

# Estudo do tratamento alternativo de efluentes com a utilização de casca de arroz

**Alexandre Clemente Pinheiro**  
Bolsista de Iniciação Científica, Química, UFF

**Roberta Gaidzinski**  
Orientadora, Química Industrial, D. Sc.

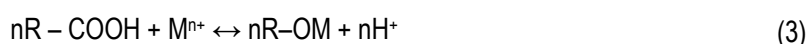
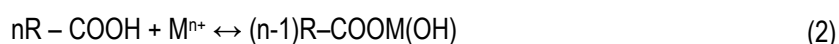
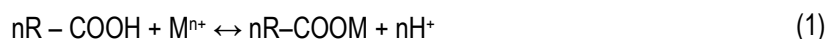
**Vicente Paulo de Souza**  
Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

## Resumo

Foram realizados estudos quanto a sua aplicação de casca de arroz para o tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de manganês (II), avaliando-se parâmetros como relação massa/volume de solução, pH, tempo de aplicação e capacidade máxima de retenção útil para a forma natural da casca bem como suas formas quimicamente tratadas descritas na literatura (tratamento com NaOH e KHPO<sub>4</sub>). Observou-se concentrações finais em acordo com o índice CONAMA para efluentes industriais (1,0 mg/L), em todos os casos estudados, para concentrações iniciais de até 20 mg/L, havendo grande destaque para a casca tratada com rejeitos do tratamento por NaOH em virtude de sua maior viabilidade econômica.

## 1. Introdução

Diversos estudos vem sendo realizados com a utilização da casca de arroz como sorvente natural para a remoção de íons de metais pesados no tratamento de efluentes (Della et al. 2001; Krishnani et al. 2007; Kumar & Bandyopadhyay, 2006; Pinheiro & Gaidzinski, 2007), devido a sua grande disponibilidade e capacidade de reaproveitamento (Della et al., 2001; Tarley et al., 2004). A principal característica deste sorvente reside em sua propriedade de troca catiônica devido a presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, os quais existem na matriz celulósica dos materiais associados com a celulose, como por exemplo, hemicelulose e lignina (Farinella et al., 2007). Portanto, a ligação do íon metálico ao sorvente envolve interação eletrostática entre os cátions metálicos e os grupos negativamente carregados nas paredes celulares (Krishnani et al., 2007).



Diferentes métodos de tratamento químico da casca de arroz são descritos no meio literário (Mohan & Sreelakshmi, 2008; Kumar & Bandyopadhyay, 2006), os quais visam um aprimoramento das propriedades de retenção deste sorvente; dentre alguns exemplos, podem ser descritos o processo de fosfatação (Mohan & Sreelakshmi, 2008) e os tratamentos com hidróxido de sódio, ácido tartárico e carbonato de sódio (Tarley et al., 2004; Wong et al., 2003; Kumar & Bandyopadhyay, 2006). Tais processos tem como objetivo aumentar o

número de grupos ligantes do material sorvente em questão, além de prolongar sua resistência estrutural ao uso prolongado bem como sua baixa capacidade de troca iônica em comparação com resinas sintéticas; em processos como o do tratamento com NaOH (Tarley et al., 2004) e o do tratamento com KHPO<sub>4</sub> (Mohan & Sreelakshmi, 2008), a conversão dos grupos hidroxila e carboxila presentes na estrutura em seus respectivos ânions ocorre por meio da alcalinização do meio, o que acentua o efeito de retenção iônica pelas estruturas ligantes da casca de arroz, sendo o último caso diferenciado pela implementação de grupos fosfato na matriz estrutural (Mohan & Sreelakshmi, 2008).

## **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, sendo o trabalho baseado na situação atual de certas mineradoras sul-catarinenses cujas concentrações finais de Mn(II) em seus efluentes mantêm teores em torno de 3,5 ppm, estando em desacordo com o limite de 1,0 ppm estabelecido por lei pela legislação vigente (CONAMA, 2005); dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo visar as características deste sorvente quanto à remoção de íons metálicos como Mn(II) de efluentes industriais sob a concentração anteriormente descrita e em concentrações de até 120 ppm, baseando-se em resultados obtidos anteriormente (Pinheiro & Gaidzinski, 2007) e comparando o desempenho do sorvente sem tratamento com suas formas quimicamente alteradas por processos como o tratamento com KHPO<sub>4</sub> (fosfatação) e o tratamento com NaOH, além de desenvolver técnicas capazes de gerar uma aplicação economicamente viável deste material por meio do reaproveitamento do descarte dos tratamentos para a ativação química de novas quantidades de casca, inicialmente estudado para o caso do último tratamento.

## **3. Metodologia**

### *3.1 Materiais e procedimentos utilizados*

A casca de arroz (*Oryza sativa* L.) utilizada no trabalho é proveniente da Região de Criciúma – Santa Catarina, a qual passou por um processo de lavagem, quarteamento e de análise química por meio de fluorescência de raios X. Tendo-se como base os resultados obtidos em estudos anteriormente realizados sobre o assunto (Pinheiro & Gaidzinski, 2007), foram tomadas como condições ideais de trabalho para a casca nos ensaios de sorção (realizados em erlenmeyers por meio de agitação constante no agitador tipo shaker marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital): pH do meio em torno de 8 (regulado através de solução de NaOH 1M); tamanho de casca entre 0,355 e 0,840 mm (obtida por trituração e peneiração do material), relação massa/volume de 1 g para 1 mL e tempo de agitação de 2 horas. Os métodos de tratamento químico utilizados para comparação com a forma natural de casca foram baseados nas técnicas descritas por Tarley et al. (2004) e Mohan & Sreelakshmi, (2008), sendo que todos os reagentes utilizados no trabalho apresentaram grau analítico e as soluções sintéticas de Mn(II) preparadas com a utilização de água deionizada e MnSO<sub>4</sub> sólido hidratado (Vetec Química Fina Ltda).

No intuito de se averiguar os resultados possíveis com a forma não triturada da casca (casca bruta) e alterada quimicamente, um ensaio prévio foi realizado com a aplicação deste material, alterado pelo processo de tratamento com NaOH, para a retenção de Mn(II) em amostras de soluções de concentrações iniciais de 3,5; 10; 20; 50; 80; 100 e 120 ppm deste íon, sob as condições consideradas ideais. Uma vez obtidos tais resultados, prosseguiu-se com um mesmo tipo de análise para as formas do sorvente alteradas por NaOH e por fosfatação sob a granulometria "ideal", bem como para a sua forma natural de mesmo tamanho; ensaios sob mesma curva de concentrações também foram realizados para a forma do sorvente alterada por rejeitos das etapas do tratamento por NaOH (sob granulometria ideal), de forma a se estudar uma possibilidade de redução de custos e de viabilização econômica dos processos de tratamento químico.

As alterações superficiais causadas pelos tratamentos utilizados foram analisadas por meio do microscópio eletrônico de varredura marca LEICA modelo S440, sendo a análise das concentrações das soluções utilizadas e das concentrações finais obtidas disponibilizadas por intermédio da Coordenação de Análises Mineraias do Centro de Tecnologia Mineral (COAM – CETEM) e através do método descrito pela norma NBR 14342 da ABNT.

### 3.2 *Descrição dos tratamentos químicos*

#### 3.2.1. *Tratamento com NaOH*

50 g de casca foram inicialmente lavados com 200 mL de uma solução 0,03 M de HNO<sub>3</sub>, sendo em seguida a casca lavada com cerca de 900 mL de água destilada e colocada para secar a 60° C até peso constante; após, a massa remanescente foi tratada sob agitação constante durante 1 hora com 1 L de uma solução 0,75 M de NaOH, sendo posteriormente lavada com aproximadamente 8 L de água destilada e secada até peso constante novamente a 60° C;

#### 3.2.2 *Tratamento com KHPO<sub>4</sub>*

Após diversos processos de lavagem com água destilada e posterior secagem a 60° C, 50 g do material foram tratados com 1 L de uma solução 1,0 M de K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, misturando-se por um período de 24 h; após o período, o material foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada, sendo posto para secar a 60° C até peso constante.

#### 3.2.3 *Tratamento com rejeitos das etapas do tratamento com NaOH*

50 g de casca foram lavados com 200 mL do filtrado da lavagem com HNO<sub>3</sub> do tratamento com NaOH, sendo o sorvente em seguida lavado com cerca de 900 mL de água comum e colocado para secar a 60° C até peso constante; após, a massa remanescente foi tratada sob agitação constante durante 1 hora com 1 L do filtrado do tratamento com a solução 0,75 M de NaOH, sendo posteriormente lavada com aproximadamente 8 L de água comum e secada até peso constante novamente a 60° C.

## 4. **Resultados e discussão**

### 4.1 Características do sorvente e de suas formas alteradas quimicamente.

A análise química da casca por fluorescência de raios x revela que a maior parte do material (cerca de 74%) é constituída de matéria orgânica, sendo a composição restante do material constituída 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. Análise química da casca de arroz.

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

A figura 1 demonstra as fotos da superfície do sorvente obtidas através da análise por microscopia de varredura eletrônica, respectivamente, para a forma sem tratamento, alterada por fosfatação e alterada por tratamento com NaOH sob granulometria ideal e sem trituração; observa-se, de uma maneira geral, que ambos os tratamentos químicos aumentaram a superfície de contato do sorvente em relação a sua forma não tratada, sendo notada uma perda significativa de matéria orgânica durante os processos em virtude do elevado escurecimento do efluente de suas respectivas etapas principais.

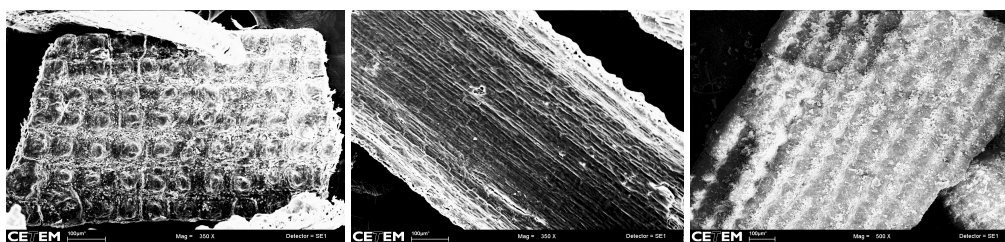


Figura 1. Fotos obtidas por MEV das formas fosfatada, tratada com NaOH e normal da casca de arroz (respectivamente, da esquerda para a direita)

#### 4.2 Efeito dos tratamentos químicos na casca de arroz

A figura 2 demonstra o comportamento da casca sem tratamento e tratada com fosfatação, com NaOH e com os rejeitos deste último tratamento, sob as condições consideradas ideais, para uma curva de concentrações de Mn (II) de 3,5; 10; 20; 50; 80; 100 e 120 ppm. Notou-se que, no geral, para concentrações iniciais de até 20 ppm as concentrações finais obtidas se encontraram abaixo de 1 ppm, estando coerentes com a resolução CONAMA (1,0 ppm); acima deste valor, observou-se que os rendimentos de retenção apresentaram uma certa queda a medida em que se aumentavam os valores de concentração inicial, em virtude do aumento da saturação dos grupos ligantes, embora permanecessem em torno de 90 e 100% em todos os casos (Tabela. 3).

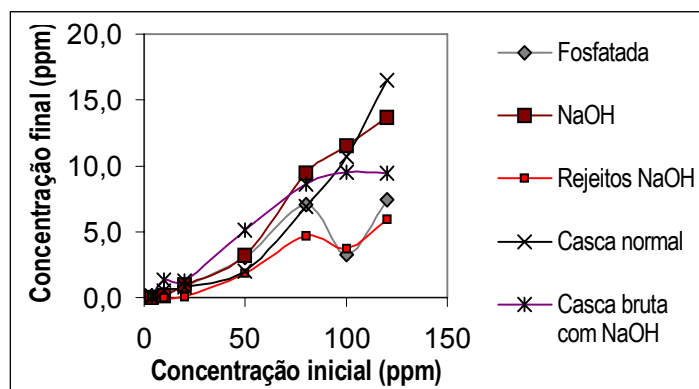


Figura 2. Concentrações finais obtidas através dos ensaios com a curva de concentrações de Mn(II).

Tabela 2. Concentrações finais médias obtidas para os tipos de casca utilizados.

Concentração inicial	Fosfatada	NaOH	Rejeitos NaOH	Casca normal	Casca bruta com NaOH
3,5	0,1500	0,0050	0,0555	0,1100	0,1325
10	0,3200	0,1311	0,0022	0,5480	1,3250
20	0,8800	0,9494	0,0386	0,7967	1,2305
50	3,0836	3,2023	1,8876	2,0300	5,1350
80	7,0761	9,4661	4,6729	6,8800	8,6467
100	3,2956	11,5485	3,7463	10,6800	9,5062
120	7,4695	13,6928	5,9700	16,5400	9,4088

Tabela 3. Rendimentos de retenção (%) de íon Mn (II) para os tipos de casca utilizados.

Concentração Inicial	Fosfatada	NaOH	Rejeitos NaOH	NaOH casca bruta	Casca normal
3,5	95,70	99,86	98,41	96,21	96,86
10	96,80	98,69	99,98	86,75	94,52
20	95,60	95,25	99,81	93,85	96,02
50	93,80	93,59	96,22	89,73	95,94
80	91,10	88,17	94,16	89,19	91,40
100	96,70	88,45	96,25	90,49	89,32
120	93,77	88,59	95,02	92,16	86,22

O comportamento da casca em sua forma não triturada e alterada por NaOH foi o que apresentou a pior

capacidade de retenção do íon, possibilitando uma concentração legalmente aceitável apenas para uma concentração inicial de 3,5 ppm. O mesmo tratamento para o sorvente na granulometria ideal se mostrou melhor que o procedimento de fosfatação até a concentração de 10 ppm, sendo que a partir desta apresentou rendimentos inferiores até mesmo em relação a forma não tratada; uma explicação para este fato pode ser revelada por meio da possibilidade da ligação dos grupos aniônicos formados com íons sódio presentes em excesso devido ao tratamento, prejudicando a retenção dos íons Mn (II). Tal fenômeno também foi observado no caso da ativação por fosfatação em virtude da presença excessiva de íons potássio, levando a rendimentos inferiores aos da forma não tratada no intervalo de concentrações iniciais de 20 a 80 ppm; entretanto, os rendimentos obtidos sob as mesmas condições foram superiores ao caso da ativação por NaOH, o que pode ser explicado pelo fato de que, neste processo, ocorreu a implementação de grupos fosfato na estrutura do sorvente juntamente com a de grupos carregados semelhantemente obtidos por meio da ativação por NaOH, o que de certa forma compensou a interferência presente e permitiu rendimentos superiores aos da forma não tratada em concentrações iniciais superiores a 80 ppm, enquanto o mesmo ocorreu para a casca do tratamento anterior apenas a partir de 100 ppm.

Os ensaios com a forma de casca alterada por rejeitos do tratamento com NaOH foi a que apresentou os melhores rendimentos na maior parte das concentrações empregadas, permitindo-se concluir que a concentração limite para a obtenção de resultados legalmente aceitáveis pode estar na faixa de 20 a 40 ppm, segundo a análise da concentração final obtida para a concentração inicial de 20 ppm (tida como concentração limite para as demais formas). Os resultados podem ser explicados pelo fato de que, com o uso dos rejeitos das etapas de tratamento com NaOH, a interferência por cátions sódio foi reduzida uma vez que parte dos mesmos ficaram retidos no sorvente do tratamento original, o que, somado ao fato de que o pH dos rejeitos de cada etapa não sofreu alterações significativas em relação as respectivas soluções iniciais, o processo de ativação permaneceu inalterado em relação a sua maneira original. Além disso, a elevada composição orgânica do meio permitiu uma maior interatividade com a superfície do sorvente, aumentando a eficiência do ataque químico do processo e, conseqüentemente, gerando uma maior superfície de contato no material em relação ao caso do tratamento original.

## **5. Conclusão**

Os dados apresentados permitem concluir que a casca de arroz, em todas as formas estudadas neste trabalho, possui um grande potencial como sorvente natural para o tratamento de efluentes industriais para concentrações de até aproximadamente 20 mg/L de Mn(II), uma vez que nestes casos as concentrações finais se encontraram abaixo da concentração de 1,0 mg/L estabelecida pelo índice CONAMA para efluentes industriais. Pode-se observar que os processos de “ativação” da casca se mostraram de certa forma eficientes, merecendo certo destaque o processo de reutilização dos rejeitos do tratamento com NaOH, cujos resultados foram, no geral, os melhores encontrados. Tal técnica demonstra a possibilidade da obtenção de um sorvente natural de custo extremamente reduzido e de notável eficiência quanto ao tratamento de efluentes industriais.

## 6. 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, bem como aos colaboradores Otávio Gomes e Yaci Farias (Coordenador PIBIC e bolsista de Iniciação Científica do CETEM, respectivamente) pela assistência dada para a elaboração deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – “Água – Determinação de manganês. Método colorimétrico do indicador PAN 1-(2-piridilazo)-2-naftol”. NBR 14342, Rio de Janeiro, 1999, 3p.

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.

KRISHNANI, K.K., MENG, X., CHRISTODOULATOUS, C., BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, 2007 (article in press).

KUMAR, U., BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, v.97, p.104-109, 2006.

MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p.75–82, 2008.

PINHEIRO, A. P.; GAIDZINSKI, R. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. In: ANAIS DA XV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Cidade Universitária, Brasil. **XV Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM, 2007. 7 pgs.

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.

WONG, K.K., LEE, C.K., LOW, K.S., HARON, M.J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochemistry**, v.39, 437-445, 2003.