

Reaproveitamento de cinzas de cascas de arroz para a síntese de fertilizante de silício e potássio ⁽¹⁾.

Amanda Araujo de França ⁽²⁾; **Antonio Salvio Mangrich** ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Capes e do INCT/ CNPq.

⁽²⁾ Mestranda em Química; Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR; E-mail: a.araujodefranca@gmail. ⁽³⁾ Professor titular do Departamento de Química; Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR; E-mail: mangrich@ufpr.br.

RESUMO: As cinzas das cascas de arroz (CCA) são um resíduo rico em sílica amorfa. Foi estudado um método simples e de baixo custo para extração desta sílica, com o intuito de sua utilização na síntese de um fertilizante mineral semi-solúvel de silício e potássio. A extração da sílica foi feita por meio de solução alcalina de KOH, a 70°C. Os parâmetros concentração da solução de KOH e tempo de reação foram avaliados, a fim de obter maior eficiência na extração, e a concentração de 6 mol.L⁻¹ e tempo de 6 h, foram eleitos como melhores. Após extração da sílica, a solução de silicato de potássio gerada foi adicionada a uma solução de aluminato de potássio em aquecimento para formação do aluminossilicato de potássio de interesse, que poderá ser utilizado como fertilizante. As análises de FRX, DRX e FTIR, indicaram que o produto obtido possui composição similar a kalsilita, de fórmula química $KAlSiO_4 \cdot 5H_2O$. A análise de EPR indicou que os tratamentos utilizados para a extração da sílica e síntese do fertilizante não foram capazes de eliminar traços de ferro, sendo este encontrado no produto gerado. A síntese de fertilizante mineral de Si e K, utilizando a CCA como matéria prima, parece ser um processo alternativo e viável de aproveitamento de parte deste resíduo problemático, com geração de insumo de considerável interesse econômico.

Termos de indexação: DRX, FTIR, EPR.

INTRODUÇÃO

A casca do arroz é o principal resíduo gerado pela agroindústria de beneficiamento do arroz. Estima-se que aproximadamente 0,23 toneladas de cascas de arroz são formadas a partir de cada tonelada do grão produzido (YALCIN & SEVINC, 2001). A casca do arroz possui um alto teor energético e por isso tem sido utilizada, principalmente pelas próprias indústrias que as geram, como combustível para a secagem e a parboilização do cereal, substituindo cada vez mais a lenha empregada na geração de calor e vapor necessários para estes processos (MALHOTRA & MEHTA, 1996). Após a queima das cascas ocorre a formação de um resíduo negro, conhecido como

cinzas de cascas de arroz (CCA), que é constituído majoritariamente por sílica, cerca de 80 a 90% (AHMED & ADAM, 2007).

Acredita-se que a CCA, por ser um material rico em Si, pode ser utilizado como fonte deste elemento para as plantas. O reaproveitamento deste resíduo como matéria-prima para a fabricação de fertilizantes pode ser considerado uma importante alternativa econômica e ambiental, pois estaria agregando valor ao resíduo final, um potencial poluidor ambiental.

A fertilização com silício tem ganhado destaque devido a estudos que comprovam que em algumas espécies de plantas, notadamente as pertencentes à família das gramíneas, este elemento é absorvido, na forma de $Si(OH)_4$ a partir do solo, em quantidades que são maiores do que de alguns macronutrientes essenciais. Para algumas cultivares de arroz, a absorção do silício é de cerca de duas vezes a do nitrogênio (DATNOFF *et al.*, 2001). Pesquisas indicam que o silício pode beneficiar o crescimento da planta através de maiores rendimentos (arroz, pepino e cana), além de melhorar a resistência a doenças e pragas, aumentar a fotossíntese, diminuir o acamamento, e regular a evapotranspiração (KORNDÖRFER & LEPSCH, 2001; NOLLA *et al.*, 2004).

Neste contexto, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um fertilizante mineral semi-solúvel de silício e potássio a partir da cinza de casca de arroz.

MATERIAL E MÉTODOS

A síntese do fertilizante semi-solúvel de Si e K, constou de três partes: (i) extração da sílica amorfa a partir da CCA; (ii) quantificação do conteúdo de sílica extraída; e (iii) síntese hidrotérmica do fertilizante mineral. A sílica amorfa foi extraída da CCA por lixiviação alcalina com solução de hidróxido de potássio (KOH), sob intensa agitação e aquecimento em temperatura de 70°C, formando solução de silicato de potássio (K_2SiO_3).

Com o intuito de avaliar os melhores parâmetros para a extração da sílica, um planejamento fatorial foi delineado através do estudo da influência de duas variáveis quantitativas controláveis:

concentração da solução alcalina de KOH e tempo de reação. O efeito do fator concentração foi estudado em 6 níveis: 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mol.L⁻¹, e o efeito tempo de reação em 4 níveis: 1, 2, 4 e 6 h, compondo um planejamento fatorial 6 x 4. Todos os ensaios foram feitos em triplicata, a fim de estimar o erro experimental a partir dos ensaios repetidos.

O rendimento em sílica foi avaliado através da equação:

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{ext}} \times 100}{m_{\text{SiO}_2}}$$

onde, $\eta(\%)$ representa o rendimento da extração de sílica (SiO₂) a partir da CCA; m_{ext} significa a massa extraída de SiO₂ amorfa; e m_{SiO_2} simboliza a massa de SiO₂ na CCA. A quantificação das massas foi feita através de análise de fluorescência de raios X.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada para o conjunto de médias do rendimento de extração da SiO₂ amorfa, que variaram devido as condições da reação. O nível de significância adotado no teste F foi de 5%. Devido à diferença entre as médias de rendimento, o teste de Tukey foi utilizado para verificar quais médias diferiram entre si, considerando a variação nos tratamentos.

O fertilizante mineral foi sintetizado diretamente da solução de K₂SiO₃ preparada na melhor condição eleita anteriormente, a qual obteve o maior rendimento de extração de SiO₂. A esta solução foi adicionada solução de aluminato de potássio (KAlO₂), sob agitação constante em temperatura de 100°C, de acordo com Fernandes *et al.* (2005), com modificações. Após mistura ocorreu formação de gel reacional, o qual foi lavado e centrifugado. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi seco em estufa a 110°C por 24h.

O produto final foi macerado em almofariz e caracterizado por fluorescência de raios X (FRX); difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de cálculos e análises dos rendimentos de extração da sílica amorfa da CCA, pode-se determinar, para as condições experimentais testadas, que o parâmetro avaliado com resultado mais satisfatório, alcançando 98% de extração, foi com concentração da solução alcalina de KOH de 6 mol.L⁻¹ e com 6 horas de reação (Figura 1).

Esta condição foi eleita através de análise dos rendimentos obtidos para todos os tratamentos, que foram submetidos a análise ANOVA (tabela 1), podendo-se verificar diferença significativa entre as médias. Posteriormente, procedeu-se o teste de

Tukey para a comparação das médias (Tabela 2). As médias de maiores valores, ou seja, aquelas que representam os tratamentos com maior eficiência de extração, e que não diferiram estatisticamente, são as representadas com as letras aA, a saber: concentração x tempo: 6 mol.L⁻¹ x 6 h; 8 mol.L⁻¹ x 6 h; e 10 mol.L⁻¹ x 6 h. Por ser menos custoso, o tratamento com concentração da solução de KOH de 6 mol.L⁻¹ e tempo de extração de 6 h, foi o escolhido para ser utilizado como fonte da solução de silicato de potássio necessária na síntese hidrotérmica do fertilizante mineral de interesse.

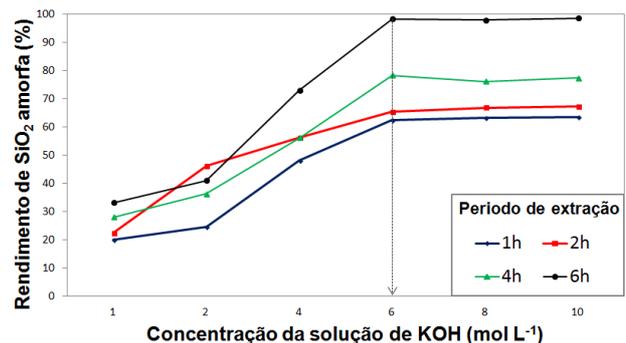


Figura 1 - Médias de rendimento de produção de sílica precipitada em porcentagem, extraídas em diferentes tempos de reação e concentrações de solução de KOH.

Através da análise de FRX, obteve-se os teores dos elementos químicos, sob a forma de óxidos, da amostra de CCA utilizada no estudo e do fertilizante mineral sintético. O teor de SiO₂ na CCA foi alto (92,3%), sendo o elemento majoritário, seguido por CO₂ (3,9%), K₂O (1,4%), CaO (0,8%) e traços de P₂O₅, MgO, MnO, Al₂O₃ e Fe₂O₃. O fertilizante sintético apresentou 29,6% de K₂O; 30% de Al₂O₃, 38,0% de SiO₂, e Fe₂O₃ e CaO em pequenas proporções.

A análise de DRX da CCA demonstrou que este material compõe-se basicamente de sílica na forma amorfa e cristalina. O difratograma da SiO₂ amorfa não apresentou picos definidos, podendo ser observado apenas a presença de uma única banda difusa em 12,5°, confirmando a natureza amorfa da sílica obtida, o que está de acordo com Liou (2004). A figura 2 mostra o difratograma do fertilizante mineral obtido. Pode-se observar que os principais picos e intensidades deste material são coincidentes com o aluminossilicato de potássio hidratado, de fórmula química KAlSiO₄.5H₂O, conhecido como kalsilita, descrito por Kosorukov & Nadel (1985).

Os espectros FTIR das amostras de CCA e da SiO₂ amorfa precipitada apresentaram picos em regiões semelhantes atribuídas a bandas típicas de sílica. A análise de infravermelho reforçou que a CCA é um material com alto teor de SiO₂ e com conteúdo muito baixo de componentes orgânicos.

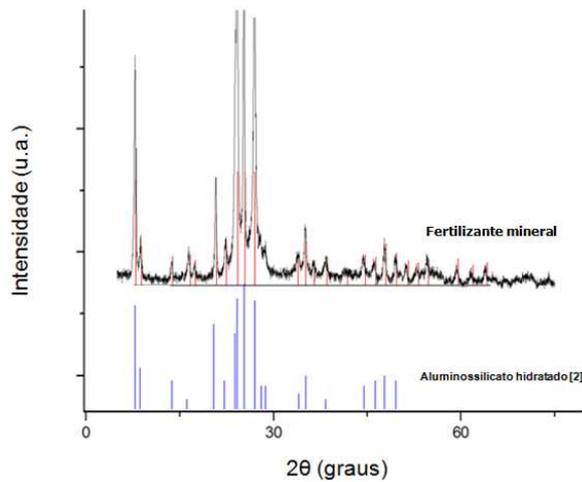


Figura 2 – Difratoograma de raios X de pó do fertilizante mineral. As barras azuis representam os picos de DRX da kalsilita, descrito por Kosorukov & Nadel, em 1985, padrão de referência do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

O espectro de FTIR do fertilizante mineral sintético pode ser visto na figura 3. Pode-se observar uma banda característica central em torno de 1000 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento vibracional assimétrico (Si-O-Si ou Si-O-H), altamente conjugado com (C-O) em torno de 1630 cm^{-1} . A banda na região de 3622 cm^{-1} é atribuída a presença de silanóis vicinais com ligação de hidrogênio com água. A banda encontrada em 620 cm^{-1} , refere-se ao estiramento simétrico do siloxano (Si-O-Si) (Cardona & Fuente, 2002).

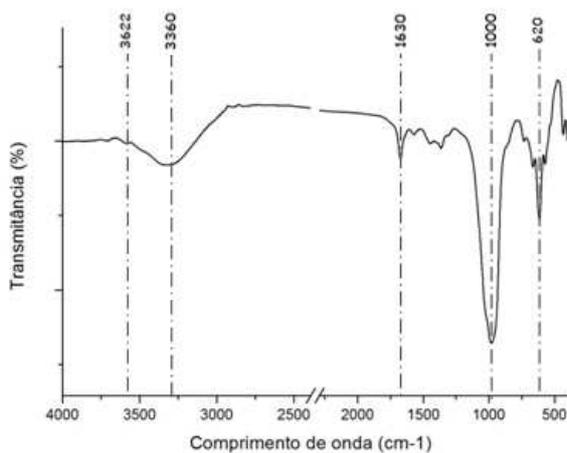


Figura 3 - Espectro FTIR da amostra do fertilizante mineral sintético obtido em pastilha de KBr.

O espectro de EPR da CCA apresentou uma linha estreita e característica de radical livre orgânico (RLO) sobre átomo de carbono, com $g \sim 2,00$, de baixa intensidade. Picos nos valores de $g \sim 2,02$ e $g \sim 4,3$ também observados, foram atribuídas

as linhas de ressonância do íon Fe^{3+} em domínio concentrado e em domínio diluído, respectivamente. O espectro de EPR do fertilizante mineral sintético é apresentado na figura 4. Pode-se verificar as linhas características do Fe^{3+} no domínio concentrado ($g \sim 2,02$) e no domínio diluído ($g \sim 4,3$), porém a linha característica do RLO não pode ser observada, indicando que este, ao contrário do Fe, foi perdido durante o tratamento utilizado para a extração da sílica e síntese do fertilizante.

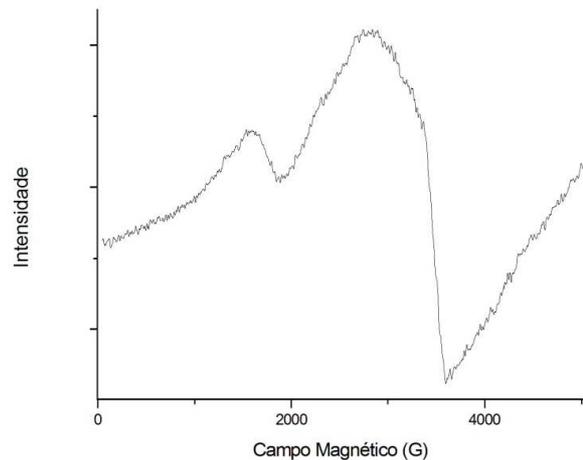


Figura 4 - Espectro de EPR da amostra sólida do fertilizante mineral sintético em temperatura ambiente.

CONCLUSÕES

A conversão química da CCA com o objetivo de produção de um aluminossilicato de potássio, tendo por finalidade sua utilização como fertilizante mineral, demonstrou, até esta fase do presente estudo, ser um processo alternativo bastante atrativo de aproveitamento de parte resíduo problemático, podendo vir a constituir fator de lucro e geração de emprego.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e o INCT/CNPQ pelo apoio e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- AHMED, A.E.; ADAM, F. Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 103, p.284-295, 2007.
- CARDONA, B.T.; FUENTE, I.G. Obtencion de fases del cement utilizando desechos agricolas e industriales. *Ciencia UANL*, v. 5, p. 190-196, 2002.
- DATNOFF, L.E., SNYDER, G.H., KORNDÖRFER, G.H. *Silicon in Agriculture*. Amsterdam: Elsevier, 2001. 403p.

FERNANDES, A.A., FRAJNDLICH, E.U., RIELLA, H.G. A low cost ZSM-5 zeolite obtained from rice hull ash. Materials Science Forum, v.498-499. p 676-680, 2005.

KORNDÖRFER, G.H. & LEPSCH, I. Effect of silicon on plant growth and crop yield. In: DATNOFF, L.E.; KORNDÖRFER, C.H.; SNYDER, G.H. Silicon in Agriculture. Amsterdam: Elsevier, 2001. p 133-147.

KOSORUKOV, A., NADEL, L., Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), v.30, p 961, 1985.

LIU, T-H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. Carbon, v.42, p. 785-794, 2004.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. Pozzolanic and cementitious materials. Advances in Concrete Technology, vol. 1. Taylor & Francis, 1996. 191p.

NOLLA, A.; KONRDÖRFER, G.H.; ARRUDA, D.G. Eficiência de silicato de cálcio e calcário no controle de cercospora na cultura da soja. In: SIMPÓSIO SOBRE SILÍCIO NA AGRICULTURA, 3, 2004, Uberlândia. Anais. Resumos expandidos, 2004. (CD ROM)

YALCIN, N.; SEVINC, V. Studies on silica obtained from rice husk. Ceramics Int., 27: 219-224. 2001.

Tabela 1. Parâmetros de análise de variância

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos quadrados	Médias Quadráticas	Teste F
Tempo	3	6178.73244	2059.57748	80.8913 **
Concentração	5	28820.06803	5764.01361	226.3856 **
Tempo*Concentração	15	1720.11039	114.67403	4.5039 **
Tratamentos	23	36718.91086	1596.47439	62.7026 **
Residuo	48	1222.12982	25.46104	
Total	71	37941.04068		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Tabela 2. Teste de Tukey para as médias de rendimento de produção de sílica de base potássio, em gramas, referentes as três repetições realizadas por tratamento. Médias seguidas pelas mesmas letras, maiúsculas nas colunas e minúsculas nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

Tempo (h)	Concentração da solução de KOH (mol.L ⁻¹)					
	1	2	4	6	8	10
1	20.0258 cB	24.7094 cB	48.0032 bB	62.3439 aC	63.2819 aC	63.5207 aC
2	22.5250 cAB	46.1580 bA	56.1351 abB	65.4509 aC	66.9209 aBC	67.3135 aBC
4	28.0839 cAB	36.2825 cA	56.1289 bB	78.4017 aB	76.2009 aB	77.4084 aB
6	33.1129 cA	41.0808 cA	73.0242 bA	98.3343 aA	92.9198 aA	95.6332 aA