



USO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ ATIVADA PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES DE ESGOTO SANITÁRIO

Ana P. S. Pedroso¹; Aline Schaab¹; Nathalia Perotti¹; Ionatan A. Schroer¹; Lilia Acosta²; Amanda G. Kieling¹; Bethania Brochier¹; Marcelo O. Caetano¹.

¹ Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, Programa de Pós-graduação de Saneamento Ambiental. Av. Unisinos, 950, São Leopoldo - RS, Brasil.

² Micropollutants Competence Centre BW, KomS-BW, Universität Stuttgart, Germany.

bethaniab@unisinos.br

Palavras-Chave: Adsorção, fármacos, resíduos agroindustriais.

Introdução

Os produtos farmacêuticos contribuem para a qualidade de vida da população mundial, sendo fundamentais na luta contra doenças e infecções. No entanto, seus resíduos são potencialmente tóxicos ao ambiente aquático quando liberados por meio da excreção, do descarte de medicamentos vencidos ou não utilizados e de efluentes industriais.

Uma operação unitária comumente utilizada para a remoção destes contaminantes emergentes é a adsorção. Os carvões ativados estão entre os melhores adsorventes utilizados nos processos de adsorção para a remoção de poluentes, devido às suas microporosidades e áreas superficiais altamente desenvolvidas (Spessato *et al.*, 2019). O termo “super carvão ativado” (SAC, da sigla em inglês) refere-se geralmente a carvões ativados com propriedades excepcionais, como uma área superficial extremamente elevada (superior a 2500 m²/g) ou uma microporosidade altamente desenvolvida, o que os torna eficientes para aplicações específicas.

A maioria dos estudos que relatam áreas superficiais elevadas ou extremamente elevadas emprega a ativação química com hidróxido de potássio (KOH), utilizando altas proporções do agente ativante e temperaturas elevadas. Esse método é consistentemente mais eficaz do que a ativação física (com vapor ou CO₂) na formação de uma ampla rede de microporos. Os resíduos agrícolas e florestais são as matérias-primas mais frequentemente investigadas, tornando o processo mais sustentável e de menor custo (Tonu *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2023; Spessato *et al.*, 2019).

Dessa forma, torna-se relevante investigar o potencial de resíduos agroindustriais como matéria-prima para produção de adsorventes de elevado desempenho, visando desenvolver materiais sustentáveis, de baixo custo e eficientes para a remoção de contaminantes emergentes em águas residuais. Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia de sistemas de adsorção que utilizam cinzas de casca de arroz não ativadas e cinzas ativadas com hidróxido de potássio (KOH) em duas concentrações diferentes, bem como cinzas ativadas com ácido fosfórico (H₃PO₄), ambos em concentrações elevadas de agente ativante, na remoção de compostos que atuam no comprimento de onda de fármacos (UV 254 nm) de águas residuais conforme indicado por Altmann *et al.* (2016).

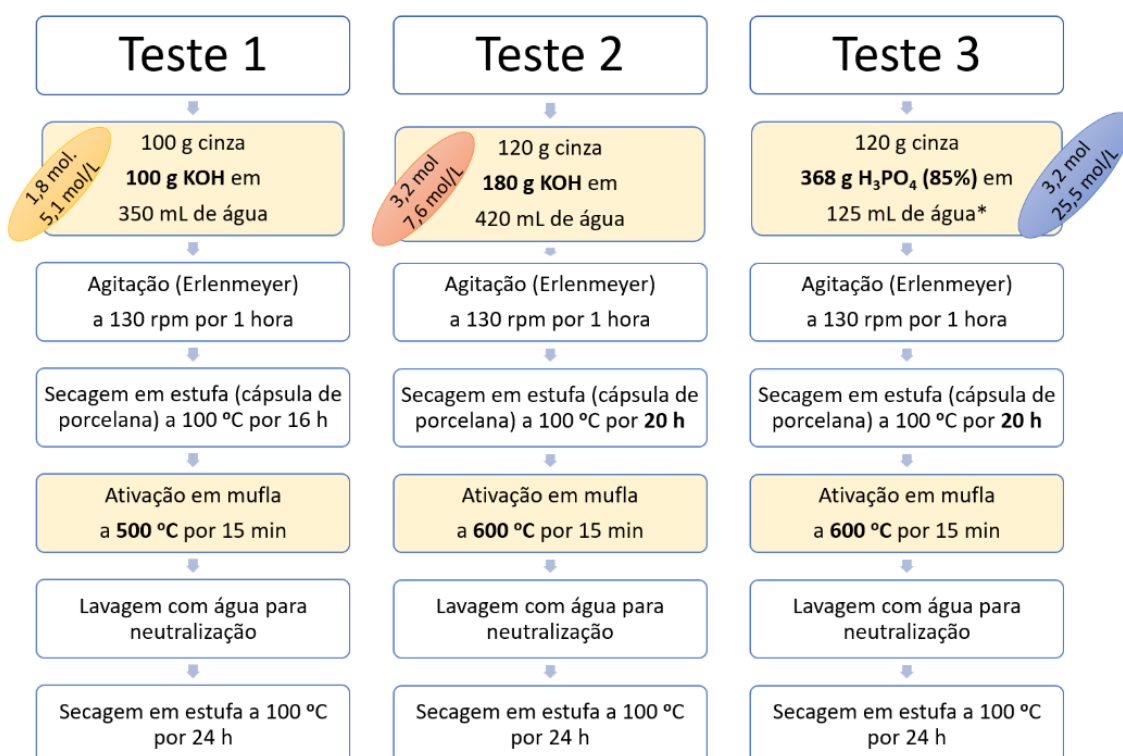
Material e Métodos

A cinza de casca de arroz (CCA) utilizada neste estudo foi obtida conforme a metodologia descrita por Kieling (2016), sendo do mesmo lote amostrado por Kieling e proveniente do processo de combustão de casca de arroz empregada como combustível em caldeira. Nesse sistema contínuo, a casca de arroz é alimentada automaticamente e atravessa a fornalha por meio de uma grelha deslizante, permanecendo a 900 °C durante 9 min.

A amostra de CCA bruta foi segregada em agitador de peneiras (Telastem Peneiras para Análise Ltda.) durante 5 min, empregando-se nos ensaios somente a fração passante pela peneira de malha de 1,2 mm. O material foi lavado com água deionizada para a retirada dos finos e seco em estufa a 105 °C por 24 h, sendo armazenado para as etapas posteriores.

O processo de ativação foi baseado na metodologia descrita por Spessato *et al.* (2019) e está demonstrado na Figura 1. Foram testadas três condições de ativação química: o Teste 1 utilizou KOH na concentração de 5,1 mol L⁻¹; o Teste 2 utilizou KOH na concentração de 7,6 mol L⁻¹; e o Teste 3 utilizou H₃PO₄ na concentração de 25,5 mol L⁻¹. A concentração do Teste 1 foi adaptada de Spessato *et al.* (2019), que utilizaram KOH a 5,4 mol L⁻¹ para produzir super carvão ativado, adotando-se neste estudo uma concentração ligeiramente inferior. Nos Testes 2 e 3, foram empregadas concentrações mais elevadas de KOH e H₃PO₄, respectivamente, visando maior grau de ativação, sendo mantida, no Teste 3, a mesma proporção água/reagente do Teste 2.

Figura 1 – Fluxograma do processo de ativação química empregado





Inicialmente, as CCA foram impregnadas com cada um dos três agentes ativadores em frascos Erlenmeyer de 500 mL, em duplicata. Após uma hora de agitação, as amostras foram distribuídas em cápsulas de porcelana e submetidas à secagem em estufa a 100 °C por 16 horas no Teste 1 e 20 horas nos Testes 2 e 3. Em seguida, realizou-se a ativação em forno mufla, a 500 °C por 15 minutos no Teste 1 e a 600 °C por 15 minutos nos Testes 2 e 3. Posteriormente, as cinzas foram lavadas com água até a neutralização e, por fim, secas em estufa a 100 °C por 24 horas.

Os ensaios de adsorção foram realizados no laboratório da Universidade de Stuttgart na Alemanha com esgoto sanitário proveniente da estação de tratamento da instituição. A comparação destes ensaios foi realizada com concentrações de 20, 50 e 100 mg de cinza de casca de arroz ativada (testes 1 a 3) e não ativada por litro de esgoto, em duplicata, sob agitação durante 24 horas. Para avaliar uma possível remoção dos fármacos (micropoluentes com espectro UV 254 nm), foi recolhida uma amostra de cada frasco de Erlenmeyer para leitura num espectrofotômetro a um comprimento de onda de 254 nm, utilizando cubetas de vidro ótico (Altmann *et al.*, 2016). Altmann *et al.* (2016) sustentam UV254 como parâmetro indicador substituto de monitoramento de fármacos, mesmo que não represente uma quantificação direta de fármacos no esgoto.

Os percentuais da redução foram avaliados por análise de variância de dois fatores com repetição, com a condição de ativação (quatro níveis) e a dosagem do adsorvente (20, 50 e 100 mg L⁻¹) como fatores fixos, com o uso de um nível de significância de 5%.

Resultados e Discussão

A CCA apresenta-se como um material fino, com a maioria das partículas de 0,6 mm, o que favorece a eficiência adsorptiva por aumentar o contato inicial, embora possa causar colmatção em sistemas de fluxo contínuo (Kieling, 2016).

As principais características da CCA que representam maior eficácia em relação à adsorção de compostos farmacêuticos são a área superficial específica, porosidade e densidade desse resíduo agroindustrial. Os dados apresentados na Tabela 1 descrevem as propriedades fundamentais da CCA produzida por combustão em grelha conforme Kieling em 2016.

Tabela 1- Propriedades físicas da CCA

Parâmetro	Unidade	Valor para CCA
Área superficial (BET)	m ² g ⁻¹	43,006
Volume de microporos	cm ³ g ⁻¹	12,378
Volume de mesoporos	cm ³ g ⁻¹	9,025
Massa específica real	g cm ⁻³	2,16
Massa específica aparente	g cm ⁻³	0,207
Porosidade total (<i>ε_p</i>)	%	90,4

Fonte: Kieling, 2016.



A combinação de uma matriz de sílica com uma fração carbonosa (11,8 %) torna a CCA um material híbrido único. Isso justifica por que ela consegue remover contaminantes orgânicos mesmo sem passar por um processo de ativação química tão intenso quanto o do carvão comercial, atuando via interações hidrofóbicas. A Tabela 2 demonstra os dados em relação à composição química e a quantidade de carbono da CCA.

Tabela 2 - Composição química e teor de carbono da CCA

Elemento/Análise	Teor na CCA (%)
Silício (Si)	81,7
Fósforo (P)	1,4
Potássio (K)	1,2
Perda ao Fogo (PF)	14,3
Carbono Total (CT)	11,8

Fonte: Kieling, 2016.

Os resultados dos testes de ativação da cinza de casca de arroz com os agentes ativadores mostraram que o aumento da dosagem apresentou um aumento na remoção dos contaminantes, para todas as condições avaliadas, conforme ilustrado na Tabela 3. Em 20 e 50 mg L⁻¹, o Teste 3 (H₃PO₄) demonstrou as maiores médias de remoção, com 37,68% e 44,78%, respectivamente. Em 100 mg L⁻¹, foi obtido o maior valor de remoção com o Teste 1 (KOH), com 53,46%. O Teste 2, com maior concentração de KOH, não apresentou melhor desempenho que o Teste 1 em nenhuma dosagem avaliada, assim, o aumento da concentração da ativação de KOH não garante um maior desempenho. A cinza de casca de arroz não ativada (CCA) também alcançou taxas de remoção próximas às obtidas pelas cinzas de casca de arroz ativadas, o que reduz o impacto do uso de reagentes químicos no processo.

Tabela 3 - Remoção de micropoluentes com cinzas de casca de arroz sem ativação e superativadas

Concentração (mg/L)	Remoção de contaminantes (%)			
	CCA	Teste 1	Teste 2	Teste 3
20	28,42 ± 0,13 ^c	36,02 ± 0,06 ^c	33,95 ± 0,06 ^c	37,68 ± 0,00 ^c
50	41,22 ± 0,07 ^b	44,15 ± 0,00 ^b	38,62 ± 0,19 ^b	44,78 ± 0,13 ^b
100	47,82 ± 0,00 ^a	53,46 ± 0,06 ^a	50,85 ± 0,06 ^a	51,66 ± 0,06 ^a

Fonte: Os autores.

^a letras diferentes na mesma coluna indicam que houve diferença estatística significativa entre os tratamentos (p < 0,05).

A ANOVA de dois fatores com repetição confirmou significância na condição de ativação (F(3,12) = 5.640,71), da dosagem (F(2,12) = 73.339,25) e da interação entre os fatores (F(6,12) = 1.000,04), todos com p < 0,001. Para a soma de quadrados, a dosagem é responsável



por 86,48% da variação total, seguida pela ativação, com 9,98% da variância e pela interação, responsável por 3,54% dessa variância. Desta forma, a quantidade de material foi o fator predominante da análise realizada neste trabalho.

A interação significativa mostra que o desempenho dos materiais variou conforme a dosagem, como visto pelos maiores resultados do H_3PO_4 em 20 e 50 mg L^{-1} e do KOH em 100 mg L^{-1} . Os elevados valores de F também demonstram a baixa variabilidade entre as duplicatas, levando em conta que houve somente 2 repetições ($n = 2$).

Confrontando os dados do presente estudo com o estudo de Kieling em 2016, a análise estatística (ANOVA) para a adsorção de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) também indicou que, embora o tempo de contato seja a variável mais crítica, a dosagem de adsorvente desempenha papel fundamental na capacidade de purificação de volumes maiores de solução.

Um ponto de destaque é que a CCA não ativada alcançou remoções próximas às das amostras ativadas (47,82% vs. 53,46% no Teste 1, para 100 mg L^{-1}). Essa eficiência do material não ativado pode ser explicada pelas propriedades físicas e químicas descritas por Kieling (2016):

- fração carbonosa: a CCA estudada possui cerca de 11,8% de carbono total residual. Esse conteúdo de carbono incombusto confere ao material um caráter hidrofóbico, essencial para a interação com moléculas orgânicas (como fármacos) via forças de van der Waals;
- macroporosidade: a CCA apresenta uma estrutura heterogênea com elevada porosidade total (90,4%) e predominância de macroporos. Essa característica favorece a difusão rápida das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa e poros maiores nos estágios iniciais do processo.

A superioridade do Teste 1 (ativação com KOH) no melhor desempenho de remoção pode ser atribuída ao aumento da microporosidade e da área superficial específica, esperadas para o processo de ativação, uma vez que estas análises não foram realizadas no presente estudo. Enquanto a CCA natural possui uma área conforme o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) relativamente baixa (43,006 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) em comparação a carvões comerciais, processos de ativação com KOH são conhecidos por desenvolver estruturas de "super carvão ativado", ampliando a superfície de contato e a capacidade de retenção de micropoluentes em poros menores. Além disso, a matriz predominante de sílica (81,7%) na CCA atua como um suporte estável para esses novos sítios ativos criados.

Considerando que o esgoto sanitário opera frequentemente em faixas próximas à neutralidade, as propriedades de ponto de carga zero (PCZ) da CCA (entre 6,7 e 7,4) indicam que o material tende a apresentar carga superficial neutra nessas condições. Como os micropoluentes orgânicos muitas vezes se comportam como moléculas apolares ou fracamente polares, a adsorção ocorre preferencialmente por efeito hidrofóbico, sem a interferência de repulsões eletrostáticas significativas, validando a eficácia do uso da cinza residual.



Conclusões

O presente estudo demonstrou que a cinza de casca de arroz (CCA), tanto em sua forma bruta quanto superativada quimicamente, apresenta um potencial técnico promissor como adsorvente alternativo para a remoção de micropoluentes, quando utilizado o espectro UV254 como indicador da remoção destes compostos em esgoto sanitário.

Os resultados experimentais e a análise de variância (ANOVA) revelaram que a dosagem do adsorvente é o fator mais influente na eficiência do processo, respondendo por 86,48% da variação total, com o percentual de remoção atingindo o máximo de 53,46% no ensaio com ativação por KOH na maior concentração.

A eficácia observada para a CCA não ativada (47,82% de remoção para 100 mg L⁻¹) corrobora os dados de caracterização de Kieling (2016), indicando que a estrutura híbrida do material — composta por uma matriz de sílica com 11,8% de carbono residual — favorece mecanismos de adsorção via interações hidrofóbicas e forças de van der Waals. Além disso, a elevada porosidade total (90,4%) e a carga superficial neutra em condições de pH próximo à neutralidade (ponto de carga zero entre 6,7 e 7,4) confirmam a viabilidade de aplicação do material em sistemas reais de tratamento de efluentes sem a necessidade de ajustes químicos complexos.

Em suma, o trabalho atingiu o objetivo de identificar um material sustentável e de baixo custo como fonte alternativa de biomassa para a mitigação de contaminantes emergentes. A valorização desse resíduo agroindustrial como um coproduto de elevado desempenho adsorativo contribui para a economia circular e reduz os impactos ambientais associados à produção de carvões ativados comerciais, consolidando a CCA como uma solução eficiente para o polimento de águas residuais, mesmo em altas concentrações de agente ativante.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- ALTMANN, J.; MASSA, L.; SPERLICH, A.; GNIRSS, R.; JEKEL, M. UV₂₅₄ absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. **Water Research**, 94, 240-245, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.001.
- KIELING, A. G. **Adsorção de BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno – em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/143762>. Acesso em: 9 ago. 2026.
- LI, G.; IAKUNKOV, A.; BOULANGER, N.; LAZAR, O. A.; ENACHESCU, M.; GRIMM, A.; TALYZIN, A. V. Activated carbons with extremely high surface area produced from cones, bark and wood using the same procedure. **RSC Advances**, 13, 14543–14553, 2023. DOI: 10.1039/d3ra00820g.



SPESSATO, L.; BEDIN, K. C.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. F.; DUARTE, V. A.; CRESPO, L. H. S.; SILVA, M. C.; PONTES, R. M.; ALMEIDA, V. C. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal of Hazardous Materials**, 371, 499–505, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.102.

TONU, N.T.; KUNDU, S.; ISLAM, M.M.; DHAR, P.K.; KHANDAKER, T.; ANIK, M.A.A. MIA; DUTTA, S.K.; HASAN, M.K.; HOSSAIN, M.S. Fabrication of waste biomass-derived KOH activated carbon for enhanced CO₂ capture. **New Journal of Chemistry**, 48: 20212-20224, 2024. DOI: 10.1039/d4nj04495a.