

# **Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense**

**Roberta Gaidzinski**

Bolsista do Programa de Capacitação Interna, Química Industrial, DSc.

**Vicente Paulo de Souza**

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

## Resumo

O estudo da possibilidade de utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para a redução da concentração de Mn(II) nos efluentes provenientes da mineração da Região Carbonífera Sul Catarinense é descrito neste trabalho. O potencial da casca de arroz foi avaliado a partir de sua forma modificada pelo tratamento com NaOH 0,75 mol/L e de sua forma natural (não modificada), em duas granulometrias: abaixo de 355  $\mu\text{m}$  e na faixa de 355-840 $\mu\text{m}$ . Testes foram realizados para a avaliação das melhores condições de pH para a retenção de Mn(II) em soluções sintéticas com concentração de 3,5mg/L. Os testes revelaram resultados satisfatórios para valores de pH acima de 6,0. Apesar dos testes com a casca de arroz modificada apresentarem menores valores de concentração final de Mn(II) (abaixo do limite de 1,0mg/L estabelecido para o lançamento de efluentes de acordo com a resolução n. 357 da CONAMA), resultados satisfatórios também foram obtidos com a utilização da casca de arroz não modificada.

## 1. Introdução

Tratamento de efluentes tem se tornado um tema importante devido ao seu possível impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes no ambiente com alta concentração de metais, bem como aos seus possíveis efeitos adversos para a saúde humana. Adicionalmente, o aprimoramento nas leis ambientais constituem outro elemento de pressão para mudanças. Recentemente, observou-se um aumento no número de pesquisas sobre tratamento de efluentes alternativos de baixo custo.

Estudos revelaram que materiais lignocelulósicos, como alguns subprodutos da agricultura, têm se mostrado como bons sorventes naturais para a redução da concentração de metais dissolvidos em águas superficiais. Devido ao seu baixo custo, estes materiais podem ser utilizados como alternativa ou complemento aos métodos de tratamento de efluentes mais comumente utilizados. A retenção de íons metálicos em materiais como bagaço de uva e cascas de soja, maçã, amendoim e arroz, ocorre por meio de um processo de troca catiônica nestes resíduos. Tal processo pode ser atribuído à presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, os quais existem tanto na matriz celulósica quanto nos materiais associados com a celulose, como por exemplo, hemicelulose e lignina. As características de cada sorvente dependem das suas propriedades físicas e químicas.

Farinella et.al. (2007) estudaram a capacidade de sorção máxima do bagaço da uva para os íons Cd(II) e Pb(II) com o objetivo de demonstrar o seu potencial de utilização no tratamento de efluentes. Os resultados revelaram

capacidades de sorção satisfatórias para os dois íons. Considerando que o bagaço da uva é prontamente obtido durante a produção de vinho, sendo considerado como rejeito, estas características podem tornar o tratamento de efluentes com este material uma alternativa de baixo custo e ambientalmente correta. Entretanto, alguns desses materiais necessitam de ativação química para utilização como sorventes.

No Brasil, a casca de arroz torna-se uma matéria-prima interessante devido à produção anual de arroz, a qual foi estimada em 12 milhões de toneladas no ano de 2002 (Della et. al., 2001). Este resíduo resulta do processo de beneficiamento do arroz, como um subproduto que representa cerca de 23% do peso do arroz. Esta casca, devido à sua alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, leva a obtenção de produtos de baixa propriedade nutritiva, boa resistência ao desgaste e muita cinza. Atualmente, parte desta casca está sendo utilizada na fabricação de blocos empregados na construção civil, onde substitui a fibra de madeira comumente utilizada. A casca de arroz, devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720kJ/kg), também tem sido largamente utilizada na substituição da lenha empregada na geração de calor e vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos (Della et. al., 2001).

As características sorventes da casca de arroz são dadas pela presença de sílica, celulose, hemi-celulose e lignina neste material (Tarley et al, 2004; Tarley & Arruda, 2004). O processo de captura dos cátions é principalmente efetuado pela reação de troca iônica com os grupos carboxila e hidroxila presentes.

## **2. Objetivo**

O presente trabalho tem como objetivo a análise das características sorventes da casca de arroz para a sua futura utilização em tratamento de efluentes. O efluente real considerado no trabalho é proveniente da indústria da mineração da Região Carbonífera Sul Catarinense. Mesmo após sofrer um tratamento químico inicial envolvendo a neutralização e precipitação por meio da adição de substâncias alcalinas, o teor do íon manganês (II), de cerca de 3,5mg/L, é considerado elevado de acordo com a legislação vigente, necessitando de um tratamento adicional de forma a diminuir este teor a níveis de até 1,0mg/L, limite máximo permitido para efluentes de acordo com a Resolução nº. 357 da CONAMA (CONAMA, 2005). É importante ressaltar que os resultados apresentados neste trabalho foram realizados com a utilização de soluções sintéticas de Mn(II) de concentração 3,55mg/L. Posteriormente, serão realizados ensaios com a utilização do efluente da Região carbonífera a fim de se confirmar a aplicação da casca de arroz como sorvente para o tratamento em questão.

## **3. Procedimento Experimental**

### **3.1. Materiais, reagentes e soluções.**

A casca de arroz (*Oryza sativa L.*) utilizada no trabalho é proveniente da Região de Criciúma – Santa Catarina. Todos os reagentes utilizados no trabalho apresentaram grau analítico e as soluções foram preparadas com a utilização de água deionizada. A solução de Mn(II) foi preparada utilizando MnSO<sub>4</sub> sólido hidratado (Vetec

Química Fina Ltda). Ácido nítrico 65% e hidróxido de sódio em micropérolas (ambos da Vetec Química Fina Ltda) foram utilizados para a preparação das soluções de  $\text{HNO}_3$  0,3 mol/L e  $\text{NaOH}$  0,75 mol/L recomendadas na literatura para a modificação das características sorventes da casca de arroz (Tarley et al, 2004).

### 3.2. Preparação do sorvente sólido (casca de arroz).

Inicialmente a casca de arroz sofreu os processos de lavagem, secagem em estufa na temperatura de 60°C e quartejamento (com a utilização de um quartedor Jones). Posteriormente, a casca de arroz foi triturada com a utilização de um aparelho de liquidificador com lâminas de aço (marca FAET) e passada em peneira para a obtenção do material com duas granulometrias diferentes. Parte do material obtido foi passado em peneira de abertura 42 Tyler (355  $\mu\text{m}$ ), e a outra parte em peneira de abertura 20 Tyler (840 $\mu\text{m}$ ). Após a passagem nas peneiras, a casca foi lavada com água deionizada em um funil de Buchner sob sistema de vácuo para eventual eliminação das impurezas, na proporção de 1g de casca para 20g de água, sendo posteriormente secadas na temperatura de 60° C até peso constante.

O tratamento com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) foi realizado pela adição de 200mL de solução previamente preparada de  $\text{HNO}_3$  0,3 mol/L a 40 g de casca de arroz. Esta mistura sofreu agitação durante 1 hora com a utilização de um agitador do tipo Shaker (marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital). Após este período, a casca foi lavada com a utilização de um sistema de filtração a vácuo com cerca de 720mL de água deionizada. A seguir a casca de arroz foi seca em estufa na temperatura de 60° C até peso constante. Posteriormente, o material seco foi colocado em um becker e misturado a 800mL de solução de  $\text{NaOH}$  0,75 mol/L, ficando sob agitação por 1 hora. Finalmente, cerca de 6400mL de água destilada foram utilizados para a remoção de resíduos de  $\text{NaOH}$  da casca de arroz, a qual foi novamente seca em estufa a 60°C até peso constante.

Os ensaios foram realizados com a utilização da casca de arroz modificada (após o tratamento com  $\text{NaOH}$ ) e com a casca de arroz não modificada (sem tratamento com  $\text{NaOH}$ ), para fins de comparação da capacidade sorvente de ambas as formas.

A análise química da casca de arroz foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de Raios X Bruker-AXS modelo S4-Explorer equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo standerless method.

### 3.3. Estudos de sorção.

Um volume de 25mL de solução sintética de  $\text{Mn(II)}$  com concentração de 3,55mg/L foi colocada em erlenmeyers contendo cerca de 5g de casca de arroz (modificada e não modificada). Também foram realizados ensaios posteriores com a adição de quantidades menores de casca de arroz (1,25; 2,0 e 2,5g). A concentração da solução sintética de 3,5mg/L foi preparada com o objetivo de reproduzir a concentração de  $\text{Mn(II)}$  do efluente real. Estas misturas foram submetidas à agitação com a utilização de um agitador tipo Shaker (marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital) durante o período de duas horas. O pH das soluções foi ajustado em 2, 4, 6, 8 e 10 com a utilização de soluções de  $\text{NaOH}$  1M e  $\text{HCl}$  1M. Este ajuste foi realizado com o objetivo de avaliar

o efeito do pH na adsorção do íon metálico. Além disso, foram realizados testes em branco realizados com a utilização de casca de arroz e água destilada.

#### 4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a análise química da casca de arroz por meio da Fluorescência de Raios X. A análise química da casca revela que a maior parte do material (cerca de 74%) é constituída de matéria orgânica. A composição do material restante constitui-se basicamente de sílica (SiO<sub>2</sub>). A casca de arroz utilizada apresentou um teor de umidade de cerca de 10,3% e perda ao fogo de 74,7%.

Tabela 1: Composição elementar da casca de arroz (% peso).

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MgO	CoO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	WO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Concentração (%)	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,08	0,10	0,20	0,26	0,38	0,39	0,43	23,30

O efeito do pH foi estudado com o objetivo de avaliar as melhores condições de sorção da casca para o íon manganês. A Tabela 2 apresenta a influência do pH da solução na concentração final de Mn(II) (teor de Mn retido). O ensaio foi realizado com a utilização da casca de arroz de granulometria menor (abaixo de 355µm) e não modificada (sem tratamento com NaOH). A concentração inicial de Mn(II) para este ensaio foi de 35,5 mg/L.

Os resultados revelaram que a maior eficiência na retenção do Mn ocorre somente para valores de pH acima de 6,0. Em pHs abaixo deste valor, não foi observada retenção de Mn pela casca de arroz. Portanto, pH's maiores que 6 foram utilizados nos ensaios posteriores para o estudo da adsorção. A concentração final de Mn em pH 2,0 superior a concentração inicial da solução pode ser justificada devido a dissolução de parte do óxido de manganês (MnO) presente na composição da casca (Tarley et.al., 2004, Tarley & Arruda, 2004).

Tabela 2: Porcentagem de Mn (II) retido (%) com a utilização da casca de arroz.

pH	Concentração final (mg/L)	Mn retido (%)
2	46,5	0,0
4	35,2	0,0
6	0,42	98,8
8	0,46	98,7

##### 4.1. Casca de arroz não modificada.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios realizados com a casca de arroz não modificada nas duas granulometrias estudadas com a solução sintética de 3,55mg/L. Os resultados revelaram que a diminuição da granulometria favoreceu o aumento do teor de Mn(II) retido, o que também foi observado anteriormente por Tarley et. al. (2004). A maior eficiência na retenção dos íons Mn(II) foi observada em pH 8 (82,5% para casca de granulometria maior e 86,5% para a casca com granulometria menor). Para a casca com granulometria maior, os

resultados revelaram que o pH 10 foi o que apresentou a maior eficiência na retenção do íon, o que pode ser explicado por uma maior formação de precipitados de óxido de manganês (II) juntamente com a sorção pela casca.

Tabela 3: Porcentagem de Mn (II) retido (%) com a utilização da casca de arroz não modificada.

Concentração Mn sol.sintética (mg/L)	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	pH	Concentração final (mg/L)	Mn retido (%)
3,55	<355	6	0,49	86,2
3,55	<355	8	0,48	86,5
3,55	<355	10	0,54	84,8
3,55	355–840	6	1,30	63,4
3,55	355–840	8	0,62	82,5
3,55	355–840	10	0,69	80,6

#### 4.2. Casca de arroz modificada (após tratamento com NaOH)

A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios realizados com a casca de arroz não modificada nas duas granulometrias estudadas com a solução sintética de 3,55mg/L.

Tabela 4: Porcentagem de Mn (II) retido (%) com a utilização da casca de arroz modificada.

Concentração Mn sol.sintética (mg/L)	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	pH	Concentração final (mg/L)	Mn retido (%)
3,55	<355	6	<0,25	>94,1
3,55	<355	8	<0,25	>94,1
3,55	355–840	6	<0,20	>95,3
3,55	355–840	8	<0,20	>95,3
3,55	355–840	10	<0,20	>95,3

Os resultados obtidos com amostras de casca de arroz modificada apresentaram maior eficiência na retenção do Mn(II) do que os resultados com as amostras de casca não modificada. A explicação para esta maior eficiência na retenção do íon Mn(II) da casca de arroz na forma modificada pode ser relacionada ao fato de que, durante o processo de tratamento com NaOH, a superfície de sorção da casca sofre mudanças estruturais, como a hidrólise de grupos carboxilato e acetato e a perda de alguns óxidos (geralmente presentes na camada externa da epiderme da estrutura das cascas de arroz). De acordo com a literatura, estes fatores provocam a otimização das propriedades de sorção do material, além de aumentar sensivelmente sua superfície de contato (Tarley et al., 2004).

Com base na análise dos resultados de retenção de manganês e concentração final da solução sintética apresentados anteriormente, foi feito um planejamento da próxima bateria de testes de sorção. Para estes

testes, optou-se por utilizar somente a casca de arroz não modificada e com granulometria de 355–840 $\mu$ m (maior), uma vez que os ensaios com a utilização do material nestas condições apresentaram resultados satisfatórios de concentração final de Mn (dentro dos limites aceitáveis pela CONAMA). Além disso, o tratamento químico da casca de arroz e a cominuição para a redução da sua granulometria acarretariam um custo maior no processo.

#### 4.3. Ajuste da massa da casca de arroz.

A Tabela 5 apresenta os ensaios de cinética com a utilização de massas de casca de arroz de 1,25; 2,0 e 2,5g e 25mL de solução sintética de concentração 3,55mg/L e pH 8. Os resultados revelaram que a relação de 1,25g de casca de arroz para 25mL de solução sintética apresentou menores valores pra a concentração final de Mn(II).

Tabela 5: Teste de cinética em pH 8 com diferentes massas de casca de arroz.

Massa de casca (g)	Tempo de agitação (min.)	Concentração final (mg/L)	Mn retido (%)
1,25	30	0,33 (0,08)	94,84
	60	0,30 (0,20)	92,77
	120	0,27 (0,21)	96,43
2,0	30	0,47 (0,13)	94,27
	60	0,41 (0,09)	96,15
	120	0,36 (0,02)	96,53
2,5	30	0,55 (0,22)	96,53
	60	0,51 (0,06)	98,97
	120	0,36 (0,30)	94,37

Coeficientes de variação entre parênteses.

#### 4.4. Preparação dos ensaios em coluna

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da casca de arroz como sorvente em tratamento de efluentes, foram realizados alguns testes preliminares visando verificar a estabilidade mecânica destes materiais podendo-se prever, então, seu comportamento no sistema de tratamento proposto. Os seguintes ensaios foram realizados (Azevedo et al., 2007): Absorção de água, Determinação do inchamento do material estático, Teste de resistência mecânica e Densidade. Estes testes apresentaram resultados satisfatórios para a utilização da casca de arroz em ensaios em coluna.

### 5. Conclusões

Os resultados preliminares mostraram-se satisfatórios quanto à eficiência da retenção de íons manganês (II) em soluções aquosas com a utilização de casca de arroz como sorvente. O processo de modificação deste material permitiu um aumento na sua capacidade sorvente de até 32% em relação ao material não modificado. Porém, os

ensaios com a utilização de casca de arroz não modificada e com maior granulometria também apresentaram resultados de concentração de Mn(II) final abaixo do teor permitido de 1,0mg/L para o lançamento de efluentes (CONAMA, 2005). Estas condições tornam o processo mais econômico, já que dispensa as etapas de modificação química e cominuição do material. A próxima etapa deste trabalho consistirá na realização de ensaios de sorção em coluna. Um sistema está sendo montado com a utilização de duas colunas e uma bomba peristáltica. Este sistema funcionará inicialmente com a utilização de solução sintética e posteriormente com o efluente real proveniente da Região Carbonífera Sul Catarinense.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro à realização deste estudo e ao Laboratório da Coordenação de Análises Ambientais do CETEM pela realização das análises químicas.

## **Referências Bibliográficas**

AZEVEDO, B.S. M., WALCHAN, G. M., REICHWALD, D. , RIZZO, A.C.L., LEITE, S. G. F., SOBRAL, L. G. S., SANTOS, R.L.C. Utilização da casca de coco verde como suporte à formação de biofilmes microbianos visando o tratamento de efluentes. XXII ENTMME, novembro 2007.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº. 357 de 17/03/2005.

DELLA, V.P., KUHN, I., HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n.6, p.778-782, 2001.

FARINELLA, N.V., MATOS, G.D., ARRUDA, M.A.Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, p.1940-1946, 2007.

MOHAN, D., CHANDER, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite – a low cost sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1545-1553, 2006a.

MOHAN, D., CHANDER, S. SINGLE, Binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 76-87, 2006b.

TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, v. 77, p.163-175, 2004.

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, p. 987-995, 2004.