

# Determinação da Razão Atômica Molecular C/SiO<sub>2</sub> em Função dos Parâmetros de Pirólise da Palha de Arroz.

J.R.Martinelli e C.R.Rambo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05422-970 São Paulo - SP  
Martinelli@if.usp.br

## RESUMO

A razão atômica molecular C/SiO<sub>2</sub> resultante da pirólise da palha de arroz em atmosfera de nitrogênio foi determinada em função do tempo e temperatura de calcinação por meio de análises termogravimétricas. Os resultados obtidos mostram que razões entre 4,5 e 5,0 podem ser obtidas dependendo das condições de pirólise. Esta relação de átomos de carbono e moléculas de sílica é importante para o aproveitamento da palha de arroz em reações posteriores que favorecem a obtenção de materiais covalentes ou a extração de Si.

Descritores: Palha de Arroz, Razão C/SiO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

The atomic-molecular ratio C/SiO<sub>2</sub> of rice husk cooked in a nitrogen atmosphere was determined by thermogravimetric analyses. Values varying from 4.5 to 5.0 were calculated as a function of cooking temperature and time. That ratio is important to keep the stoichiometric balance of reactions frequently required to extract covalent compounds and metallic silicon from the rice husk ashes.

Key words: Rice Husk, atomic-molecular ratio C/SiO<sub>2</sub>.

## INTRODUÇÃO

Palha de arroz contém em sua composição celulose, lignina, compostos inorgânicos ricos em silício e outros metais em concentrações minoritárias<sup>(1)</sup>. Esta composição torna este material atrativo para a obtenção de matéria prima cerâmica. Vários estudos tem sido realizados para o processamento da palha de arroz visando sua conversão em SiC na forma de partículas ou whiskers<sup>(2)</sup>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(3,4)</sup>, silício metálico<sup>(5,6)</sup> e o próprio aproveitamento da sílica originalmente na fase amorfa<sup>(7)</sup>, como matéria prima para a indústria cerâmica e de vidros.

O processamento básico da palha de arroz consiste na lavagem, purificação e calcinação em atmosfera previamente selecionada. No caso da conversão da palha de arroz em compostos covalentes do tipo SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, utiliza-se atmosferas inertes ou nitrogenadas a fim de se preservar parte do elemento carbono oriundo da degradação das cadeias celulósicas. Este elemento participará das reações químicas que conduzirão ao produto final. As principais reações de interesse tecnológico e industrial são:



Torna-se portanto evidente, que o conhecimento da razão atômica molecular C/SiO<sub>2</sub> após a pirólise da palha de arroz é um parâmetro importante para a manutenção do balanço estequiométrico da reação desejada.

Em trabalho previamente publicado<sup>(8)</sup>, a razão C/SiO<sub>2</sub> foi determinada por um método gravimétrico, após calcinação à 700°C durante 30 min. em ar. No presente trabalho são realizadas medidas termogravimétricas em amostras de palha de arroz previamente pirolisadas em condições diferenciadas, e a razão atômica molecular C/SiO<sub>2</sub> é determinada a partir destes resultados.

## PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de palha de arroz em quantidades aproximadas de 60g foram submetidas ao seguinte procedimento de preparação:

- lavagem em água destilada;
- secagem em estufa à 110°C durante 3 h;
- tratamento químico com HCl 1 N à 60°C durante 2 h, para eliminação de impurezas metálicas (7) seguida de lavagem e filtragem em papel de filtro;
- calcinação em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 0,1 l/min. em temperaturas na faixa de 600°C a 900°C e durante intervalos de tempo que variaram de 5 min. a 120 min.;
- Moagem em moinho de bolas de alumina durante 4 h;
- Calcinação em atmosfera de nitrogênio à 350°C durante 1 h para eliminação de contaminações provenientes de compostos poliméricos que compoem o compartimento de moagem.

As amostras pirolisadas foram submetidas à análises termogravimétricas (TG) utilizando uma balança termogravimétrica TA Instruments modelo 1500 na faixa de temperatura de 20 a 700°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. em fluxo de ar de 110 cm<sup>3</sup>/min. Após a completa identificação das curvas TG, foram realizadas experiências mantendo-se a temperatura constante em 700°C durante 30 min. a fim de se determinar a perda de massa em condições isotérmicas. Foram utilizadas amostras com massas entre 10 e 20 mg.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra uma curva TG típica de uma amostra de palha de arroz previamente pirolisada a 890°C durante 30 min. Observa-se duas regiões de perda de massa, uma na faixa de temperatura de 20°C a 100°C, correspondente à perda de água da amostra e outra na faixa de 450°C a 650°C, correspondente a perda de matérias voláteis.

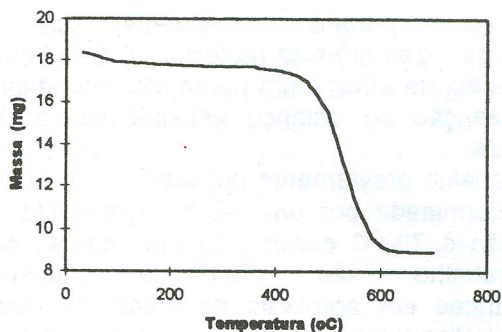


Figura 1 - Curva TG de palha de arroz calcinada à 890°C durante 30 min.

A Tabela I apresenta os resultados de perda de massa em condições isotérmicas para diferentes parâmetros de pirólise da palha de arroz. Para

conveniência de interpretação, a massa residual foi normalizada.

TABELA I. Massa residual relativa determinada por análise TG em função da temperatura e tempo de pirólise da palha de arroz

Temperatura de Pirólise (°C)	Tempo de Pirólise (min.)	Massa Residual Relativa
650	30	0,503
750	05	0,513
750	30	0,509
750	60	0,506
750	120	0,500
890	30	0,521

O cálculo da razão atômica molecular C/SiO<sub>2</sub> (R) foi efetuado, considerando que a perda de massa da amostra durante a análise termogravimétrica em condições isotérmicas foi somente devido a combustão do elemento carbono e que a massa residual consistiu apenas de sílica. Assim sendo, esta razão foi calculada a partir da seguinte equação:

$$R = 5M_C/M_{SiO_2} \quad (D)$$

sendo: M<sub>C</sub> é a massa do elemento carbono que reagiu durante a análise,

M<sub>SiO<sub>2</sub></sub> é a massa residual de sílica.

O fator 5 na Equação D provém da razão entre a massa molecular da sílica e a massa atômica do carbono.

A Figura 2 mostra a variação da razão R em função do tempo de pirólise da palha de arroz. Observa-se nesta figura um aumento substancial da razão R em função do aumento do tempo de calcinação até atingir 60 min. Para tempos superiores a esse, há apenas um pequeno aumento desta razão. O motivo para este aumento é a existência de maior concentração de carbono livre na amostra. Com tempos maiores de calcinação, há um aumento da degradação da cadeia celulósica, possibilitando uma concentração maior de carbono em contato com a sílica.

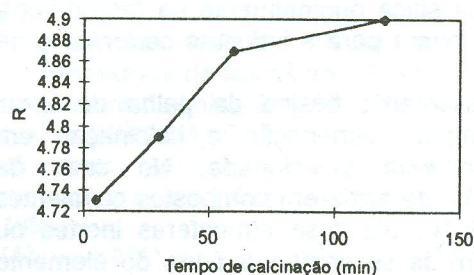


Figura 2: Razão atômica molecular R em função do tempo de calcinação.

A Figura 3 mostra a variação da razão R em função da temperatura de pirólise da palha de arroz.

Observa-se que com o aumento da temperatura há uma redução da razão R, em consequência da maior eliminação de matérias voláteis, e com isso, átomos de carbono são liberados simultaneamente <sup>(8)</sup> reduzindo a razão R

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores, onde valores de R são estimados em torno de 4.

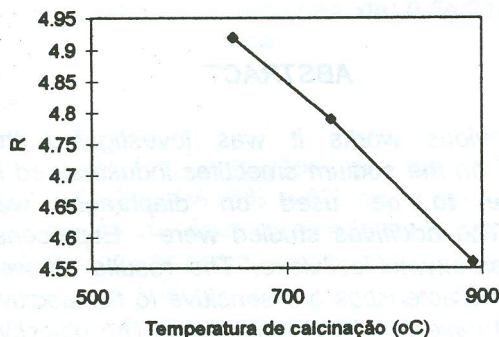


Figura 3: Razão atômica molecular R em função da temperatura de calcinação.

O cálculo da razão R a partir das medidas termogravimétricas devem em princípio apresentar uma precisão maior, já que não há necessidade de deslocamento das amostras para pesagem após combustão do elemento C.

## CONCLUSÕES

A razão atômica - molecular C/SiO<sub>2</sub> resultante da calcinação da palha de arroz em atmosfera de nitrogênio foi calculada utilizando resultados de análises termogravimétricas. Observou-se que esta razão aumenta em função do tempo de calcinação da palha e diminui em função do aumento da temperatura de calcinação. Os valores obtidos variam de 4,5 a 5,0.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V.M.H. G. Rao, J. Sci. Ind. Res., **39**, 495-515 (1980).
2. J.R. Martinelli e Ana H.A. Bressiani, Cerâmica **35** (238) 162 (1989)
3. J.R. Martinelli, Ana H.A. Bressiani e M.C. Bonetti, Anais do 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 6 a 9 de dezembro de 1992, Águas de Lindóia, SP, p. 126-128.
4. I.A. Rahman & F.L. Riley, J. European Ceram. Soc. **5**, 11-22, (1989).
5. P. Mishra, A. Chakraverty e H.D. Banerjee, J. Mater. Sci. **20** 4387-4391 (1985)
6. H.D. Banerjee, S. Sen, H.N. Acharya, Materials Science and Engineering, **52**, 173-179 (1982).
7. A. Chakraverty, P. Mishra e H.D. Banerjee, J. Mater. Sci. **23**, 21-24 (1988).

8. S.B. Hanna, L.M. Farag and N.A.L. Mansour, Thermochemica Acta, **81**, 77 (1984).

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Srta. Ana Maria do Espírito Santo e à Dra. Sonia Baldochi pela realização das medidas termogravimétricas.