

## A UTILIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO CARVÃO ATIVADO COM HCl NA ADSORÇÃO DE FÓSFORO

AMANDA PACHECO<sup>1</sup>, NATÁLIA GOLIN<sup>2</sup>, MAURIZIO SILVEIRA QUADRO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro de Engenharias, UFPel, Pelotas - RS, (53) 981094652, amanda.pacheco@hotmail.com

<sup>2</sup> Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro de Engenharias, UFPel, Pelotas - RS

<sup>3</sup> Engenheiro Agrícola, Prof. Doutor, Centro de Engenharias, UFPel, Pelotas - RS

Apresentado no  
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017  
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

**RESUMO:** A produção de arroz no Brasil na safra de 2015/16 foi de cerca de 10,603 milhões de toneladas. Do processo de beneficiamento do arroz tem-se como resíduo a casca do arroz, a qual tem sido muito utilizada para produção de energia na própria indústria arroseira, gerando como resíduo a cinza da casca de arroz. Esta corresponde a 4% do material bruto e quando descartada de maneira incorreta pode causar a poluição do solo. Buscando uma utilização eficiente para este resíduo, visou-se avaliar a aplicação desta cinza como carvão ativado na remoção de fósforo, poluente gerado por atividades agroindustriais e pelo próprio processo de parboilização do arroz. A cinza foi submetida a um processo de ativação com ácido clorídrico, e posteriormente utilizada em testes de adsorção de fósforo. Os resultados do trabalho se mostraram satisfatórios, transformando o resíduo em um material de interesse tecnológico. Testes de controle de poluição em efluentes com fósforo ainda serão feitos, para que futuramente as próprias indústrias arroseiras, que geram efluentes com altas concentrações de fósforo, possam utilizar esta cinza no tratamento de seus efluentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinza de casca de arroz, carvão ativado, reutilização de resíduo.

## THE USE OF RICE HUSK ASH AS ACTIVATED CARBON WITH HCl IN PHOSPHORUS ADSORPTION

**ABSTRACT:** The rice production in Brazil in 2015-2016 harvest was around 10,603 million tons. From the rice process results the rice husk as a solid waste, which has been used to generate energy inside the rice industry. This process has the rice husk ash as a solid waste, which corresponds to 4% of rice's weight, and is likely to cause soil pollution when improperly disposed. In order to find a suitable use to this residue, its application as activated carbon in phosphorus removal was tested. Phosphorus is a pollutant generated by agro-industrial activities, including the rice parboiling process. The ash was put to an activation process with hydrochloric acid, and then used in adsorption tests with phosphorus, which were satisfactory. Pollution control tests with effluents contaminated with phosphorus will still be done, so the rice husk ash can be used in the future by the rice industry to treat its own effluents polluted with phosphorus.

**KEYWORDS:** rice husk ash, activated carbon, reuse of waste

## INTRODUÇÃO

O arroz é o principal componente da alimentação básica mundial, que segundo a FAO corresponde a 27% da energia alimentar. No Brasil, a produção de arroz na safra de 2015/2016 foi de cerca de 10,603 milhões de toneladas, sendo o maior produtor o Estado do Rio Grande do Sul, responsável por cerca de 70% dessa produção (CONAB, 2017). O processo de beneficiamento do arroz produz como resíduo a casca de arroz, sendo esta correspondente a 22% do peso do material bruto (IRGA, 2011). Portanto este processo gera uma enorme quantidade de resíduo, o qual há alguns anos era quase totalmente descartada inadequadamente em lavouras e fundo de rios (FOLETTTO *et al.*, 2005).

Nesse contexto, a utilização da casca de arroz aparece como uma boa opção de combustível renovável na geração de energia, a qual é empregada nos processos de secagem e parboilização dos grãos de arroz na própria unidade de fabricação. Como resíduo final desse processo de combustão, tem-se então a cinza da casca de arroz, que corresponde a cerca de 4% do peso do arroz bruto (DELLA, 2001). A cinza descartada no meio ambiente provoca a poluição do solo, devido a sua quantidade de carbono residual (FOLETTTO, 2005).

Dentre as alternativas para o uso das cinzas destaca-se a utilização como material adsorvente, que após um determinado tratamento transforma-se em carvão ativado. O carvão ativado é um material composto principalmente por carbono que apresenta grande porosidade e elevada área superficial específica (SCHETTINO Jr., 2004). Sendo a adsorção um processo físico-químico de adesão de moléculas à superfície sólida, este tipo de material torna-se apropriado para a adsorção de poluentes em meio aquoso como metais pesados e o fósforo. (FOLETTTO *et al.*, 2005; MARONEZE *et al.*, 2014).

O fósforo é um elemento essencial à vida, mas também é considerado um poluente de cursos d'água, pois o seu excesso causa a eutrofização. (KLEIN *et al.*, 2012). Esta, por sua vez, encarece a purificação de água potável, provoca a morte de espécies aquáticas, além de ser um risco para a saúde humana em função de toxinas produzidas por microalgas. (MAJED *et al.*, 2012 *apud* MARONEZE *et al.*, 2014).

As atividades agroindustriais são uma importante fonte geradora de fósforo. Em geral seus efluentes apresentam composição de fósforo total de 1 a 300 g m<sup>-3</sup>. (MARONEZE *et al.*, 2014). O processo de parboilização do arroz gera um efluente com alta concentração de fósforo, em sua maioria na forma de ortofosfatos, com concentração média de 100 g m<sup>-3</sup> (OLIVEIRA, 2008). Segundo a resolução nº 128 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) os valores máximos tolerados no lançamento de efluentes industriais encontram-se entre 1 e 4 g m<sup>-3</sup>.

Sob este cenário, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação da cinza de casca de arroz, um importante resíduo sólido agrícola, como material adsorvente na remoção de fósforo e compreender seu potencial uso no tratamento de efluentes industriais, para que desta maneira, um material com potencial poluidor deixe de ser descartado e venha a ser empregado como uma ferramenta de controle de poluição.

## MATERIAL E MÉTODOS

As cinzas utilizadas como material precursor foram cedidas e coletadas em uma indústria arrozeira do Município de Pelotas no Rio Grande do Sul e levadas ao Laboratório de

Análises de Água e Efluentes da Universidade Federal de Pelotas - UFPel. O processo de ativação de um material consiste basicamente de duas etapas, sendo a primeira delas a carbonização. Este processo foi realizado na própria indústria arroseira, aonde a casca de arroz foi queimada na unidade de beneficiamento em uma caldeira para a obtenção de energia, a qual funcionava sob uma temperatura de 900°C durante 12 minutos. Neste processo ocorre a remoção de elementos pela decomposição pirolítica do material, tornando-o um composto de carbono com uma estrutura porosa primária, o que contribui para a sua posterior ativação. No entanto, simultaneamente a isso, ocorre o parcial preenchimento dos interstícios livres devido à deposição de resíduos, de forma que os espaços são preenchidos por carbonos desorganizados, deixando o material com baixa capacidade adsortiva (PEREIRA, 2014). Desta forma, tornou-se necessária a segunda etapa, que foi o processo de ativação química da cinza, para que dessa maneira ocorresse a formação de sítios livres, com maior área superficial e alta capacidade adsortiva, tornando o material mais eficiente em termos de adsorção (SCHETTINO Jr., 2004).

No processo de ativação do carvão, as cinzas foram previamente secas em estufa a aproximadamente 110°C, pelo período de 1h, para remoção da umidade. O agente ativador utilizado foi o ácido clorídrico. Para tal, uma solução de HCl foi preparada a uma concentração de 3 mol L<sup>-1</sup>. Adicionou-se 5g de cinza em 100 ml da solução de HCl, os quais foram mantidos sob agitação constante em agitador magnético por 2h. Após esse período, a solução foi filtrada e posteriormente recebeu sucessivas lavagens com água destilada, para a neutralização do seu pH, conforme mostra a figuras 1.



FIGURA 1 – Lavagens da Cinza da Casca de Arroz para neutralização do pH

O material foi então seco em estufa a 110°C por 24h. A cinza que sofreu este processo foi chamada de carvão ativo (CA). Para efeito de comparação, realizou-se o mesmo processo anterior, para outras 5g de cinza, porém substituiu-se o ácido por água destilada, para que posteriormente pudesse ser avaliada a real eficiência do carvão ativado com ácido (CA). A cinza que ficou em contato apenas com água destilada foi chamada de carvão branco (CB).

No procedimento de adsorção, 1g de carvão ativo (CA) foi adicionado a 50 ml de solução de fosfato com concentração conhecida, mantido em agitação constante por 24h em agitador magnético, como mostra a figura 2. O mesmo processo foi realizado para o carvão branco (CB). Após 24h de agitação, os materiais passaram por um processo de filtração, para separação dos carvões da solução de fosfato.

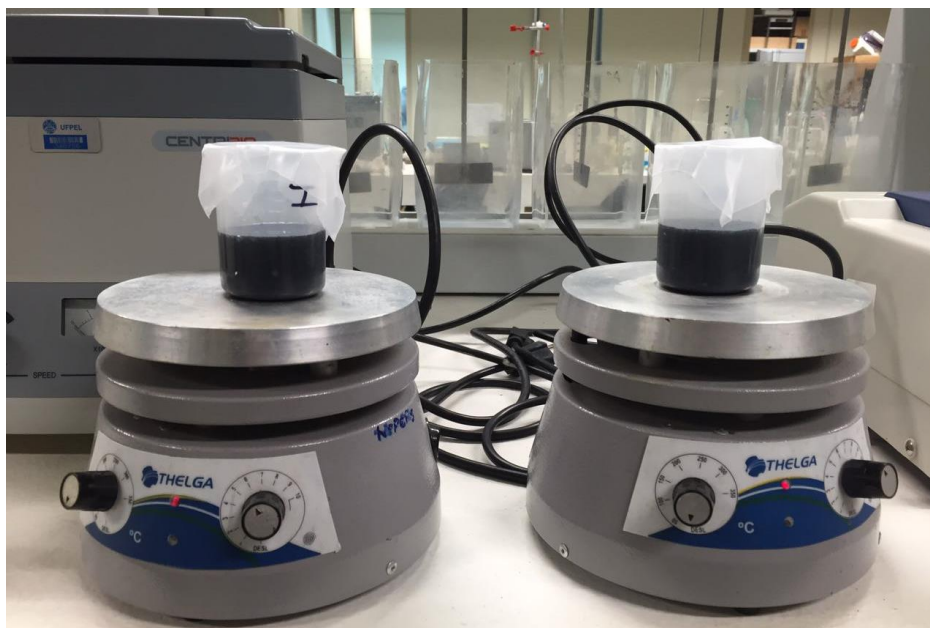


FIGURA 2 – Procedimento de Adsorção de Fósforo

A metodologia Standart Methods for Examination of Water and Wastewater (1995) se mostrou a mais indicada para as análises de fósforo. As leituras de absorvância foram realizadas com auxílio de um espectrofotômetro UV-visível, utilizando comprimento de onda 470 nm e a determinação da concentração inicial e final de cada solução foi calculada de acordo com a curva padrão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos demonstram, conforme apresentado na Tabela 1, que a concentração inicial de fósforo na solução de fosfato era de  $54,36 \text{ mg L}^{-1}$ . A solução em contato com CB, obteve concentração final de fósforo de  $40,25 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto a solução com CA obteve um valor de  $25,79 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores alcançados na adsorção do fósforo utilizando a cinza de casca de arroz evidenciam que o carvão ativado produzido teve maior capacidade de adsorção em relação ao material sem ativação.

TABELA 1. Concentrações de fósforo e porcentagem de remoção para os materiais adsorventes carvão branco (CB) e carvão ativo (CA).

Material Adsorvente	Concentração Inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Remoção (%)
CB	54,36	40,25	25,9
CA	54,36	25,79	52,5

É possível observar que a cinza obtida a partir da casca de arroz teve capacidade de adsorver uma parte do fósforo presente, sendo que CA, a qual sofreu uma ativação ácida, obteve melhor desempenho no processo. Acredita-se que a maioria dos materiais com grande quantidade de carbono já possui certo grau de porosidade e com isso possuem características adsorptivas. Durante a carbonização, o material é pirolisado para remover outros elementos presentes na composição. Essa porosidade pode apresentar-se preenchida por elementos indesejáveis, conseqüentemente torna-se necessária a ativação. Ao longo desse processo, o carvão é submetido a reações químicas, ocorrendo a oxidação dos átomos de carbono, aumentando a área superficial e a porosidade do material (NUNES, 2014; CLARK, 2010).

Tais constatações corroboram com o desempenho superior de CA sob CB como material adsorvente encontrado no presente estudo, pois apesar de ambos terem passado pelo mesmo processo de carbonização a 900°C na caldeira, CA foi ativado quimicamente quando ficou em contato com HCl, enquanto que CB em contato dinâmico apenas com água destilada não foi ativado quimicamente.

PEREIRA, 2014 aponta em seu trabalho um percentual de 51% de remoção de fósforo por carvão ativado comercial. O trabalho ressalta ainda o fato de o carvão ativado comercial ser um produto de alto custo, o que pode inviabilizar a sua utilização em alguns casos. Ao comparar o potencial de adsorção de fósforo do carvão ativado neste trabalho (52,5%), com o carvão ativado comercialmente (51%) podemos perceber que além de ter uma maior eficiência de adsorção, este material ainda possui maior valor agregado devido ao fato de que um rejeito agrícola que seria descartado e teria o seu potencial desperdiçado, passa a ser um produto com valor agregado. Estudos posteriores serão realizados para avaliar o comportamento cinético da cinza ativa sob diferentes condições de produção, variando temperatura, pH e tempo de residência para compreender a capacidade do uso desta cinza no tratamento de efluentes industriais com elevadas concentrações de fósforo.

## CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu a avaliação do uso da cinza da casca de arroz como um material adsorvente. Os resultados obtidos mostram que o emprego deste resíduo agrícola na produção de carvão ativado e sua posterior utilização para adsorção de fósforo deve ser levada em consideração. Em relação às capacidades de adsorção de fósforo, o carvão que ficou em contato com o HCl apresentou maior eficiência quando comparado ao carvão em contato com a água destilada, pois o tratamento químico demonstrou ser responsável pelo aumento da porosidade.

Desta forma, os resultados demonstram que as cinzas da casca de arroz tem grande potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de carvão ativo, e este mesmo carvão tem boa capacidade para adsorver fósforo.

A continuidade do estudo é imprescindível para a obtenção de dados e informações mais precisas em relação ao processo de ativação e de adsorção, para que assim, o produto possa futuramente ser aproveitado como uma alternativa eficaz no tratamento de águas com excesso de fósforo. Neste contexto, as próprias indústrias beneficiadoras de arroz, responsáveis pela geração de um grande volume de cinzas, que apresentam efluentes com grandes concentrações de fósforo poderiam fazer uso das cinzas ativas no tratamento de seus efluentes.

O emprego da cinza proporciona um maior interesse econômico na transformação de um problema ambiental em um produto com alto valor econômico agregado como o carvão ativado, capaz de otimizar o processo e reduzir os custos na produção de arroz.

## REFERÊNCIAS

BAIRD, R. B.; CLESCER, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. Washington: Pharmabooks, 2005.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Grãos**. Monitoramento Agrícola. Safra 2016/2017. 6º Levantamento, mar. de 2017. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 29 de mar. de 2017.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para Uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica. **Química Nova**, Florianópolis, v. 24, n. 6, p. 778-772, 2001.

FAO. Agriculture and Consumer Protection. **Nutritional Contribution of Rice and Impact of Biotechnology and Biodiversity in rice-consuming countries**. 2002. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

FOLETTTO, E. L., et. al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, Santa Maria, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz. **Sílica da casca de arroz garante resistência e durabilidade na construção civil**. 2007. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br>> . Acesso em: 29 mar. 2017.

KLEIN, C.; AGNES, S. A. A. Fósforo: de Nutriente a Poluente. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, 2012.

MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; LOPES, E. J. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, v. 9, n. 3, p 14, 2014.

NUNES, A. S. **Produção de Adsorventes a Partir da Casca de Amendoim Visando a Aplicação na Remoção de Corantes Orgânicos**. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga.

OLIVEIRA, M. P. **Obtenção, Caracterização e Aplicações de Carvão Ativado a Partir de Caroços de Pêssegos**. 2008. 164 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

PEREIRA, P. B. **Adsorvente Obtido de Fonte Renovável Industrial para Diminuição da DQO em Efluentes**. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão (Graduação em Química Industrial) – Projeto Tecnológico do Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SCHETTINO Jr., M. A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.