

## TRATAMENTO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA\*

Iara Janaína Fernandes<sup>1</sup>

Daiane Calheiro<sup>2</sup>

Emanuele Caroline Araújo dos Santos<sup>3</sup>

Carlos Alberto Mendes Moraes<sup>4</sup>

Tatiana Louise Avila de Campos Rocha<sup>5</sup>

Amanda Gonçalves Kieling<sup>6</sup>

Feliciane Andrade Brehm<sup>7</sup>

### Resumo

A casca de arroz é um resíduo amplamente gerado no mundo, é o principal subproduto do beneficiamento do arroz, e tem sido utilizada como biomassa para geração de energia, o que reduz o impacto ambiental causado pela destinação. No entanto, gera outro resíduo, a cinza de casca de arroz (CCA). A CCA é composta basicamente por sílica e carbono. Sendo os elementos traço mais comumente encontrados o sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês e zinco. Pelo elevado teor de sílica, é um resíduo com potencial para ser transformado em coproduto para diversas indústrias, porém, dependendo da aplicação pode ser necessária maior pureza. Assim, diversos estudos utilizaram a lixiviação ácida para reduzir o teor de contaminantes ou melhorar propriedades da CCA. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o beneficiamento de uma CCA residual através do processo de lixiviação ácida. Para isso, foram utilizados diferentes ácidos/concentrações, relações CCA/ácido e tempos de contato. Após estes testes utilizou-se análise elementar por FRX para caracterização química. Os resultados mostraram que o ataque ácido foi efetivo na redução ou eliminação de  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  e  $ZnO$  para todos os ácidos e concentrações testadas. Sendo que as diferentes concentrações não afetaram a eficiência de remoção.

**Palavras-chave:** Cinza de casca de arroz; Tratamento; Lixiviação ácida.

### TREATMENT OF RICE HUSK ASH BY ACID LEACHING

#### Abstract

Rice husk is a solid waste generated widely in the world, it is the primary byproduct of rice processing and has been used as biomass for power generation, which reduces the environmental impact of disposal, but creates another waste, rice husk ash (RHA). The RHA is basically composed by silica and carbon. Since the trace elements commonly found as sodium, potassium, calcium, magnesium, iron, copper, manganese and zinc. Due to high silica content, this is a waste with the potential to be transformed into byproduct for various industries, however, depending on the application it may be required greater purity. Thus, several studies used acid leaching to reduce the leaching of contaminants content or improve properties of RHA. Thus, this study aimed to evaluate the processing of residual RHA through the acid leaching process. For this, we used different acid concentrations, relations between RHA and acid and contact times. After these tests used the elemental analysis by XRF for chemical characterization. The results showed that the acid attack was effective in reducing or eliminating  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  and  $ZnO$  acids and for all concentrations tested. Since different concentrations did not affect the removal efficiency.

**Keywords:** Rice husk ash; Treatment; Acid leaching.

<sup>1</sup> Eng. de Alimentos, Ms. Eng. Civil – Gerenciamento de Resíduos, UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>2</sup> Gestora Ambiental, Ms. Eng. Civil – Gerenciamento de Resíduos, Professor UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Graduanda de Eng. Ambiental, Bolsista de Iniciação Científica, Unisinos, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>4</sup> Membro da ABM, Eng. Metalúrgico, Dr. Eng. de Materiais, Professor UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>5</sup> Química Industrial, Dr. Ciência dos Materiais, Professor UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>6</sup> Eng. de Alimentos, Ms. Eng. Civil – Gerenciamento de Resíduos, Professor UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

<sup>7</sup> Química, Dra. Engenharia Metalúrgica, PPG Engenharia Civil - (NucMat), UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o nono maior produtor de arroz do mundo e o maior fora da Ásia, sendo que na safra de 2012-13 produziu 11,5 milhões de toneladas de arroz em casca [1]. De acordo com Nakhshiniev et al. [2] o arroz é a segunda cultura mais cultivada no mundo e a que produz a maior quantidade de resíduos, sendo os principais resíduos do processo de beneficiamento a palha, a casca, o farelo e a quirera. Destes, a casca é o resíduo mais expressivo, representando cerca de 20% da massa do arroz. Esta casca é uma matéria-prima de baixo custo, baixas propriedades nutritivas, elevado teor de sílica e, portanto, de difícil reaproveitamento no próprio setor. Em função do alto poder calorífico, aproximadamente  $16,7 \times 10^6 \text{ J/kg}$ , a casca de arroz tem sido utilizada como biomassa na alimentação de reatores para geração de energia e/ou vapor, o que reduz o impacto ambiental negativo causado pela destinação do resíduo, além de contribuir para a redução da dependência dos derivados de petróleo e uso de fontes renováveis [3, 4]. No entanto, embora a parte orgânica seja queimada durante o processo de combustão, o resíduo inorgânico, cinza de difícil degradação, apresenta grande volume e equivale aproximadamente a 20% da massa da casca e a 4% do arroz com casca. Considerando a safra de 2012-13, só no Brasil foram geradas quase 500 mil toneladas de cinza de casca de arroz (CCA) [5, 1].

Por apresentar alto teor de sílica, a CCA é um resíduo com grande potencial de reciclagem e aplicação como coproduto em diversas indústrias. Os elementos traço mais comumente encontrados na cinza são o sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês e zinco e diferenças na composição podem ser devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise [6-8].

A composição de uma CCA pode variar principalmente pelo processo de queima e tratamento ou beneficiamento empregado outros fatores que estão mais ligados ao cultivo como clima, variedade, localização geográfica e origem da casca de arroz usada.

As características da cinza e seu consequente tratamento dependem da utilização a qual mesma será empregada podendo-se aplicar um ou mais tratamentos.

Os principais tratamentos/beneficiamentos empregados na CCA são:

- Segregação granulométrica: peneiramento para a remoção de impurezas, cascas de arroz não queimadas ou queimadas de forma incompleta e CCA com estrutura cristalina;
- Moagem: operação importante que modifica a granulometria e a área superficial da cinza influenciando em sua reatividade;
- Purificação/Remoção de impurezas: pode-se aplicar tratamento térmico para aumentar a quantidade relativa de óxido de silício e remoção de outros componentes indesejáveis. Além disso pode-se aplicar tratamentos como a lixiviação ácida para aumentar teor de sílica e eliminar impurezas.

Neste contexto, diversos estudos utilizaram a lixiviação ácida com o objetivo de reduzir o teor de contaminantes e/ou melhorar as propriedades da CCA. Chandrasekhar, Pramada e Praveen [9] investigaram o efeito da lixiviação ácida, usando ácido acético, ácido oxálico, HCl e  $\text{HNO}_3$ , nas propriedades da sílica obtida a partir da casca de arroz. Eles realizaram a lavagem da casca de arroz antes da queima, em diferentes concentrações de ácido. Os autores obtiveram uma sílica de alta pureza, amorfa e com alta área superficial para todos os ácidos. O HCl apresentou maior eficiência na remoção do potássio. A concentração de 0,1N foi

ótima para remoção de  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  e Zn enquanto concentrações mais elevadas foram necessárias para remover a Na, Ca, Mn, Cu e Cd.

Carmona et al. [10] utilizaram ácidos leves (ácido cítrico 10%, ácido acético 10% e ácido fosfórico 0,2 mol/L) para extrair sílica e purificar a casca de arroz. Os autores concluíram que a lixiviação ácida removeu Mg, K, Ca e Mn com sucesso.

Vayghan, Khaloo e Rajabipour [11] realizaram lavagem da casca antes da queima com HCl em diferentes concentrações, e obtiveram cinzas com maior teor de  $SiO_2$ , menor teor de carbono e menores teores de álcalis, concluindo que o uso de HCl 0,01N é suficiente. Além disso, o pré-tratamento ácido ainda melhorou o processo de moagem em comparação com a cinza não tratada.

Della et al. [4] compararam a sílica obtida por lixiviação ácida da casca de arroz e a sílica obtida por tratamento térmico da CCA. Para obtenção da sílica a partir da casca, utilizaram lixívia ácida usando HCl,  $H_2SO_4$  e combinação de ambos. Para purificação da cinza, realizaram ciclos térmicos e posterior moagem úmida. Como conclusão do trabalho a sílica produzida a partir da casca (que passou por tratamento químico) apresentou menores teores de metais contaminantes.

Com base na literatura, pode-se evidenciar que o HCl é o ácido mais utilizado para purificação da CCA [9, 4], também pode-se ver que normalmente o processo de lixiviação/contato do ácido com a casca ou com a cinza é realizado a quente e que a maioria dos trabalhos utiliza lavagem na casca, antes da queima.

De acordo com Krishnarao et al. [12], realizar a lavagem ácida da casca antes da queima evita a formação de partículas pretas, já que ocorre a remoção do K, que é o principal responsável pela formação de carbono não queimado nas cinzas. Os autores explicam que o K atua como um catalisador para a cristalização da sílica e, além disso, quando ocorre o aumento da temperatura acima do ponto de dissociação do  $K_2O$  ( $\approx 347^\circ C$ ), é provocada fusão de superfície das cinzas, o que bloqueia as vias para o transporte de oxigênio e dióxido de carbono, resultando na retenção de carbono não oxidado (não queimado).

Na prática, como já foi colocado, a grande maioria dos trabalhos utiliza apenas a casca de arroz para o processo de lixiviação ácida, poucos utilizam a CCA e quando a usam, fazem isso com cinzas produzidas em condições controladas de laboratório. Além disso, o processo de obtenção destes materiais a partir da casca de arroz se mostra impraticável industrialmente, uma vez que atualmente a casca já apresenta utilização consolidada na geração de energia.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o beneficiamento de uma cinza de casca de arroz residual através do processo de lixiviação ácida, utilizando diferentes ácidos/concentrações e tempos de contato.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma cinza de casca de arroz obtida por processo de combustão em reator tipo grelha. Esta cinza é proveniente de uma Indústria do Estado do Rio Grande do Sul que utiliza a casca de arroz como biomassa para obtenção de energia. O processo de queima ocorreu em grelha basculante móvel inclinada, atingindo temperaturas entre  $780^\circ C$  e  $840^\circ C$ .

A metodologia de lavagem, tempo de contato e os ácidos e suas concentrações foram escolhidos com base na revisão da literatura realizada sobre o tema. Para realização da lixiviação ácida foram utilizados 5 ácidos/concentrações diferentes: ácido acético concentrado ( $CH_3COOH$ ), HCl 1M, HCl 6M,  $H_2SO_4$  1M e  $H_2SO_4$  3M.

O procedimento de lavagem foi executado colocando-se a amostra de CCA em contato com a solução ácida, que foi aquecida em chapa elétrica até ebulição e mantida durante determinado tempo. Foram testadas duas diferentes relações CCA/ácido, 10gCCA/100mL do ácido e 5gCCA/100mL ácido, além de dois tempos de contato, 1 hora e 2 horas (em ebulição). Após este procedimento, foi realizada filtração da CCA e esta foi lavada com água deionizada até pH neutro. Por último, foi realizada secagem a 105°C por 24 horas.

Para facilitar o entendimento, os testes realizados foram denominados:

- Teste 1: Concentração 10g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora;
- Teste 2: Concentração 5g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora;
- Teste 3: Concentração 5g CCA/100mL ácido em ebulição por 2 horas.

Após estes testes utilizou-se análise elementar comparativa em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu. Os resultados foram expressos em percentual, calculados como óxidos e normalizados a 100%.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para análise química (FRX) realizada após os testes de lixiviação ácida realizados, utilizando diferentes ácidos e concentrações, relações CCA/ácido e tempo de contato estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3.

**Tabela 1.** Análise química (FRX) obtidas para o Teste 1.  
**Teste 1 (10g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora)**

Composição (%)	Sem Lavagem	Ac. Acético	HCl 1M	HCl 6M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M
SiO <sub>2</sub>	89,14	90,723	90,53	90,865	90,873	90,589
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,062	ND	ND	ND	ND	ND
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	ND	ND	ND	ND	ND
K <sub>2</sub> O	0,762	0,317	0,33	0,267	0,27	0,322
CaO	0,006	ND	ND	ND	ND	ND
Cl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,304	0,149	0,157	0,143	0,153	0,151
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SO <sub>3</sub>	0,031	0,028	0,064	0,049	0,075	0,077
TiO <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZnO	0,007	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
MnO	0,017	0,036	0,035	0,039	0,039	0,033

**Tabela 2.** Análise química (FRX) obtidas para o Teste 2**Teste 2 (5g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora)**

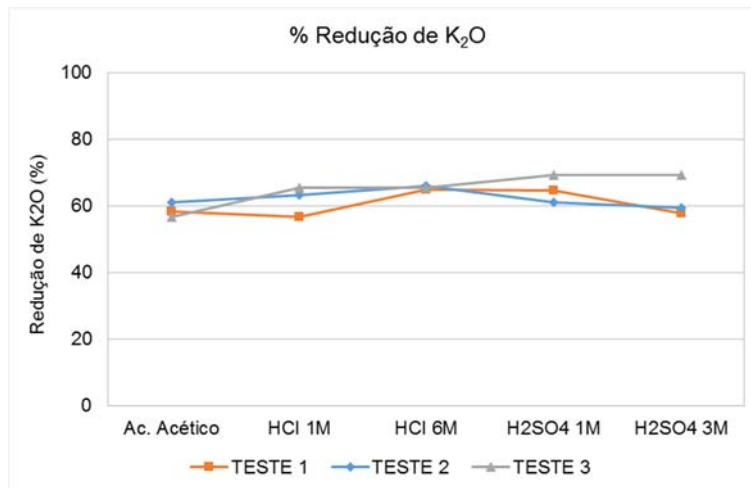
Composição (%)	Sem Lavagem	Ac. Acético	HCl 1M	HCl 6M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M
SiO <sub>2</sub>	89,14	90,621	90,677	90,763	90,665	90,496
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,062	ND	ND	ND	ND	ND
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	ND	ND	ND	ND	ND
K <sub>2</sub> O	0,762	0,296	0,280	0,259	0,296	0,310
CaO	0,006	ND	ND	ND	ND	ND
Cl	ND	ND	0,009	0,037	ND	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,304	0,185	0,186	0,167	0,186	0,178
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SO <sub>3</sub>	0,031	0,051	0,132	0,076	0,117	0,148
TiO <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZnO	0,007	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
MnO	0,017	0,033	0,038	0,041	0,036	0,035

**Tabela 3.** Análise química (FRX) obtidas para o Teste 3**Teste 3 (5g CCA/100mL ácido em ebulição por 2 horas)**

Composição (%)	Sem Lavagem	Ac. Acético	HCl 1M	HCl 6M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M
SiO <sub>2</sub>	89,14	90,573	90,732	90,509	90,881	90,962
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,062	ND	ND	ND	ND	ND
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	ND	ND	ND	ND	ND
K <sub>2</sub> O	0,762	0,330	0,263	0,264	0,234	0,234
CaO	0,006	ND	ND	ND	ND	ND
Cl	ND	0,011	0,02	0,058	ND	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,304	0,178	0,186	0,169	0,168	0,128
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SO <sub>3</sub>	0,031	0,09	0,1	0,099	0,078	0,165
TiO <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZnO	0,007	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
MnO	0,017	0,032	0,042	0,043	0,039	0,041

Através da análise dos resultados, pode-se constatar que o ataque ácido realizado mostrou-se efetivo na redução ou eliminação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZnO para todos os ácidos e concentrações testadas. As concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO já estavam bastante baixas nas amostras e por isso, não foram mais detectadas após o processo de lavagem.

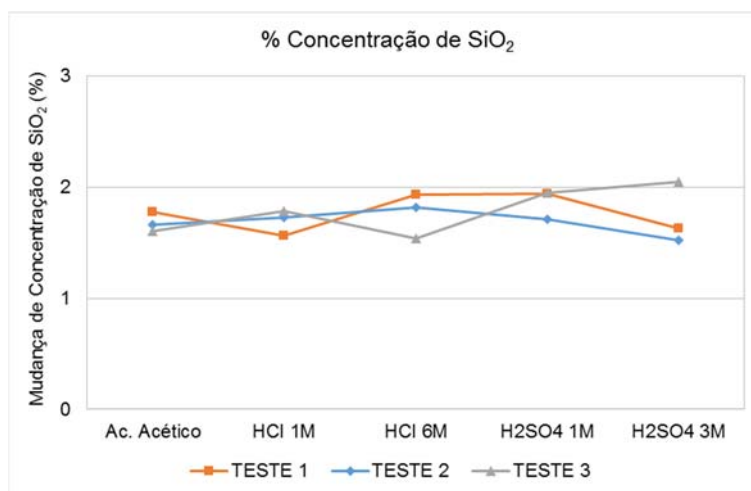
É possível observar que o tratamento ácido reduziu o teor de K<sub>2</sub>O de 59 a 69% para os ácidos clorídrico e sulfúrico nas diferentes concentrações. Para o ácido acético esta redução foi menor, de aproximadamente 56%. A Figura 1 exemplifica os percentuais de redução de K<sub>2</sub>O para os diferentes ácidos e diferentes testes. Pode-se ver que não existe uma diferença entre os percentuais exibidos nas curvas.



**Figura 1.** Percentuais de redução de K<sub>2</sub>O para os diferentes ácidos e testes (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas).

Já o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou diminuição variando de 40 a 50% para todos os ácidos testados e o teor de ZnO foi reduzido de 70 a 85%.

É notável que alguns compostos como MnO e a própria sílica, SiO<sub>2</sub>, aumentaram suas quantidades relativas após o processo de lixiviação. Isso ocorre em função da lixiviação ácida não ter afetado estes elementos, como as quantidades mostradas estão calculadas na base 100% e outros compostos apresentaram redução, a quantidade relativa destes aumentou. A Figura 2 mostra o aumento percentual de concentração da sílica após a lixiviação ácida, para os diferentes testes e diferentes ácidos.



**Figura 2.** Aumento percentual de SiO<sub>2</sub> para os diferentes ácidos e testes (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas).

Pode-se ver, tanto pela avaliação das Tabelas 1, 2 e 3, quanto das Figuras 1 e 2, que todos os ácidos e concentrações testados foram eficazes na remoção dos íons metálicos de forma bastante semelhante, sendo que o ácido acético foi ligeiramente menos eficaz comparado aos demais, principalmente na remoção de K<sub>2</sub>O, em que a redução percentual foi de 5 a 10% menor para este ácido. Isto vai ao encontro do constatado por Chandrasekhar, Pramada e Praveen [9] que concluíram, após utilizar ácido acético, ácido oxálico, HCl e HNO<sub>3</sub>, que os ácidos minerais são mais eficazes comparados aos ácidos orgânicos.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 1, observa-se que o percentual de redução do  $K_2O$  para as diferentes concentrações do HCl ou do  $H_2SO_4$  foi menor do que 2% de diferença para todos os testes, não justificando o uso dos ácidos mais concentrados. Vayghan, Khaloo e Rajabipour [11], estudando a lixiviação ácida da casca de arroz, ressaltam em seu estudo que a menor concentração de HCl utilizada foi eficaz de forma semelhante comparada a concentrações elevadas. O que é uma grande vantagem, pois resulta em um menor volume de efluentes ácidos produzidos durante o tratamento e neutralização das cascas lixiviadas.

Como a redução da proporção CCA/ácido e o aumento de tempo de contato com cada ácido não melhoraram a pureza das cinzas obtidas, a proporção e o tempo de contato mais considerados mais adequados para obter-se uma maior eficiência seria 10gCCA/100mL ácido e 1 hora, respectivamente.

#### 4 CONCLUSÃO

Pode-se verificar que o ataque ácido realizado mostrou-se efetivo na redução ou eliminação de  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  e  $ZnO$  para todos os ácidos e concentrações testadas. O teor de  $K_2O$  foi reduzido de 56 a 69%, enquanto o  $P_2O_5$  apresentou diminuição variando de 40 a 50% e o teor de  $ZnO$  foi reduzido de 70 a 85%.

Sendo que os ácidos clorídrico e sulfúrico mostraram-se mais efetivos comparados ao ácido acético e, as diferentes concentrações analisadas não afetaram de forma significativa a eficiência de remoção.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas e a FAPERGS pelo fomento ao projeto PRONEM – grupos de pesquisa emergentes.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics – FAOSTAT. Food and Agricultural commodities production/Countries by commodity. [2014]. [Acesso em 30 jan. 2015]. Disponível em: [http://faostat3.fao.org/browse/rankings/countries\\_by\\_commodity/E](http://faostat3.fao.org/browse/rankings/countries_by_commodity/E).
- 2 Nakhshiniev, B.; Biddinika, M. K.; Gonzales, H. B.; Sumida, H.; Yoshikawa, K. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. *Bioresource Technology*. 2014; 151: 306-313.
- 3 Kieling, Amanda Gonçalves. Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente. 2009. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo, RS, 2009.
- 4 Della, V. P.; Hotza, D.; Junkes, J. A.; Oliveira, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Química Nova*. 2006; 29(6): 1175-1179.
- 5 Pouey, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 345f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS. 2006.
- 6 Della, V. P.; Kühn, I.; Hotza, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters*. 2002; 57: 818-821.
- 7 Zain, M. F. M.; Islam, M. N.; Mahmud, F.; Jamil, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2011; 25 (2): 798-805.

- 8 Cordeiro, L. N. P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) –UFRGS. Porto Alegre, RS, 2009.
- 9 Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N.; Praveen, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. *Journal of Materials Science*. 2005; 40: 6535-6544.
- 10 Carmona, V. B.; Oliveira, R. M.; Silva, W. T. L.; Mattoso, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. *Industrial Crops and Products*. 2013; 43: 291-296.
- 11 Vayghan, A. G.; Khaloo, A. R.; Rajabipour, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. *Cement and Concrete Composites*. 2013; 39: 131-140.
- 12 Krishnarao, R. V.; Subrahmanyam, J.; Kumar, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001; 21: 99-104.