

Obtenção de uma cinza de casca de arroz para adsorção de minerais alcalinos**Obtaining a rice shell ash for alkaline minerals adsorption**

DOI:10.34117/bjdv6n3-105

Recebimento dos originais: 06/02/2020

Aceitação para publicação: 09/03/2020

Beatriz de Souza Gonçalves Proença

Dotouranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá - PR

E-mail: beatriz_proenca@hotmail.com

Ailey Aparecida Coelho Tanamati

Docente, Doutora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão - PR

E-mail: aactanamati@utfpr.edu.br

Miguel Angel Aparício Rodriguez

Docente, Doutor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão - PR

E-mail: migrod1995@gmail.com

Nelson Consolin Filho

Docente, Doutor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão - PR

E-mail: consolin@utfpr.edu.br

Lúcio Cardozo Filho

Docente, Doutor, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá - PR

E-mail: lcfilho@uem.br

Stéphani Caroline Beneti

Docente, Doutora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campo Mourão - PR

E-mail: 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 contado 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, promovendo

a remoção de minerais alcalinos no tratamento de água. A cinza foi elaborada utilizando casca de arroz, que passou por tratamento ácido (sulfúrico, nítrico e clorídrico), em diferentes diluições volumétricas com água (1:1, 1:3 e 1:5) e posterior calcinação. As soluções foram preparadas para simulação do efluente líquido, eluídas na coluna contendo a cinza de casca de arroz (CCA) tratada e calcinada, na sequência foram coletas para serem 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

ABSTRACT

The industrial sector grows wildly, as well as the problem related to the destination of agro-industrial waste, it is essential to obtain the means to use it. Combining this inconvenience with another environmental problem, which is the treatment of catchment waters and the treatment of effluents, especially with regard to the metals present, the adsorption technique appears. It is a method in which the molecules present in the liquid phase, when in direct contact with the solid phase, are retained on its surface. In this context, the objective of the work was to obtain a rice husk ash for adsorption, promoting the removal of alkaline minerals in the water treatment. The ash was made using rice husk, which underwent acid treatment (sulfuric, nitric and hydrochloric), in different volumetric dilutions with water (1: 1, 1: 3 and 1: 5) and later calcination. The solutions were prepared for simulation of the liquid effluent, eluted in the column containing the treated and calcined rice husk ash (CCA), and then collected to be quantified by means of the atomic absorption spectrophotometer, to assess the residual mineral content in each of the ashes obtained. The best condition for removing manganese was the treatment with nitric acid, in all volumetric ratios, especially in 1: 1. For zinc, it was treated using sulfuric acid, especially at a 1: 1 ratio, and for iron, it was treated using sulfuric acid again at a volumetric ratio of 1: 1, the results were mostly satisfactory and convenient, confirming the viability of development of CCA for adsorption of metals.

Keywords: Rice husk, Atomic absorption spectrophotometer, Metals, Adsorption

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, são gerados milhões de toneladas de resíduos advindos de atividades agroindustriais. 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. Muitos estudos têm investigado a utilização da biomassa proveniente de culturas não comestíveis para sintetizar compostos extremamente úteis (LEE et al., 2014).

O arroz é uma cultura alimentar produzida em diversos países do mundo, com uma colheita anual de cerca de 700 milhões de toneladas. O processo de moagem de arroz gera uma grande quantidade de casca de arroz residual, o qual apresenta baixo valor nutricional elevado teor de cinzas (VARALA et al., 2019).

A casca de arroz é gerada como um dos coprodutos no processo de moagem de arroz, que constitui de 20 a 22 % do arroz. Em geral, a prática do manejo da casca de arroz inclui despejo direto no solo cobrindo uma grande área de aterro ou queima em massa, o que pode resultar em graves problemas de poluição ambiental, sendo necessário a conversão da casca de arroz em subprodutos de valor agregado (SHUKLA; SAHOO e REMYA, 2019; MOSABERPANAH e UMAR, 2019).

Recentemente, pesquisadores demonstraram meios para aplicar as cinzas de casca de arroz, como utilização na produção de carvão ativado, purificação de água e também como biofertilizante. Todavia, a superfície dura de sílica traz muitos problemas em relação ao uso eficiente da casca de arroz, já que, impede a decomposição de bactérias, diminui a densidade de energia e o valor da utilidade via conversão termoquímica ou bioquímica (SU et al., 2020; HUZIR et al., 2019).

Em contrapartida, devido aos principais componentes da casca de arroz (carbono e sílica), esta possui grande potencial para ser usada como adsorvente. Um adsorvente adequado deve ter várias características como disponibilidade, tecnologia de baixo custo, não toxicidade, alta capacidade superficial, alta resistência à abrasão e estabilidade em diferentes condições ambientais propriedades de troca iônica (NAKBANPOTE; THIRAVETYAN; KALAMBAHETF, 2000; SHAMSOLLAHI e PARTOVINIA, 2019).

A adsorção é um processo eficiente, de baixo custo, simplicidade de projeto, rapidez, facilidade de operação e disponibilidade de diferentes adsorventes sem formação de substâncias, 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; SHAMSOLLAHI e PARTOVINIA, 2019). 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.

A preservação da qualidade da água tem se tornado uma questão ambiental relevante considerando a diminuição dos recursos hídricos e aumento da população. As águas subterrâneas e superficiais contaminadas apresentam um sério risco para a saúde humana e o ecossistema em geral. O principal meio de contaminação da água ocorre devido à componentes tóxicos presentes nos efluentes das atividades industriais e agrícolas. Os metais pesados existem em muitas águas residuais industriais, como mineração, metalurgia, curtumes, fabricação de radiadores de automóveis, pintura, refino de petróleo, impressão e fotografia, fundição, baterias, papel, fertilizantes, pesticidas. Esses íons metálicos tóxicos como Cr, Ni, Co, Pb, Hg, As, Cd, Cu, Zn são substâncias não biodegradáveis e geralmente tendem a persistir na cadeia trófica e se acumular no organismo humano (SHAMSOLLAHI e PARTOVINIA, 2019).

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, eletrodialise, adsorção. Entretanto, a maioria das técnicas empregadas para remoção de contaminantes da água possuem desvantagens como alto custo, menor flexibilidade, baixa eficiência na aplicação desejada e possibilidade de produção de poluentes secundários (INAP, 2003; SHAMSOLLAHI e PARTOVINIA, 2019).

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.

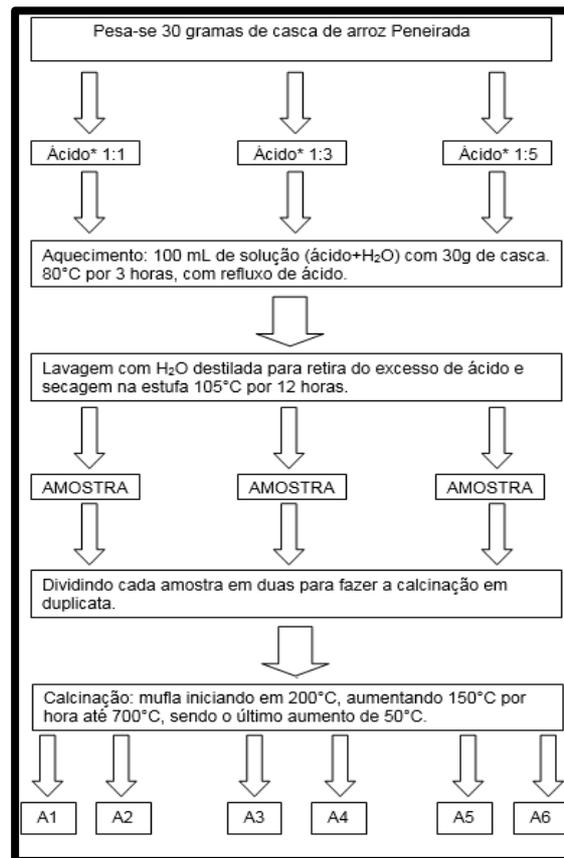
Antes de iniciar os métodos de tratamento da casca de arroz para produção da CCA (cinza da casca de arroz), parte da casca de arroz foi peneirada e parte foi utilizada não peneirada, como forma para avaliar alterações nos resultados. Para padronização das amostras peneiradas, foram utilizadas peneiras de 2mm e 1 mm, 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 os 3 (três) ácidos 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 foi baseada 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 de adsorção da cinza 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, encontrado comumente nas indústrias, essa foi a razão da mistura dos metais. Por mais que, possa ocorrer concorrência entre os metais, caracterizando uma adsorção competitiva, este fato também ocorrerá nos tratamentos convencionais.

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. Uma pequena quantidade de algodão foi adicionada no fundo da coluna, com o objetivo de reter a cinza, em seguida pesou-se cerca de 2 g da CCA obtida após o tratamento, colocada com auxílio de um funil, por fim, mais uma pequena quantidade de algodão, deixando a CCA empacota na coluna de vidro, evitando a formação de caminhos preferenciais pelo solução sintetizada.

Com a coluna de adsorção devidamente montada para uso, 20 mL da solução sintetizada foi eluída com fluxo de 1 mL.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 (marca Analytik Jena e o modelo: novAA300), permitindo assim determinar o teor de minerais restantes após serem adsorvidos pela CCA.

Para quantificação foi necessário desenvolver uma curva de calibração para os metais. Para obtenção da curva de calibração foram preparadas 7 soluções em concentrações distintas, sendo essas concentrações compreendidas entre $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e 10 mg.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 peneiradas 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 o procedimento de obtenção da cinza tratada e da eluição da solução sintética na coluna de adsorção, 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 pelo processo de adsorção, ou seja, os metais que eluíram junto com a 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 realizado com ácido sulfúrico.

Tabela 2 - Teor de cinzas e concentrações médias após recolhimento da solução 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 (%)	Conc. média de Zn (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Fe (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Mn (mg.L ⁻¹)
Sp ₁	13,05	1,82±0,41 ^a	1,43±0,16 ^a	1,66±0,56 ^a
S ₁	15,12	1,19±0,41 ^a	1,90±0,11 ^b	2,45±1,87 ^a
Sp ₂	11,45	1,22±0,01 ^a	2,10±0,11 ^{b,c}	0 ^a
S ₂	10,72	1,81±0,01 ^a	2,35±0,09 ^{c,d}	0 ^a
Sp ₃	10,93	1,39±0,20 ^a	2,67±0,08 ^{d,e}	0,08±0,11 ^a
S ₃	11,87	2,59±1,53 ^a	3,08±0,02 ^e	1,17±1,65 ^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 eficaz, com o tratamento utilizando ácido sulfúrico, onde após a eluição na coluna, restou em média apenas 1,67 mg.L⁻¹ de zinco na solução que inicialmente continha 10 mg.L⁻¹ do mineral. Para o Ferro, a resina se mostrou eficiente, 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.

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

Tabela 3 - Teor de cinzas e concentrações médias obtidas 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 (%)	Conc. média de Zn (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Fe (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Mn (mg.L ⁻¹)
Np ₁	8,30	1,72±0,29 ^a	3,11±0,04 ^a	0 ^a
N ₁	9,76	2,71±1,32 ^a	3,59±0,02 ^{a,b}	0 ^a
Np ₂	10,61	1,17±0,05 ^a	4,05±0,35 ^{b,c}	0 ^a
N ₂	10,00	1,54±0,80 ^a	4,43±0,10 ^{c,d}	0,018±0,025 ^a
Np ₃	9,83	1,91±1,07 ^a	4,83±0,16 ^d	0,092±0,11 ^a
N ₃	10,95	2,06±1,55 ^a	5,05±0,15 ^d	0,091±0,075 ^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 satisfatória para retirada do manganês em todas as razões volumétricas, quase 100% de retenção. Para o zinco a sílica também foi promissora, retirando em média 8,15 mg.L⁻¹ dos 10 mg.L⁻¹ que continha na solução antes de passar pela coluna de adsorção, o equivalente a 80 % de retenção do zinco na coluna de adsorção. Para o Ferro, novamente não foi tão efetiva retirando 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 média dos metais obtidos na solução eluída da coluna contendo CCA, onde 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 (%)	Conc. média de Zn (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Fe (mg.L ⁻¹)	Conc. média de Mn (mg.L ⁻¹)
Cp ₁	10,86	2,30±0,10 ^a	5,41±0,11 ^a	0,10±0,13 ^a
C ₁	11,61	1,64±0,50 ^a	5,82±0,09 ^{a,b}	0,01±0,02 ^{a,b}
Cp ₂	12,13	2,06±0,55 ^a	6,31±0,27 ^{b,c}	0,16±0,18 ^{a,b}
C ₂	12,15	1,26±0,54 ^a	6,70±0,07 ^{c,d}	0,22±0,11 ^{a,b}
Cp ₃	12,74	1,21±0,44 ^a	7,05±0,15 ^{d,e}	0,50±0,03 ^{a,b}
C ₃	11,78	2,53±1,59 ^a	7,34±0,10 ^e	0,43±0,10 ^b

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

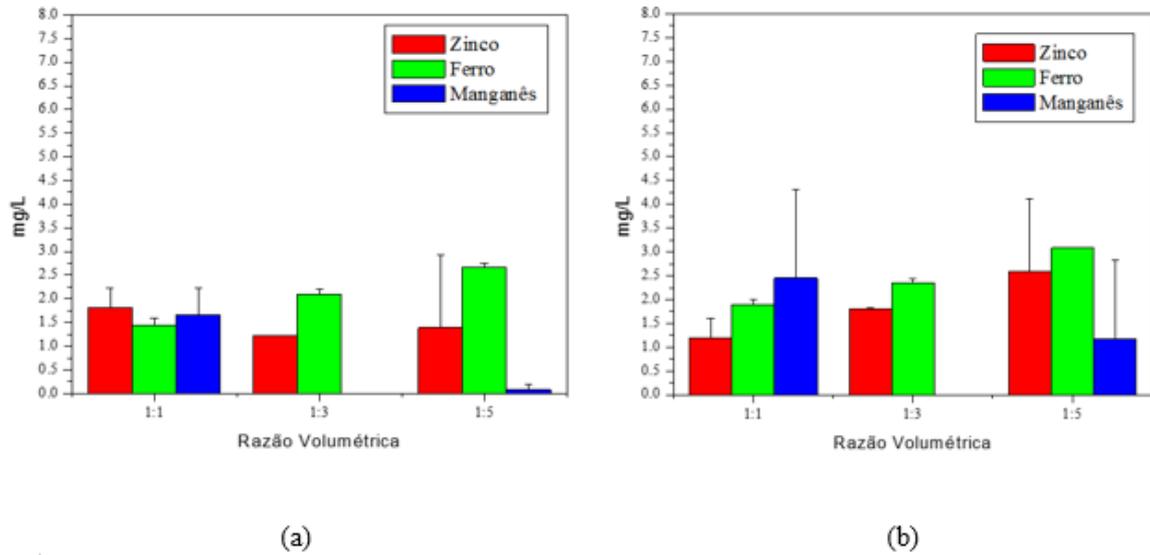
Novamente a CCA foi extremamente eficaz para retirada do manganês, sendo adsorvida quase 100% do metal em sua superfície, com melhor percentual de remoção na razão volumétrica de 1:1. Para o zinco foi muito eficiente, retirando 80 % do zinco na solução eluída. Para o ferro, a CCA tratada com ácido clorídrico não se mostrou efetivo em comparação aos demais tratamentos realizados com ácido sulfúrico e ácido nítrico, retirando 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 próximo para todos os ensaios realizados conforme o 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 com a literatura.

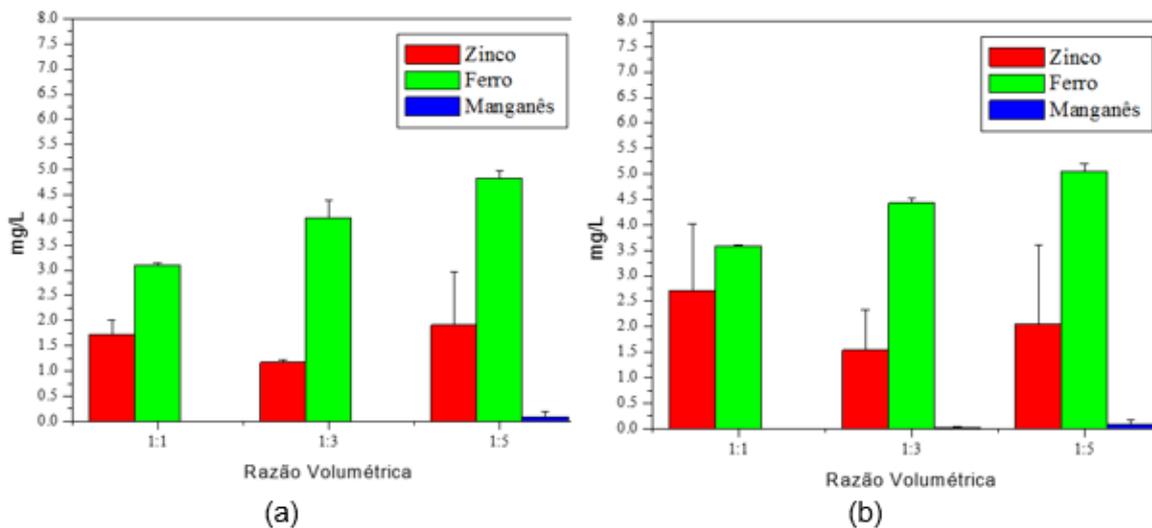
A partir das tabelas, foi possível construir gráficos de barra, para melhor demonstrar os resultados. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, pode-se observar o quanto não ficou adsorvido de cada metal na cinza de casca de arroz, sendo a casca peneirada (a) e não peneirada (b), ambas tratadas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

Figura 2 - Concentrações obtidas por meio da solução recolhida após eluir pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) tratado com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada e (b) não peneirada



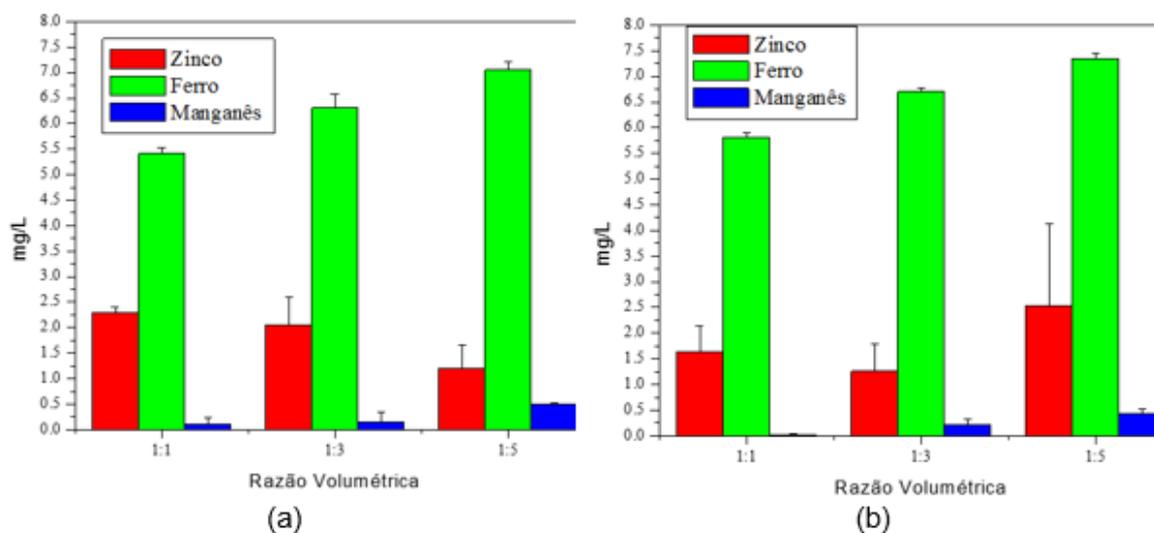
A Erro! Fonte de referência não encontrada., demonstra a concentração dos metais não adsorvidos na CCA, obtida através da amostra peneirada (a) e não peneirada (b), ambas tratadas com ácido nítrico.

Figura 3 - Concentrações obtidas por meio da solução recolhida após eluir pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) tratado com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada e (b) não peneirada



A Erro! Fonte de referência não encontrada., 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.

Figura 4. Concentrações obtidas por meio da solução recolhida após eluir pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) tratado com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz (a) peneirada (b) não peneirada



A superioridade das CCA obtidas por meio das amostras peneiradas foi evidente, praticamente em sua totalidade, as cinzas produzidas com amostras peneiradas adsorveram mais os metais em sua superfície do que as produzidas com amostras sem peneiramento, o que intensifica a importância da padronização das amostras com tamanho de partícula menor. Ferreira, Gobo e Cunha (2008), após realização de análises granulométrica utilizando peneiras de 0,42; 0,59; 1,19; 2,00 e 4,76 mm de abertura e observou que 89 % dos grãos da casca ficaram retidos na peneira de 2 mm. Sendo assim, levando em consideração que o material utilizado neste foi o que ficou retido entre peneiras de 1 mm e 2 mm, 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), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fosfórico (H₃PO₄). 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 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 $\mu g.L^{-1}$, 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 35 % de uma solução com concentração inicial de 10 $mg.L^{-1}$ (ou seja, uma solução com 10 $\mu g.L^{-1}$).

Tonucci (2014) desenvolveu suas análises em torno da competição adsorptiva, e observou que algumas espécies competem pelos mesmos sítios ativos, 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.

Com base nos resultados encontrados neste estudo, 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 desenvolvida para adsorção, se mostrou promissora para retirada de metais (manganês, zinco e ferro) contidos na solução sintetizada em laboratório, especialmente para o 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 eficiente, porém em menor proporção quando comparada com a adsorção do manganês, a condição mais favorável para remoção 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 positiva quanto o esperado, a condição mais adequada para remoção do ferro foi com a resina obtida por tratamento com ácido sulfúrico na razão volumétrica de 1:1. Além disso, 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, tendo em vista que trata-se de uma técnica de baixo custo e eficiente, podendo ser utilizada 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, ATHER; AHMAD, WAHEED; BAIG, 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.

EL-HELECE, W. A. Removal of Mn²⁺ and Fe³⁺ 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.

HUZIR, N. M., AZIZ, M. M. A., ISMAIL, S. B., MAHMOOD, N. A. N., UMOR, N. A., MUHAMMAD, S. A. F. S. Optimization of coagulation-flocculation process for the palm oil mill effluent treatment by using rice husk ash. **Industrial Crops and Products**, v. 139, 2019.

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.

LIU 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.

MOSABERPANAH, M. A., UMAR, S. A. Using rice husk ash as supplement to cementitious materials on performance of ultrahigh-performance concrete: a review. **Materials Today Sustainability**, 2019.

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.

SHAMSOLLAHI, Z., PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 314-323, 2019.

SHUKLA, N., SAHOO, D., REMYA, N. Biochar from microwave pyrolysis of rice husk for tertiary wastewater treatment and soil nourishment. **Journal of Cleaner Production**, v. 235, p. 1073-1079, 2019.

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.

SU, Y., LIU, L., ZHANG, S., XU, D., DU, H., CHENG, Y., WANG, Z., XIONG, Y. A green route for pyrolysis poly-generation of typical high ash biomass, rice husk: Effects on simultaneous production of carbonic oxide-rich syngas, phenol-abundant bio-oil, high-adsorption porous carbon and amorphous silicon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 295, 2020.

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.

VARALA, S., RAVISANKAR, AL-ALI, M., POWNCEBY, M. I., PARTHASARATHY, R., BHARGAVA, S. K. Process optimization using response surface methodology for the removal of thorium from aqueous solutions using rice-husk. **Chemosphere**, v. 237, 2019.