



TRATAMENTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÍONS CÁLCIO USANDO CASCA DE ARROZ EM BATELADA E EM LEITO EMPACOTADO

J. GASPER¹ e L. PITOL-FILHO¹

¹ Centro Universitário – Católica de Santa Catarina, Departamento de Engenharia
E-mail: lpitol@gmail.com

RESUMO: Um dos grandes responsáveis pela poluição das águas e dos solos são os efluentes industriais. Devido ao alto custo de tratamento, os efluentes contendo contaminantes, como metais, são depositados diretamente nos rios ou no próprio solo. Dentre os métodos utilizados para o tratamento desses efluentes, a adsorção vem ganhando destaque por ser um método eficiente, de fácil aplicação e de custo relativamente baixo quando se utilizam materiais alternativos. O presente artigo estuda a aplicação da casca e da cinza da casca de arroz como adsorventes na remoção de cálcio de soluções aquosas. Os ensaios foram realizados em batelada e em leito empacotado de comprimento de 200 mm, variando o diâmetro em 20 e 32 mm. Nos ensaios em batelada obteve-se, com a cinza da casca de arroz, a capacidade máxima de adsorção de 0,142 mmol g⁻¹. Nos ensaios em coluna os resultados da cinza da casca de arroz também foram superiores, com destaque para a coluna de diâmetro de 32 mm, que indicou através dos resultados de pH maior capacidade de adsorção de cálcio. Deste modo, conclui-se que a adsorção pode ser uma destinação sustentável dos subprodutos do beneficiamento do arroz.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Casca de arroz; Cinzas; Batelada, Leito empacotado.

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos inúmeros esforços que vêm sendo realizados para armazenagem e diminuição do consumo de água potável, o aumento populacional e o consequente aumento das atividades industriais e agrícolas têm agravado o problema da escassez de água em diversas regiões do planeta (Telles e Costa, 2010). Um dos grandes responsáveis pela poluição das águas e dos solos são os efluentes industriais. Muitas vezes, devido ao alto custo de tratamento, os efluentes contendo contaminantes, como metais, são depositados diretamente nos rios ou no próprio

solo, contaminando o ecossistema.

Dentre os métodos utilizados para o tratamento de efluentes industriais, a adsorção vem ganhando destaque por ser um método eficiente, de fácil aplicação e de custo relativamente baixo, principalmente quando emprega materiais alternativos como adsorvente (Motta, 2011). O estado de Santa Catarina é um grande produtor de arroz, principalmente na microrregião de Jaraguá do Sul. No beneficiamento do arroz são geradas grandes quantidades de resíduos como a casca de arroz e a cinza da casca de arroz, proveniente da queima da casca para geração de energia. Estes materiais, por representarem um grande volume e não terem valor comercial, acabam se tornando um problema para as empresas (Saidelles et al., 2012).

Neste contexto, o presente estudo propõe uma destinação mais sustentável aos subprodutos do beneficiamento do arroz, aplicando tanto a casca quanto a cinza da casca de arroz na remoção de cálcio de soluções aquosas, visto que este elemento metálico tem grande influência na dureza da água, provocando incrustações em tubulações e equipamentos industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados

A casca de arroz utilizada neste trabalho é proveniente da safra de arroz 2013/2014 e foi cedida pela empresa Urbano Agroindustrial Ltda., beneficiadora de arroz na região de Jaraguá do Sul (SC). A cinza da casca do arroz foi obtida pelo processo de combustão, utilizando a casca como combustível durante a queima em fornos, a uma temperatura média de 900 °C, durante 15 minutos, sendo um resíduo do processo de geração de energia realizado pela empresa. O adsorvato, solução 0,1 M de cloreto de cálcio, foi preparado dissolvendo-se cloreto de cálcio P.A. com grau de pureza 99% em água destilada sob agitação por 25 minutos, em agitador magnético – QUIMIS Q261.

2.2. Adsorção em batelada

Para a determinação das isotermas de adsorção, foram pesadas cinco amostras de adsorvente em uma balança analítica Marte, modelo AL500. A quantidade de casca e cinza da casca de arroz empregada em cada amostra variou

de 0,1 a 2,5g. Os adsorventes foram adicionados a erlenmeyers contendo 200 mL de solução 0,1 M de cloreto de cálcio e permaneceram sob agitação de 200 rpm durante 30 minutos em mesa agitadora orbital, modelo TE-141, da marca Tecnal, conforme Figura 1.



Figura 1 – Amostras de casca de arroz sob agitação em solução de CaCl_2 .

Após concluído o tempo de agitação, o adsorvente foi removido da solução através de filtragem com papel filtro para evitar qualquer influência na etapa seguinte, a medição de pH. Para maior confiabilidade nos resultados, os ensaios em batelada, para ambos adsorventes, foram realizados em triplicata. A quantidade de cálcio adsorvida foi calculada com base na diferença de concentração de íons hidrônio (medida através do pH) na solução antes e após o experimento, de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida (mol g^{-1}), C_o e C_e a concentração inicial e final (mol L^{-1}), m a massa de adsorvente (g) e V o volume de solução (L). A capacidade máxima de adsorção q_0 (mol g^{-1}) e a constante cinética relacionada à energia de adsorção K_L (L mol^{-1}) foram obtidas através da equação linearizada de Langmuir,

como mostra Equação 2:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (2)$$

2.3. Adsorção em leito empacotado

Para os ensaios dinâmicos, inicialmente foram montadas 2 unidades com tubos de pvc, uma com comprimento de 200 mm e diâmetro de 20 mm e outra com o mesmo comprimento mas diâmetro de 32 mm. Também foram acoplados um funil de decantação para adicionar a solução na coluna e um phmetro digital de bancada Marte modelo MB-10, conforme Figura 2.



Figura 2 – Unidade para adsorção em leito empacotado.

Conforme indicado na Figura 2, para avaliar a capacidade de remoção do cálcio pela casca e cinza da casca de arroz, utilizou-se a medição do pH da solução de cloreto de cálcio na corrente de saída da coluna, comparando-a com o pH inicial da solução. Os ensaios em coluna ocorreram durante 2 horas, sendo que a cada 5

minutos uma amostra era separada para medição do pH e também do volume, com auxílio de bureta graduada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adsorção em batelada

Com os valores de pH médio e seus respectivos desvios padrão foi possível demonstrar a variação do pH da solução de cloreto de cálcio, conforme foi aumentada a quantidade de adsorvente empregado, Figura 3. A condição referencial do pH está representada com a massa de adsorvente igual a zero.

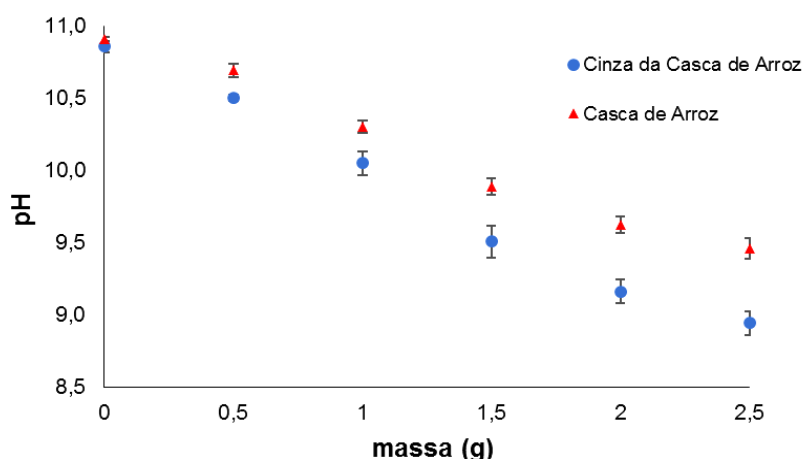


Figura 3 – Variação do pH em diferentes quantidades de adsorvente.

De acordo com a Figura 3, os ensaios utilizando a cinza da casca de arroz tiveram melhores resultados na diminuição do pH, chegando ao valor médio de 8,94 utilizando 2,5 g de adsorvente. Para a mesma quantidade de casca de arroz, o valor foi de 9,46. Com os valores obtidos foi modelada a isoterma de adsorção do cálcio pela equação de Langmuir, os resultados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores da isoterma de Langmuir.

	R^2	q_0 (mmol g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)
Casca de arroz	0,99	0,139	28596
Cinza da Casca de arroz	0,97	0,142	72480

Conforme valores especificados na Tabela 1, nota-se que para a casca de arroz o modelo de Langmuir se mostrou altamente eficaz para analisar o comportamento dos dados experimentais, com elevado coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99$). Com os coeficientes angular e linear definidos pela regressão linear, obteve-se a capacidade máxima de adsorção (q_0) em $0,139 \text{ mmol g}^{-1}$ e a constante K_L de 28596 L mol^{-1} . Para a adsorção de cálcio na cinza da casca de arroz, o modelo de Langmuir também se mostrou eficaz com $R^2 = 0,97$, capacidade máxima de adsorção de $0,142 \text{ mmol g}^{-1}$ e a constante de energia de ligação do metal na cinza de 72480 L mol^{-1} .

Os resultados de adsorção em batelada foram ligeiramente melhores na cinza da casca de arroz. Um dos fatores que influenciaram este resultado, segundo Gomide (1997), é o fato de a área externa por unidade de massa apresentada pela cinza ser maior, visto que a mesma está em forma de pó. Além de apresentar maior valor da constante de energia de ligação, o que demonstra maior afinidade entre os sítios de adsorção da cinza e o elemento (Linhares et al., 2009).

3.2. Adsorção em leito empacotado

Para os ensaios com casca de arroz, com vazão volumétrica de $3,70 \text{ mL min}^{-1}$ na coluna de 20 mm de diâmetro e $3,50 \text{ mL min}^{-1}$ na coluna de 32 mm, foram obtidos os valores de pH ao longo do tempo. Figura 4.

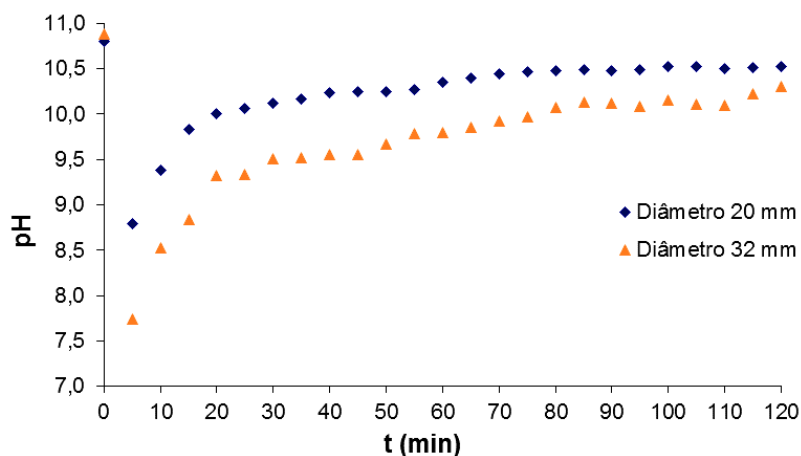


Figura 4 – Variação do pH em colunas de casca de arroz.

Como pode ser observado na Figura 4, após os 5 minutos iniciais, o pH medido na saída da coluna de 32 mm atingiu o valor de 7,74, o que representa uma

redução de 28,9% em relação ao pH inicial. No ensaio com diâmetro de 20 mm a redução foi de apenas 18,6%. No tempo final, $t = 120$ min, as reduções foram mínimas, 5,3% e 2,6% respectivamente para as colunas com diâmetro de 32 e 20 mm.

Com a cinza da casca do arroz como adsorvente, vazão de $3,46 \text{ mL min}^{-1}$ para a coluna de diâmetro 20 mm e $3,39 \text{ mL min}^{-1}$ para a coluna de 32 mm, obteve-se os seguintes valores de pH, conforme Figura 5.

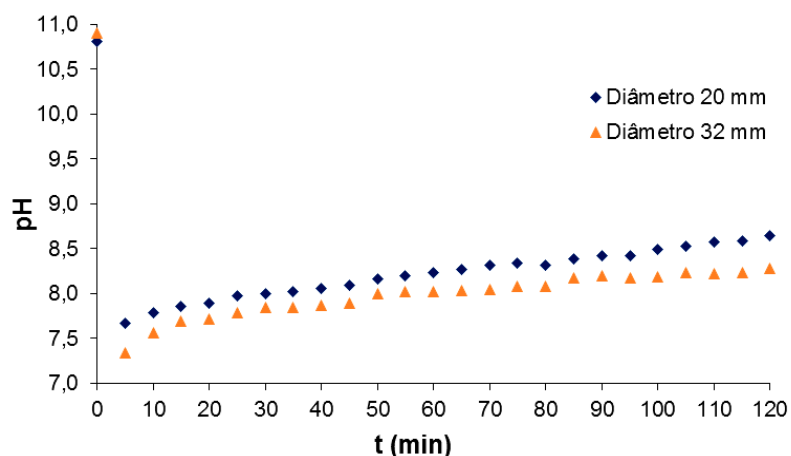


Figura 5 - Variação do pH em colunas de cinza da casca de arroz.

Como demonstrado na Figura 5, após os 5 minutos iniciais, o pH medido na saída da coluna de 32 mm atingiu o valor de 7,34, o que representa uma redução de 32,7% em relação ao pH inicial. No ensaio com diâmetro de 20 mm o valor foi de 7,67, uma redução de 29%. No tempo final (120 min), as reduções de pH apresentaram valores de 24,1% e 20%, respectivamente para a coluna de diâmetro de 32 e 20 mm.

Comparando os resultados da variação do pH em colunas de mesmo diâmetro, nota-se claramente que na coluna com diâmetro de 20 mm a utilização da cinza da casca do arroz foi mais eficiente durante todo o ensaio. Decorridos 5 minutos a cinza conseguiu uma diminuição de 29% em relação ao valor inicial de pH da solução de cloreto de cálcio, a casca de arroz apenas 18,6%. Na última amostra coletada ($t = 120$ min), o valor de redução foi de 20% para a cinza da casca de arroz e 2,6% para a casca, Figura 6.I.

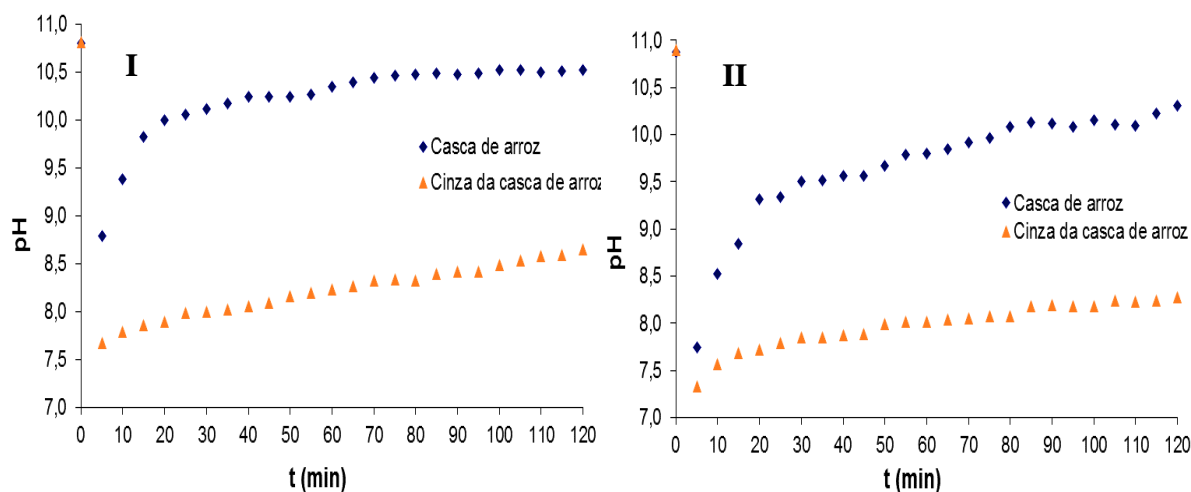


Figura 6 – (I) Adsorção em coluna de diâmetro de 20 mm e (II) em coluna de diâmetro de 32 mm.

Com os resultados apresentados na Figura 6. II, foi comparado os ensaios realizados na coluna de diâmetro 32 mm, A redução de pH nos cinco primeiros minutos, tendo a cinza da casca de arroz como adsorvente, foi de 32,7% e aos 120 minutos a redução foi para 24,1%. Demonstrando que a coluna com cinza levaria mais tempo para saturar. Com a casca de arroz como adsorvente, a redução de pH após 5 minutos foi de 28,9% e 5,3% após 120 minutos.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se a remoção de cálcio de soluções aquosas pelo mecanismo de adsorção, utilizando dois resíduos industriais bastante significativos na região de Jaraguá do Sul, a casca de arroz e a cinza da casca de arroz. Os ensaios foram conduzidos em batelada e em colunas de leito empacotado, com diferentes diâmetros.

Nos ensaios de batelada, verificou-se que a cinza da casca de arroz obteve melhores resultados, com a capacidade máxima de adsorção de $0,142 \text{ mmol.g}^{-1}$, e $72480,45 \text{ L.mol}^{-1}$ para a constante cinética da energia de ligação do cálcio na cinza, demonstrando assim boa afinidade entre os sítios de adsorção da cinza e o elemento.

Os experimentos em leito empacotado também foram favoráveis à cinza da

casca de arroz. O melhor resultado pode ser observado na coluna de diâmetro de 32 mm, onde a diminuição do pH após 5 min foi de 32,7% e no tempo de 120 min teve uma alteração relativamente pequena passando para 24,1%. Indicando assim que a coluna com cinza leva mais tempo para saturar.

Em ambos adsorventes, os resultados com a coluna de diâmetro de 32 mm demonstraram melhores resultados em relação à coluna de diâmetro de 20 mm. Um dos fatores que ajuda a explicar isso são a maior quantidade de adsorvente usada para completar a coluna e os valores de vazão volumétrica menores apresentados nos ensaios na coluna com 32 mm de diâmetro, pois o tempo de contato entre a solução e a superfície do adsorvente é maior.

Os objetivos propostos foram cumpridos, entretanto algumas sugestões são importantes para a continuidade e aprofundamento deste estudo. Em primeiro lugar, seria interessante realizar um estudo de caracterização dos adsorventes, analisando a viabilidade de algum pré-tratamento de baixo custo que possa maximizar a adsorção. Outro ponto seria a automatização da unidade contínua, possibilitando ensaios em vazões mais elevadas e conseqüentemente a determinação tempo de saturação da coluna. E por fim, a aplicação dos adsorventes estudados na adsorção de um efluente industrial.

5. REFERÊNCIAS

GOMIDE, Reynaldo. **Operações unitárias**. São Paulo: R. Gomide, 1988.

LINHARES, Lucília A. et al. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, Palmira, v. 59, n. 3, jul. 2010. Disponível em <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S012028122010000300006&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 01 jun. 2014.

MOTTA, Claudianara V. et al. **Resíduos agroindustriais como materiais adsorventes**. Anais do III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica. ISSN 2176-3046. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. UTFPR. Campus Toledo. 19 a 21 de Outubro de 2011.

SAIDELLES, Ana P.F. et al. Gestão de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. REGET/UFMS, v.5, n°5, p. 904 - 916, 2012.

TELLES, Dirceu D.; COSTA, Regina H. P. G. **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007.

TREATMENT OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CALCIUM IONS USING RICE HUSKS IN BATCH AND PACKED BED

ABSTRACT: Industrial wastewater is one of the major contributors for water and soil contamination. Owing to the high treatment costs, wastewater containing pollutants, such as metals, are disposed directly on the rivers or on the soil. Among the treatment processes, adsorption is becoming more important, since it is an efficient method, of easy application and of a relative low cost if alternative materials are used. The present work studies the application of rice husk and rice husk ashes as adsorbents to remove calcium from aqueous solutions. Batch experiments and continuous experiments in a packed bed of 200 mm length, with diameters of 20 mm and 32 mm. In the batch experiments, with rice husk ashes, the maximal adsorption capacity was obtained, of $0.142 \text{ mmol.g}^{-1}$. In the continuous experiments, the maximal results were also obtained by using the ashes, for a bed diameter of 32 mm, which indicated, by pH results, the highest calcium adsorption. Therefore, it may be conclude that adsorption may be a sustainable destination of byproducts of rice processing.

KEYWORDS: Rice husk; Ashes; Batch; Packed bed.