

Uso da cinza da casca de arroz na adsorção de cromo hexavalente

Hugo Calixto Fonseca^{1*}, Silvana Calixto Fonseca², Cláudia Aparecida Fernandes Pereira³

Resumo

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por metais pesados. A proposta deste estudo é avaliar a influência da concentração inicial da solução padrão, pH e tempo de contato na adsorção de cromo hexavalente (Cr VI) pela casca de arroz. A matéria-prima utilizada passou pelo processo de calcinação. As amostras de cinzas foram submetidas aos ensaios de adsorção com soluções padrões de Cr (VI) em concentrações de 1 a 5 ppm, por meio de espectrometria de massa atômica com plasma acoplado. Resultados obtidos demonstraram que as soluções de pH 2 obtiveram as maiores quantidades adsorvidas, com remoção máxima de 78,4% de cromo hexavalente na solução padrão de concentração de 1 ppm, após uma hora de contato. Pode ser concluído que a cinza da casca de arroz é um potencial adsorvente devido elevada capacidade de adsorção de íons Cr (VI).

Palavras-chave: Metais pesados. Resíduo. pH. Adsorvente.

Use of rice husk ash on the hexavalent chromium adsorption

Abstract

Currently, heavy metals contamination in water is one of main issues concerning environmental pollution. The purpose of this work was to evaluate the effects of initial concentration of the standard solution, pH and time of contact in the absorption of the hexavalent chromium (Cr VI) by rice husk. The utilized raw material was previously undergone to a calcination process. Ash samples were employed in adsorption experiments using standard Cr (VI) solutions at a concentration range of 1 to 5 ppm, and data were acquired through coupled plasma mass spectrometry. The analysis of results suggests that solutions with pH 2 showed the highest adsorption capacity, reaching maximal removal of 78.4% hexavalent chromium in standard solution at concentration of 1 ppm, after one hour incubation. Thus it can be concluded that rice husk ashes are a potential ion adsorbent because of its high adsorption capacity of Cr (VI) ions.

Keywords: Heavy metals. Residue. pH. Adsorbent.

¹Engenheiro de alimentos da Universidade Federal de Minas Gerais

*Autor para correspondência: hugocfonseca@yahoo.com.br

²Graduada em Engenharia Química pela Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros

³Docente da Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros

Recebido para publicação em 26 de outubro de 2015

Aceito para publicação em 22 de fevereiro de 2016

Introdução

O aumento das atividades industriais tem intensificado um dos grandes problemas globais, a poluição de águas superficiais, proveniente, na maioria das vezes, do descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas. A contaminação da água por metais pesados tem se tornado um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas, uma vez que, mesmo em baixas concentrações, possuem alta toxicidade e não biodegradabilidade dessas espécies. Sendo assim, é de grande importância a utilização de processos que reduzam a concentração de metais nos efluentes líquidos, minimizando esses danos (MOREIRA, 2010). Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar densidade igual ou superior a 5 g cm⁻³ ou quando seu número atômico for maior que 20 (CAZIÑARES-VILLANUEVA, 2000). Dentre esses metais, destaca-se o cromo, que apresenta diversas aplicações industriais, no entanto, a sua vasta utilização e seus compostos pelas indústrias modernas resultam na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. As principais fontes de contaminação com íons cromo são efluentes de indústrias de galvanização e curtumes (FRANCISCHETTI, 2004).

Baroni *et al.* (2005) descrevem que os íons de cromo podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação, sendo as formas trivalente e hexavalente os mais encontrados na natureza e, portanto, os mais presentes em efluentes aquáticos. Devido à alta toxicidade comprovada por sua ação carcinogênica, efluentes contendo cromo hexavalente não podem ser descartados diretamente em mananciais aquíferos ou em rede de esgoto (RUOTOLO; GUBULIN, 2003).

Dentre os métodos empregados para descontaminação de efluentes contendo metais pesados, o uso de adsorventes de baixo custo tem sido considerado uma ótima alternativa. Dessa forma, o uso de cinza de casca de arroz como material adsorvente tem despertado o interesse de pesquisadores, visto que os adsorventes comerciais, como o carvão ativo, apresentam um custo bastante elevado (SRIVASTANA; MALL; MISHRA, 2006).

A casca de arroz, resíduo gerado pelo

processo de beneficiamento de arroz, é um material fibroso composto principalmente de celulose, lignina e resíduo orgânico. Como fonte de geração de energia pela combustão desse resíduo, é produzida a cinza de casca de arroz, subproduto rico em sílica, tornando-a um resíduo valorizado. Se a cinza da casca de arroz for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, fechar-se-á o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima (Foletto *et al.*, 2005).

Objetivando reduzir a geração de resíduos industriais e agrícolas, tem-se cada vez mais investido em fontes alternativas, como os adsorventes de baixo custo para minimização dos impactos causados por esses resíduos. As indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes por meio da adoção de procedimentos que visam à menor geração ou à remoção de elementos tóxicos dos seus efluentes industriais.

Este estudo tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da casca de arroz na remoção de íons de cromo hexavalente (CR VI), bem como estudar a influência da concentração inicial da solução, pH e tempo de contato na adsorção do metal.

Material e métodos

O subproduto – casca de arroz, oriundo do processo de beneficiamento do arroz, foi cedido por indústria localizada na cidade de Montes Claros, região norte do Estado de Minas Gerais. A casca de arroz é normalmente utilizada como combustível queimado em siderúrgicas e em baias para acomodação de animais.

A Cinza da Casca de Arroz (CCA foi preparada a partir da calcinação em fogão à lenha em temperatura aproximada de 500°C durante 1 hora e 30 minutos. No primeiro momento do processo de calcinação, a casca de arroz foi colocada dentro de uma lata, a fim de deixá-la mais seca. Posteriormente, a casca de arroz foi colocada sobre uma tampa, para então ocorrer a calcinação. Logo após a calcinação, a CCA foi acondicionada em dessecador por aproximadamente 24 horas.

Os ensaios de adsorção foram realizados com solução padrão de Cr (VI). Para o preparo das soluções, usou-se o reagente dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), previamente

seco em estufa a 105°C por 1 hora. As soluções padrões foram preparadas em 1 litro de água destilada nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 ppm, dissolvendo-se o reagente.

Pesou-se 10 g da CCA que foram colocados em erlenmeyers de 250 mL devidamente identificados, em duplicata. Adicionou-se 100 mL da solução padrão de dicromato de potássio a 1 ppm em cada erlenmeyer, ajustando previamente o pH da solução com solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹, para valores iguais a 1 e 2. Esse mesmo procedimento foi realizado com soluções de 2, 3, 4 e 5 ppm, sempre fazendo o ajuste prévio do pH.

O sistema assim preparado (solução/adsorvente) foi mantido em contato durante 1, 2 e 3 horas experimentais. Após cada hora, fez-se filtração do sistema, recolhendo o filtrado em frasco de plástico, devidamente limpo e seco. O mesmo foi identificado e reservado para posterior determinação da concentração de cromo hexavalente residual, a partir do método analítico de espectrometria de massas.

A análise para quantificação do elemento cromo foi realizada no laboratório de uma empresa do ramo siderúrgico localizada no município de Bocaiúva, região norte do Estado de Minas Gerais, com a utilização do aparelho de Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) da marca Spectro Sul Americana, modelo Spectro Arcos.

A capacidade de adsorção do íon Cr (VI) sobre o adsorvente (cinza da casca de arroz) foi calculada pela Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \cdot V \quad (1)$$

Onde :

q = a quantidade do metal adsorvida;

C₀ = a concentração inicial da solução;

C_{eq} = a concentração final do metal em equilíbrio na solução;

m = a massa do material adsorvente;

V = o volume.

A eficiência de adsorção (remoção) foi calculada usando a Equação 2:

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

R = a eficiência de adsorção;

C₀ = a concentração inicial do íon Cr (VI);

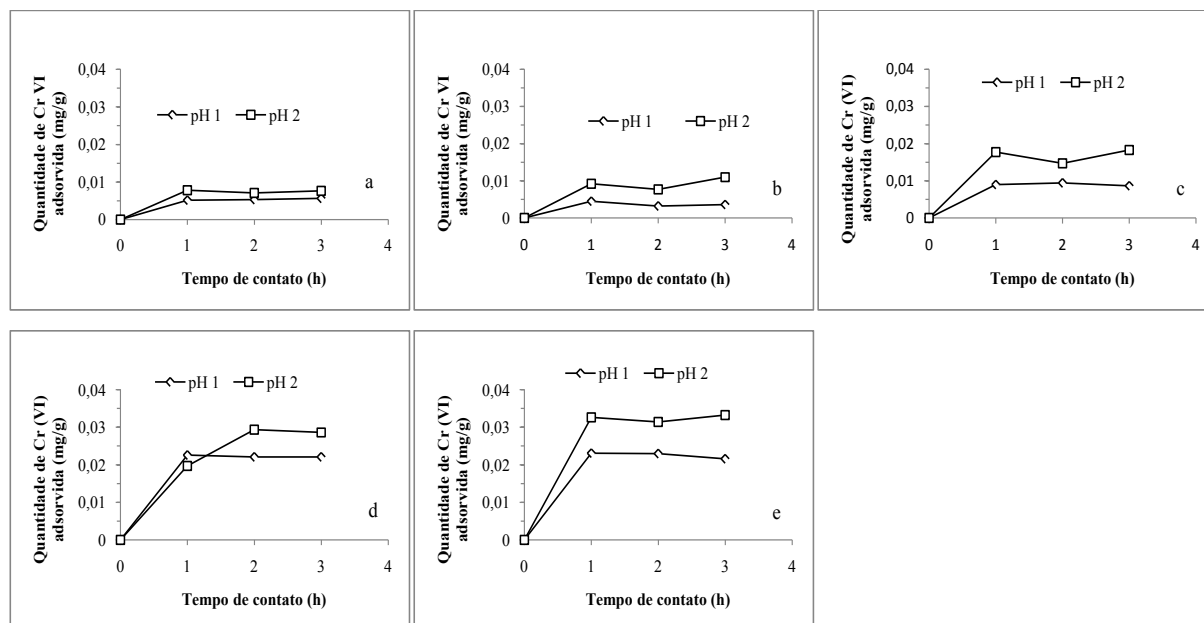
C_f = concentração final do íon Cr (VI).

Resultados e discussão

Em uma avaliação feita desses resultados, verificou-se que as melhores remoções do íon Cr (VI) ocorreram no comprimento de onda igual a 285 nm, portanto, os estudos feitos e discutidos daqui em diante correspondem a esses resultados.

Considerando que no tempo inicial não havia Cr (VI) adsorvido, constatou-se que o processo de adsorção é dependente do pH, sendo que a capacidade de interação do Cr (VI) com o adsorvente (cinza da casca de arroz) foi maior nas soluções em valores de pH igual a 2 (GRÁFICO 1). Ademais, quanto maior foi a concentração da solução, maior foi a quantidade absorvida. Segundo Cossich (2000), o pH da solução tem grande influência na capacidade de remoção do Cr (VI) e maiores remoções de cromo foram obtidas em pH 2.

Gráfico 1 - Quantidade de cromo hexavalente adsorvida (mg/g) após três horas em soluções padronizadas de 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 ppm (e), em pH 1 e 2



Fonte: Elaborado pelos autores, 2015.

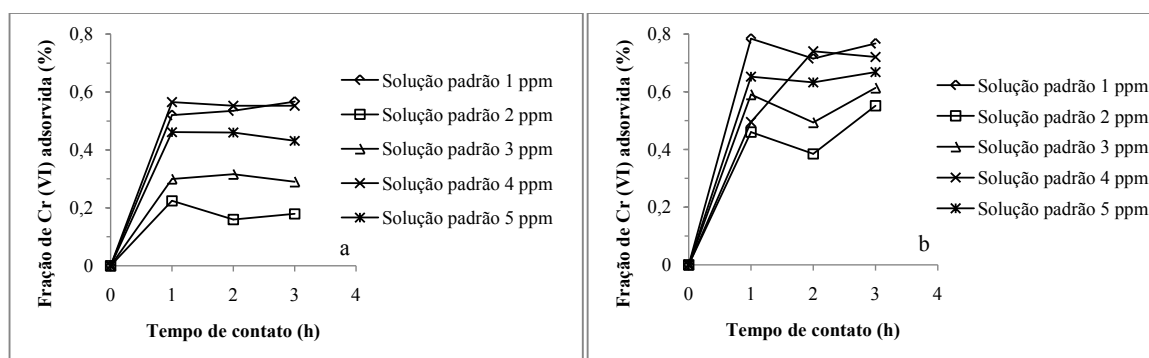
É possível observar menores valores para as frações adsorvidas do Cr (VI) para pH 1 em todas as concentrações iniciais quando comparados com pH 2. Isso pode ser explicado por dois motivos: redução do Cr (VI) a Cr (III), uma vez que para valores de pH mais baixos há essa ocorrência (MOREIRA, 2007), ou alteração na estrutura do adsorvente (cinza da casca de arroz).

O aumento do pH das soluções favorece o aumento da concentração de OH⁻ presentes na superfície do adsorvente. Os íons OH⁻, por sua vez, competem com o íon Cr (VI) pelos sítios adsorventes o que pode reduzir a adsorção de

Cr (VI) pelo material. Além disso, a presença de hidroxilas nos poros do adsorvente pode aumentar a resistência à transferência dos íons Cr (VI) do seio da solução ao sítio adsorvente, localizado no interior desse poro.

A remoção do íon Cr (VI) foi proporcional ao aumento da concentração das soluções até atingir um equilíbrio, com exceção da solução de concentração inicial de 1 ppm (GRÁFICO 2). Em ambas as soluções, a fração de Cr (VI) adsorvida foi maior na primeira hora de contato, com remoção máxima de 78% após uma hora em solução padrão de 1 ppm com pH 2.

Gráfico 2 - Fração de cromo hexavalente adsorvida (%) após três horas em soluções padronizadas de 1, 2, 3, 4 e 5 ppm, com pH 1 (a) e 2 (b)

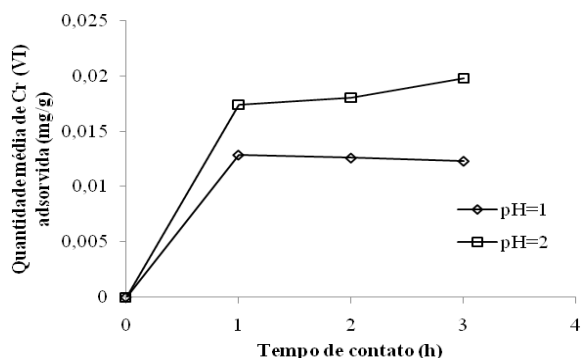


Fonte: Elaborado pelos autores, 2015.

O máximo de adsorção de Cr (VI) ocorreu em pH 2 e m pesquisa realizada por Al-Othman; Ali; Naushad (2012) com carvão ativado de casca de amendoim. Esse mesmo pH e o tempo de contato de duas horas foram os responsáveis pela remoção média de 66% do cromo de soluções aquosas, melhor resultado encontrado por Rezende *et al.* (2014), que utilizaram pó de sementes de acerola. Franco; Castro; Walter (2015) obtiveram melhores resultados utilizando pó da casca de banana como bioissorvente, com valores de remoção acima de 80%. Agrafioti; Kalderis; Diamadopoulos (2014) constataram em seus estudos que a casca de arroz foi capaz de remover 42% e 18% de Cr (III) e Cr (VI), respectivamente. Carvão ativado do mesmo produto foi responsável pela adsorção de 95,2% de cromo hexavalente após 150 minutos de contato em solução de pH 2 (AHMED; ATTAR; PARANDE, 2012) e por 80% após 240 minutos em solução de pH 1 (KIELING; MORAES; BREHM, 2009).

De acordo com o Gráfico 3, observa-se que a solução de pH 2 obteve maiores adsorções de Cr (VI) e, como mencionado anteriormente, a primeira hora de contato mostrou ser determinante na quantidade removida. Embora as soluções de pH 1 tenha atingido o equilíbrio no tempo de contato de uma hora, a quantidade de Cr (VI) absorvida nas soluções de pH 2 atingiu valor máximo após três horas de contato, porém esse aumento foi apenas de 14% maior que a primeira medição.

Gráfico 3 - Média da capacidade de adsorção do íon Cr (VI) para as soluções de concentração inicial de 1 a 5 ppm em valores de pH 1 e 2, respectivamente, em relação aos tempos de contato de 1, 2 e 3 horas



Fonte: Elaborado pelos autores, 2015.

Contudo, a cinza da casca de arroz apresenta estrutura capaz de interagir com os íons cromo hexavalente, que apresentam elevada toxicidade em meio ambiental. Tal interação sugere que há um mecanismo de complexação em que estruturas presentes nas cinzas funcionam como ligantes, estabelecendo interação com os íons de cromo de maneira estável.

Autores têm avaliado a utilização da fibra de coco na remoção de metais pesados e encontrado resultados eficientes de bioissorção em diferentes faixas de pH, ácidos e básicos (FERREIRA *et al.*, 2012), corroborando com os resultados encontrados por Barbosa *et al.* (2014) que utilizaram biocarvão do bagaço de cana, apesar de concluírem que pH mais elevado favorece a adsorção de metais pesados. Eficiência de remoção de cobre (II) acima de 99% em soluções de diferentes pH foi obtida por Pinto; Silva; Saraiva (2013) com carvão ativado a partir do caroço de buriti. Ainda segundo os autores, o tempo de contato de 15 minutos entre o adsorvente/adsorvato foi suficiente para atingir essa eficiência. Resultados não tão satisfatórios foram reportados por Barros (2014) na remoção de chumbo, com percentual máximo alcançado de aproximadamente 53% após 60 minutos de contato, utilizando casca de abacaxi como adsorvente.

Conclusão

Os testes realizados demonstraram que há influência significativa das variáveis no processo de remoção do íon Cr (VI). A influência do pH da solução apresentou ser parâmetro fundamental, sendo o pH 2 o de melhor resultado na adsorção do metal avaliado.

O tempo de contato de uma hora foi suficiente para atingir elevados valores de remoção e o aumento da concentração do metal nas soluções foi proporcional à capacidade de adsorção por parte da cinza da casca de arroz.

A cinza da casca de arroz apresentou elevada capacidade de adsorção devido à diminuição satisfatória das concentrações de íons Cr (VI) e pode ser utilizada como material adsorvente de baixo custo.

Referências

- AGRAFIOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 309-314, 2014.
- AHMED, I.; ATTAR, S. J.; PARANDE, M. G. Removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from industrial wastewater by using biomass adsorbent (rice husk carbone). **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, p. 92-94, 2012.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238-247, 2012.
- BARBOSA, P. R. C. *et al.* Uso do biocarvão de bagaço de cana na remoção de metais pesados de água sob diferentes condições de pH's. **Águas Subterrâneas**, III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2014.
- BARONI, P. *et al.* Adsorção de cromo em coluna de leito fixo, utilizando quitosana natural e reticulada. *In*: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** São Paulo, Unicamp, 2005.
- BARROS, T. R. B. **Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. 42 p. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- CAZIÑARES-VILLANUEVA, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, n. 3, p. 131-143, 2000.
- COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.** 2000. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- FERREIRA, D. C. *et al.* Biossorção de chumbo e níquel pelas fibras do *Cocos nucifera* L. **FAZU em Revista**, Uberaba, n. 9, p. 64-68, 2012.
- FOLETTI, E. L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, Santa Maria, v. 28, n. 6, 1055-1060, 2005.
- FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- FRANCO, C. C.; CASTRO, M. M.; WALTER, M. E. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do Centro Universitário de Belo. **e-xacta**, Belo Horizonte, v. 8, n. 1, p. 99-115, 2015.
- KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 3, p. 351-362, 2009.
- MOREIRA, A. S. **Biossorção utilizando alga marinha (*Sargassum* sp.) aplicada em meio orgânico**. 2007. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010.79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazônica**, v. 42, n. 4, p. 541-548, 2013.
- REZENDE, J. C. T. *et al.* Cinética de adsorção de Cr (VI) de soluções aquosas usando sementes de acerola. **Scientia Plena**, v. 10, n. 10, 2014.
- RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Reduction of hexavalent chromium using polyaniline films. Effect of film thickness, potential and flow velocity on the reaction rate and polymer stability. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1217-1222, 2003.
- SRIVASTANA, 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, p. 257-267, 2006.