

## OBTENÇÃO DE CARVÃO ALTAMENTE ATIVADO PROVENIENTE DA DIGESTÃO CÁUSTICA DE CINZA DA CASCA DE ARROZ

R.B. Lima<sup>1</sup>; L.A. Silva<sup>1</sup>; M. Gusatti<sup>1</sup>; J.Rosário<sup>1</sup>; A.M. Bernardin H. G. Riella<sup>1</sup>;  
N.C.Kuhnen<sup>1</sup>

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade  
Federal de Santa Catarina, 88040-900

Florianópolis - SC, Brasil. E-mail: [quel\\_qmc@hotmail.com](mailto:quel_qmc@hotmail.com);

1- UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

### RESUMO

*O carvão ativo é um produto carbonoso quimicamente inerte que pode ser obtido da digestão cáustica da cinza da casca de arroz. Neste trabalho é apresentada uma técnica desenvolvida para permitir a ativação do carvão a partir da cinza da casca do arroz. O carvão obtido foi caracterizado química e fisicamente quanto ao teor de cinza (calcinação), distribuição de tamanho de partícula (peneiramento), análise cristalográfica (DRX) e análise microestrutural (MEV e EDS). Os principais objetivos foram diminuir o teor de cinza e remover o silicato de sódio e a sílica cristalina presentes no carvão foram os principais objetivos e desafios encontrados. A técnica de ativação consistiu na lavagem do carvão com água quente destilada até pH neutro, peneiramento em malha ABNT n° 100, ativação química com solução de  $H_3PO_4$ , secagem em rota a vapor à 180°C por 2 horas, sendo obtido um carvão altamente ativado e poroso com teor de cinza inferior a 4%.*

Palavras-chave: cinza da casca do arroz; ativação química; carvão ativado.

### INTRODUÇÃO

No beneficiamento do arroz um dos produtos obtidos é sua casca. Uma das possibilidades de uso deste subproduto é a geração de energia via combustão

direta, resultando a cinza da casca do arroz (CCA) como resíduo, podendo ter até 20% em peso de carbono residual <sup>(1)</sup>. Se a mesma for utilizada direta ou indiretamente para algum fim comercial, o ciclo da industrialização do arroz será fechado, sendo possível o total reaproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura. Uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero, então fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

Devido à casca do arroz ser uma fonte de energia renovável, com um razoável teor energético de 12-18 MJ/ Kg <sup>(2-3)</sup> e ter um alto custo de transporte em face do baixo empacotamento, esta acaba sendo usada como combustível no próprio processo de beneficiamento do arroz (parbolização do arroz). Esta CCA contendo cinzas e sílica em excesso apresenta como principais impurezas K, Ca, Mg, Al <sup>(2)</sup> e sua lenta biodeteriorização faz com que permaneça inalterada por longos períodos de tempo, representando um grande dano ao meio ambiente e seres humanos <sup>(4)</sup>. A combustão da casca de arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado, como do tempo e da temperatura de queima <sup>(5)</sup>. Quando a cinza está sob a forma amorfa, a mesma não apresenta riscos à saúde, porém quando em forma cristalina, esta se torna reativa e assim é considerada prejudicial à saúde humana.

Como a CCA contém alto teor de sílica <sup>(5)</sup>, isto a torna um resíduo valorizado. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta área superficial específica, tamanho e pureza de partícula além do teor de cinza. A extração de sílica de CCA por lixiviação alcalina é um processo de baixo custo energético e extrema eficiência, obtendo uma sílica de alta pureza, com estrutura amorfa de grande reatividade. Um subproduto deste processo é um carvão puro com granulometria fina, com um bom valor comercial e interessantes aplicações.

Carvão ativo ou ativado é um produto carbonoso quimicamente inerte, com área superficial interna e porosidade elevada <sup>(6)</sup>, o que o torna capaz de adsorver moléculas em fase gasosa e/ou líquida para a remoção de impurezas dissolvidas nos produtos a serem tratados e pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso <sup>(7-9)</sup>. Geralmente as impurezas são encontradas em pequenas proporções nos produtos, porém, causam odor, cor, gosto e outras

substâncias indesejáveis. O mecanismo de remoção das impurezas consiste-se na sua adsorção física pelo carvão, ou seja, as moléculas das impurezas são atraídas pela porosidade existente no carvão ativado e lá são retidas por forças físicas. Assim, após o tratamento os produtos encontram-se purificados e isentos das referidas impurezas.

Devido a suas propriedades de adsorção, o carvão ativo é largamente utilizado em vários processos industriais como purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, descoloração, desclorização, desclorificação dentre outras aplicações podendo ser utilizados em vários ramos como nas indústrias alimentícias, químicas, farmacêutica e principalmente no tratamento de água potável e efluentes tóxicos. O carvão ativo tem a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando, portanto excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos e gases. Os usos mais comuns para o carvão ativado são a adsorção de gases (na forma de filtros) e no tratamento de águas.

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver uma técnica de tratamento e ativação da cinza da casca do arroz para produzir um produto carbonoso de alta qualidade com baixo teor de cinza residual e alta porosidade através de testes de peneiramento e ativação química com ácido fosfórico <sup>(9-14)</sup> em diferentes concentrações e temperaturas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A cinza da casca do arroz (CCA) proveniente da digestão cáustica da casca de arroz para a produção de silicato de sódio foi obtida pela Empresa Coperja ([www.coperja.com.br](http://www.coperja.com.br)) localizado na cidade de Jacinto Machado - Santa Catarina. A amostra inicialmente foi secada em estufa a 110°C por 24h, seguido de uma lavagem com água quente (70°C) na proporção de 4:1 (água quente: carvão) sob agitação mecânica por cerca de 1h, para a remoção do silicato de sódio restante presente e impurezas. A amostra foi novamente seca em estufa a 110°C.

### Testes de peneiramento

As amostras foram classificadas por peneiramento, em um agitador automático, com oito peneiras de malhas 60, 100, 140, 200 e 325 mesh (respectivamente, 250, 149, 105, 74 e 44  $\mu\text{m}$ ), de acordo com norma ASTM E-11 <sup>(16)</sup>.

### Determinação do teor de Carbono

O teor de carbono residual das amostras originais, peneiradas e tratadas quimicamente foi mensurado através do ensaio de determinação direta de perda ao fogo (NBR NM 18/2003). Em um cadinho de porcelana, uma amostra de (1,0000g  $\pm$  0,010)g foi calcinado a 1000°C em um forno mufla durante 50 minutos. Após resfriamento em dessecador, o resíduo pesado foi calculado e reportado como um percentual de redução de massa segundo:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{\text{Peso de resíduo restante (g)}}{\text{Peso material de origem (g)} \times 100}$$

### Difração de raios X (DRX)

Foi utilizado difratômetro Philips PW 1830, com radiação incidente  $K\alpha$ , potência de 40 kV e corrente de 30 mA, disponível no LAMIR (UFPR). As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, sem nenhum tipo de preparação prévia, no intervalo de medida de  $2\theta$  entre 3 e 70°.

### Ativação química com $\text{H}_3\text{PO}_4$

Amostras de CCA foram secas e submetidas a peneiramento, de acordo com os processos descritos anteriormente. Cada exemplar constou de um total de 15g de material e este foi misturado em um béquer com 150 mL de ácido fosfórico (60 w/w.%) variando-se a temperatura de aquecimento (80°C, 120°C e 180°C) em um rotaevaporador durante 2h em banho com glicerina.

. Após resfriamento as soluções sofreram lavagens em água quente até atingir pH 6 e secas em estufa a 110 °C por 24h (CCA1, CCA2 e CCA3). Uma amostra adicional (CCA4-Pré) foi pré-ativada com ácido fosfórico (60% w/w.%) em uma estufa a 110°C por 24h e então transferida para um balão e aquecida lentamente em rotaevaporador até a temperatura de 120°C durante 2h. O produto resfriado foi então lavado com água quente até o lavado se mostrar com pH maior que 6 e secado em estufa por 24h a 110°C.

Outra amostra adicional foi desenvolvida diminuindo o teor de ácido fosfórico adicionado à CCA. A amostra (CCA5) foi impregnada com ácido fosfórico (20% w/w.%) e aquecida em rotaevaporador até a temperatura de 120°C durante 2h. O produto resfriado foi lavado com água com água quente até atingir pH neutro.

Todas as amostras após o tratamento e lavagem com água quente foram secas em estufa por 24h a 110°C. Uma última amostra (CC6) com as mesmas características de processamento da CC1, ativada com ácido fosfórico (60% w/w.%), à temperatura de 80°C foi lavada com 100 mL de ácido clorídrico 0,1N (a lavagem com HCl das amostras foi realizada na proporção de 50 mL para cada 1g de amostra sob agitação). Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 100°C durante 2h. A descrição de todas as etapas de preparação das amostras encontra-se na tabela 1.

**Tabela 1.** Descrição da preparação das amostras de CCA por ativação ácida

Amostra	Temperatura (°C)	wt. % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Pré-Ativação
CCA1	80	60	Não
CCA2	120	60	Não
CCA3	180	60	Não
CCA4	120	60	Sim
CCA5	120	60	Não
CCA6	80	20	Não

## 2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio, disponível na UFSC. As amostras em pó foram dispostas sobre fita de carbono e em seguida foram metalizadas com uma fina camada de ouro. Também foi utilizada uma microssonda tipo EDS (EDAX) para a análise química das amostras.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Para se obter carvão ativo a partir da cinza da casca do arroz (CCA) deve-se diminuir o teor de cinza presente no carvão, remover o silicato de sódio, remover a

sílica cristalina e por último otimizar o processo de obtenção de um carvão poroso com alto valor de número de iodo.

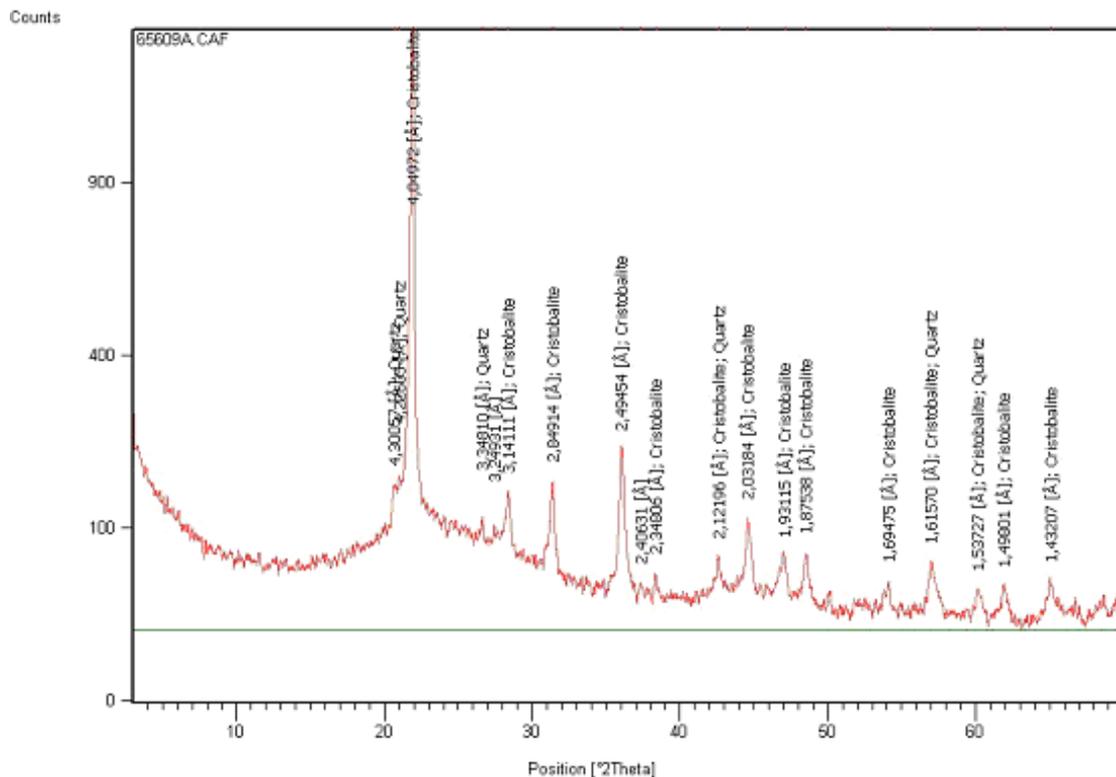
A lavagem inicial com água quente das cinzas deve-se ao fato de estas possuírem altos teores de silicato de sódio e de impurezas indesejadas. Pontos brancos ao longo da secagem das amostras de CCA apontaram a presença de sódio, além do pH em torno de 9.

A partir deste ponto as amostras foram submetidas a testes de peneiração em peneiras ABNT n° 45, 100, 150, 200 e 325 e subsequente análise dos teores de cinza para identificar em que tamanho de partícula a cinza da casca do arroz estava localizada, tabela 2.

**Tabela 2.** Análise do teor de cinza das amostras peneiradas.

ABNT	% teor de cinza
-	20,86%
60	18,21%
100	18,94%
140	28,94%
200	29,39%
325	32,42%

De acordo com os resultados obtidos, tabela 2, observa-se que o carvão concentra-se em peneiras menores que 200 mesh, sendo que o teor de cinza aumenta conforme o tamanho de cinza diminui, indicando com clareza que as cinzas estão nas partículas menores. Apesar da lavagem com água quente não ter modificado significativamente o teor de cinzas, o pH foi ajustado e ocorreu a eliminação da coloração inicial em que estava presente alguns pontos rosados. Admite-se como hipótese a presença de sílica cristalina no carvão. O que foi comprovado através da análise de Difração de Raios-X da amostra original e das amostras peneiradas em mesh 100, 200 e 325 respectivamente, figura1.



**Figura 1.** Difratoograma de amostra da CCA original (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935).

Na figura 1, correspondente a amostra original sem tratamento químico, percebe-se que a amostra de cinza da casca do arroz está no estado amorfo, porém, picos associados a presença de sílica cristalina (cristobalita) estão presentes e são atribuídos ao processo de lixiviação alcalina que retirou boa parte da sílica amorfa da CCA.

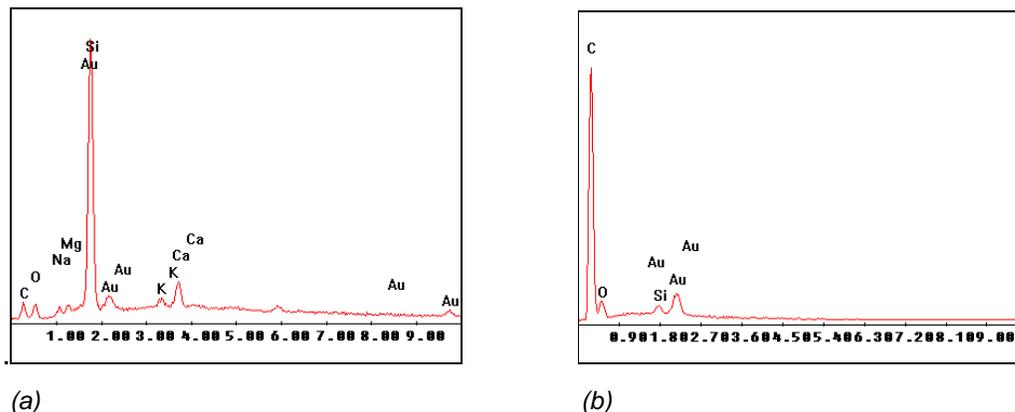
A partir dos resultados obtidos determinou-se que a malha ideal a mesh 100, onde foram obtidos os melhores resultados em relação ao teor de cinza, e um menor desperdício de material durante a peneiração. A ativação ácida para as 5 amostras se mostraram eficientes para a produção de um carvão ativado com baixo teor de cinzas, tabela 3, e um acréscimo na porosidade como mostrado nas análises de microestrutura.

**Tabela 3.** Teores de Cinzas após ativação química.

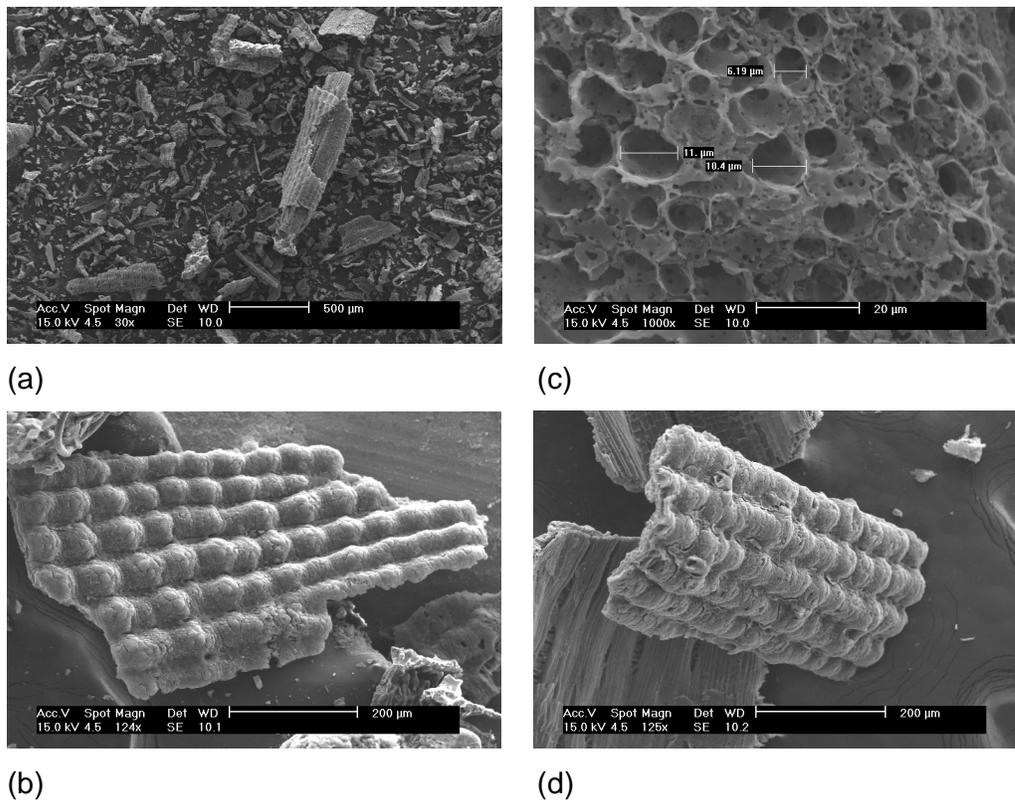
Amostra de CCA	% teor de cinza Pós-ativação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
CCA1	5,50%
CCA2	3,98%
CCA3	5,28%
CCA4	4,12%
CCA5	6,98%
CCA6	6,42%

Os melhores resultados foram obtidos nas amostras CCA4 e CCA5. Na amostra CCA6 a lavagem ácida com HCl posterior a impregnação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi introduzida para reduzir impurezas, mas principalmente os teores de K, Ca, Mg, Al e outros óxidos presentes como mostrado na Figura 2a.

Ao se alojar nas cavidades da estrutura da sílica o potássio causa uma diminuição na área superficial no carvão, além da sua presença acelerar a fusão das partículas e a facilitar a cristalização da sílica amorfa para cristalina. As análises químicas pontuais da cinza mostraram claramente a presença inicial destes elementos, porém o efeito desta lavagem não foi satisfatório, visto que ela destruiu algumas das paredes porosas existentes na cinza, além de não ter afetado o teor de cinza presente. Após a ativação ácida estes elementos são eliminados e a quantidade de sílica presente reduz-se drasticamente (Figura 2b).

**Figura 2.** Análise de EDS para a (a) CCA Original e (b) CCA4 após ativação química

A análise de microestrutura mostra que a estrutura inicial da CCA sem ativação química apresenta-se relativamente porosa e com altos teores de sílica (Figura 3). As micrografias obtidas por MEV das partículas de CCA permitiram identificar uma aparência de espiga de milho com menores aumentos (30x, Figura 3a). Com aumento intermediário (125x, Figura 3b), é possível apreciar uma estrutura lamelar e porosa da casca, atribuída à oxidação dos compostos orgânicos além de uma estrutura sem danos. Com maiores aumentos (1000x, Figura 3c), observa-se um material altamente poroso após ativação química e uma estrutura lixiviada por ação do ácido fosfórico (125x, Figura 3d).



**Figura 3.** Micrografias (MEV) de amostras de CCA (a) CCA original (aumento de 30x), (b) CCA Original (aumento de 125x), (c) CCA4 (aumento de 1000x), (d) CCA4 (125x).

## CONCLUSÕES

A técnica desenvolvida para a ativação da cinza da casca do arroz proveniente da digestão cáustica mostrou-se muito eficiente. O teor de cinza foi reduzido para aproximadamente 4% e a ativação com ácido fosfórico (60% massa)

correspondente as amostras de CCA2 e CCA4 foi o resultado mais satisfatório, e uma pré - ativação da amostra resulta em um aumento da eficiência.

A análise microestrutural das amostras mostra a evolução do tratamento em função do tipo de ataque a que a cinza é submetida. A CCA original apresenta-se como um pó muito fino, cuja morfologia assemelha-se a espigas de milho, onde está alojada a sílica, identificada por EDS nesta amostra. Após tratamento a 120°C com ácido fosfórico a 60% e pré- ativação percebe-se a lixiviação da sílica, e a CCA modificada (CCA4) apresenta-se como um pó fino e poroso, com depressões em sua superfície devido a eliminação da sílica, o que também pode ser comprovado pela análise pontual (EDS).

Como continuidade do trabalho serão realizadas as análises de número de iodo, área superficial e distribuição de porosidade para o estudo completo do desenvolvimento de uma técnica para ativação da cinza da casca do arroz.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; JAGADISH KUMAR, T.; J. EUR. **Ceram. Soc.** 2001, 21, 99.
- (2) MANSARAY, K.; GHALY, A.; Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere, **Bioresource Technology** – Vol.65, p.13-20 (1998).
- (3) HOUSTON, D.F. **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemistry, Minnesota, p.301 – 352, (1972).
- (4) SOUZA, M.; BATISTA, P.; Rice hull derived silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers, **Materials Research** – Vol.3, nº2, p.25-30 (2000).
- (5) KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J.; A simple method for production of pure silica from rice hull ash, **Bioresource Technology** – Vol. 73, p257-262 (200).
- (6) WILLIAMS, P.T., REED, A.R., 2006. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. **Biomass and Bioenergy** 30, 144–152
- (7) MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., CATURLA, F., SELLES, M.J., 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon** 33 (8), 1105–1113.

- (8) SUAREZ-GARCIA F, MARTINEZ-ALONSO A, TASCÓN JMD. Apple used in the impregnation strongly influences the porous pulp pyrolysis for the preparation of activated carbons. In: texture of the resulting ACs. At low impregnation ratios, Communications, 5th Spanish Carbon Group **Meeting**, phosphoric acid promotes the development of micropores. Oviedo, Spain: GEC, 1999, pp. 285–8.
- (9) LAILA BK. Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husk by treatment with phosphoric acid. **Adsorp Sci Technol** 1996;14:317–25.
- (10) A.M. PUZIY, O.I. PODDUBNAYA , A. MARTINEZ-ALONSO , F. SUAREZ-GARCIA, J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid II. Porous structure. **Carbon** 40 (2002) 1507–1519.
- (11) LAINE J, CALAFAT A, LABADY M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. **Carbon** 1989; 27(2):191–5.
- (12) GUO Y., ROCKSTRAW D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Carbon** 44 (2006) 1464–1475
- (13) GUO ET AL., 2003 Y. GUO, K. YU, Z. WANG AND H. XU, Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk, **Carbon** 41 (2003), pp. 1645–1648.
- (14) KALDERIS D., BETHANIS S., PARASKEVA P., DIAMADOPOULOS E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology** 99 (2008) 6809–6816.
- (15) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; ASTM E11 - 04 Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes, ASTM, 2004.

## OBTAINING HIGHLY ACTIVATED CARBON FROM CAUSTIC DIGESTION OF RICE HULL ASH

### ABSTRACT

The activated carbon is a chemically inert carbonaceous product which can be obtained from the caustic digestion of rice husk ash. This paper presents a technique developed to allow activation of coal from rice husk ash. The coal produced was characterized chemically and physically with the contents of ash (calcinations), distribution of particle size (sieving), crystallographic analysis (XRD) and microstructures analysis (SEM and EDS). The main objectives were to reduce the ash content and remove the sodium silicate and crystalline and silica present in coal. The activation technique was to wash the coal with hot distilled water until neutral pH, sieving mesh ABNT No. 100, chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution, drying route to steam at 180 ° C for 2 hours, and obtained a highly coal activated and porous with ash content less than 4%.

Key-words: rice husk ash; chemical activation; silica; activated charcoal.