



Encontro Internacional de Produção Científica

24 a 26 de outubro de 2017

ISBN 978-85-459-0773-2

OBTENÇÃO DE UMA CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA ADSORÇÃO DE MINERAIS ALCALINOS

Beatriz de Souza Gonçalves Proença¹; Ailey Aparecida Coelho Tanamati²; Miguel Angel Aparício Rodriguez³; Nelson Consolin Filho⁴; Lúcio Cardozo Filho⁵, Stéphanie Caroline Beneti⁶

¹Acadêmica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, Engenheira de Alimentos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campus Campo Mourão. beatriz_proenca@hotmail.com

²Docente, Doutora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão-PR. aactanamati@utfpr.edu.br

³Docente, Doutor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão-PR. migrod1995@gmail.com

⁴Docente, Doutor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão-PR. consolin@utfpr.edu.br

⁵Docente, Doutor, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR. lcfilho@uem.br

⁶Docente, Doutora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão-PR. stephanibeneti@yahoo.com.br

RESUMO

O ramo industrial cresce desenfreadamente, assim como a problemática referente a destinação dos resíduos agroindustriais, é fundamental obter meios para empregá-los. Aliando este inconveniente a outro problema ambiental, que é o tratamento das águas de captação e o tratamento de efluentes, especialmente no que se refere aos metais presentes, surge a técnica de adsorção. Trata-se de um método em que as moléculas presentes na fase líquida quando em contato direto com a fase sólida, ficam retidas em sua superfície. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi à obtenção de uma cinza de casca de arroz para adsorção, removendo minerais alcalinos no tratamento de água. Esta foi elaborada utilizando casca de arroz, que passou por tratamento ácido (sulfúrico, nítrico e clorídrico), em diferentes concentrações e posterior calcinação. As soluções foram preparadas para simulação do efluente líquido, após eluídas na coluna contendo a cinza de casca de arroz (CCA) tratada e calcinada, as mesmas foram coletas e quantificadas por meio do espectrofotômetro de absorção atômica para avaliar o teor de minerais residuais em cada uma das cinzas obtidas. A melhor condição para retirada do manganês foi o tratamento com ácido nítrico, em todas as razões volumétricas especialmente na 1:1. Para o zinco foi com tratamento utilizando ácido sulfúrico especialmente na razão de 1:1 e para o ferro foi com tratamento usando ácido sulfúrico novamente na razão volumétrica de 1:1, os resultados foram em sua maioria satisfatórios e convenientes, confirmando a viabilização do desenvolvimento da CCA para adsorção dos metais.

PALAVRAS-CHAVE: Casca de arroz; Espectrofotômetro de absorção atômica; Metais; Adsorção.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, são gerados milhões de toneladas de resíduos advindos de atividades agroindustriais em todo o mundo. Como o Brasil é considerado uma potência neste ramo, é um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais do mundo. A problemática da destinação dos resíduos gerados gira em torno do custo de descarte e também no que diz respeito aos danos ambientais com a contínua disposição dos resíduos no meio ambiente. Contudo, obter saídas para aplicar esses resíduos, agregando valor, torna o processo produtivo sustentável, tendo em vista que impede o impacto negativo ao meio ambiente e diminui o custo do tratamento deste resíduo para sua disposição (CACURO; WALDMAN, 2015).

Em termos de sustentabilidade, é de suma importância encontrar meios de baixo custo e empregar compostos abundantes e que geralmente são desperdiçados. Todavia, muitos estudos têm investigado a utilização da biomassa proveniente de culturas não comestíveis para sintetizar compostos extremamente úteis (LEE et al., 2014).

A casca de arroz é um dos principais resíduos agrícolas e pode ser utilizada como fonte de combustível, onde o produto da combustão, a cinza, é considerado descarte. A casca de arroz e suas cinzas têm despertado um grande interesse, tendo em vista que, possui sílica em sua composição e a extração dessa sílica serve para diversas aplicabilidades (CHEN et al., 2015).



Prado, Faria e Padilha (2005), afirmam que a sílica é inerte, resistente, possui alta porosidade e uma infinidade de aplicações como fabricação de vidros, isolante térmico, como resina de troca iônica, efeito quelante, fase estacionária para cromatografia, catálise, adsorção, entre outros.

Devido aos principais componentes da casca de arroz (carbono e sílica), esta possui um grande potencial para ser usada como adsorvente, onde este deve ter propriedades de troca iônica e ao mesmo tempo ser mais acessível em relação ao custo (NAKBANPOTE; THIRAVETYAN; KALAMBAHETF, 2000).

A adsorção é uma técnica fácil e versátil, entretanto, os materiais adsorventes são relativamente caros e possui a limitação de não poderem ser regenerados para aplicações em grande escala. Sendo assim, há uma necessidade crescente de utilizar materiais renováveis e de baixo custo para este fim (HAN et al., 2008). Segundo Srivastava, Mall e Mishra (2006), técnicas como troca iônica ou adsorção têm sido amplamente utilizadas no processo para tratamento de águas residuais, onde as cinzas da casca de arroz são consideradas adsorventes alternativos.

O descarte incorreto de resíduos agroindustriais tem sido um fator primordial no que diz respeito a poluição de águas superficiais. Esses resíduos contêm entre outros elementos, metais na forma de íons metálicos dissolvidos em água (efluente líquido), e são considerados altamente prejudiciais ao meio ambiente, têm causado grande preocupação por parte dos órgãos de proteção ao meio ambiente, cada vez mais, há necessidade de inovações tecnológicas para que a água passe de poluída à reutilizada (MIMURA et al., 2010).

Com intuito de acatar a legislação vigente, o tratamento de efluentes contendo, por exemplo, altos teores de sulfato normalmente engloba uma série de combinações de etapas de neutralização e precipitação com cal, osmose reversa, eletrodiálise, adsorção, etc. Entretanto, muitas das técnicas mencionadas, apresentam-se economicamente inviáveis ou até mesmo deficiente, tanto que necessitam de aprimoramento para serem eficientes na aplicação desejada (INAP, 2003).

Devido à importância de novas tecnologias para retirada de íons metálicos de águas de captação e efluentes e ainda levando em consideração a utilização de um resíduo agroindustrial que a médio e longo prazo iria gerar problemas ambientais impactando diretamente no equilíbrio do ecossistema, o objetivo primordial deste trabalho é o desenvolvimento de uma cinza da casca de arroz, para retirar os íons metálicos presentes em efluentes líquidos.

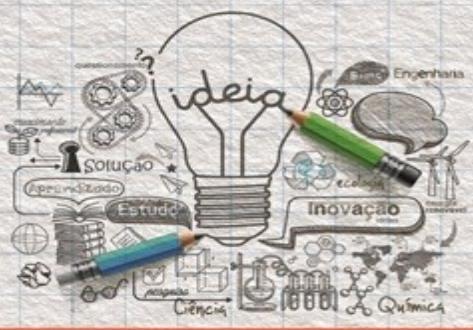
2 MATERIAL E MÉTODOS

Para realização do procedimento experimental, foram utilizadas cascas de arroz obtidas por meio de doação pelo comércio local da cidade de Maringá-PR.

Antes de iniciar os métodos de tratamento da casca de arroz para produção da CCA, parte da casca de arroz foi peneirada e parte foi utilizada não peneirada de forma a avaliar alterações nos resultados finais. Para padronização das amostras peneiradas, foram utilizadas peneiras de 2mm e 1 mm, sendo que o material de interesse foram as cascas que ficaram retidas entre as peneiras mencionadas.

Em seguida, quantificou-se a umidade das amostras de casca de arroz, para verificar se estaria de acordo com a literatura, de modo a não interferir nos tratamentos e na calcinação. O teor de cinzas e a umidade foram calculados de acordo com métodos normatizados, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Posteriormente, as amostras foram tratadas com ácidos distintos (sulfúrico, nítrico e clorídrico) e em diferentes razões volumétricas. A Figura 1 apresenta o esquema representativo do tratamento das amostras, utilizando 3 (três) ácidos distintos e 3 (três) razões volumétricas para as cascas de arroz peneirada, o mesmo procedimento foi adotado para as cascas de arroz não peneiradas. Após



o tratamento ácido, as amostras foram calcinadas. A metodologia se baseou nos estudos realizados por Ali e seus colaboradores (2016), com modificações como descritas.

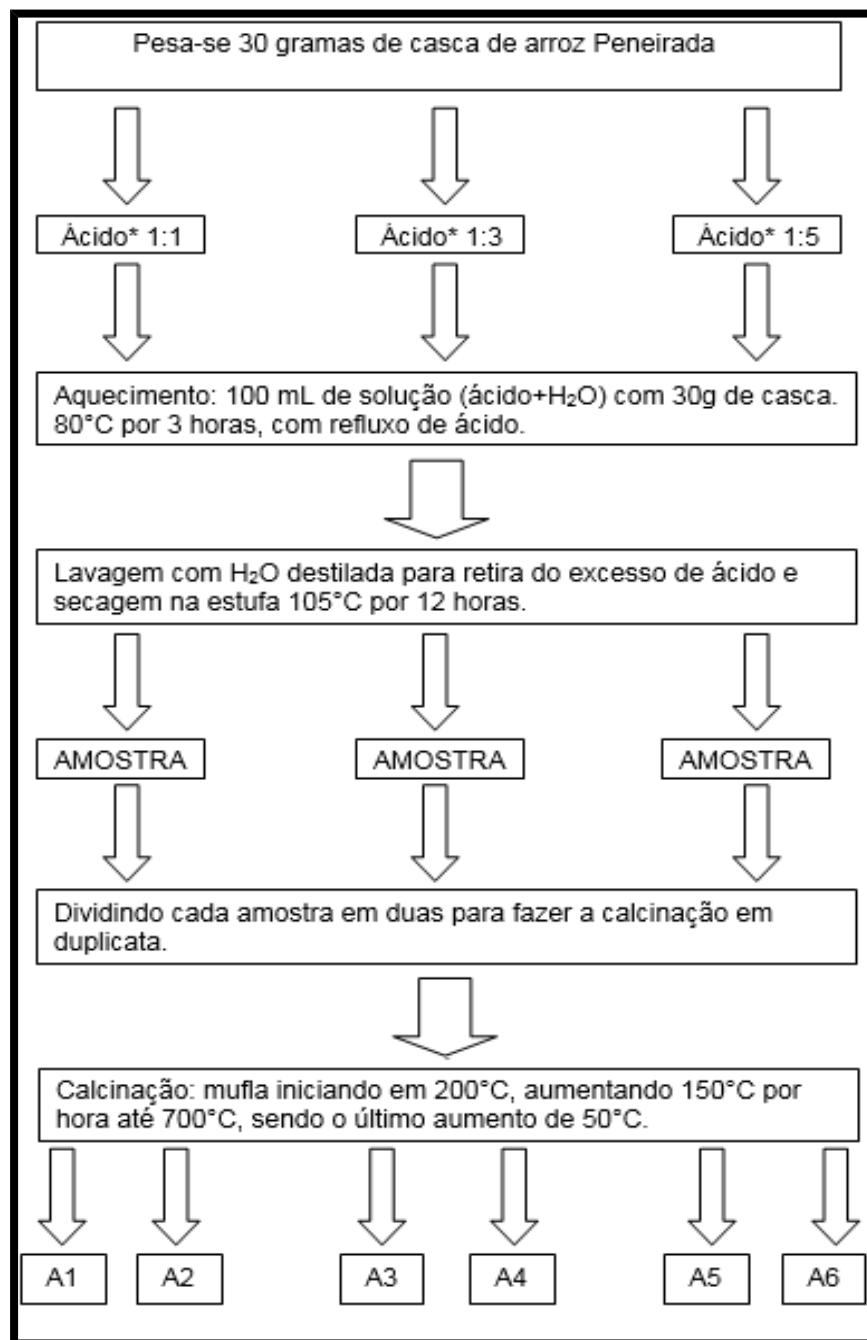


Figura 1: Esquema representativo dos tratamentos das amostras, os ácidos utilizados foram ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico.

O primeiro tratamento foi realizado utilizando ácido sulfúrico na razão volumétrica (ácido: água) de 1:1, 1:3 e 1:5, obtendo então respectivamente as amostras codificadas como S₁, S₂ e S₃ nas amostras não peneiradas e Sp₁, Sp₂ e Sp₃ para as peneiradas. Especificando a razão volumétrica utilizada: para a razão de 1:1, foi utilizada uma parte de ácido e uma parte de água igualmente, já na razão de 1:3, uma parte de ácido para três de água e por fim na 1:5, uma parte de



ácido para cinco de água. Deste modo, utilizou-se os mesmos procedimentos para o ácido nítrico e clorídrico. Na Tabela 1, é possível visualizar a codificação de todas as amostras tratadas.

Tabela 1: Identificação das amostras

| Amostra | Razão volumétrica | Tipo de Ácido | Peneirada |
|-----------------|-------------------|---------------|-----------|
| S ₁ | 1:1 | Sulfúrico | Não |
| S ₂ | 1:3 | Sulfúrico | Não |
| S ₃ | 1:5 | Sulfúrico | Não |
| Sp ₁ | 1:1 | Sulfúrico | Sim |
| Sp ₂ | 1:3 | Sulfúrico | Sim |
| Sp ₃ | 1:5 | Sulfúrico | Sim |
| N ₁ | 1:1 | Nítrico | Não |
| N ₂ | 1:3 | Nítrico | Não |
| N ₃ | 1:5 | Nítrico | Não |
| Np ₁ | 1:1 | Nítrico | Sim |
| Np ₂ | 1:3 | Nítrico | Sim |
| Np ₃ | 1:5 | Nítrico | Sim |
| C ₁ | 1:1 | Clorídrico | Não |
| C ₂ | 1:3 | Clorídrico | Não |
| C ₃ | 1:5 | Clorídrico | Não |
| Cp ₁ | 1:1 | Clorídrico | Sim |
| Cp ₂ | 1:3 | Clorídrico | Sim |
| Cp ₃ | 1:5 | Clorídrico | Sim |

Os tratamentos ocorreram da seguinte forma: em um balão volumétrico de fundo chato, foram adicionados 30 gramas da amostra de casca de arroz, adicionados de 100 mL de solução ácida preparada nas razões volumétrica citadas. O aquecimento das amostras se deu por intermédio de mantas aquecedoras mantidas a 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por 3 horas com monitoramento constante da temperatura, o sistema foi mantido sob refluxo, para condensação dos vapores.

Posteriormente os resíduos foram lavados com água destilada para remoção do excesso de ácido, e levados à estufa a 105°C por 12 horas. Quanto às temperaturas de calcinação estipuladas, conforme Mguni, Meijboom e Jalama (2012), a temperatura de calcinação considerada satisfatória seria entre 500°C e 800°C por cerca de 2 horas, ou seja, um aumento de 150°C a cada 1h de processo, sendo assim, realizou-se os ensaios de calcinação conforme o recomendado por Mguni, Meijboom e Jalama (2012).

A calcinação das amostras ocorreu em forno mufla iniciando em 200°C até atingir 700°C, à uma taxa de aquecimento de 150°C por hora. O gradiente de temperatura como já mencionado, foi conforme a literatura, porém com uma faixa maior (iniciado em 200°C) para uma maior eficiência. Além disso, após atingir 700°C, as amostras permaneceram na mufla por mais 2 horas, com intuito de garantir a completa conversão da matéria orgânica em cinzas.

Após a realização dos tratamentos mencionados, obtiveram-se as amostras S₁, S₂ e S₃, Sp₁, Sp₂, Sp₃, N₁, N₂, N₃, Np₁, Np₂, Np₃, C₁, C₂, C₃, Cp₁, Cp₂ e Cp₃, sendo 18 amostras, porém a calcinação foi realizada em duplicata, onde as amostras tratadas foram divididas e posteriormente calcinadas totalizando então 36 amostras.

Para avaliar a eficácia da resina produzida, foi necessário preparar um efluente sintético contendo os metais. A solução preparada foi composta de três metais: zinco, ferro e manganês, sendo estes sob as formas de Sulfato Ferroso (FeSO_4), Sulfato de Manganês (MnSO_4) e Cloreto de Zinco (ZnCl_2), a concentração de cada metal na solução foi de 10 mg.L⁻¹. A solução sintetizada foi feita com intuito de simular um efluente ou uma água de captação a ser tratada que realmente possa



ser encontrado nas indústrias, essa foi a razão da mistura dos metais. Por mais que, possa ocorrer disputa entre os metais para ficarem retidos, ocorrendo então uma adsorção competitiva, isso é o que ocorrerá também nos efluentes industriais.

Após o preparo da solução foi necessário montar a coluna de adsorção contendo a CCA, para então eluir a solução preparada. Para isso, utilizou-se uma coluna de vidro, com válvula para controle de fluxo, para montagem da coluna com CCA, uma pequena quantidade de algodão foi adicionada no fundo da coluna, em seguida pesou-se cerca de 2 g da CCA que foi obtida após o tratamento, que foi colocada com auxílio de um funil, e, por fim, mais uma pequena quantidade de algodão, deixando a CCA de forma empacota na coluna de vidro, para que ao passar a solução sintetizada não crie caminhos preferenciais. Em seguida, 20 mL da solução sintetizada foi eluída com fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ na coluna, coletando a solução eluída em um frasco hermeticamente fechado e identificado, totalizando 36 amostras, que permaneceram na geladeira por 48 h até análise de quantificação em espectrofotômetro de absorção atômica, permitindo assim quantificar o teor de minerais restantes após ser adsorvidos pela CCA.

Por fim, a análise em espectrômetro de absorção atômica, sendo este da marca Analytik Jena e o modelo: novAA300. Para quantificação foi necessário realizar curva de calibração para os metais. Para obtenção da curva de calibração foram preparadas 7 soluções em concentrações distintas, sendo essas concentrações compreendidas entre $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dos metais zinco, ferro e manganês.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao analisar o teor de umidade das amostras, foram obtidos os seguintes resultados: para amostras peneirada a umidade foi de 9,97%, já para amostra não peneirada foi de 9,72%.

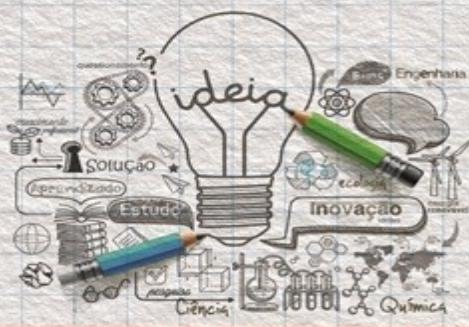
Bazargan e seus colaboradores (2014) encontraram um valor de 7,90% para o teor de umidade da casca de arroz. Já Muazu e Stegemann (2015), obtiveram um valor para teor de umidade de 12,00% para casca de arroz. Sendo assim, a umidade encontrada está dentro dos padrões quando comparada com a literatura.

Após todo procedimento, a concentração dos metais contidos na solução recolhida após eluição na coluna foi quantificada com auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica, obteve-se os resultados apresentados nas tabelas para as concentrações dos metais que não ficaram retidos na CCA, ou seja, para os metais que ficaram na solução recolhida. Na Tabela 2 estão apresentados o teor de cinzas obtidos para as amostras e os resultados referentes à concentração de cada metal que restou na solução eluída pela coluna, onde o tratamento foi com ácido sulfúrico.

Tabela 2: Teor de cinzas e valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido sulfúrico

| Amostra | Teor de Cinzas (%) | Concentração média de Zn ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Concentração média de Fe ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Concentração média de Mn ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-----------------|--------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Sp ₁ | 13,05 | $1,82 \pm 0,41^{\text{a}}$ | $1,43 \pm 0,16^{\text{a}}$ | $1,66 \pm 0,56^{\text{a}}$ |
| S ₁ | 15,12 | $1,19 \pm 0,41^{\text{a}}$ | $1,90 \pm 0,11^{\text{b}}$ | $2,45 \pm 1,87^{\text{a}}$ |
| Sp ₂ | 11,45 | $1,22 \pm 0,01^{\text{a}}$ | $2,10 \pm 0,11^{\text{b,c}}$ | 0 ^a |
| S ₂ | 10,72 | $1,81 \pm 0,01^{\text{a}}$ | $2,35 \pm 0,09^{\text{c,d}}$ | 0 ^a |
| Sp ₃ | 10,93 | $1,39 \pm 0,20^{\text{a}}$ | $2,67 \pm 0,08^{\text{d,e}}$ | $0,08 \pm 0,11^{\text{a}}$ |
| S ₃ | 11,87 | $2,59 \pm 1,53^{\text{a}}$ | $3,08 \pm 0,02^{\text{e}}$ | $1,17 \pm 1,65^{\text{a}}$ |

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.



Na Tabela 2, foi possível notar que a efetividade da cinza de casca de arroz, tratada com ácido sulfúrico, em relação a retenção dos metais, levando em consideração que para o manganês na razão de 1:3, por exemplo a CCA reteve todo mineral, obtendo uma efetividade de 100%. Para o zinco a CCA se apresentou também muito efetiva, com o tratamento utilizando ácido sulfúrico, onde após a eluição na coluna, restou em média apenas $1,67 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinco na solução que inicialmente continha 10 mg.L^{-1} do mineral. Para o Ferro, a resina se mostrou efetiva, porém numa proporção menor, a sílica foi capaz de retirar neste caso quase 80% dos íons ferro. A análise estatística realizada mostrou que para o zinco e para o manganês não houve diferença significativa, já para o ferro houve diferença significativa entre os tratamentos.

Já a Tabela 3, apresenta os resultados de concentração de cada metal que não ficou retido na CCA que passou por tratamento ácido utilizando ácido nítrico.

Tabela 3: Teor de cinzas e valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido nítrico

| Amostra | Teor de cinzas (%) | Concentração média de Zn (mg.L^{-1}) | Concentração média de Fe (mg.L^{-1}) | Concentração média de Mn (mg.L^{-1}) |
|-----------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Np ₁ | 8,30 | $1,72 \pm 0,29^{\text{a}}$ | $3,11 \pm 0,04^{\text{a}}$ | 0 ^a |
| N ₁ | 9,76 | $2,71 \pm 1,32^{\text{a}}$ | $3,59 \pm 0,02^{\text{a,b}}$ | 0 ^a |
| Np ₂ | 10,61 | $1,17 \pm 0,05^{\text{a}}$ | $4,05 \pm 0,35^{\text{b,c}}$ | 0 ^a |
| N ₂ | 10,00 | $1,54 \pm 0,80^{\text{a}}$ | $4,43 \pm 0,10^{\text{c,d}}$ | $0,018 \pm 0,025^{\text{a}}$ |
| Np ₃ | 9,83 | $1,91 \pm 1,07^{\text{a}}$ | $4,83 \pm 0,16^{\text{d}}$ | $0,092 \pm 0,11^{\text{a}}$ |
| N ₃ | 10,95 | $2,06 \pm 1,55^{\text{a}}$ | $5,05 \pm 0,15^{\text{d}}$ | $0,091 \pm 0,075^{\text{a}}$ |

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.

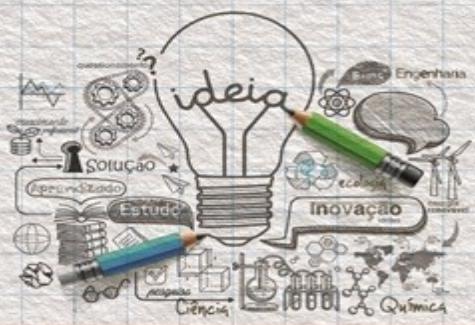
Na Tabela 3, pode-se constatar que foi extremamente efetiva para retirada do manganês em todas as razões volumétricas, quase 100% de retenção. Para o zinco a sílica também foi efetiva, retirando em média $8,15 \text{ mg.L}^{-1}$ dos 10 mg.L^{-1} que continha na solução antes de passar pela coluna de adsorção. Para o Ferro, novamente não foi tão efetiva retirando apenas aproximadamente 60% do metal. Com relação à análise estatística pode-se notar que para o zinco e para o manganês não houve diferença significativa, já para o ferro houve diferença significativa entre os tratamentos.

Por fim, a Tabela 4, traz resultados de concentração dos metais obtidos na solução que passou pela coluna contendo CCA, onde esta passou por tratamento utilizando ácido clorídrico.

Tabela 4: Teor de cinzas e valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido clorídrico

| Amostra | Teor das cinzas (%) | Concentração média de Zn (mg.L^{-1}) | Concentração média de Fe (mg.L^{-1}) | Concentração média de Mn (mg.L^{-1}) |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Cp ₁ | 10,86 | $2,30 \pm 0,10^{\text{a}}$ | $5,41 \pm 0,11^{\text{a}}$ | $0,10 \pm 0,13^{\text{a}}$ |
| C ₁ | 11,61 | $1,64 \pm 0,50^{\text{a}}$ | $5,82 \pm 0,09^{\text{a,b}}$ | $0,01 \pm 0,02^{\text{a,b}}$ |
| Cp ₂ | 12,13 | $2,06 \pm 0,55^{\text{a}}$ | $6,31 \pm 0,27^{\text{b,c}}$ | $0,16 \pm 0,18^{\text{a,b}}$ |
| C ₂ | 12,15 | $1,26 \pm 0,54^{\text{a}}$ | $6,70 \pm 0,07^{\text{c,d}}$ | $0,22 \pm 0,11^{\text{a,b}}$ |
| Cp ₃ | 12,74 | $1,21 \pm 0,44^{\text{a}}$ | $7,05 \pm 0,15^{\text{d,e}}$ | $0,50 \pm 0,03^{\text{a,b}}$ |
| C ₃ | 11,78 | $2,53 \pm 1,59^{\text{a}}$ | $7,34 \pm 0,10^{\text{e}}$ | $0,43 \pm 0,10^{\text{b}}$ |

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.

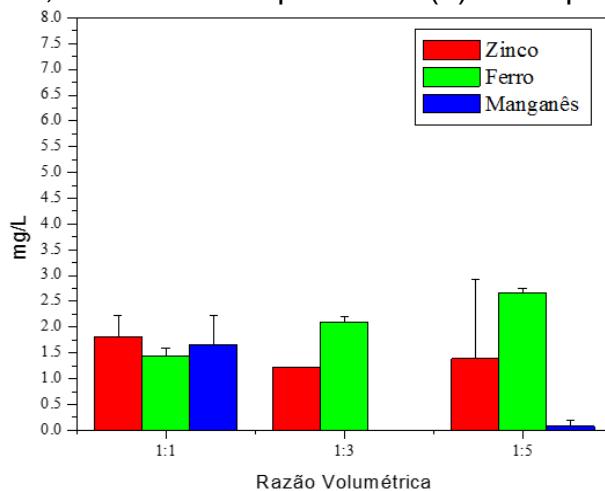


Novamente a CCA foi extremamente efetiva para retirada do manganês, sendo adsorvida quase 100% do metal em sua superfície, com melhor percentual de retirada para razão volumétrica de 1:1. Para o zinco foi muito efetiva, retirou 8,15 mg.L⁻¹ de 10 mg.L⁻¹ inicial. Para o ferro, a CCA tratada com ácido clorídrico se mostrou pior que os demais tratamentos realizados com ácido sulfúrico e ácido nítrico, retirando em média apenas 35% do metal. Com a análise estatística foi possível observar que para o metal zinco não houve diferença significativa para os tratamentos em estudo, para o manganês e o ferro, houve diferença significativa entre os tratamentos.

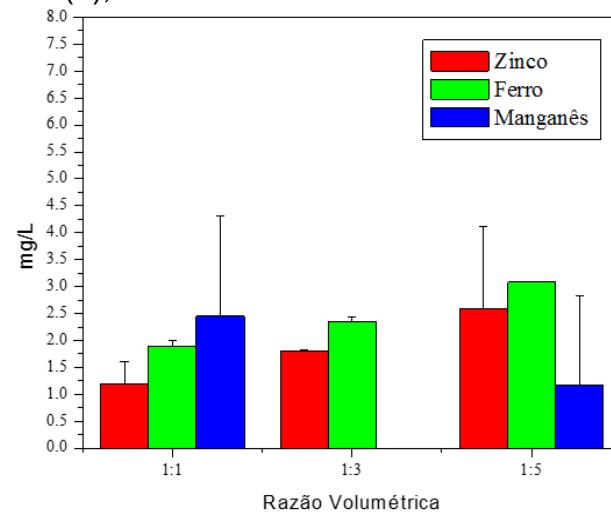
Pode-se notar que o teor de cinzas ficou muito próximo para todos os ensaios realizados, o que era esperado, as pequenas diferenças podem ser explicadas na perda de massa durante a calcinação.

Muazu e Stegemann (2015) encontraram um teor de cinza de 20%. PAULA et al (2011), por sua vez, encontrou valores de teor de cinzas próximos 16,46%, ambos os resultados estão próximos dos valores obtidos neste estudo, concordando então com a literatura.

A partir das tabelas, foi possível construir gráficos de barra, para melhor demonstrar os resultados. Na Figura 2, pode-se observar o quanto não ficou adsorvido de cada metal na cinza de casca de arroz, sendo a casca peneirada (a) e não peneirada (b), ambas tratadas com ácido sulfúrico.



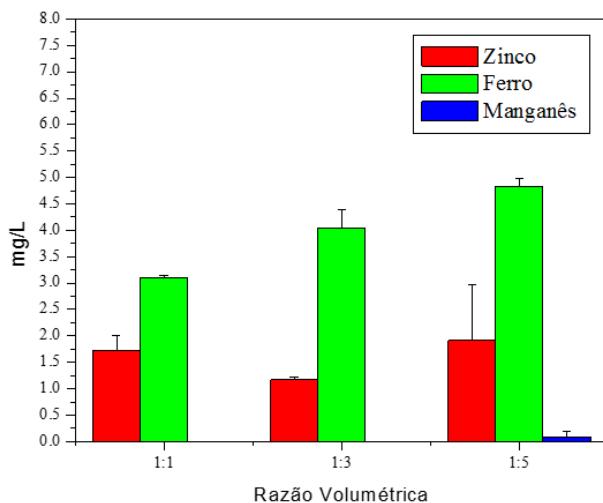
(a)



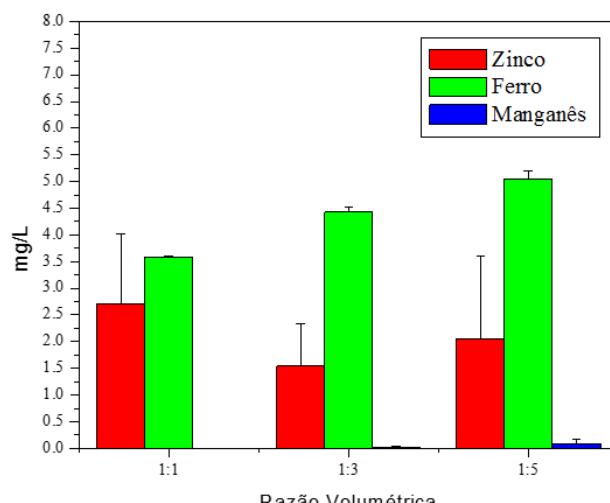
(b)

Figura 2: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada e (b) não peneirada.

A Figura 3, demonstra a concentração dos metais não adsorvidos na CCA, obtida através da amostra peneirada (a) e não peneirada (b), ambas tratadas com ácido nítrico.



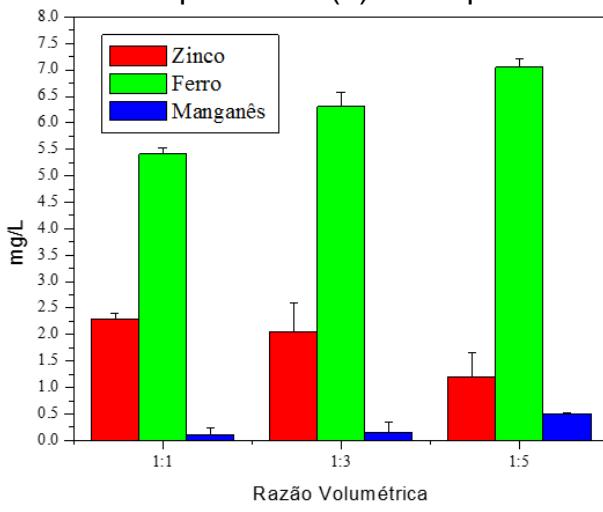
(a)



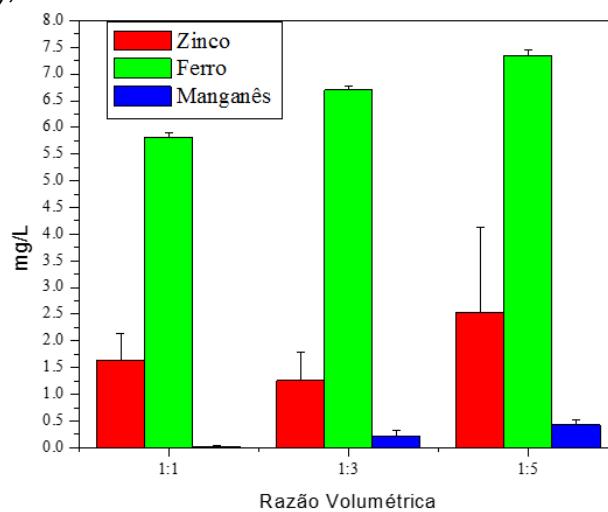
(b)

Figura 3: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada e (b) não peneirada.

A Figura 4, demonstra o teor de metais não adsorvidos na cinza de casca de arroz, obtida por meio da amostra peneirada (a) e não peneirada (b), tratadas com ácido clorídrico.



(a)



(b)

Figura 4: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada (b) não peneirada.

Foi notória a superioridade das CCA, obtidas por meio das amostras peneiradas, praticamente em sua totalidade, as resinas produzidas com amostras peneiradas adsorveram mais os metais em sua superfície do que as que foram produzidas com amostras sem peneiramento, o que intensifica a importância da padronização das amostras e retirada de impurezas. Ferreira, Gobo e Cunha (2008), após realização de análises granulométrica utilizando peneiras de 0,42; 0,59; 1,19; 2,00 e 4,76mm de abertura e observou que 89% dos grãos da casca ficaram retidos na peneira de



2mm. Sendo assim, levando em consideração que o material utilizado neste foi o que ficou retido entre peneiras de 1mm e 2mm, a granulometria utilizada favoreceu os resultados obtidos.

Além disso, após observar as figuras, pode-se constatar que as CCA produzidas com tratamento de ácido sulfúrico obtiveram melhor desempenho em relação aos demais ácidos. Esse resultado difere um pouco da literatura, pois, segundo Liou, Chang e Lo (1997), o ácido clorídrico promove uma maior remoção de metais. Eles investigaram a cinética de pirólise e os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos. Foram avaliados o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4). Essa divergência de resultados pode ser em decorrência do tratamento de obtenção da cinza, os autores utilizaram a pirólise, já na produção da cinza deste trabalho foi utilizada a calcinação.

Nota-se também que a adsorção do ferro não foi tão efetiva, esse fato discorda um pouco da literatura, pois El-Helece (2012), desenvolveu uma sílica, misturando a sílica obtida das cinzas da palha de arroz, com hidróxido de cálcio, esta foi utilizada para o tratamento de águas residuais e subterrâneas com intuito de remover Mn^{2+} e Fe^{3+} , a quantificação também foi realizada por meio do espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações permitidas de ferro e manganês são 200 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, de acordo com a HRGL ("Health Related Guide Level"). Neste caso, a remoção de íons Fe^{3+} foi muito eficiente, quase 99,8% foram removidos. Isso se deve ao fato especialmente da adsorção competitiva entre os íons de Ferro e Manganês, onde estes metais competiam pelo mesmo sítio ativo, sendo assim o manganês adsorveu quase 100%, enquanto que, o Ferro na pior hipótese adsorveu apenas 35%.

Tonucci (2014) desenvolveu suas análises em torno da competição adsortiva, e observou que de fato algumas espécies competem pelos mesmos sítios ativos e em alguns casos a competição gera inibição total de um componente em relação ao outro e em outros casos essa inibição é parcial. Observou ainda que, a competição acaba por diminuir a capacidade de retenção do adsorvente. Neste caso, ocorreu uma inibição parcial, onde o manganês foi adsorvido quase totalmente e inibiu parcialmente a retenção de ferro. Todavia, apesar da ocorrência dessa competição, a resina de adsorção desenvolvida foi considerada efetiva para o objetivo a qual esta foi projetada.

Enfim, com os resultados obtidos, pode-se dizer que a casca de arroz é uma alternativa promissora para a adsorção objetivando retirada de íons metálicos. Tarley e Arruda (2004), afirmam que a casca de arroz apresenta um perfil morfológico adequado para retenção de metais, e que possuem compostos como celulose, hemi-celulose, lignina e sílica, os quais contam com sítios de ligação capazes para reter metais, sendo considerado um adsorvente natural de baixo custo.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a cinza de casca de arroz para adsorção desenvolvida se mostrou efetiva para retirada de metais contidos na solução sintetizada em laboratório, especialmente do manganês onde a CCA foi capaz de adsorver na maioria das amostras testadas quase toda concentração do metal. A melhor condição de processo para retirada do manganês foi na CCA cujo tratamento ácido foi realizado com ácido nítrico, em todas as razões volumétricas especialmente na 1:1. Para o zinco a resina também se mostrou efetiva, porém a efetividade foi menor nas amostras analisadas quando comparada com o manganês, a melhor condição para retirada do zinco, entre os ensaios realizados foi, a que a CCA obtida após tratamento com ácido sulfúrico especialmente na razão de 1:1. Apenas para o ferro que a eficiência da CCA não foi tão efetiva quanto ao esperado, a melhor condição para remoção do ferro foi a resina obtida por tratamento com ácido sulfúrico novamente na razão volumétrica de 1:1. Do mais, a produção da



CCA é extremamente viável, levando em consideração o bom rendimento, a utilização de um resíduo agroindustrial que causaria grandes transtornos para descarte correto e graves problemas ambientais caso ocorresse um descarte indevido. Outrossim, adquire-se um produto de baixo custo de produção, alta eficiência bem como alto valor agregado e ainda considerado sustentável.

Perante os fatores expostos, é notável a extrema necessidade de obter meios eficientes para retirada de metais dos efluentes e de águas de captação, levando em consideração que a maioria das técnicas existentes não são economicamente viáveis ou não atuam de forma eficiente na retirada dos metais. A cinza da casca de arroz para adsorção desenvolvida no presente trabalho pode ser considerada um meio alternativo às técnicas empregadas atualmente, tendo em vista que trata-se de uma técnica de baixo custo e eficiente, podendo ser empregada em escala industrial de forma a minimizar os graves problemas enfrentados pelos mais diversos setores na indústria.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária através do convênio 043/2015 pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

ALI, MUHAMMAD; HAQ, EHSAN UL; KARIM, MUHAMMAD R. ABDUL; AHMED, SAJJAD; IBRAHIM, AATHER; AHMAD, WAHEED; BAIQ, WAQAS. Effect of leaching with 5–6 N H₂SO₄ on thermal kinetics of rice husk during pure silica recovery. **Journal of Advanced Research**. v.7, 47–51, 2016.

BAZARGAN, A.; GEBREEGZIABHERA, T.; HUIA, C.; MCKYA, G. The effect of alkali treatment on rice husk moisture content and drying kinetics. **Biomass and bioenergy**, v. 70, 468-475, 2014.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, 2154-2165, 2015.

CHEN, G.-Y.; SHAN, R.; SHI, J.-F.; YAN, B.-B. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, 8-13, 2015.

EL-HELECE, W. A. Removal of Mn+2 and Fe+3 Ions from Waste Water and Underground Water Using Calcium Silicate (CS), **Global Journals**, v. 12, n. 1, 2012.

FERREIRA, R. C.; GOBO, J. C. C.; CUNHA, A. H. N. Incorporação de casca de arroz e de braquiária e seus efeitos nas propriedades físicas e mecânicas de tijolos de solo-cimento. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.28, n.1, 1-11, 2008.

HAN, R.; HAN, P.; CAI, Z.; ZHAO, Z.; TANG, M. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 9, 1035–1041, 2008

INAP - International Network for Acid Prevention: Treatment of sulphate in mine effluents - Lorax Environmental. Outubro, 2003. Disponível em:
http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf .Acesso em: 03 out. 2016.



LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, 7887-7916, 2014.

LIOU T-H.; CHANG, F-W.; LO, J-J. Pyrolysis kinetics of acid – leached rice rusk. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, 568-573, 1997.

MGUNI, L. L.; MEIJBOOM, R.; JALAMA, K. Effect of Calcination Temperature and MgO Crystallite Size on MgO/TiO₂Catalyst System for Soybean Transesterification of gold by rice husk ash. **Engineering and Technology**, n. 64, 889, 2012.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v. 33, n. 6, 1279-1284, 2010.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, 137-145, 2015.

NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETF, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 4, 391-400, 2000.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, 237-246, 2011.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, 544-547, 2005.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, 257–267, 2006.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, 987-995, 2004.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.