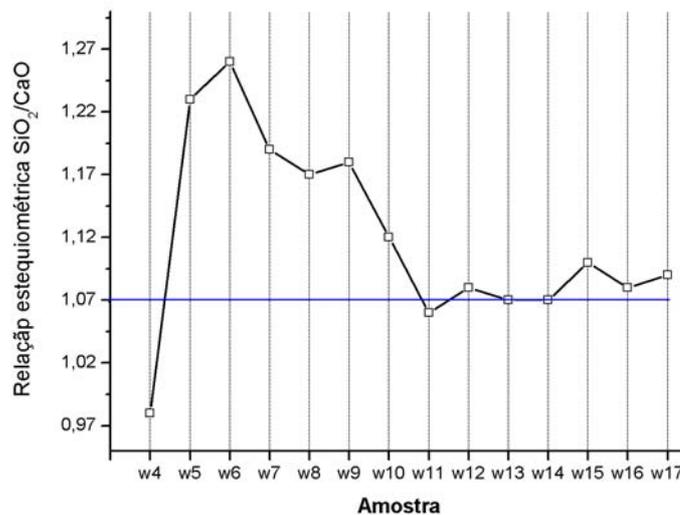
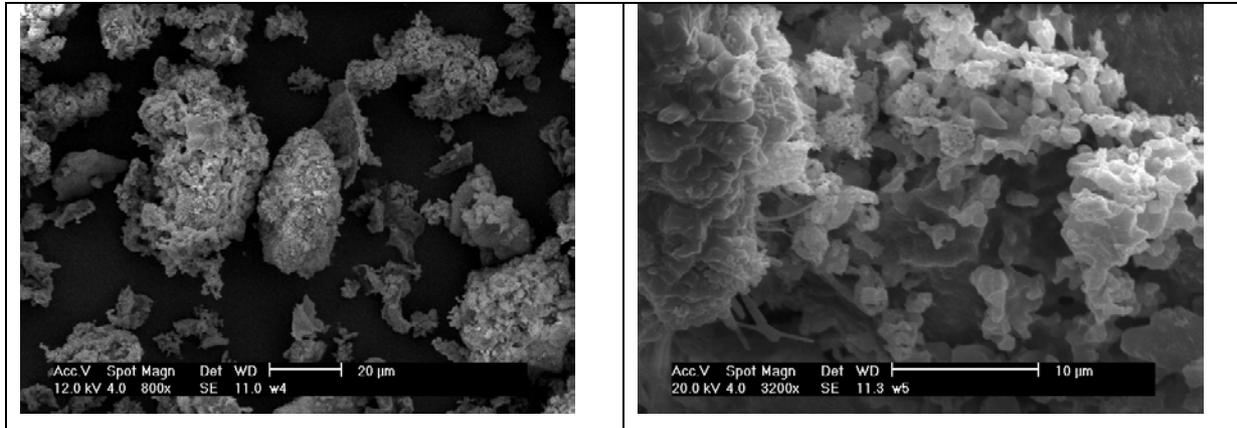


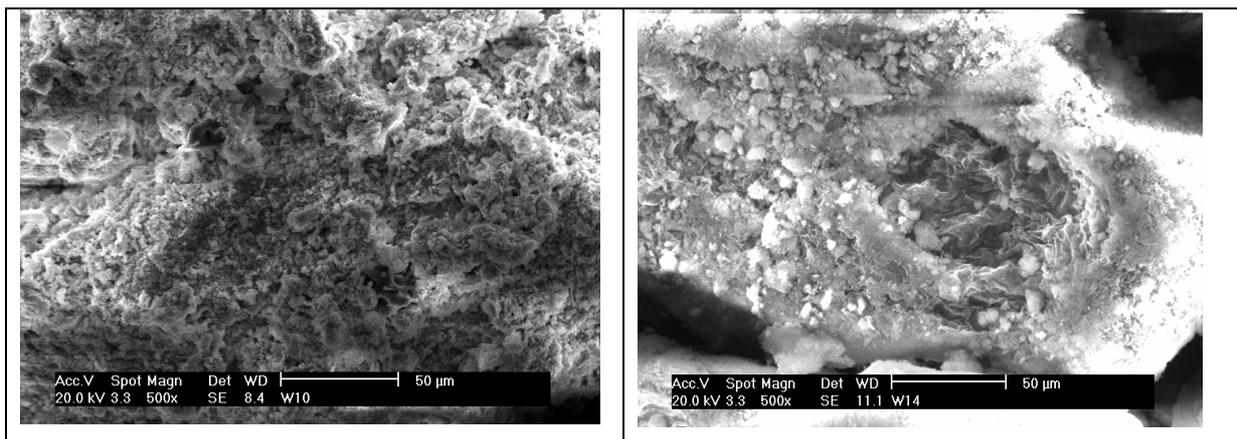
Figura 6 – Análise química das amostras W4 até W17.

Foram tiradas fotografias de MEV nas amostra W4 até a amostra W17. Em todas as amostras o formato das partículas se apresentou igual, partícula arredondadas sem o caráter acicular da wolastonita natural (1A) e formando aglomerados que se desfazem com uma moagem. Houve uma grande diferença no

tamanho dos aglomerados entre o grupo de amostras W4-W9 (figura 7 e 8) e o grupo W10-W17 (figura 9 e 10). No último grupo em que houve o peneiramento os aglomerados foram maiores da ordem de 500µm. E no primeiro grupo foi da ordem de 30µm.

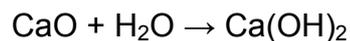


Figuras 7 – Foto do MEV da amostra W4 (aumento 800x) e **8** – Foto do MEV da amostra W5 (aumento de 3200x)



Figuras 9 – Foto do MEV da amostra W10 (aumento 500x) e **10** – Foto do MEV da amostra W14 (aumento 500x).

A calcinação do calcário de concha é uma etapa fundamental para se obter uma maior proporção final da fase wolastonita. O hidróxido de cálcio que se forma pela equação:



é fundamental na formação das fases xonolita e tobemorita que irão resultar na wolastonita durante o recozimento. Nas amostras W2 e W3 os picos de wolastonita estão mais evidenciados, mostrando que a temperatura de 830°C é baixa para o recozimento.

A alta reatividade da sílica amorfa obtida da CCA demonstrou ser extremamente eficiente em obter uma wolastonita com alto grau de cristalinidade.

Nas amostras W4, W5 e W6 notou-se as evidentes conseqüências de se fugir de uma mistura estequiométrica. Na comparação das amostra W7 com a W8 e W9, a mistura e secagem a uma maior temperatura (150°C), nas duas últimas, evidenciou picos de wolastonita maiores, mais definidos (mais linhas) e mais estreitos, indicando uma melhor temperatura para a formação das fases intermediárias. Apesar disto houve a formação de tridimita nas três amostras.

O tratamento hidrotermal em autoclave não se mostrou eficiente em maiores ganhos de cristalinidade e pureza da fase wolastonita até a amostra W9. A subtração desta etapa se mostrou evidente para todos os experimentos e comparações.

Na comparação da amostra W10 com a W11 até a W14 o tratamento hidrotermal se mostrou eficiente na não formação da fase tridimita indesejada. Esta etapa junto com o controle do tamanho de partícula do CaO se mostrou eficiente na completa transformação das fases intermediárias que formam a wolastonita. Condições mais severas no tratamento hidrotermal não se mostraram efetivas.

Uma mais fina granulometria para o CaO, nas amostras W15, 16 e 17, também não se mostrou melhor, do que a granulometria das amostras W11 até W14, para a formação da wolastonita pura. A morfologia arredondada, sem o caráter acicular, evidência a formação da wolastonita 2M em todas as fotos de MEV.

CONCLUSÕES

A síntese de wolastonita-2M, tendo como resultado somente esta fase é inédita. E o fato de ser quase completa sem a etapa hidrotermal demonstra um processo de baixo custo, em que o sucesso se deve a alta reatividade da sílica coloidal da CCA. Técnica especiais de moagem podem tornar a morfologia da wolastonita com alta razão de aparência, que é necessária para algumas aplicações.

Estudos da obtenção da wolastonita-2M sem a etapa hidrotermal e com controle granulométrico dos reagentes são promissores.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Cnpq (Conselho Nacional de Pesquisas Científicas), pela bolsa de doutorado do aluno A. A. Fernandes.

REFERÊNCIAS

- [1]. Kalapathy, U.; Proctor, A.; Shultz, J.; "A simple method for production of pure silica from rice hull ash", **Bioresource Technology** –Vol.73, p257-262 (2000).
- [2]. Hamdan, H.; Ramli, Z.; Muhid, M.; " ²⁹Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites", **Journal of Non-Crystalline Solides** –Vol.211, p-126-131 (1997).
- [3]. Bauer, R.; Copeland, J.; Santini, K.; "Wollastonite", **Industrial Minerals and Rocks**, p-1119-1128 (1997).
- [4]. Virta R.; "Wollastonite", **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook** -2002.
- [5]. Ibañez A.; Sandoval F.; "Producing synthetic wollastonite by autoclaving", **American Ceramic Society Bulletin** - September (1998).
- [6]. Strassen, H.; Rauschenfels, E.; "Method for the production of synthetic wollastonite material", **United States Patent** – US 4,165,991 - Aug. 28 (1979).
- [7]. Withiam, M.; Conley, D.; Yannul, E.; "Calcium metasilicates and methods for making", **United States Patent** – US 6,610,266 - Aug. 26 (2003).
- [8]. Bedeleian, I.; Racatoian P.; "The production of synthetic wollastonite and diopside by using silica-rich natural raw materials", **Tile & Brick Int.** - Vol. 16 - N° 2 (2002).