



PELOTAS DE PALHA DE ARROZ UTILIZADAS NA REAÇÃO DE CLORAÇÃO

Emília Satoshi Miyamaru Seo¹, Marco Andreoli², Guilherme Tadeu Castelo de Luca³

^{1,2,3}Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais,
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Travessa R 400, Cidade Universitária, CEP 05508 - 900, São Paulo, SP.
E-mail: esmiyseo@net.ipen.br

Resumo - A composição química da palha de arroz, principalmente pela presença de sílica e carbono oriundo da degradação térmica de cadeias celulósicas, tem demonstrado bastante atrativa nas áreas de cerâmicas avançadas (SiC e Si₃N₄) e de geração de energia elétrica (Si -GS). Dentre as diversas linhas de obtenção de nitreto de silício conhecidas na literatura, a rota via síntese, baseada na utilização de tetracloreto de silício, tem sido empregada. Um dos processos para obtenção de tetracloreto de silício consiste na cloração da sílica na presença de um agente redutor como o carbono, utilizando o gás cloro como agente cloretante. Segundo a rota de cloração da sílica, o controle das características das matérias - primas e das pelotas, e bem como do seu condicionamento, são de fundamental importância no rendimento global de cloração. Considerando esses aspectos, apresenta neste trabalho uma contribuição ao estudo de preparação de pelotas de palha de arroz contendo sílica e carbono pela técnica de pelletização, a qual é a primeira etapa do processo de obtenção de tetracloreto de silício por cloração. A utilização da técnica de pelletização é abordada no presente trabalho com ênfase nos tratamentos prévios das amostras de palha de arroz para a obtenção desse material com a granulometria adequada à essa técnica, na obtenção da relação SiO₂/C para manutenção do balanço estequiométrico da reação química envolvida e nas características das pelotas submetidas à cloração.

Palavras-chave: Palha de arroz, Cloração, Tetracloreto de silício, Pelotização.

Abstract - The composition of rice husk, consisting of silica and carbon formed by thermal degradation of cellulose chains is the main aspect for its use in the areas of advanced ceramics (SiC and Si₃N₄) and in electrical energy generation. (Si-GS). Among the different methods for obtaining silicon nitride, the synthesis route, based on the use of silicon tetrachloride has been used. One of the processes for obtaining silicon tetrachloride consists of chlorinating silicon with chlorine gas in the presence of a reducing agent such as carbon. In the silica chlorination route, controle of the characteristics of the materials - raw materials and the pellets as well as their conditioning is of fundamental importance for the overall efficiency of chlorination. Taking these aspects into consideration, this paper presents a contribution to the study of the preparation of rice husk pellets containing silica and carbon, by the pelletizing technique. This is the first step in the process for obtaining silicon tetrachloride by chlorination. The pelletizing technique has been described in this paper with emphasis on the pre-treatment of the rice husk samples: (a) to render adequate grain size; (b) for obtaining the SiO₂/C ratio to maintain a stoichiometric balance of the chemical reactions; and (c) to obtain the desired pellet characteristics.

Key-words: Rice husk, Chlorination, Silicon tetrachloride, Pelletizing.

INTRODUÇÃO

A palha de arroz, um subproduto da agricultura, contém em sua composição, principalmente a sílica e carbono oriundo da degradação térmica de cadeias celulósicas.

Considerando essa composição, nas últimas décadas, a palha de arroz vem sendo considerada bastante atrativa nas áreas de cerâmicas avançadas (whiskers de carbeto de silício – SiC) [1],[2] e [3], e (nitreto de silício - Si₃N₄) [4],[5], de geração de energia elétrica (silício grau solar – Si/GS) [6],[7],[8] e [9], e de preparação de concretos e argamassas de revestimento[10],[11],[12] e [13]. A literatura técnica apresenta que a sílica e carbono presentes na palha de arroz carbonizada é cerca de 55% e 45% em massa, respectivamente, correspondendo a relação C/Si igual a 4/1 [7]. A atratividade também situa no seu baixo custo frente à sua grande aplicabilidade e seu consumo para esses fins minimiza os problemas respiratórios de saúde humana, onde usualmente, a queima era realizada em campos, consequentemente volatilizando as pequenas partículas de sílica ao meio ambiente.

Neste contexto, no presente trabalho apresenta uma contribuição ao estudo de preparação de pelotas de palha de arroz contendo sílica e carbono pela técnica de pelletização, a qual é a primeira etapa do processo de obtenção de tetracloreto de silício por cloração. Esse produto, por sua vez, é um insumo importante na preparação de nitreto de silício [14].

A literatura técnica apresenta várias rotas de obtenção de tetracloreto de silício, dentre estas cita - se a cloração da sílica na presença de um agente redutor como o carbono, utilizando o gás cloro como agente cloretante [15], [16] e [17].

Segundo a rota de cloração da sílica, o controle das características matérias – primas e das pelotas, e bem como do seu condicionamento, são de fundamental importância no rendimento global de cloração. Nesse sentido, no presente trabalho é dada a ênfase quanto a composição química da palha de arroz utilizada, a relação SiO₂/C, as características dos pós e das pelotas adequadas à pelletização e à cloração, respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL

A metodologia experimental adotada para a preparação de pós de palha de arroz carbonizada consistiu na lavagem com água destilada, na lixiviação com HCl1N à temperatura de 60⁰C durante 4horas para a eliminação de impurezas metálicas e posteriormente, na secagem da palha a 80⁰C durante 12horas, em uma estufa e na carbonização em um forno resistivo à temperatura de 500⁰C, por 2 horas e injeção de gás argônio a uma vazão de 0,2 l/min. Na seqüência, a palha de arroz carbonizada foi submetida à moagem, classificação dos pós à granulometria abaixo de 150Mesh e granulação por pelletização.

As condições adotadas para a etapa de pelletização foram:

- massa de palha de arroz (SiO₂ + C) = 150g
- massa de grafita (C) = sem excesso de carbono, 30% e 50% em excesso
- inclinação do prato pelletizador = 60°
- inclinação da pá raspadora = 45°
- rotação inicial do prato pelletizador = 400rpm
- rotação final do prato pelletizador = 350rpm
- concentração do aglutinante (açúcar) = 30% em massa

Em seguida as pelotas obtidas foram secas em uma estufa a temperaturas entre 80°C e 100°C para retirada de umidade. Posteriormente foram calcinadas a 500°C para eliminação de materiais voláteis e para aumentar a resistência mecânica das mesmas. As pelotas estabilizadas foram classificadas nos diâmetros entre 30mm e 50mm para a reação de cloração.

Para a determinação da relação entre as massas da sílica e carbono submeteu –se a amostra de 5g de pó de palha de arroz carbonizada à calcinação às temperaturas de 300, 500, 600, 700 e 900⁰C a diferentes tempos e sob uma atmosfera oxidante para a eliminação de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de palha de arroz tratada com HCl1N e carbonizada a 500⁰C foi caracterizada utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X para determinação de impurezas metálicas presentes. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da palha de arroz carbonizada.

Si	P	Ca	Fe	K	S	Na	Cr	Zn	Ni	Ti	Mn	Al	Cu	Mg	Zr
	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
base	0,35	0,23	0,84	1,36	821	506	206	221	141	175	133	55	95	36	14

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que as impurezas em maior concentração são: P, Ca, Fe e K comparadas com outras presentes na amostra. Através da análise quantitativa obteve – se a concentração Si próxima a 99% em massa.

No pré tratamento da palha de arroz, verificou-se que em média houve uma perda de 53,7% de materiais voláteis constituídos em vapor d'água, celulose, lignina e hemicelulose, conforme os resultados mostrados na Tabela 2. Este material submetido à etapa de calcinação apresentou diversas colorações influenciadas pelas diferentes temperaturas e tempo de calcinação, conforme apresentadas na Tabela 3. Observou – se que com a diminuição do tempo de 24h para 1,5h e com aumento de temperatura de 300⁰C para 900⁰C obteve –se pó ligeiramente apresentando cor branca. Ou seja, à temperatura baixa necessita de um tempo maior de calcinação devido à cinética de queima do carbono fixo na palha ser lenta, nessa condição. A relação entre as massas SiO₂/C obtida após três ensaios de calcinação a 900⁰C foi de 0,75/1. Verificou – se que este valor obtido está abaixo do balanço estequiométrico necessário para que a reação ocorra.

Tabela 2. Quantidades mássicas de palha de arroz inicial e após a temperatura de carbonização a 500⁰C .

Massa Inicial (g)	870	740	710	740	811	188,5	252,5
Massa Final (g)	380	340	360	320	382,5	83,5	121,7
Perda %	55,2	54,1	49,3	56,8	52,8	55,7	51,8

As características físicas do pó (granulometria < 105µm) foram obtidas pela técnica de absorção de gás (BET) para determinação de superfície específica e por picnometria por gás hélio para determinação de densidade real. Os resultados encontrados foram: área específica de 200m²/g densidade real igual a 1,83g/cm³ e o tamanho médio das partículas da ordem de 77µm obtido pela técnica de Sedigraph de Raios X.

O difratograma de Raios X, apresentado na Figura 1 mostra que a amostra de palha de arroz tratada com H₂O destilada + HCl1N possui uma estrutura amorfa, verificando portanto que este resultado vem a contribuir na cinética da reação de cloração.

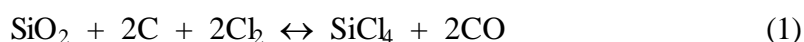
A morfologia do pó de palha de arroz carbonizada a 500^oC obtida por Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura (MEV) é apresentada na Figura 2, onde os grânulos são extremamente porosos. Baseado no trabalho apresentado por RODRIGUES e MARTINS [18], esta morfologia é típica de amostra sem a presença de polímeros orgânicos, conseqüentemente favorável na reação de cloração.

Observou – se também que a pelota obtida é bastante porosa, conforme a micrografia apresentada na Figura 3. Pelotas com tal característica favorece a cinética da reação de cloração.

Tabela 3. Efeito da temperatura de calcinação na obtenção de pó de sílica apresentando cor ligeiramente branca em função do tempo (amostra: 5g, -150Mesh (-105µm).

Temperatura de calcinação (^o C)	Tempo (h)	Coloração do pó de sílica
300	14	Cinza escura
	18	Marrom escura
	24	Marrom esbranquiçada
500	14	Marrom escura
	18	Marrom esbranquiçada
600	2,5	Marrom esbranquiçada
	1,5	Ligeiramente branca
700	2,0	Ligeiramente branca
900	1,5	Ligeiramente branca

As pelotas com estas características foram submetidas à reação de cloração conforme a reação abaixo descrita:



Verificou-se que o melhor rendimento de reação ocorreu com as amostras que não apresentavam excesso de carbono grafita, conforme os resultados apresentados na Figura 4. Este resultado é provavelmente devido à diferença de cristalinidade entre o carbono da grafita e aquele contido na palha, cuja estrutura deste último, determinada por Difração de Raios X, é amorfa. Tal resultado confirma que a estrutura amorfa favorece a cinética de reação. Observou – se que os maiores rendimentos de cloração estão concentrados em temperaturas acima de 1000^oC para as três amostras ensaiadas, por 30 minutos de reações.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

favoráveis à cinética da reação, portanto, permitindo a obtenção de resultados satisfatórios na etapa de cloração;

- o maior rendimento da reação de cloração foi observado para as amostras que não continham excesso de carbono (grafita);
- na temperatura de 700°C a taxa de reação é pouco significativa, e a conversão máxima obtida nesta temperatura foi cerca de 66,5%;
- o estudo da influência da temperatura na cinética de reação mostrou que as maiores conversões obtidas estão na faixa entre 1000°C e 1100°C.

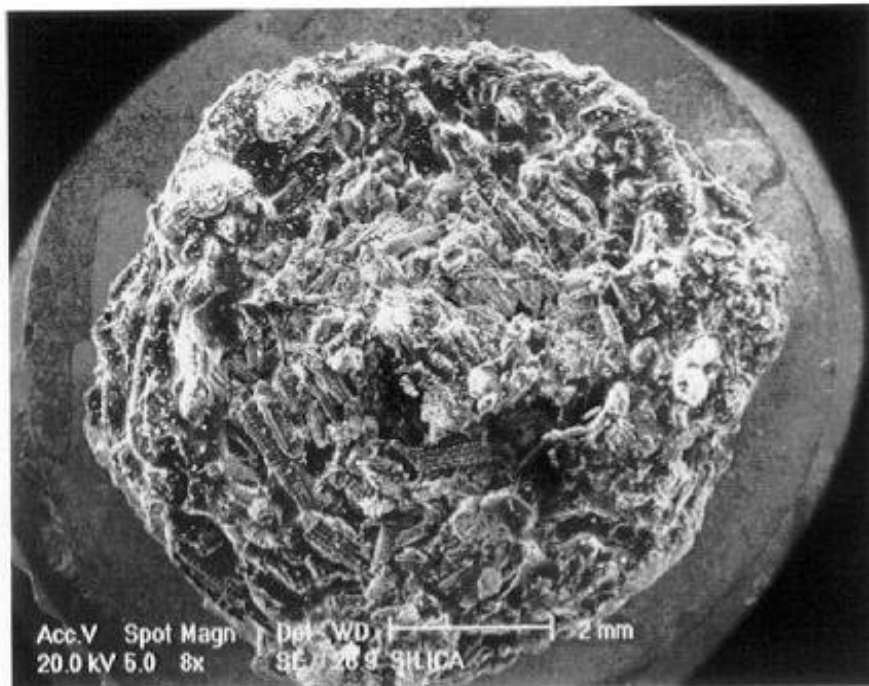


Figura 3. Pelota de palha de arroz tratada com H₂O destilada + HCl1N e carbonizada - MEV.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo recursos financeiros concedidos e ao colega Dr. José Roberto Martinelli pelo fornecimento de palha de arroz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINELLI, J.R. ; BRESSIANI, A.H.. Influência do processamento da palha de arroz na síntese de whiskers de carbetto de silício. *Cerâmica*, v.35, n.328, p. 162-164, 1989.
2. NUTT, S.R. *J. Am. Ceram. Soc.* v.71, p. 149, 1988.
3. KRISNARAO, R.V. *Journal of the European Ceram.Soc.* v.12, p. 395, 1993.
4. MARTINELLI, J.R.; BRESSIANI, A.H.; BONETTI, M.C. ANAIS DO 10⁰ CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Águas de Lindóia, 1992. p. 126-128.
5. RAHMAN, I.A; RILEY, F.L. *J. European Ceram. Soc.* v.5, p. 11-22, 1989.
6. BANERJEE, H.D.; SEM, S.; ACHARYA, H.N. Investigations on the production of

silicon from rice husks by the magnesium method. *Materials Science and Engineering*.v.52, p. 173-179, 1982.

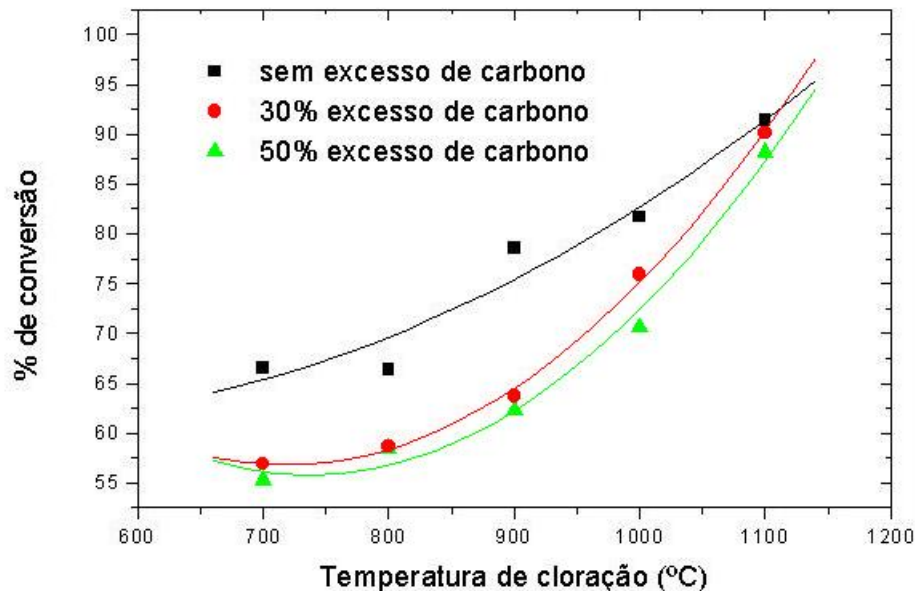


Figura 4. Conversão em função de temperatura para diferentes concentrações de carbono (grafita).

7. AMICK, J. A.. Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. *J.Electrochem.Soc.* p. 864-866, 1982.
8. MISHRA, P.; CHAKRAVERTY, A.; BANERJEE, H.D.. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk whiste ash. *J. Mater. Sci.*, v.20, p. 4387-4391, 1985.
9. CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H.D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. *J. Mater. Sci.*, v.23, p. 21-24, 1988.
10. SILVA, I. J.; MELO, A.B.; LIBÓRIO, J.B.L.; SOUZA, M.F.. A sílica ativa na produção de concretos resistentes. ANAIS DO 42^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA Y 4^o IBEROAMERICANO DE CERÁMICA, VIDRIOS Y REFRATARIOS. Poços de Caldas, 1998, p. 722-725.
11. MEHTA, P.K. High-performance concrete technology for the future. PROCEEDING INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRTE AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURE. Florianópolis, 1996. p.1-14.
12. REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M.. Preparation of silica rice husks. *J.Am. Ceram. Soc.* v.79,n.8, p. 2012 – 2016,1996.
13. GOVINDARAO, V. M. H.. Utilization of rice husk – A preliminary analysis. *J. of Scientific and Industrial Research*. V.39, p. 495-515, 1980.
14. BEATTY, C. L., VARSHNEY, S. K. Formation of silicon carbide and silicon nitrite by vapor - phase reaction. *Composites and Advanced Ceramic Materials. Am. Cer. Soc.* p. 17-21, 1982.

15. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 815.276. *Silicon tetrachloride production*. PALLISTER, T.K. Jun, 24, 1959.
16. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 4.847.059. *Process for the production of silicon tetrachloride*. NAKATA, Y. SUZUKI, M. OKUTANI, T. Jul, 11, 1989.
17. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent. 4.604.272. *Process for the production of silicon tetrachloride*. KRATEL, G. ; LOSKOT, S. Aug, 5, 1986.
18. RODRIGUES, F.A.; MARTINS, M.A. Thermal Decomposition of Rice Hull. *Acta Microscopica*. v.8, p. 327-28, 1999.