



Karina Marckmann

**Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de
arroz em tratamento de água e de efluentes**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Urbana e
Ambiental da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Antônio Roberto Martins Barboza de Oliveira
Co – orientador: Prof. Maria Isabel Pais da Silva
Co – orientador: Msc Diego Ivan Petkowicz

Rio de Janeiro

Dezembro de 2016



Karina Marckmann

**Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de
arroz em tratamento de água e de efluentes**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Urbana e Ambiental (opção profissional) pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Antônio Roberto Martins Barboza de Oliveira
Presidente/ Orientador
Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

Prof. Maria Isabel Pais da Silva
Co-Orientadora - PUC-Rio

Dsc. Michelle Matos de Souza
COPPE - UFRJ

Dsc. Thais Cristina Campos de Abreu
Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho
Coordenador Setorial de Pós-Graduação
do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de dezembro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Karina Marckmann

Graduou-se em Engenharia Ambiental pela UFRGS em 2012, onde foi servidora pública por sete (7) anos atuando como técnica responsável pelos equipamentos de Microscopia Eletrônica de Varredura e gestora ambiental de sua unidade. Atuou como Engenheira Ambiental em consultoria na área de saneamento entre os anos de 2012 e 2015 e atualmente atua como gestora de projetos na área de energia solar fotovoltaica.

Ficha Catalográfica

Marckmann, Karina

Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e de efluentes / Karina Marckmann ; orientador: Antônio Roberto Martins Barboza de Oliveira ; co-orientador: Maria Isabel Pais da Silva, Diego Ivan Petkowicz. – 2016.
71 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Civil – Teses. 2. Engenharia Urbana e Ambiental – Teses. 3. Carvão ativado. 4. Tratamento de água. 5. Tratamento de efluentes. 6. Cinza da casca de arroz. 7. Filtro de carvão ativado. I. Oliveira, Antônio Roberto Martins Barboza de. II. Silva, Maria Isabel Pais da. III. Petkowicz, Diego Ivan. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. V. Título.

CDD:624

Dedico este trabalho a minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*) que, com muito amor, abdicaram de diversos prazeres de suas vidas para proporcionar estudo e oportunidades aos seus filhos. Minha gratidão sincera e eterna.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, que são os grandes responsáveis pela minha formação. Eles me ensinaram os verdadeiros valores da vida, a importância de buscar o conhecimento, e principalmente a aprender com os erros e lutar pelos meus objetivos. Também ao meu irmão que me inspira com sua história de coragem e competência profissional.

A todos que passaram pela minha vida e contribuíram de alguma forma. Em especial aos meus amigos, que são a grande família que escolhi e tenho espalhada pelo mundo afora e que me dão a força necessária para enfrentar os momentos difíceis tornando a minha vida mais leve, segura e divertida. Eles me fazem ter a certeza de nunca estar só mesmo em momentos de solidão. Neste momento um agradecimento aos novos amigos que conheci no Rio de Janeiro durante a minha jornada que segue por aqui.

Aos colegas do curso de Mestrado Profissional em Engenharia Urbana e Ambiental da PUC-Rio que foram grandes agregadores de conhecimentos e parceiros.

Sou grata a todos os mestres que tive nesta universidade, em especial aos meus orientadores que me deram o suporte necessário para a realização deste trabalho e ao apoio da empresa Marina Tecnologia, ao Laboratório de Química da PUC-Rio, ao apoio técnico para as análises laboratoriais de Henrique Meira e Gisele Barbosa Florencio do Laboratório de Química, a professora Denise Mano do Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da PUC-Rio e ao geólogo Ronei Giusti do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

Por fim, e não menos importante, agradeço aos últimos locais em que trabalhei, amigos e colegas que lá conheci e que foram de fundamental importância para meu desenvolvimento pessoal e profissional: MJ Engenharia e a SolarGrid.

Resumo

Marckmann, Karina; Oliveira, Antônio Martins Barboza (orientador); da Silva, Maria Isabel Pais (co-orientadora); Petkowicz, Diego Ivan (co-orientador). **Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e efluentes** Rio de Janeiro, 2016.71 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso do carvão ativado (CA) no tratamento de águas e efluentes possui importante papel na eliminação de cor, odor, mau gosto e remoção de compostos orgânicos, fenólicos e substâncias que diminuem a qualidade da água e pode ser obtido de diferentes fontes de origem vegetal com alto teor de carbono tais como coco, café, casca de arroz, entre outros. No Brasil são produzidos anualmente cerca de 12 milhões de t/ano de arroz em casca, que quando beneficiados geram aproximadamente 2,4 milhões de t/ano de casca de arroz, a qual tem sido queimada em termoeletricas para a geração de energia elétrica, sobrando como resíduos a cinza da casca de arroz (CCA). Visando a obtenção de um adsorvente através de um resíduo abundante para utilização como filtro de tratamento de água e de efluente, o presente trabalho apresenta um estudo de caracterização do CA produzido a partir do resíduo de cinza da casca do arroz (CACCA) para verificar as condições de utilização do mesmo como filtro de tratamento de água e de efluentes. Para tanto, o CACCA foi caracterizado por: Área Superficial, Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, Teor de Cinzas, pH e comparado a cinza de casca de arroz (CCA) e ao produto comercial (COM) atualmente utilizado. Após a constatação de que o mesmo possui características de um CA e similares ao comercial, foram analisadas a sua efetividade em melhorias de propriedades físico-químicas e biológicas (cor aparente, turbidez, pH, DQO, absorção de sódio e coliformes) de quatro amostras selecionadas para verificar os resultados comparados ao produtos comercial, demonstrando a sua eficiência como adsorvente.

Palavras-chave

Carvão ativado; tratamento de água; tratamento de efluentes; cinza da casca de arroz; filtro de carvão ativado.

Extended Abstract

Marckmann, Karina; Oliveira, Antônio R. M. B. (Advisor); da Silva, Maria Isabel Pais (Co-advisor); Petkowicz, Diego (Co-advisor). **Use of activated carbon from rice husk ash residue for water and wastewater treatment** Rio de Janeiro, 2016. 71p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Urban agglomerations and water consumption have been increased. As a consequence, it's necessary to construct structures for capture, transport and storage of water and even develop treatment techniques for the different water sources in order to provide quality water for the population (FUNASA , 2007). However, Brazilian government doesn't invest enough to supply improvements in basic infrastructure, and that generates deficits in the sanitation sector.

According to Brazilian National Sanitation Information System (SNIS, 2013), only 48.6% of the population has sewage collection and only 39% are treated. 7% of the urban population does not have access to the supply network of water. These indexes indicate the reality of sanitation in Brazil, but the current numbers of official information systems do not analyze the quality of these water.

The Pan American Health Organization points out that the main problems found in the water supply sector at Americas are (FUNASA, 2007):

- Public supply facilities or individual supplies in poor condition, with deficiencies in the projects or without adequate maintenance;
- Deficiency in disinfection systems of water for human consumption with special incidence in small towns;
- Increased contamination of surface water and groundwater due to poor sewage system infrastructure;
- Absence of waste water treatment system, urban and industrial wastewater and;
- Inadequate treatment of solid waste with possible repercussion on water supply, bathing and recreational areas, irrigation and other uses of water that interferes with the health of the population.

The challenges for an efficient management of water resources are to combat risks of people, that are exposed in a degraded environment with polluted waters, and incidence of hospitalizations and even mortality due to diseases such as: gastroenteritis and diarrheal diseases, which are related to lack of sanitation. (FUNASA, 2007).

This situation can change in long term run with legislation and policies effectively implemented through participatory processes, education and public awareness. However, to start it's necessary to create economic and sustainable alternatives for waste treatment, which can eliminate color, odor, bad taste, and removal of organic compounds that reduce the quality of water (pesticides, micro pollutants, among others). In this perspective the literature presents several studies, applying reverse osmosis and activated carbon (MUCCIACITO, 2009).

To improve the quality of the drinkable water and waste water, activated carbon, which can be obtained from different vegetal sources with high carbon content, is commonly employed. The use of activated carbon for water and wastewater treatment is to remove color, odor, bad taste, organic and phenolic compounds, and substances that reduce the quality of water.

The activated carbon (AC) is a good adsorbent and can be used in industry to remove color and odor, as well as purification and clarification of sewage treatment plant (ETE's) and water treatment plant (ETA's). (CARVALHO and VIEIRA, 2011).

Using agro industrial wastes is an alternative to produce low cost adsorbents, contributing to waste disposal costs reduction (BHATNAGAR and SILLANPAA, 2010). The waste generated throughout the harvesting process is available in abundance with a negligible price. Incorporating them into aqueous solution treatment processes is a viable and low-cost alternative (JAIN, GARG e KADIRVELU,2009).

The current Brazilian production of rice in husk is around 12 million ton/year, and out of that, approximately 2,4 million ton/year of rice husk can be generated and consumed for electricity generation. To aggregate value to this abundant residue in Brazil, an option is producing activated carbon.

To evaluate the technical potential of using this new source to produce activated carbon from a residue as an adsorbent and be used as a filter for water and wastewater treatment, this paper presents the characterization study of activated carbon produced from ash rice husk (CACCA).

The main objective of this paper is to study activated carbon from rice husk ash, a residue with local production possibility, as an adsorbent for the treatment of water and effluents in order to contribute to the improvement of the current precarious conditions of small Brazilian cities and find a use to the carbon from rice husk ash

The specific objectives are to characterize physicochemically and biologically the CACCA obtained in the laboratory, comparing with a commercial product to verify the possibility of using it for water and effluent treatment filters. After characterization, test the CACCA as a water and effluent treatment filter to verify its efficiency compared to an existing commercial product.

An efficient treatment of water has the objective of transforming the water taken from a water body into a water with physical, chemical and biological characteristics that meet the indices established by Portaria 2.914/ 2011, of Brazilian Health Ministry, which provides about procedures for controlling and monitoring the quality of water for human consumption and drinking water standard.

Among the several parameters, some basic aspects analyzed in water for human consumption are (FUNASA, 2014): turbidity, taste, color, odor, pH, chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD) and coliforms.

Untreated domestic sewage is still considered one of the major sources of pollution of water in Brazil (CRISPIM, *et al*, 2012). For the treatment of domestic liquid effluents, the main systems used are anaerobic reactors followed by anaerobic filters, stabilization ponds, activated sludge, aerobic reactors with biofilms and currently UASBs, which are upflow anaerobic reactors with sludge blanket. In septic tanks or small populations where there is no sanitary sewage, septic tanks can be used, which may be accompanied by anaerobic filters and

sinks (VON SPERLING, 2005). The discharge of effluents analyzes other parameters (Agência Nacional das Aguas, 2016): chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD), nitrogen and phosphorous.

Activated carbon (AC) is used in water treatment in the elimination of color, turbidity, odor, taste, pesticides and other pollutants, as well as in the discoloration of water with high chlorine content. The ability of adherence to microorganisms in their particles brings CA as an option for treatment of domestic effluents (DAYTON, E. A., *et al* 2001).

The ACs, vegetable and / or mineral, are porous solids with great adsorption capacity, when compared with other porous solids. These materials have high specific surface area (300 to 2500 m²/g) and high volume of pores. If the material has the objective of catalyzing chemical reactions, adsorbing impurities of liquids and gases, and even promoting the selective adsorption of molecules of specific size, AC is the most indicated material (SHENTTINO Jr., 2004).

Activated charcoals are porous carbonaceous materials that have a non-graphitic microcrystalline shape that have been processed to increase internal porosity. Once activated, the coal has an internal porosity comparable to a network of tunnels that fork in smaller channels and so on. This differentiated porosity is sized in macro, meso and microporous (CLAUDINO e MINOZZO, 2000).

It has been found that the textural properties of activated carbon are based on two important characteristics: pore size and surface area (IUPAC, 1982). However, their chemical properties can be determined by the presence of acidic or basic groups on their surface (MORENO-CASTILLA, 2001).

Chemical activation has certain advantages and disadvantages when compared to physical activation, which are briefly described. The advantages are low temperatures for pyrolysis, higher yield and allows the control and maintenance of a better distribution of the pore dimensions. On the other hand, the disadvantages are involvement of highly corrosive products and the need for an extra step of washing the final product (MANOCHA, S. 2003).

According to CLAUDINO, 2003, any material with a high carbon content can be

transformed into CA, such as coconut shells, mineral coals such as anthracite, bituminous and lignite, truffles, woods, petroleum residues. Also used as precursors are carbs and peels of olive, cherry, apricot, peach, olives and other grains. All activated carbons contain micro, meso and macropores in their structure, but the relative proportion varies considerably according to the precursor and manufacturing process used.

In Brazil, predominantly, wood, bituminous and sub-bituminous coal, bone and coconut husk are used. Once the desired granulometry is prepared, the production involves, basically, the carbonization and activation for the development of the pores. Carbonization or pyrolysis is usually done in the absence of air, at temperatures between 500 and 800 ° C (DI BERNARDO, 2005).

According to MUCCIACITO (2006), AC is widely applied in water purification processes, either for drinking purposes or for industrial purposes, because it eliminates color, oils, odor, bad taste, removing dissolved organic substances through the adsorption mechanism.

Activated carbon is used in municipal water treatment systems, in varied dosages, where it adsorbs undesirable compounds and is removed in the decanters. However, it can also be used in the elimination of chemical agents such as chlorine or hypochlorite, which are used to disinfect or oxidize organic materials from the water by catalytic decomposition of the oxidizing agent on the activated carbon surface (MUCCIACITO, 2006).

According to research by the Brazilian Institute of Geography and Statistics (IBGE, 2013) Brazil has an estimated production of 12 million tonnes / year of paddy rice. Its beneficiation generates a large amount of bark (2.4 million tons / year), of which a great part has been burned in thermoelectric plants, especially in the southern region of the country, for the generation of electric energy. This practice decentralizes energy generation, reduces transportation and transmission costs, reuses a locally abundant waste, and further contributes to the economic development of the region. A few years ago, almost all of this material was destined for crops and the bottom of rivers (FOLETTTO, 2005).

There are already several studies that want to find applications for rice husk ash (CCAs), FOLETTTO, 2005 reviewed the main aspects related to the use of

CCAs and highlighted some technological alternatives for this residue: silicon carbide (SiC) production; Production of pure silica; Use of ash as a filler in polymers; Cement production and concrete use; Use of ash as adsorbents; Use of ash as a support for metal catalysts; Zeolite synthesis; Production of different types of silicates.

In order to add value to the ash residue, it is sought the extraction and processing of silica for various uses. When this is done, the remainder of the residue is basically carbon, whose use of this residue as activated carbon appears as a possibility. The use of the silica and activated charcoal from the rice husk as alternatives to the commercial product using the temperature-controlled peeling of the bark (LIU, Y. *et al.*, 2012).

In the present studies there are different steps: preparation of CACCA; characterization; and efficiency tests.

In the preparation of CACCA, the reactants were weighed at the ratio of 7.5 (H₂O): 2.12 (CCA): 1 (NaOH). Initially the solubilization of NaOH was carried out, and then, under stirring, was added to the CCA. The reaction occurred at 100 ° C / 4h under constant stirring. At the end of the time, the resulting mass was filtered and the solid washed with water and, after drying at 80 ° C / 12h, the solid was ready for use. The material obtained by this procedure was termed as the activated charcoal of the rice husk ash (CACCA). To achieve a commercial granulometry the CACCA sample was sieved with 40 and 60 mesh sieves and a vibrating table with 10 ohms vibrations for 30 minutes.

In the characterization study of the CACCA some laboratory analysis includes: surface area, X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy, Ash Content, pH and compared to rice husk ash (CCA) and the commercial product (COM) currently used, proving that it has activated carbon characteristics and it is similar to commercial in many proprieties.

Furthermore, to demonstrate the effectiveness of the CACCA as an adsorbent in comparison to the available commercial products, the study also evaluates the efficiency of the component for apparent color, turbidity, pH, chemical oxygen demand (COD), sodium absorption and coliforms of four selected samples. The results demonstrate its efficiency as an adsorbent.

Activated charcoal from the rice husk ash (CACCA) appears as an interesting

alternative for the production of activated carbon. Usually the production of activated carbon counts with a step of burning for later activation. The fact that the sample comes from the residue of the thermoelectric burn, eliminates this phase in the production.

In the BET analysis found, it's concluded that CACCA presents characteristics of an activated carbon between micro and mesoporous and has characteristics similar to commercial coal. The morphology analyzed by scanning electron microscopy showed the formation of pores in the CACCA sample with a lower volume than the commercial sample (COM), confirming the BET analysis, which also shows the lower pore volume of the CACCA.

X-ray diffraction showed that it had a typical behavior of an activated charcoal of rice hull ash and similar to the commercial product.

By X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) analysis, it was observed that the CACCA sample had residual silica (13.39%) which can reduce its efficiency in adsorption with respect to the commercial product.

The pH analysis showed that the product shows a certain alkalinity (pH 9.4) and indicates that the sample could have gone through more washes.

The CACCA showed 39.25% of ash against 6.80% of the commercial. Considering that the high ash content influences the absorption, for a same amount of sample, this difference may have influenced the results with less efficiency of the CACCA for the parameters of color and turbidity when compared to the commercial coal. The fact of having silica residues (13.39%) may contribute to these results.

However, the CACCA proved to be efficient for the reduction of COD and sodium absorption parameters, presenting a greater reduction of these parameters than commercial coal.

For the analyzes of total and fecal coliforms there were no significant results, not showing efficiency.

The pH analyzes indicated an increase in pH after the filtration of the samples, for both CACCA and commercial charcoal. The results were higher for CACCA probably because the product had a higher pH, as previously mentioned.

However, it is concluded that, in the case of a first study, the objectives of

the work were achieved, since the CACCA has characteristics of an activated carbon similar to the commercial product and, even presenting some properties that can be studied and improved, was efficient. In the analyzes and even more efficient than the commercial in some of them.

This was a first study of the preparation and use of an activated charcoal from rice hull ash prepared in the laboratory for use in sanitation. Further studies regarding sample preparation may be carried out to improve the properties of CACCA.

Keywords

Activated carbon; water treatment; wastewater treatment; rice husk ash; activated carbon filter.

Sumário

1 Introdução	21
1.1. Objetivo Geral	24
1.2. Objetivos Específicos	24
2 Revisão Bibliográfica	25
2.1. Situação do Saneamento no Brasil	25
2.2. Qualidade da água e corpos hídricos	27
2.3. Carvão Ativado	30
2.4. Cinza de casca de arroz: produção e aplicabilidade	36
3 Materiais e Métodos	39
3.1. Preparação das amostras de CACCA	40
3.2. Caracterização das amostras	46
3.3. Filtração das amostras de água e efluentes	47
3.4. Análises Físico-Químicas e Biológicas	47
4 Resultados e Discussões	50
4.1. Caracterização das amostras	50
4.2. Testes de Eficiência	56
5 Conclusões e recomendações futuras	63
6 Referências bibliográficas	65
ANEXOS	70

Lista de tabelas

Tabela 1. Vantagens e desvantagens da ativação química com relação à física	33
Tabela 2. Composição químicas das amostras COM , CACCA e CCA	50
Tabela 3. Propriedades texturais de COM e CACCA	51
Tabela 4. Medidas de pH	55
Tabela 5. Teor de cinzas das amostras de COM E CACCA	55
Tabela 6. PH, cor, turbidez e DQO das amostras analisadas	57
Tabela 7. Relação entre amostras filtradas e brutas	58
Tabela 8. Teor de Sódio	60
Tabela 9. Coliformes Totais e Fecais para amostras CT, CACCA e COM	61
Tabela 10. Contagem de coliformes das amostras CT, CACCA e COM	62

Lista de figuras

Figura 1. (a) Estação de tratamento e água em condições precárias	21
Figura 2. Índices de tratamento de esgotos nas diferentes regiões brasileiras	26
Figura 3. Classificação de tamanho de poros	31
Figura 4. Filtro por zona de raízes com uso de carvão ativado	32
Figura 5. Processo de ativação química do carvão ativado	33
Figura 6. Produção de Arroz nas diferentes regiões do Brasil	35
Figura 7. Produção Per Capita de Arroz por Continente (2000-2010)	37
Figura 8. Produção de Arroz por País (milhões de toneladas, 2010)	37
Figura 9. Peneira em mesa vibratória	40
Figura 10. Tipos de isoterma de adsorção física	42
Figura 11. DRX de amostras de carvão ativado gerado a partir de casca de arroz em diferentes condições	44
Figura 12. Montagem do filtro de carvão ativado	46
Figura 13. Isotermas do CACCA e COM	52
Figura 14. Morfologias das amostras de CCA (a), CACCA (b) e COM (c).	52
Figura 15. Difração de raios-X do CCA e CACCA e COM	53
Figura 16. Análise de termo gravimetria (TGA) para as amostras de COM (a) e CACCA (b)	54

Lista de abreviaturas e siglas

SIGLA UTILIZADA	NOME COMPLETO
%	Porcentagem
°C	Graus Célsius
ASAP	American Society for Automation in Pharmacy (organização)
ASE	Área Superficial Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials (organização)
BET	Método Brunauer, Emmett e Teller para medição de Área Específica
BJH	Método Barret, Joyner e Hallenda para medição de volume de poros
CA	Carvão Ativado
CACCA	Carvão Ativado da Cinza de casca de arroz
CCA	Cinza de casca de arroz
CDO	Chemical Oxygen Demand (Demanda Química de Oxigênio)
CO ₂	Dióxido de Carbono (gás carbônico)
COM	Carvão Ativado Comercial
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr ⁺³	Íon de Cromo III
Cr ₂ O ₇ ⁻²	Dicromato de Oxigênio
CT	Amostra Controle
Cz	Teor de Cinzas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios – X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FUNASA	Fundação Nacional de Saneamento
G	Gramas
Ge	Germânio
H ₂ O	Hidróxido de Hidrogênio (molécula de água)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
L	Litros
m _{CA}	Massa da Amostra
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ml	Mililitros

N ₂	Nitrogênio
NaI (Tl)	Sódio (Tálio)
NaOH	Hidróxido de Sódio
NMP	Número Mais Provável
p/p0	Pressão Relativa
pH	Potencial de Hidrogênio
R	Massa do Resíduo de Calcinação
SiC	Carbeto de Silício
Si(Li)	Silício – Lítio
SNIS	Sistema Nacional de Informações de Saneamento
TGA	Análise de Termo Gravimetria
UV	Ultra Violeta
W	Tungstênio
XRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco

Seja a mudança que deseja ver no mundo.

Mahatma Gandhi

1 Introdução

Com o aumento das aglomerações urbanas e respectiva elevação do consumo da água o homem passou a executar grandes obras destinadas a captação, transporte e armazenamento deste líquido bem como a desenvolver técnicas de tratamento para os diferentes mananciais visando fornecer água de qualidade para a população (FUNASA, 2007). Porém, no Brasil, as melhorias de infraestrutura básica não acompanharam o crescimento urbano recente, gerando déficits no setor de saneamento.

Segundo o Sistema Nacional de Informação do Saneamento (SNIS, 2013), apenas 48,6 % da população possui coleta de esgotos e apenas 39 % são tratados. Quanto ao abastecimento de água, 7 % da população urbana não possui acesso à rede de abastecimento. Estes dados indicam a realidade do saneamento no Brasil, porém as atuais fontes de informação oficiais, IBGE e SNIS, não analisam a situação em que os sistemas existentes se encontram. A Figura 1 mostra um local com sistema de tratamento de água precário (a) e outro com despejo de esgoto *in natura* em um corpo hídrico (b).



**Figura 1. (a) Estação de tratamento e água em condições precárias
(b) Esgoto despejado “in natura”**

Fonte: A Autora (2014)

A Organização Pan-Americana de Saúde aponta que os principais problemas encontrados no setor de abastecimento de água nas Américas são (FUNASA, 2007):

- Instalações de abastecimento público ou abastecimento individual em mau estado, com deficiências nos projetos ou sem a adequada manutenção;
- Deficiência nos sistemas de desinfecção de água destinada ao consumo humano com especial incidência em pequenos povoados;
- Contaminação crescente das águas superficiais e subterrâneas por causa de deficiente infraestrutura de sistema de esgotamento sanitário;
- Ausência de sistema de depuração de águas residuárias, urbanas e industriais e
- Inadequado tratamento dos resíduos sólidos com possível repercussão no abastecimento de água, em área para banhos e recreativas na irrigação e outros usos da água que interfira na saúde da população.

Os desafios para a gestão eficiente de recursos hídricos passam pelo combate aos riscos a que estão expostos os cidadãos em um meio degradado com águas poluídas e incidência de internações e inclusive mortalidade por doenças, tais como: gastroenterites e doenças diarreicas, que são relacionadas à falta de saneamento. (FUNASA, 2007).

Esta situação poderá ser contornada em longo prazo se forem aplicadas de fato as legislações e políticas vigentes por meio de processos participativos, educação e conscientização da população. Contudo, como ponto de partida, é necessário criar alternativas econômicas e sustentáveis para tratamentos dos resíduos gerados, capazes de eliminar cor, odor, mau gosto, remoção de compostos orgânicos que diminuem a qualidade da água (pesticidas, micro poluentes, entre outros). Nesta perspectiva a literatura apresenta diversos estudos, aplicando osmose reversa e carvão ativado (MUCCIACITO, 2009).

Historicamente o carvão ativado (CA) é produzido por um processo que consiste na desidratação da matéria-prima e carbonização seguido por ativação. O produto obtido tem estrutura porosa e área superficial entre 600 e 2.000 m²/g (BHATNAGAR and SILLANPAA, 2010). O CA apresenta-se como um ótimo adsorvente e é portanto utilizado na indústria para retirar cor e odor, bem como na

purificação e clarificação de estação de tratamento de esgoto (ETE's) e estação de tratamento de água (ETA's), (CARVALHO e VIEIRA, 2011).

A eficiência no processo de adsorção depende de fatores como: (i) natureza do adsorvente, (ii) adsorbato e as (iii) condições de adsorção. No que tange ao adsorvente, a capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície (FERNANDES, 2008).

A utilização de resíduos agroindustriais vem sendo uma alternativa para produzir adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR and SILLANPAA, 2010). Os resíduos gerados ao longo do processo de colheita estão disponíveis em abundância a preço desprezível. Assim, incorporá-los em processos de tratamento de soluções aquosas é uma alternativa viável e de baixo custo (JAIN, GARG and KADIRVELU, 2009).

A fim de viabilizar um processo de tratamento de água ou efluentes com adsorvente de baixo custo, o desenvolvimento tecnológico da produção de carvão ativado busca minimizar a razão custo/benefício desses materiais. Neste contexto, vem-se buscando obter esses adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo, originadas, sobretudo, de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais.

A cinza da casca de arroz (CCA) aparece como uma ótima alternativa, pois é composta basicamente por carbono (10 – 20%) e dióxido de silício (80-90%). Visto a grande quantidade (mais de 360.000 t/ano) de CCA disponível no Brasil e sem uma aplicação definida, este material se torna comercialmente interessante. No entanto, existe a necessidade de um estudo mais aprofundado para o aprimoramento de uma metodologia adequada com vistas à obtenção de um produto com boas qualidades em escala industrial.

Diversos estudos têm buscado dar um destino adequado a CCA, porém, hoje suas principais aplicações industriais são *in natura* como carga para melhorar as propriedades do cimento, ou como sílica pura após remoção do carbono na fabricação de vidros, cerâmica, tijolos, cosméticos e detergentes industriais (FOLETTO, L. *et al* 2005).

O carbono removido no processo de obtenção da sílica é um resíduo que atualmente não possui aplicação. Após tratamento, este resíduo pode ser

transformado em um carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz (CACCA).

Visando a obtenção de um adsorvente de baixo custo para utilização como filtro de tratamento de água e de efluente, com enfoque especial em municípios com condições precárias de saneamento, este trabalho apresenta um estudo de caracterização do CACCA para verificar as condições de utilização do mesmo como filtro de tratamento de água e de efluentes. Para tanto foram analisadas as características deste material e comparadas, tanto ao carvão comercial utilizado atualmente no mercado quanto à CCA, da qual o mesmo foi obtido.

Para testar a efetividade do produto, foram realizadas análises em diferentes tipos de amostras e comparadas aos resultados obtidos com o produto comercial.

1.1

Objetivo Geral

Este trabalho tem como principal objetivo estudar o carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz, um resíduo com possibilidade de produção local, como adsorvente para o tratamento de água e de efluentes de forma a contribuir com a melhoria das atuais condições precárias de pequenos municípios brasileiros e encontrar um uso ao resíduo de cinza da casca de arroz.

1.2

Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-química e biologicamente o CACCA obtido em laboratório, comparando com um produto comercial para verificar a possibilidade de utilização do mesmo para filtro de tratamento de água e de efluentes.
- Após a caracterização, testar o CACCA como filtro de tratamento de água e de efluentes para verificar a sua eficiência comparada a um produto comercial existente.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica considerada necessária para o estudo do carvão ativado proveniente da cinza da casca de arroz (CACCA) como filtro de tratamento de água e de efluentes. Inicialmente, tem-se uma breve revisão sobre a situação do saneamento no Brasil e a qualidade da água e corpos hídricos, passando pela caracterização do carvão ativado e, para finalizar, é feita uma descrição sobre a aplicabilidade de cinza de casca de arroz.

2.1

Situação do Saneamento no Brasil

Nos termos da Lei 11.445/2007 que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico, a definição de saneamento básico é o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de:

a) abastecimento de água potável: constituído pelas atividades, infraestruturas e instalações necessárias ao abastecimento público de água potável, desde a captação até as ligações prediais e respectivos instrumentos de medição;

b) esgotamento sanitário: constituído pelas atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequados dos esgotos sanitários, desde as ligações prediais até o seu lançamento final no meio ambiente;

c) limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos: conjunto de atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destino final do lixo doméstico e do lixo originário da varrição e limpeza de logradouros e vias públicas;

d) drenagem e manejo das águas pluviais urbanas: conjunto de atividades, infraestruturas e instalações operacionais de drenagem urbana de águas pluviais, de transporte, detenção ou retenção para o amortecimento de vazões de cheias, tratamento e disposição final das águas pluviais drenadas nas áreas urbanas.

O Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB, 2013), que consiste no planejamento integrado do saneamento básico, tem como objetivo a universalização dos serviços num horizonte de 20 anos, período de 2014 a 2033. Contudo a realidade atual do saneamento brasileiro, especialmente em pequenos municípios, ainda está longe da meta de universalização e ainda mais longe da qualidade dos serviços prestados.

A partir dos dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2014), Instituto Trata Brasil, 2015, concluiu que 82,5 % dos brasileiros são atendidos com abastecimento de água tratada, indicando que 35 milhões de brasileiros não tem acesso a este serviço. A região Sudeste apresenta 91,7 % de atendimento total de água, enquanto o Norte apresenta índice de 54,51 %. Além disso, 48,6 % da população têm acesso à coleta de esgoto, ou seja, mais de 100 milhões de brasileiros sem acesso a este serviço. Tem-se que 40 % dos esgotos do país são tratados, sendo no norte 14,36 %, nordeste 28,8 %, sudeste 43,9 % , sul 43,9 % e centro-oeste 46,37 %. A Figura 2 ilustra os percentuais de tratamento de esgoto nas diferentes regiões do Brasil.

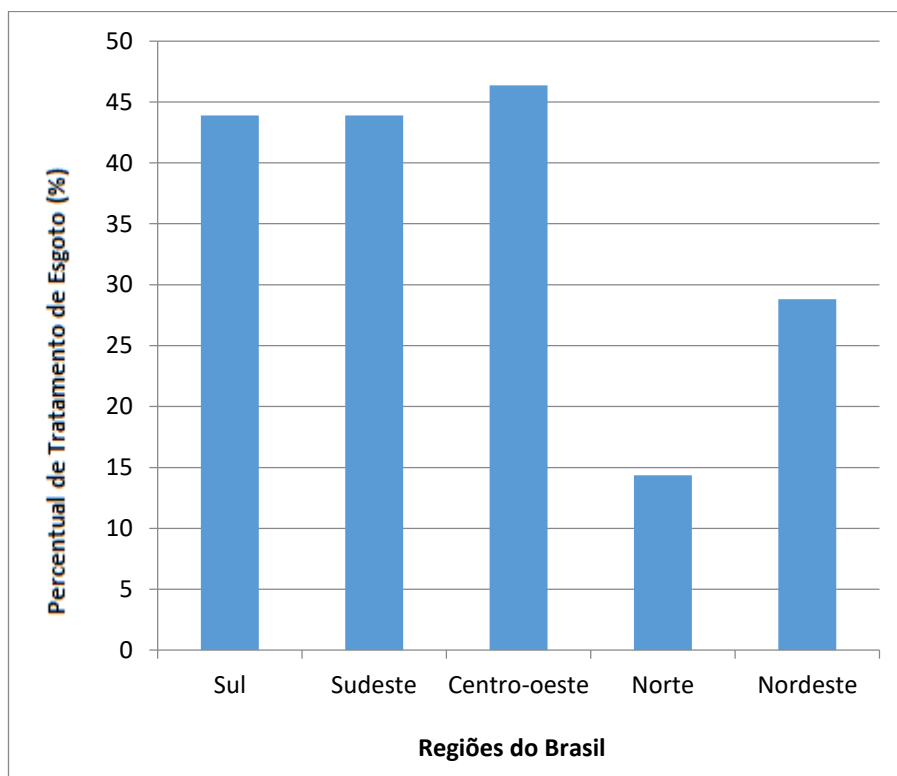


Figura 2. Índices de tratamento de esgotos nas diferentes regiões brasileiras

Fonte: SNIS 2014.

Estudo recente de LISBOA, S.S., *et all* 2013, indica que os principais entraves para o planejamento e execução de ações de saneamento em pequenos

municípios brasileiros estão relacionados a indisponibilidade de recursos financeiros, considerando os altos investimentos necessários neste setor, e a qualificação profissional e capacidade técnica municipal também ligada diretamente a falta de recursos.

Estes números demonstram o grande déficit em saneamento no Brasil contudo não abordam as questões de qualidade da água que está sendo atualmente distribuída. Com o intuito de garantir a qualidade da água para consumo humano mesmo em locais onde o tratamento centralizado não é eficiente, diferentes tecnologias não convencionais podem ser utilizadas, como por exemplo, radiação ultravioleta, ozônio, membranas microporosas, filtração em carvão ativado, zeólitas, resinas de troca iônica, entre outros, devido a eficácia destas tecnologias para a remoção de diversos tipos de contaminantes. (YAMAGUCHI *et.al.*, 2014).

2.2

Qualidade da água e corpos hídricos

Segundo VON SPERLING (2005) o conceito de qualidade da água vai muito além da caracterização de uma molécula de água (H₂O) pelo fato que a mesma apresenta, além de diferentes propriedades, uma capacidade de transportar e incorporar consigo inúmeras partículas que irão definir a sua qualidade.

Dentro da classificação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), os corpos d'água foram classificados em nove categorias, sendo cinco classes de água doce (salinidade <0,5 %), duas classes salinas (salinidade acima de 30 %) e duas classes salobras (salinidade entre 0,5 e 30 %).

O CONAMA (2005), estabelece alguns parâmetros mínimos que definem os limites aceitáveis para as características químicas, físicas e biológicas para águas utilizadas no consumo humano. Segundo DI BERNARDO e DANTAS, 2005, a água considerada potável não deve conter nenhum tipo de patogênico e estar livre de indicadores de contaminação fecal.

Um tratamento eficiente de água tem, portanto, o objetivo de transformar a água captada de um corpo hídrico em uma água com características físicas, químicas e biológicas que atendam aos índices estabelecidos pela portaria 2.914 de 2011, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Dentre os diversos parâmetros, alguns aspectos básicos analisados em água para consumo humano são (FUNASA, 2014):

- Turbidez – mede o grau de interferência à passagem de luz através de um líquido. A alteração é proveniente de partículas suspensas. Se for de origem natural não traz nenhum tipo de inconveniente a saúde além do aspecto desagradável, porém, sendo de origem antropogênica pode estar relacionada a presença de substâncias tóxicas ou microrganismos patogênicos. A turbidez natural da águas está geralmente compreendida na faixa de 3 a 500 unidades de turbidez (uT), e para fins de potabilidade deve ser inferior a 1. Seu aumento prejudica a penetração de luz e portanto a fotossíntese;
- Sabor e odor – o sabor é a interação entre o gosto (salgado, doce, azedo e amargo) e o odor relacionado a sensação olfativa. Podem estar relacionados a causas naturais como matéria orgânica em decomposição, microrganismos ou gases dissolvidos como a causas antropogênicas como despejos domésticos, despejos industriais ou gases dissolvidos. Não apresenta necessariamente risco a saúde porém traz um aspecto desagradável aos consumidores. Dentro do padrão de potabilidade é classificado como “não objetável”;
- Cor – indica a presença de substâncias dissolvidas na água. Assim como a turbidez, a cor é um parâmetro de aspecto estético de aceitação ou rejeição do produto. De acordo com a Portaria, o valor máximo permissível de cor na água distribuída é de 15,0 unidades de cor (u.c.);
- pH – determina a acidez e a alcalinidade da água. Caso a água esteja fora de uma média (ácida ou básica), pode gerar problemas de corrosões ou entupimentos nas tubulações e carregar consigo substâncias decorrentes desta reação. No ambiente aquático pode afetar o metabolismo de algumas espécies. Para o tratamento de água os diferentes valores de pH estão associados a adição de produtos químicos de tratamento pois influenciam no seu ponto ótimo. O ideal é que o mesmo apresente-se próximo a neutralidade (7);
- Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – medem a presença de matéria orgânica na água indicando o consumo ou a demanda de oxigênio necessários para estabilizar a matéria

orgânica na amostra de água. Em ambientes naturais não poluídos a concentração varia de 1 a 10 mg/L, sendo que em esgotos domésticos chegam a ordem de 300 mg/L. A atividade respiratória das bactérias para a estabilização da matéria orgânica gera a redução na concentração de oxigênio dissolvido;

- Coliformes – grupo de bactérias que normalmente vivem no intestino de animais de sangue quente e são eliminados nas fezes em números elevados. Alguns tipos são encontrados também no meio ambiente. Na avaliação de águas naturais, os coliformes têm valor sanitário limitado, porém a sua presença em água tratada podem indicar falhas no tratamento ou até uma possível contaminação pós tratamento.

O esgoto doméstico não tratado ainda é considerado uma das maiores fontes de poluição dos corpos hídricos no Brasil (CRISPIM, *et al*, 2012).

O Brasil ainda possui uma baixa porcentagem de esgoto sanitário coletado e tratado. Segundo VON SPERLING (2005), os esgotos domésticos são líquidos compostos por 99,9% de água e 0,1% de sólidos que podem ser suspensos, dissolvidos, orgânicos, inorgânicos e microrganismos diversos. Não existe uma caracterização exata deste efluente, pois o mesmo varia de acordo com o clima, situação social, econômica e hábitos da população de cada local.

Para o tratamento de efluentes líquidos domésticos, os principais sistemas utilizados são reatores anaeróbios seguidos por filtros anaeróbios, lagoas de estabilização, lodos ativados, reatores aeróbios com biofilmes e atualmente UASBs, que são reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo. Em residências ou pequenas populações onde não exista a canalização de esgotamento sanitário utilizam-se tanques sépticos que podem vir acompanhados de filtros anaeróbios e sumidouros (VON SPERLING, 2005).

O descarte de efluentes analisa outros parâmetros, sendo os mais importantes (Agência Nacional das Águas, 2016):

- DBO e DQO : como mencionado anteriormente, Demanda Bioquímica de Oxigênio, representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente na água através da decomposição microbiana aeróbia. A ocorrência de altos valores deste parâmetro causa uma diminuição dos valores de oxigênio dissolvido na água, o que pode provocar

mortandades de peixes e eliminação de outros organismos aquáticos. Os limites para efluentes de estações de tratamento são de até 60 mg/L de DBO e até 180 mg/L de DQO.

2.3

Carvão Ativado

As propriedades dos materiais porosos estão relacionadas com as suas características morfológicas e de composição química. Materiais porosos permitem a separação de moléculas a partir de dimensão de seus poros e de seu formato. Comercialmente, entre os vários materiais porosos, as zeólitas e o carvão ativado são os mais conhecidos e os mais utilizados. (LÁSZLÓ, 2004)

Os CAs, vegetais e/ou minerais, são sólidos porosos com grande capacidade de adsorção, se comparados com outros sólidos porosos. Estes materiais possuem alta área superficial específica (300 a 2500 m²/g) e grande volume de poros. Se o material tiver como objetivo catalisar reações químicas, adsorver impurezas de líquidos e gases, e até mesmo promover a adsorção seletiva de moléculas de tamanho específico, o CA é o material mais indicado (SHENTTINO Jr., 2004)

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosos. (CLAUDINO e MINOZZO, 2000).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – (IUPAC, 1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como (Figura 3):

- Macroporos: maior que 50 nm;
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm;
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm;
- Microporos primários: menor que 0,8 nm.

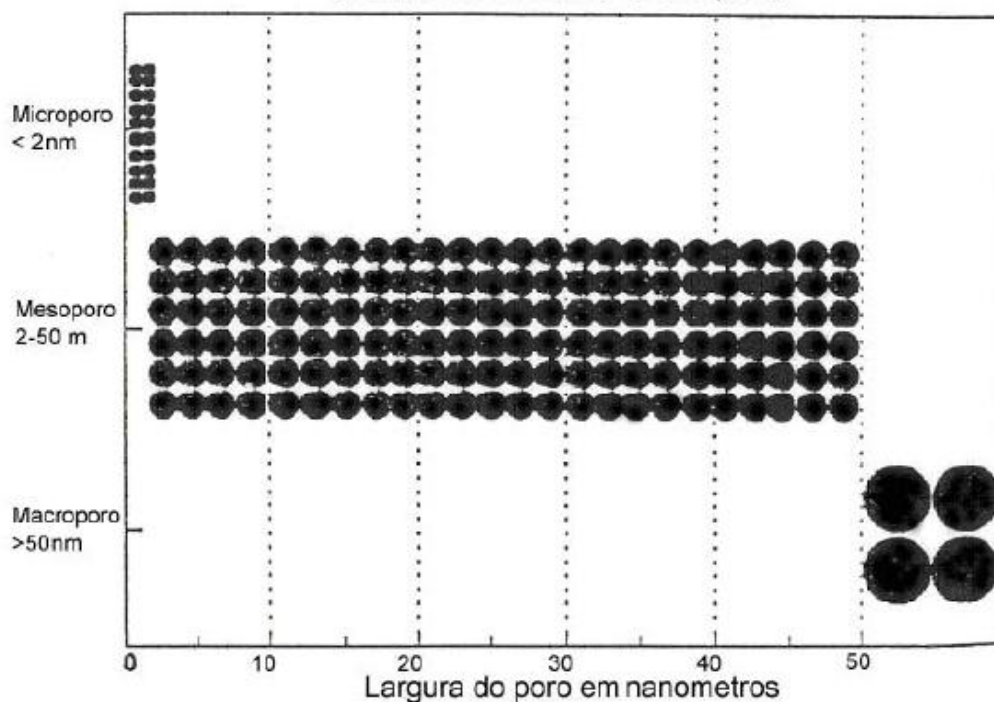


Figura 3. Classificação de tamanho de poros

Fonte: IUPAC, 1982

Tem-se que as propriedades texturais dos carvões ativados estão fundamentadas em duas características importantes: tamanho do poro e a área superficial (IUPAC, 1982). Já as propriedades químicas dos mesmos podem ser determinadas pela presença de grupos ácidos ou básicos sobre a sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2001).

O carvão ativado (CA) é utilizado em tratamento de águas na eliminação de cor, turbidez, odor, sabor, pesticidas e outros poluentes, bem como na descloração de águas com alto teor de cloro. A capacidade de aderência aos microrganismos em suas partículas traz o CA como uma opção para tratamento de efluentes domésticos (DAYTON, E. A., et al 2001).

Um exemplo simples de aplicação prática de CA como filtro em tratamento de efluentes é em sistema de zona de raízes, que pode ser observado na Figura 4.

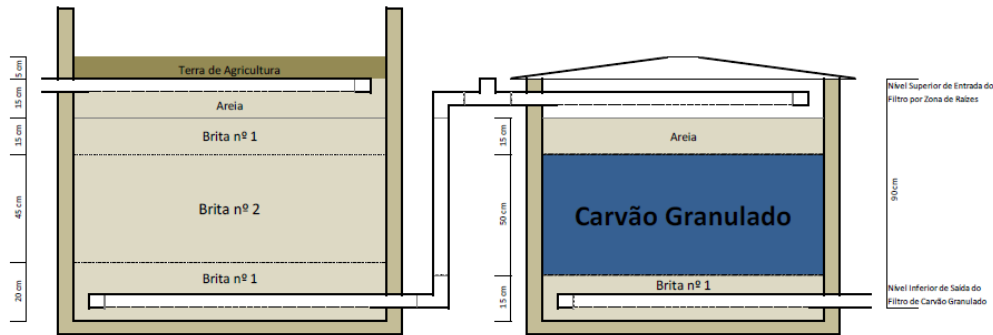


Figura 4. Filtro por zona de raízes com uso de carvão ativado

Fonte: CHAVES, 2015

2.3.1

Processos de ativação

A ativação é o processo que ocorre após a pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a um processo que tem por objetivo o aumento da porosidade do carvão. No processo de ativação, deseja-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física (SOARES, 2001).

Na ativação química o precursor é impregnado com um agente ativador, por exemplo, ácido fosfórico; hidróxido de potássio ou sódio e cloreto de zinco, entre outros. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração, expondo a estrutura porosa do carvão ativado (MANOCHA, 2003 e NARSRIN, *et al* 2000).

A Figura 5 demonstra o processo de ativação química.

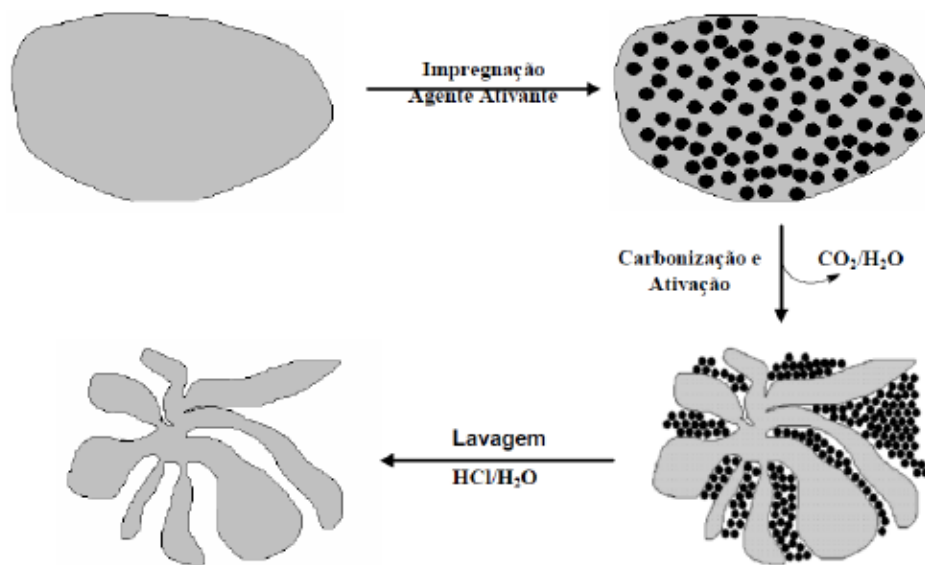


Figura 5. Processo de ativação química do carvão ativado

Fonte: DIAS, 2007

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos (CLAUDINO, 2003).

A ativação química tem certas vantagens e algumas desvantagens em relação à ativação física, as quais estão descritas sumariamente na Tabela 1.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens da ativação química com relação à física

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Baixas temperaturas para pirólise; • Maior rendimento; • Possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros. 	<ul style="list-style-type: none"> • Envolvimento de produtos altamente corrosivos; • Necessidade de um passo extra de lavagem do produto final.

Fonte: adaptado de MANOCHA (2003)

2.3.2

Fontes de obtenção

Segundo CLAUDINO (2003), qualquer material com alto teor de carbono, pode ser transformado em CA, como por exemplo, cascas de coco, carvões minerais tais como antracita, betuminosos e linhito, trufas, madeiras, resíduos de

petróleo. São também utilizados como agentes precursores os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas entre outros grãos. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado.

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação para o desenvolvimento dos poros. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 e 800 °C (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos no sentido de encontrar diferentes matérias primas para os carvões ativados tanto com o objetivo de reaproveitar resíduos abundantes quanto com o objetivo de diminuir o seu custo de produção.

SILVA (2015), apresenta alguns percussores de uso de fontes alternativas de produção de carvão ativado no Brasil: casca de coco e madeira pinus; casca de arroz; endocarpo do coco; bagaço de azeitona; caroço de buriti; turfa; resíduos de café; serragem de teca; casca de palmeira; resíduos de pneus; lamas da indústria de alimentos.

BHATNAGAR e SILLANPAA (2010), indica que os resíduos agroindustriais são uma alternativa para desenvolver adsorvente e isto faz com que se consiga aproveitar resíduos e baixar o valor do produto final, uma vez que estes resíduos são abundantes e mostram potencialidade na absorção de diversos poluentes. Aponta, também, que o carvão ativado proveniente de resíduos agrícolas normalmente apresenta baixo teor de cinzas.

O Brasil tem alta capacidade de produção de carvão ativado proveniente de casca de arroz. A partir da Figura 6 pode-se avaliar o potencial brasileiro para produção de arroz em suas diferentes regiões.

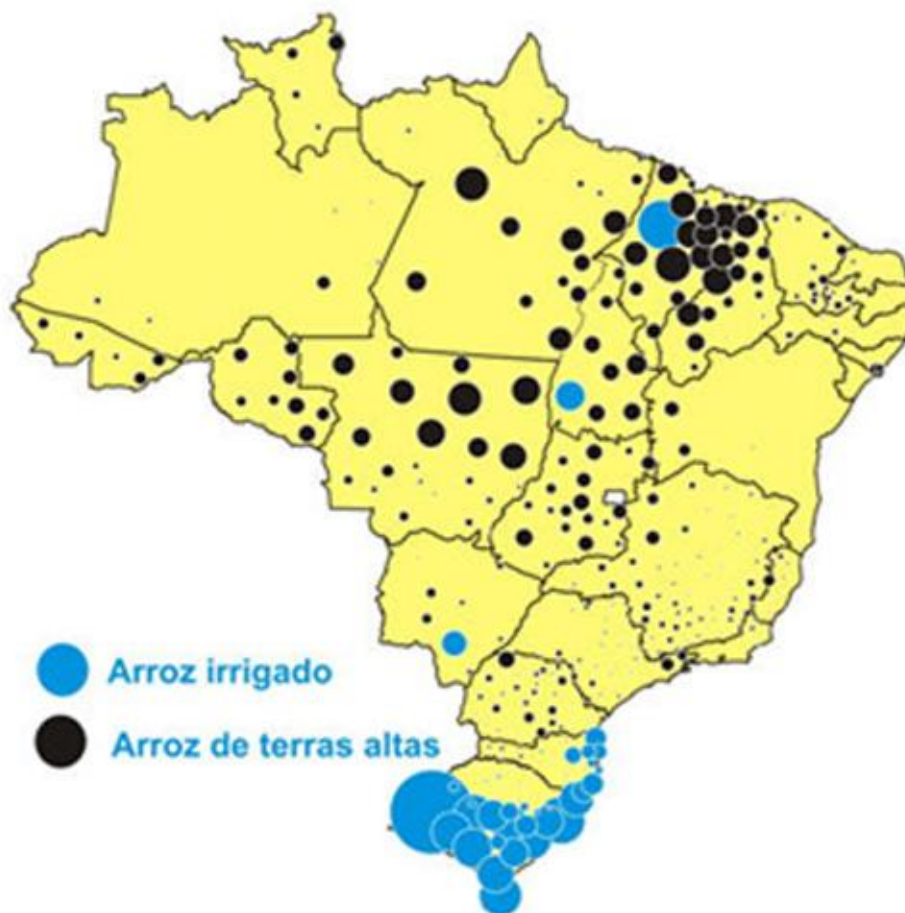


Figura 6. Produção de Arroz nas diferentes regiões do Brasil

Fonte: FERREIRA, WANDER e SILVA (2016)

2.3.3

Uso do carvão ativado em saneamento

O CA tem sua aplicação datada de 2000 a.c., quando os egípcios já o utilizavam para purificar água (PATRICK, 1995). Após a década de 50 foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes.

Segundo MUCCIACITO (2006), o CA é bastante aplicado em processos de purificação de água, seja para fins potáveis ou para fins industriais, pois elimina cor, óleos, odor, mau gosto, removendo substâncias orgânicas dissolvidas através do mecanismo de adsorção.

Nesse sentido, devido a isto, o carvão ativado tem utilização em sistemas de tratamento de águas municipais, em dosagens variadas, onde adsorve compostos indesejáveis e é removido, posteriormente, nos decantadores. Porém, ele também pode ser usado na eliminação de agentes químicos como cloro ou hipoclorito, que

são empregados para desinfetar ou oxidar materiais orgânicos da água, através da decomposição catalítica do agente oxidante sobre a superfície do carbono ativado (MUCCIACITO, 2006).

Mesmo as águas de fontes naturais podem ter o gosto afetado pela presença de ácidos húmicos, e as águas de rios, ou mesmo águas tratadas após filtração, podem continuar contendo inúmeros compostos orgânicos. Poluentes como resíduos de pesticidas, herbicidas ou inseticidas, usados na agricultura também podem afetar o odor e sabor e apresentar efeitos tóxicos sobre os seres humanos, demandando assim um tratamento específico com carvão ativado (MUCCIACITO, 2006).

Existem duas maneiras de utilizar o CA em ETAs: na forma de carvão ativado pulverizado ou na forma de carvão ativado granular. O primeiro é utilizado em suspensão na água bruta enquanto o segundo é utilizado em colunas de filtro por onde a água passa (DI BERNARDO e DANTAS, 2005)

2.4

Cinza de casca de arroz: produção e aplicabilidade

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2013) o Brasil foi no ano de 2010 o nono maior produtor mundial de arroz com 1,6 % da produção total de 701.128 milhões de toneladas, atrás da China (28,1 %), Índia (20,5 %), Indonésia (9,4 %), Bangladesh (7,1 %), Vietnã (5,7 %), Tailândia (5,1 %), Mianmar (4,6 %) e Filipinas (2,2 %). A Figura 7 mostra a produção mundial per capita de arroz entre os anos de 2000 e 2010, comparando os continentes, onde pode-se observar que as Américas são o terceiro maior produtor mundial deste alimento, enquanto a Figura 8 aponta que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais do cereal.

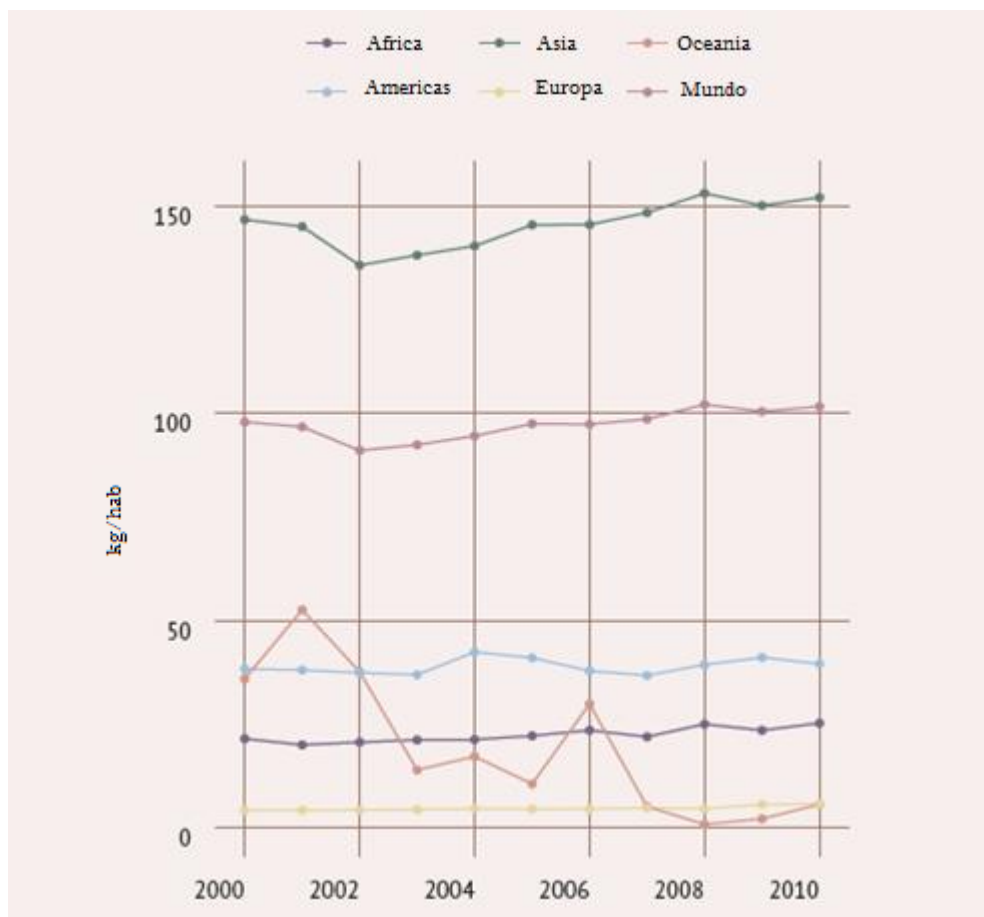


Figura 7. Produção Per Capita de Arroz por Continente (2000-2010)
 Fonte: Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2013)

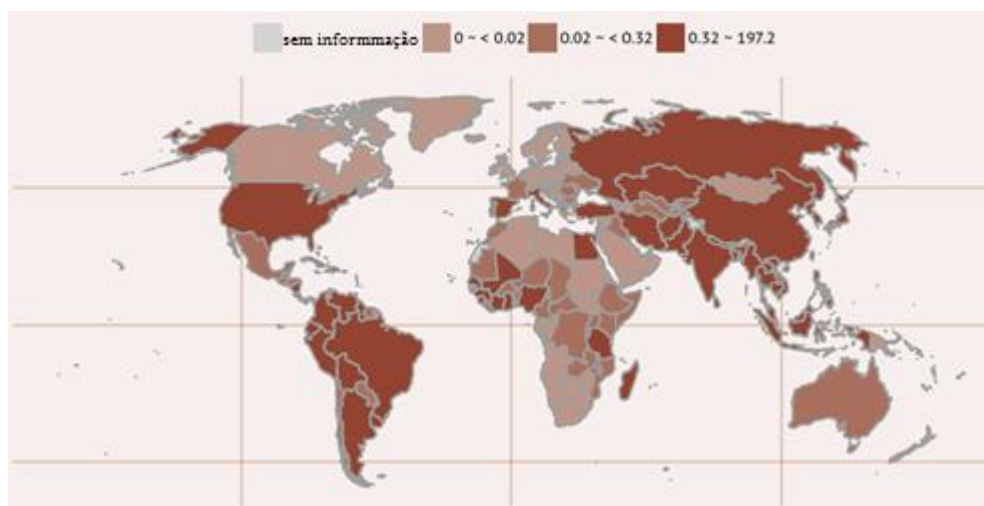


Figura 8. Produção de Arroz por País (milhões de toneladas, 2010)
 Fonte: Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (2013)

Ainda segundo pesquisa do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013) o Brasil tem uma produção estimada em 12 milhões de ton/ano de

arroz em casca. Seu beneficiamento gera uma grande quantidade de casca (2.4 milhões de ton/ano), da qual, boa parte tem sido queimada em termoelétricas, especialmente na região sul do país, para a geração de energia elétrica. Esta prática descentraliza a geração de energia, reduz custos de transporte e transmissão, reutiliza um resíduo abundante localmente e ainda contribui com o desenvolvimento econômico da região. Há alguns anos quase todo esse material tinha como destino as lavouras e o fundo de rios (FOLETTTO, 2005).

Já existem diversos estudos que buscam encontrar aplicabilidades para cinzas de casca de arroz (CCAs), FOLETTTO *et al* (2005) revisou os principais aspectos relacionados com o aproveitamento das CCAs e destacou algumas alternativas tecnológicas para este resíduo: produção de carvão de silício (SiC); produção de sílica pura; utilização da cinza como carga em polímeros; produção de cimento e uso em concreto; uso de cinzas como adsorventes; uso de cinza como suporte de catalizadores metálicos; síntese de zeólitas; produção de diferentes tipos de silicatos.

No intuito de agregar valor ao resíduo de cinza, busca-se a extração e beneficiamento da sílica para usos diversos. Quando isso é feito, o restante do resíduo é basicamente carbono, cujo uso deste resíduo como carvão ativado aparece como uma possibilidade. LIU *et al* (2012), SHEN, ZHAU e SHAO 2014 apresentam formas de preparação de sílica e carvão ativado a partir da casca de arroz como alternativas ao produto comercial utilizando a queima da casca em temperatura controlada para sua obtenção.

3

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos que foram utilizados para produção e caracterização do Carvão Ativado da Cinza de casca de arroz (CACCA) bem como os testes de eficiência do mesmo para utilização como filtro de tratamento de água e de efluentes, comparando todos os ensaios com uma amostra de CA comercial. As etapas foram divididas em: preparação das amostras de CACCA; caracterização do CACCA; filtração das amostras de água e efluentes; e análises biológicas e físico-químicas.

3.1

Preparação das amostras de CACCA

A queima é realizada em uma termoelétrica cuja temperatura de queima é de aproximadamente 800°C. A amostra da cinza de casca de arroz (CCA) foi retirada da termoelétrica e o carvão ativado (CA) deste trabalho foi preparado em laboratório na Marina Borrachas a partir do resíduo de CCA.

Para o preparo do CA, os reagentes foram pesados na relação mássica 7,5 (H₂O): 2,12 (CCA): 1 (NaOH). Inicialmente foi realizada a solubilização do NaOH, e em seguida, sob agitação, foi adicionada a CCA. A reação ocorreu a 100°C/4h sob agitação constante. Ao término do tempo, a massa resultante foi filtrada e o sólido foi lavado com água e, após secagem a 80°C/12h, o sólido estava pronto para uso. O material obtido por este procedimento foi denominado como o carvão ativado da cinza de casca de arroz (CACCA).

Para atingir uma granulometria similar ao produto comercial a amostra de CACCA foi peneirada com peneiras com 40 e 60 mesh e uma mesa vibratória com vibrações de 10 ohms por 30 minutos (Figura 9). Estas análises foram realizadas no laboratório de química da PUC-Rio.



Figura 9. Peneira em mesa vibratória
Fonte: A Autora (2016)

3.2

Caracterização das amostras

Esta fase tem por objetivo a caracterização das amostras de carvão ativado denominadas como:

- a) Cinza da casca de arroz (CCA);
- b) Carvão ativado da cinza da casca de arroz (CACCA);
- c) Amostra comercial de carvão ativado para fins de comparação (COM).

Para que as propriedades dos carvões ativados possam ser avaliadas, algumas técnicas podem ser utilizadas para fins de caracterização, dentre elas, Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área Específica (método BET) e Termogravimetria (TGA), além da determinação do pH e teor de cinzas. Todas as análises foram realizadas no laboratório de química da PUC-Rio, exceto MEV que ocorreu no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental, tem sido determinada pela técnica analítica espectrometria de fluorescência de raios X (XRF), a qual permite a análise de vários elementos simultaneamente, e possui elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação

entre os elementos essenciais e tóxicos. A fluorescência de raios-X pode ser realizada por energia dispersiva (ED-XRF), por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) ou por reflexo total (T-XRF). ED-XRF é um método analítico de dispersão de energia, onde os raios X característicos dos diferentes elementos da amostra são identificados através de um detector. Os detectores mais utilizados são os cintiladores sólidos de NaI (TI) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro (NASCIMENTO, 1999).

Com o objetivo de saber a composição das amostras, foram realizados ensaios de fluorescência de raios X com equipamento Shimadzu EDX – 700 utilizando cerca de 1g de amostra em pó seca.

A área específica de um material, por unidade de massa, ou área superficial específica total (ASE), expressa em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, pode ser medida através de um método com excelente reprodutibilidade, que baseia-se na adsorção física de moléculas não-polares e que é conhecido como BET, conforme a teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Neste caso, o método mais comumente adotado emprega a molécula de N_2 , que é adsorvida à superfície do material em baixa temperatura ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), obtendo-se como resultado a ASE por meio da isoterma de adsorção de BET (BRUNAUER, et al., 1938).

A área superficial de um carvão ativado pode variar de acordo com a fonte de preparação. O carvão ativado comercial apresentado por Carbomafra (2016) a área superficial pode variar entre 500 e $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, dependendo das condições de preparo. Entretanto, DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUNI (2015), apresenta um tamanho de poro de $408 \text{ m}^2/\text{g}$ para um carvão ativado produzido a partir da pirólise da casca de nozes e de $427 \text{ m}^2/\text{g}$ após o tratamento com ZnCl_2 .

A isoterma relaciona o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa (p/p_0). Segundo recente revisão da IUPAC, existem seis tipos de isotermas possíveis de serem obtidas, conforme apresentado na Figura 10 (THOMMES, et al, 2015).

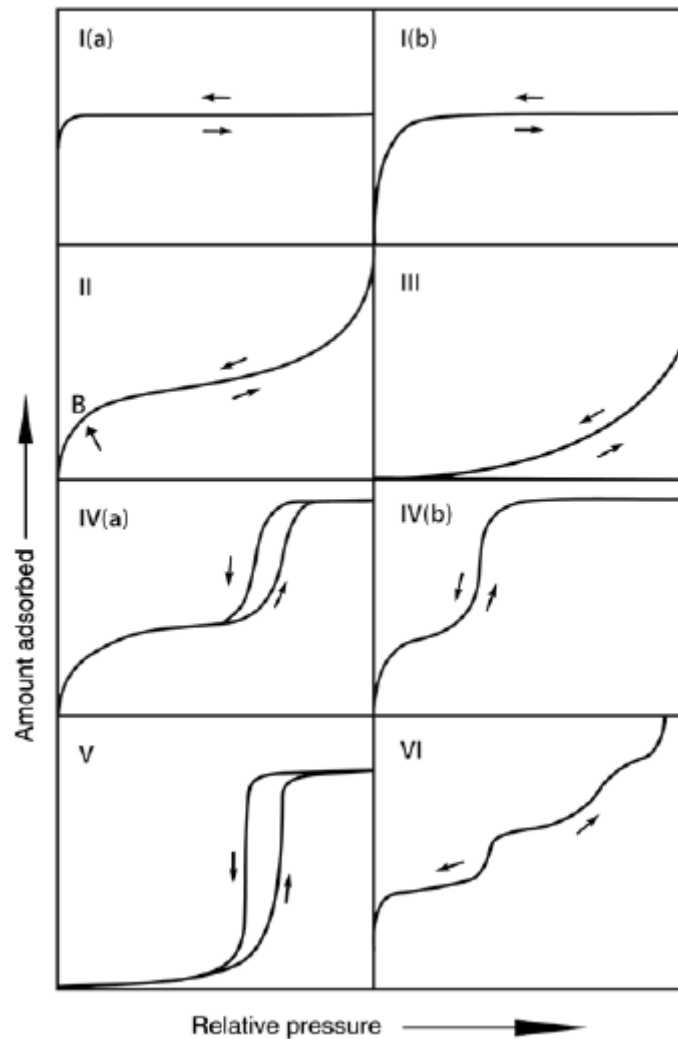


Figura 10. Tipos de isoterma de adsorção física

Fonte: THOMMES *et al*, 2015

Cada tipo de isoterma representa diferentes características do material conforme THOMMES *et al*, 2015:

As isotermas de Tipo I são dadas por sólidos microporosos, onde os poros excedem em pouco o diâmetro molecular do adsorbato, possuindo superfícies externas relativamente pequenas. Está relacionada a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida.

As isotermas de Tipo II são dadas pela fisiorrespiração da maioria dos gases sobre as partículas não porosas ou macroporosas adsorventes. O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo p/p_0 , representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo p/p_0 , representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície — o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada.

No caso de uma isoterma de Tipo III, não há nenhuma formação de monocamada identificável. As interações adsorvente-adsorvente são agora relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso.

As isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelo adsorvente. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada a dimensão das porosidades do material.

No caso de uma isoterma de tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, a qual é dependente do sistema de adsorção e da temperatura

Com adsorventes com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas completamente reversíveis tipo IVb. Em princípio, as isotermas de Tipo IVb são também cônicas e cilíndricas que são fechadas na extremidade cônica.

As isotermas de Tipo V são observadas para a adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos.

A isoterma reversível tipo VI é representativa da adsorção camada a camada em uma superfície não porosa uniforme.

A análise de área específica foi realizada através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e volume de poros através método BJH (Barret, Joyner e Hallenda) utilizando o equipamento ASAP 2010. Utilizou-se aproximadamente 0,15 g das amostras em pó previamente secas por 12 horas em estufa a 100°C. Antes da análise as amostras foram pré tratadas a 300 °C sob vácuo para limpeza da superfície da mesma e adsorvato utilizado foi N₂.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons gerados a partir de um filamento, normalmente de tungstênio (W), que interagem com a superfície de uma amostra e são detectados e transformados em uma imagem. O MEV é utilizado para a morfologia de diversos tipos de materiais pois possui a capacidade de caracterização da microestrutura desde a escala milimétrica até nanométrica. Para que esta técnica seja eficiente a preparação da amostra é importante, uma vez que a formação da imagem depende da condução de elétrons na superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

Sua morfologia foi analisada a partir do equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL JSM6060, com 10kV. A amostra foi colada em fita de carbono e recoberta com ouro para melhorar a condução de elétrons.

A fim de caracterizar as amostras quanto às fases cristalinas, os difratogramas de raios-X foram registrados a partir no equipamento Rigaku Miniflex.

Schenttino Jr.*et al* (2007) analisou o DRX de amostras de carvão ativado preparados a partir de casca de arroz por impregnação em solução aquosa de NaOH com diferentes temperaturas de carbonização. A Figura 11 mostra o resultado das análises de DRX para tais amostras, demonstrando um comportamento similar.

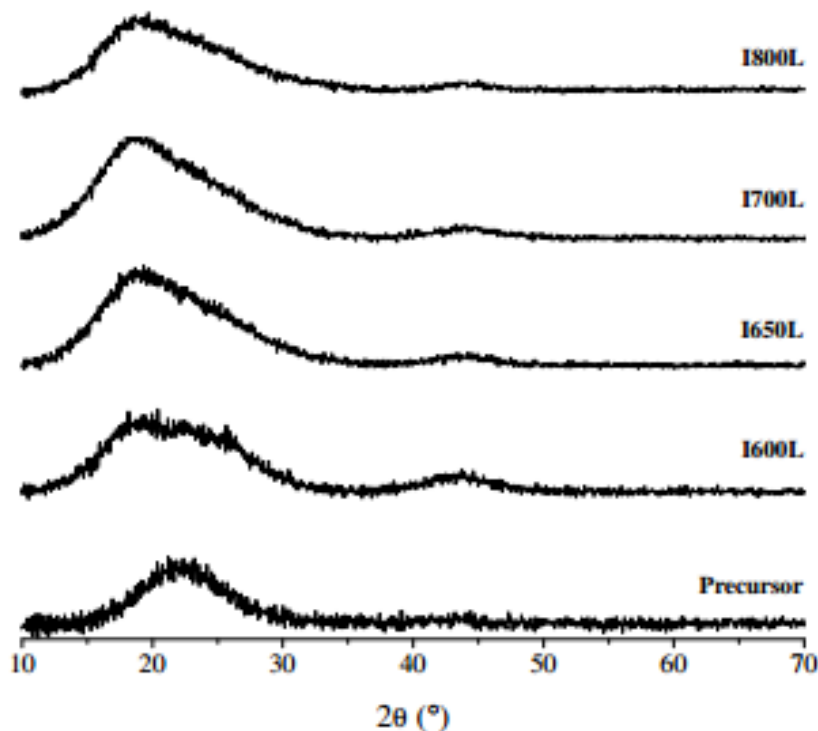


Figura 11. DRX de amostras de carvão ativado gerado a partir de casca de arroz em diferentes condições

Fonte: Schenttino Jr. *et al* (2007).

A termogravimetria (TGA) é uma técnica que determina a perda de massa de uma amostra em função da temperatura. Análise dinâmica é aquela que varia a temperatura, que foi predeterminada, e analisa a perda de massa em função desta variação. Através do TGA pode-se avaliar o comportamento térmico de uma amostra, que varia de acordo com as suas propriedades e composição (ALONSO *et al*, 2010).

A análise termogravimetria (TGA) foi realizada em equipamento Shimadzu DTG-60 com fluxo de nitrogênio de 30mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 600°C. Os dados resultantes do TGA foram tratados pelo programa Origin para obter a curva de perda de massa versus temperatura.

O pH determina a natureza básica ou ácida do carvão ativado e ela depende de sua preparação e de grupos químicos ligados na superfície. Este parâmetro pode alterar o processo de adsorção (JAGUARIBE *et al.*, 2005).

Para determinação do pH foi utilizado um pHmetro da marca Metrohm a partir da mistura de 1 g de carvão ativado em 100 mL de água destilada que foi aquecida e deixada em ebulição por 5 min e depois resfriada até a temperatura ambiente quando foram adicionados mais 100mL de água destilada.

Outra determinação importante para a adsorção do carvão é o teor de cinzas, que são os minerais que se fazem presentes na superfície dos carvões e permanecem após toda a queima da matéria orgânica (PIZA, 2008).

O teor de cinzas das amostras foi realizado através do método ASTM D 2866, onde foi pesado 1 g de amostra em cadinho de porcelana, levado a 900°C durante 1 hora, transferido para dessecador e, depois de resfriado, pesado novamente. O teor de cinzas é calculado a partir da seguinte equação:

$$Cz = (\%) = 100 * R / m_{CA} \text{ (Equação 1)}$$

Onde Cz (%) é o teor de cinzas, R é a massa do resíduo da calcinação (g) e m_{CA} é a massa da amostra (g).

Todas as análises descritas anteriormente foram realizadas tanto na amostra de CACCA quanto na amostra COM para que fosse possível a comparação das características morfológicas e de composição das mesmas, avaliando a possibilidade de utilização do CACCA para tratamento de água e efluentes.

Também para fins de comparação, as análises de fluorescência de raios-X, MEV e difração de raios-X foram realizadas na cinza da casca de arroz, anterior ao tratamento que deu origem ao CACCA.

3.3

Filtração das amostras de água e efluentes

Nesta etapa foram montados os filtros utilizando amostra de CACCA e amostra COM. As amostras foram deixadas em forno com 100°C para retirar a umidade.

A escolha da preparação do filtro foi com intuito de simular um filtro natural de passagem, sem a influência de nenhuma outra substância como pedra e areia.

Foram preparados filtros compostos por diferentes camadas para as duas amostras de carvão ativado, CACCA e COM: filtro de papel de gramatura 80g/m² e 205µm de espessura, seguido de lã de vidro, 3g de carvão ativado e lã de vidro na parte superior. A Figura 12 mostra as etapas de montagem do filtro.



Figura 12. Montagem do filtro de carvão ativado

Fonte: A Autora (2016)

Cada filtro foi lavado com 3 litros de água deionizada com o intuito de uniformizar o filtro e lavar possíveis impurezas que pudessem estar contidas nos mesmos.

Com o objetivo de testar a eficiência dos filtros para diferentes propriedades foram selecionadas algumas amostras, com diferentes características para serem filtradas e analisadas. Sendo assim os locais escolhidos para a coleta foram:

- Amostra 1: rio Rainha, dentro da PUC-Rio. Este local foi escolhido por representar um rio o qual recebe efluentes domésticos a montante, ou seja, não está em boas condições ambientais.
- Amostra 2: poço artesiano localizado na Barra da Tijuca. Este poço foi escolhido pois possui cor e cheiro.

- Amostra 3: chuveiro de praia localizado em Copacabana, próximo ao Posto 4. Este local foi escolhido por apresentar um poço de água superficial com alta salinidade.
- Amostra 4: efluente de uma fossa filtro localizada na PUC-Rio. Este local foi escolhido por representar um efluente de fossa a qual não está em boas condições de conservação.

Os frascos de coletas foram lavados com água destilada e ambientados com a amostra a ser coletada. Para a análise de coliformes totais e fecais o frasco de coleta foi esterilizado.

As amostras de água e efluente foram utilizadas no filtro com menos de 24 horas da coleta, seguindo a seguinte metodologia:

- Amostra bruta: amostra filtrada apenas em filtro de papel para eliminar a sua interferência nos resultados;
- Amostra CACCA 1 e 2: amostra após a filtração utilizando o CACCA. Procedimento realizado em duplicata;
- Amostra COM 1 e 2: amostra após a filtração utilizando o COM. Procedimento realizado em duplicata.

Os filtros de COM e CACCA foram preparados para cada uma das 4 amostras.

3.4

Análises Físico-Químicas e Biológicas

Com o intuito de verificar a eficiência do produto de carvão ativado da cinza da casca de arroz (CACCA), foram realizadas nas amostras brutas e filtradas algumas análises básicas de água nos pontos selecionados. Os resultados foram comparados ao de uma amostra de carvão comercial (COM).

3.5

Análises físico-químicas

O pH foi determinado através do uso de pHmetro seguindo o método–ASTM D 1293-99 utilizando aproximadamente 100 mL de amostra a temperatura ambiente. Esta análise foi realizada em todas as amostras.

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada através da técnica *Open Reflux Method* do *Standart Methods for the examination of water and wastewater – 21 st Edition, 2005 – Centennial Edition*. Nesta técnica a amostra é adicionada a uma solução ácida de dicromato de potássio e digerida em termoreator a 150°C, por duas horas, na presença de prata como catalisador. Compostos orgânicos oxidáveis reduzem o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) a íon crômico (Cr^{+3}). Para os kits de alto range de DQO a quantidade de íons Cr^{+3} gerada é medida e para os kits de baixo range de DQO a diminuição de dicromato é medida, ambas por colorimetria. Os resultados de teste são expressos como o número de miligramas de oxigênio consumidos por litro de amostra (mg/l DQO). Esta análise foi realizada em todas as amostras, exceto na amostra 3 - chuveiro de praia pois o objetivo nesta amostra foi verificar a redução da salinidade.

A cor e a turbidez foram medidas através de um espectrofotômetro Spectroquant NOVA 60 (Merck) através de cerca de 3 mL de amostra em uma cubeta específica do equipamento. Esta análise foi realizada em todas as amostras, exceto na amostra 3 - chuveiro de praia, cujo foco era verificar a absorção de sódio.

A análise de absorção atômica para determinar o teor de sódio foi executada em um espectrômetro de absorção atômica Analytikjena modelo AA300. Esta análise foi realizada apenas na amostra 3 - chuveiro de praia pois a mesma apresenta maior teor de sódio.

3.6

Determinação de Coliformes Totais e Fecais

O princípio deste método consiste na inoculação de várias réplicas de diluições em série de uma mesma amostra, em tubos de ensaio com meio de cultura líquido e na determinação do número de réplicas onde foi detectado crescimento. Esse método tem como objetivo determinar a ordem de grandeza e o número mais provável de microrganismos viáveis e cultiváveis em amostras de água e de solo e foi desenvolvido através de estudos estatísticos sobre a probabilidade de se encontrar microrganismos em diferentes volumes/massa de amostras. Para tanto, a amostra de água foi coletada no Rio Rainha em frasco estéril, e foi filtrada através dos filtros de CACCA e COM. A amostra controle

(CT) foi passada apenas em papel de filtro para eliminar o efeito do mesmo sobre a amostra.

Para a determinação dos coliformes totais e fecais utilizaram-se amostras de água (10ml) coletadas em recipientes estéreis, tubos de ensaio com 10 ml de meio de cultura cada ; tubos de ensaio com água estéril para as diluições sucessivas, pipetas de vidro estéreis

Para as diluições, foi pipetado 1 mL de suspensão num tubo com 9 ml de água estéril (diluição 10x) e assim sucessivamente:-1 mL dessa primeira diluição equivale a 0,1.mL da solução original até a diluição de 10^{-8} mL.

Os tubos foram arrumados em uma matriz 3x9, com 1 amostra pura e 8 diluições cada uma e 3 réplicas. Foi pipetado 1 mL da amostra inicial de água em tubo com meio de cultura e que foi homogenizado por 1 minuto em vortex, assim como com as sucessivas diluições. Os tubos foram incubados em forno mufla a temperatura de 37°C e a leitura realizada após 48 horas.

A presença de crescimento bacteriano foi determinada pela observação de turbidez no meio líquido e/ou pela mudança de coloração do meio de cultura de amarelo para verde.

Para determinar a presença de coliformes fecais foi verificada a fluorescência dos tubos através da uma luz UV. A confirmação foi realizada através de verificação ácida, com o aparecimento de cor vermelha.

A contagem do resultado foi verificada pela tabela NMP (Anexo 1) e calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{NMP/ 100mL} = \frac{\text{Valor NMP (tabela)} * 10}{\text{maior volume da amostra}}$$

Esta análise foi realizada apenas na amostra 1 do -Rio Rainha, dentro da PUC-Rio.

4 Resultados e Discussões

A seguir estão apresentados os resultados das análises divididas em duas fases distintas: caracterização das amostras e testes de eficiência.

4.1

Caracterização das amostras

A fase de caracterização conta com discussões voltadas ao objetivo de verificar se a amostra de carvão ativado proveniente da cinza da casca de arroz (CACCA) possui um comportamento típico de um carvão ativado e comparar o mesmo ao produto comercial utilizado atualmente no mercado (COM) e, em algumas análises, com o seu produto de origem, a cinza da casca de arroz (CCA).

4.1.1

Espectrometria por Fluorescência de Raios-X

A Tabela 2 expõe a comparação dos resultados de composição das amostras de CCA, CACCA e COM em percentagem de cada metal.

Tabela 2. Composição químicas das amostras COM , CACCA e CCA

Substância	Composição		
	COM (%)	CACCA (%)	CCA (%)
Ca	0,48	0,85	0,29
Fe	0,19	0,17	0,04
Si	0,52	13,39	21,79
K	0,61	0,27	1,24
Ti	0,05	0,05	--
Mn	0,04	0,18	0,15
Cl	0,07	1,43	0,03
C	96,85	83,36	76,41

Pode-se observar uma composição similar entre as amostras de CACCA e COM, sendo que o CACCA apresenta uma quantidade um pouco inferior de carbono, principalmente pela presença de Si. Este fato se dá pela origem do

mesmo, pois a cinza da casca de arroz é composta de aproximadamente 22% de Si em metal. A retirada prévia da sílica ainda deixa resíduos da mesma no CACCA.

4.1.2

Área Superficial - BET

A

Tabela 3 mostra os resultados encontrados para as amostras COM e CACCA.

Área Superficial (BET)		
Principais Resultados	COM	CACCA
Área Superficial (m ² /g)	722	302
Volume de poro (cm ³ /g)	0,49	0,27
Volume de microporo (cm ³ /g)	0,20	0,05
Tamanho médio de poro Å	27	35

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 pode-se concluir que o CACCA possui características distintas do carvão comercial: menor área superficial; menor volume de poros; menor volume de microporo e maior tamanho médio de poro. Conforme CARBOMAFRA (2016) o CACCA fica abaixo de um valor esperado para um carvão ativado comercial, cuja área superficial pode variar entre 500 e 1200 m²/g, dependendo das condições de preparo. Comparando-se ao carvão produzido pela pirólise de casca de nozes (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUNI (2015), ambos apresentam menor valor de área superficial.

O fato de não haver o controle no processo de queima da casca de arroz, faz com que não se tenha o controle da área superficial do CACCA. Outros tipos de tratamentos poderiam ser pesquisados para melhorar essa propriedade.

Para possibilitar a análise do tipo de material, a Figura 13 mostra as isotermas dos carvões COM e CACCA.

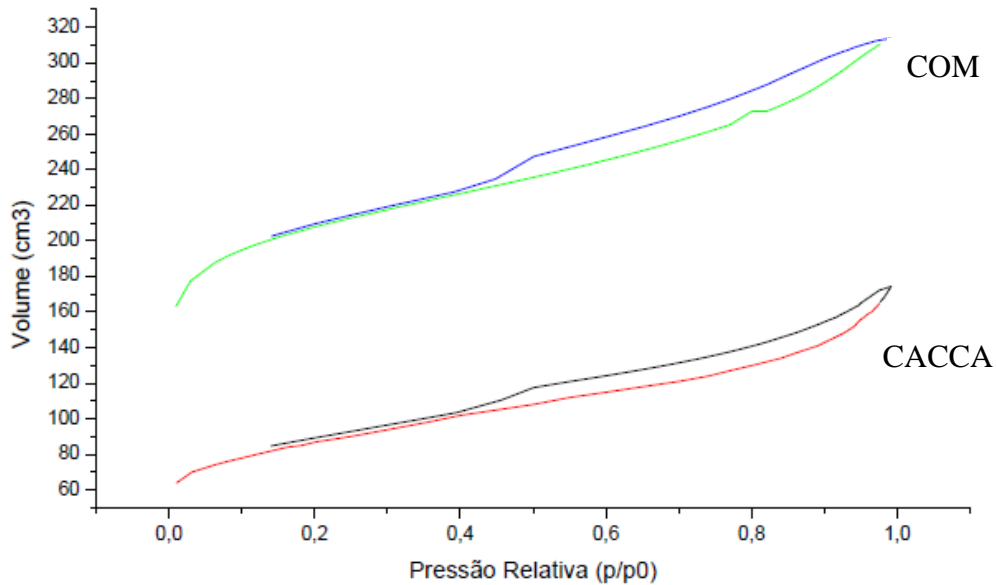


Figura 13. Isotermas do CACCA e COM

A partir da Figura 13 pode-se verificar que ambas as isotermas são uma mistura entre o tipo I e IV, indicados anteriormente na Figura 10 (THOMMES *et al.*, 2015), ou seja, típica de amostras com poros no intervalo de microporos e mesoporosas.

O mesmo comportamento pode ser observado no carvão ativado produzido pela pirólise de casca de nozes (DE COSTA, FURMANSKI e DOMINGUNI 2015), no carvão ativado produzido a partir da casca de arroz (LIU, Y. *et al.*, 2012).

4.1.3

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figura 14 mostra a morfologia das amostras de CCA, CACCA e COM.

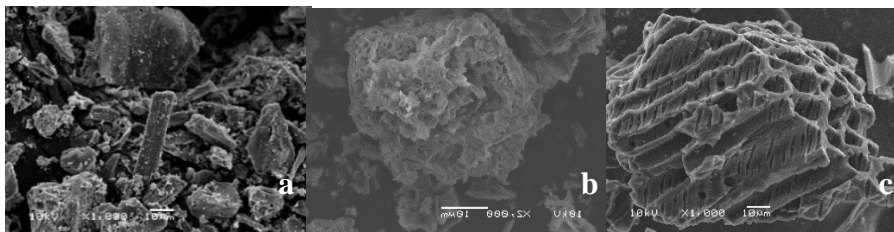


Figura 14. Morfologias das amostras de CCA (a), CACCA (b) e COM (c).

Comparando-se as amostras CCA e CACCA pode-se verificar a presença dos poros, que indicam a formação do carvão ativado a partir da CCA. A presença

de porosidade pode ter ocorrido pela retirada do silício bem como pela ativação do carbono. Entre as amostras CACCA e COM percebe-se pouca semelhança da morfologia, sendo os poros da amostra comercial com melhor formação. Este resultado confirma a análise de BET, que demonstrou que a amostra comercial possui maior volume de poros que o CACCA.

A morfologia encontrada no CACCA assemelha-se a morfologia verificada em MARSH (2006), enquanto que o comercial assemelha-se a CARBOMAFRA (2016).

4.1.4

Difração de Raios - X

A Figura 15 apresenta os resultados da análise de difração de raios-X.

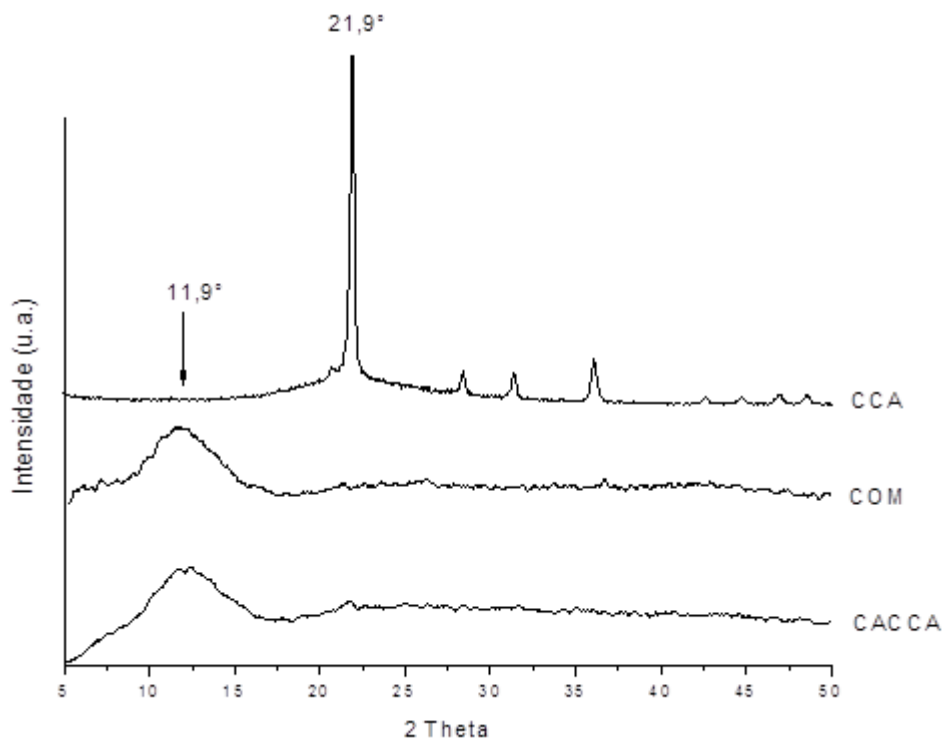


Figura 15. Difração de raios-X do CCA e CACCA e COM

Pode-se verificar que a preparação e ativação da amostra foi efetiva, pois a amostra da CACCA não possui nenhum dos picos apresentados pela amostra de CCA, demonstrando a remoção de toda a estrutura cristalina (cristobalita).

A amostra de CACCA apresenta picos características típicas de um carvão ativado proveniente de casca de arroz, conforme demonstrado por SCHENTTINO Jr.*et al* (2007) na Figura 11.

A estrutura da casca de arroz é cristalina e passou a ser amorfa após a retirada da sílica e ativação do carvão ativado (CACCA), como a amostra comercial.

4.1.5

Termogravimetria - TGA

A Figura 16 representa o comportamento térmico das amostras de CACCA e COM, que permite verificar a semelhança do comportamento de ambos.

Pode-se observar que a perda de massa que ocorre próximo aos 100°C é devido a liberação de água adsorvida, enquanto a segunda perda que inicia próximo aos 450°C representa a oxidação da matriz carbonácea que não apresentou nenhum tipo de resistência a oxidação da matriz, sendo a mesma oxidada até os 600°C (Schenttino Jr.*et al*, 2007).

O CACCA estabilizou a perda de massa em 600°C enquanto o COM segue perdendo massa até 750°C. Este comportamento da amostra da CACCA provavelmente se deve a presença de Si, verificada na espectrometria por fluorescência de raios-X.

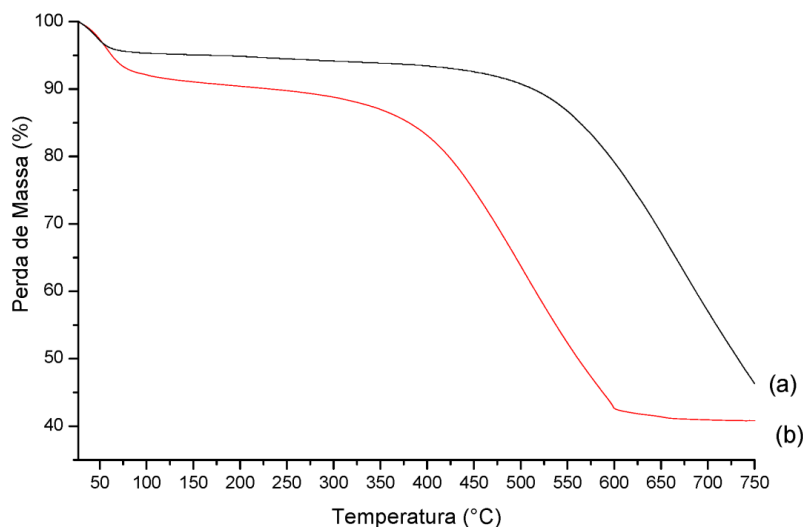


Figura 16. Análise de termo gravimetria (TGA) para as amostras de COM (a) e CACCA (b)

4.1.6

Análise de pH

A análise de pH foi realizada na amostra COM e CACCA, em duplicata, antes e após lavagem com água deionizada. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Medidas de pH

Amostras de carvão ativado	Valor
COM 1	6,2
COM 2	6,2
CACCA 1 antes da lavagem	10,3
CACCA 2 antes da lavagem	10,2
CACCA 1 após a lavagem	9,4
CACCA 2 após a lavagem	9,3

Pode-se observar que a amostra COM apresentou um pH neutro enquanto o CACCA apresentou um pH alcalino. Isso se deve a ativação do carbono que foi realizada com NaOH. Após a lavagem com 3 litros de água deionizada o pH baixou, provavelmente pela retirada de resquícios de NaOH presentes na amostra de CACCA.

4.1.7

Teor de Cinzas

O ensaio do teor de cinzas foi realizado nas amostras COM e CACCA. A Tabela 5 mostra o resultado de todas as etapas da análise para o cálculo do teor de cinzas.

Tabela 5. Teor de cinzas das amostras de COM E CACCA

	COM	CACCA
Peso do cadinho vazio (g)	55,61	58,80
Peso do cadinho + amostra (g)	56,62	59,81
Massa de amostra (g)	1,01	1,01
Peso do cadinho + amostra calcinada (g)	55,68	59,19
Massa do resíduo da calcinação (g)	0,07	0,40
% cinzas	6,8	39,2

Os resultados demonstram que o CACCA possui um alto teor de cinzas, provavelmente devido ao Si ainda existente neste resíduo, conforme apresentado

na sua composição através da espectroscopia por fluorescência de raios-X. O alto teor de cinzas pode influenciar na capacidade de adsorção deste produto.

Este resultado corrobora também com a análise de TGA, que pela grande quantidade de cinzas apresenta um grande percentual de massa após a oxidação da matriz carbonácea.

4.2

Testes de Eficiência

A fase de testes de eficiência teve como objetivo a comparação dos resultados dos parâmetros analisados após a filtração das diferentes amostras com ambos (CACCA e COM), utilizados nas mesmas condições, para quatro tipos de amostras com diferentes características: amostra 1: rio Rainha, dentro da PUC-Rio; amostra 2: poço artesiano localizado na Barra da Tijuca; amostra 3: chuveiro de praia localizado em Copacabana, próximo ao Posto 4 e amostra 4: efluente de uma fossa filtro localizada na PUC-Rio. Este local foi escolhido por representar um efluente de fossa a qual não está em boas condições de conservação.

4.2.1

Resultados das Análises Físico-Químicas

As análises de pH, cor, turbidez e DQO foram realizadas para as amostras de Rio, Poço e Efluente. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6. PH, cor, turbidez e DQO das amostras analisadas

	Amostra	pH	Cor (uc)	Turbidez (ut)	DQO (mg/L)
Rio	Bruta	7,4	8,0	4,4	193,6
	COM 1	7,7	3,4	1,9	182,6
	COM 2	7,8	2,5	1,4	184,8
	CACCA 1	8,4	6,9	4,2	195,8
	CACCA 2	8,0	4,0	2,8	217,8
Poço	Bruta	6,0	29,5	5	91,5
	COM 1	6,7	3,2	1,0	76,7
	COM 2	6,6	<0,2	<1,0	Desconsiderada
	CACCA1	7,2	4,2	2,0	Desconsiderada
	CACCA 2	6,8	5,5	3,0	49,4
Efluente	Bruta	7,1	265	99	44,6
	COM 1	7,2	152	63	19,0
	COM 2	7,2	203	80	33,4
	CACCA 1	7,3	207	88	37,9
	CACCA 2	7,3	238	100	35,1

Para um melhor entendimento da variação dos parâmetros com relação a amostra bruta, a Tabela 7 demonstra em percentagem a relação das análises.

Tabela 7. Relação entre amostras filtradas e brutas

	Amostra	pH (%)	Cor (%)	Turbidez (%)	DQO (%)
Rio	Bruta				
	COM 1	+4,4	-57,5	-56,8	-5,7
	COM 2	+6,1	-68,8	-68,2	-4,5
	Média	5,2	63,1	62,5	5,1
	CACCA 1	+13,0	-13,8	-4,5	+1,1
	CACCA 2	+8,8	-50,0	-36,4	+12,5
	Média	10,9	31,9	-20,5	6,8
	Bruta				0
Poço	COM 1	+10,5	-89,2	-80,0	- 16,2
	COM 2	+10,0	-100,	-100,0	Desconsiderada
	Média	10,3	94,6	90,0	16,2
	CACCA1	+18,0	-85,8	-60,0	Desconsiderada
	CACCA 2	+12,8	-81,4	-40,0	- 46,0
	Média	15,4	83,6	50,0	46,0
	Bruta				
Efluente	COM 1	+2,0	-42,6	-36,4	- 57,4
	COM 2	+1,0	-23,4	-19,2	- 25,1
	Média	1,5	33,0	27,8	41,3
	CACCA 1	+2,8	-21,9	-11,1	-15,0
	CACCA 2	+3,6	-10,2	-1,0	-21,3
	Média	3,2	16,0	5,1	18,2

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que o pH das amostras filtradas com carvão ativado aumenta em todas as amostras, sendo que àquelas filtradas com CACCA apresentam um aumento mais significativos. De acordo com as análises de caracterização (Tabela 4) pode-se constatar que o mesmo apresenta um pH aproximado 9,4 após a lavagem, indicando que esse seja o motivo pelo aumento de pH nas amostras analisadas. No entanto o carvão comercial apresentou um pH de 6,2 na sua caracterização não apontando essa característica como um indicador desse aumento. Como o aumento do pH verificado para o carvão comercial é pequeno pode o mesmo ser devido a manipulação das amostras e filtros.

Para as análises de cor e turbidez para todos os absorventes, as amostras filtradas apresentaram considerável queda nesses parâmetros com relação as amostras brutas, demonstrando a eficiência dos filtros para redução destas características. Contudo, as amostras filtradas com CACCA não apresentaram a mesma eficiência do COM. Os resultados mais significativos podem ser observados nas amostras do poço.

Nas análises de cor e turbidez o carvão comercial apresentou maiores índices de redução com relação a água bruta que o CACCA:

- Rio: redução de 63,1 % de cor e 62,5 % de turbidez com carvão comercial (COM) e redução de 31,9 % de cor e 20,5 % de turbidez com CACCA.

- Poço: redução de 94,6 % de cor e 90,0 % de turbidez com carvão comercial (COM) e redução de 83,6 % de cor e 50,0 % de turbidez com CACCA.

- Efluente: redução de 33 % de cor e 27,8 % de turbidez com carvão comercial (COM) e redução de 16,0 % de cor e 5,1 % de turbidez com CACCA.

As análises de DQO apresentaram alguns resultados aleatórios que podem ter sido decorrentes de erros de análises, portanto os mesmos foram desconsiderados. Nas análises de DQO o CACCA apresentou maior eficiência que o carvão comercial, exceto para a amostra de efluente:

- Rio: redução de 5,1 % de DQO com carvão comercial (COM) 6,8 % com CACCA.

- Poço: redução de 16,2 % de DQO com carvão comercial (COM) 46 % com CACCA.

- Efluente: redução de 41,3 % de DQO com carvão comercial (COM) 18,2 % com CACCA.

A determinação do teor de sódio foi realizada apenas na amostra 3-chuveiro de praia, uma vez que esta amostra tem características salobras por se tratar de um poço superficial na beira da praia. Os resultados das análises podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Teor de Sódio

Amostra	Concentração de Na (mg/kg ⁻¹)	Média (mg/kg ⁻¹)	Redução %
Chuveiro Bruta	643,63		
Chuveiro COM 1	589,99	615,87	4,3
Chuveiro COM 2	641,74		
Chuveiro CACCA 1	590,52	605,60	5,9
Chuveiro CACCA 2	620,68		

Para as análises de sódio o filtro de CACCA apresentou uma redução de 5,9 % enquanto o COM apresentou uma redução de 4,3%. Ambos os resultados não são tão expressivos, porém demonstram que houve a adsorção de sódio pelos filtros e com valores semelhantes.

4.2.2

Coliformes Totais e Fecais

A

Tabela 9 mostra os resultados das contagens de coliformes totais e fecais para as amostras de controle (CT), CACCA e COM, destacando as sequências de NMP escolhidas para o cálculo.

Tabela 9. Coliformes Totais e Fecais para amostras CT, CACCA e COM

	1 mL	10 ⁻¹ 1mL	10 ⁻² 2mL	10 ⁻³ 3mL	10 ⁻⁴ 4mL	10 ⁻⁵ 5mL	10 ⁻⁶ 6mL	10 ⁻⁷ 7mL	10 ⁻⁸ 8mL
CT	3	3	3	3	3	2	0	2	1
coliformes									
totais									
CT	3	3	2	1	0	0	0	0	0
coliformes									
fecais									
CT	3	3	2	1	-	-	-	-	-
confirmação									
CACCA	3	3	3	3	3	3	1	2	
coliformes									
totais									
CACCA	3	3	2	1	0	0	0	0	0
coliformes									
fecais									
CACCA	3	3	2	1	-	-	-	-	-
confirmação									
COM	3	3	3	3	3	2	3	2	3
coliformes									
totais									
COM	3	3	0	1	0	0	0	0	0
coliformes									
fecais									
COM	3	3	0	1	-	-	-	-	-
confirmação									

Após a contagem e leitura do valor do NMP de duas sequências, conforme demonstrado na

Tabela 9, utilizando a tabela de NMP do Anexo 1, foram calculados as contagens de número mais provável de coliformes das amostras para comparação dos resultados. A Tabela 10 apresenta os resultados da média entre as duas leituras.

Tabela 10. Contagem de coliformes das amostras CT, CACCA e COM

Amostra/Análise	Média NMP
CT coliformes totais	15650000
CT coliformes fecais	22500
CACCA coliformes totais	1060000000
CACCA coliformes fecais	22500
COM coliformes totais	116000000
COM coliformes fecais	21900

Comparando os resultados das amostras de CACCA e COM, com o CT, pode-se observar que, os filtros de CA, tanto comercial quanto da cinza da casca de arroz, não apresentaram reduções significativas para Coliformes Fecais. Os coliformes totais inclusive tiveram um aumento pode ser decorrente da filtração do material, uma vez que os filtros foram os únicos materiais não esterilizados.

5 Conclusões e recomendações futuras

O carvão ativado proveniente da cinza da casca de arroz (CACCA) aparece como uma alternativa interessante para produção de carvão ativado. Normalmente a produção de carvão ativado conta com uma etapa de queima para posterior ativação. O fato da amostra ser proveniente de resíduo de queima em termoelétrica, elimina-se esta fase na produção.

A partir dos resultados das análises de BET encontrados na caracterização do produto pode-se concluir que o CACCA apresenta características de um carvão ativado entre micro e mesoporoso e possui características similares ao carvão comercial. A morfologia analisada através de microscopia eletrônica de varredura comprovou a formação de poros na amostra de CACCA com menor volume que a amostra comercial (COM) corroborando com as análises de BET que também demonstram o menor volume de poros do CACCA.

Comprovou-se através da difração de raios – X que o mesmo possui um comportamento típico de um carvão ativado de cinza de casca de arroz e similar ao produto comercial.

Pela análise de espectrometria por fluorescência de raios-X (XRF) observou-se que a amostra CACCA possui sílica residual (13,39%) que pode reduzir a eficiência do mesmo em adsorção com relação ao produto comercial.

A análise de pH demonstrou que o produto apresenta uma certa alcalinidade (pH 9,4) e indica que a amostra poderia ter passado por mais lavagens.

O CACCA apresentou 39,25% de cinzas contra 6,80% do comercial. Considerando que o alto teor de cinzas influencia na absorção, para uma mesma quantidade de amostra, esta diferença pode ter influenciado os resultados com menor eficiência do CACCA para os parâmetros de cor e turbidez quando comparado ao carvão comercial. O fato do ter resíduos de sílica (13,39%) pode contribuir para estes resultados.

Porém, o CACCA demonstrou-se eficiente para a redução dos parâmetros de DQO e absorção de sódio, apresentando maior redução desses parâmetros que o carvão comercial.

Para as análises de coliformes totais e fecais não houveram resultados significativos, não apresentando eficiência.

As análises de pH apontaram um aumento de pH após a filtração das amostras, tanto para o CACCA, quanto para o carvão comercial. Os resultados foram superiores para o CACCA provavelmente pelo fato de que o produto apresentar um pH superior, conforme citado anteriormente.

Contudo, conclui-se que, tratando-se de um primeiro estudo, os objetivos do trabalho foram alcançados, pois o CACCA possui características de um carvão ativado similares ao produto comercial e, mesmo apresentando algumas propriedades que podem ser estudadas e melhoradas, foi eficiente nas análises e, inclusive, mais eficiente que o comercial em algumas delas.

Este foi um primeiro estudo de preparação e utilização de um carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz preparado em laboratório para uso em saneamento. Ainda outros estudos com relação a preparação da amostra poderão ser realizados para melhorar as propriedades do CACCA.

A partir deste trabalho, outros estudos poderão ser realizados:

- Otimização da técnica de filtração, analisando a quantidade e vazão;
- Aproximação de uma situação real para Saneamento;
- Melhorar a preparação de amostra afim de melhorar as propriedades e baixar o pH da amostra.

ALONSO, I.S., RUIZ, S.G., QUINTANILHA, D.P., ZARCERO, S.M., **Analisis instrumental**, NETBIBLO, Espanha, 2010.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. Chemical Engineering Journal, v. 157, p. 277–296, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. J. Am. Chem. Soc., 60:309-319, 1938.

CARBOMAFRA. Site www.carbomafra.com.br acessado em 15/11/2016

CARVALHO, M.B., VIEIRA, G. E. G. **Características e Utilização de Adsorvente Carbonoso Obtido em Processo de Pirólise a Partir de Lodo de ETE – Uma Revisão**, Biomassa & Energia, v.4, n.2, p. 113-120, 2011.

CHAVES, J.L.N. **Projeto para Sistema Local de Tratamento de Esgoto Sanitário com Utilização Combinada de Filtro por Zona de Raízes com Filtro de Carvão Ativado**. Associação dos Pequenos Produtores Rurais de Cachoeira Grande – Distrito Agrícola – Magé - RJ, 2015

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Trufa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – 2003

CONAMA **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005** Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63

CRISPIM, J.Q., PAROLIN, M., MALYSZ, S. T., KAICK, T. S., **Estações de Tratamento de Esgoto por zona de Raízes (ETE)**, Editora da Fecilcam, Campo Mourão, 2012

DAYTON, E. A., BASTA, N.T. **Characterization of drinking water treatment residuals for use as a soil substitute**. J. Water Environment Research, v.73, n.1 p. 52-57, 2001.

DE COSTA, P. D., FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. **Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para**

Adsorção de Azul de Metileno Revista. Virtual de Química, v.7, n.4 p. 1272-1285, 2015.

DEDAVID, B.A., GOMES C.A., MACHADO, G, **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.**, EDPUCRS, 2007.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo Métodos e Técnicas de Tratamento de Água Ed. Rima, 2ª Edição. P. 1510 - 1535 São Carlos, SP, 2005

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZA, M.C.M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. **Waste materials for activated carbono preparation and its use in aqueous-phase treatment:a review.** Journal of Environmental Management, v.85, p.833-846.2007.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura FAO. **Statistical Yearbook - World Food and Agricultural.** Roma – 2013.

FERNANDES, F., L. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com $ZnCl_2$ e Fisicamente com Vapor D'água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza. João Pessoa – PB, Novembro – 2008.

FERREIRA, C. M.; WANDER A. E.; SILVA, O. F.; **Árvore do Conhecimento – Arroz - Mercado, comercialização e consumo.** Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2016.

(<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.html>)

FOLETTI, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R.S., PORTUGAL, U.L., JAHN,S.L. **Aplicabilidade das Cinzas da Casca do Arroz.** Química Nova Vol18, No 6, 1055-1060, 2005.

FUNASA – Fundação Nacional de Saneamento. **Manual de Saenamento.** Brasília: FUNASA, 2007.

FUNASA – Fundação Nacional de Saneamento. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que trabalham em ETAS.** Brasília: FUNASA, 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Economia e Estatística. **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Agrícola.** Rio de Janeiro: IBGE, (2013).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Agrícola.** Rio de Janeiro. IBGE 2013.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L.L.; BARRETO, M.C.S.; ARAUJO, L.P. **The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and**

coconut shells in removing residual chlorine. Brazilian Journal of Chemical Engineering. V.22, n.1, São Paulo, 2005.

JAIN, M.; GARG, V.K.;KADIRVELU, K. **Chromium (VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste.** Journal of Hazardous Materials v.162, p.365-372, 2009.

LÁSZLÓ, K.; MARTHI, K.; ROCHAS, C.; EHRBURGER-DOLLE, F.; LIVET, F.; GEISSLER, E. **Morphological investigation of chemically treated poly (ethylene terephthalate) – based activated carbons** Langmuir, v. 20, p. 1321-1328, 2004.

LEI 11.445 - **Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico.** Janeiro,2007

LISBOA, S.S., HELLER, L., SILVEIRA, R. B. **Desafios do planejamento municipal de saneamento básico em municípios de pequeno porte: a percepção dos gestores** Artigo Técnico da Revista Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES v. 18 n.4 ou/dez 2013 p. 341-348

LIU, Y.; GUO, y.; GAO, W., WANG, Z.; MA, Y.; WANG, Z.; **Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash** Journal of Cleaner Production 32, 204-209. Elsevier, 2012

MANOCHA, S. **Porous Carbons** Sadhana, v.28, Parts 1&2 p.335-348, 2003

MARSH, H., REINOSO, F. R., **Activated Carbon** Elsevier Science & Technology Books, Agosto, 2006

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **PORTARIA Nº 2.914**, Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 12 DE DEZEMBRO DE 2011

MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. **Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase** Mater. Res. Soc. Bull., 26 (2001), pp. 890–894.

MUCCIACITO, J. C.. **Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** Revista Meio Filtrante, 2009.

MUCCIACITO, Carlos, J. **Conceitos e Aplicações do Carvão Ativado.** Meio Filtrante, São Paulo, ano V, 22. Ed. Setembro/Outubro 2006. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>. Acessado em: 23/08/2013

NASCIMENTO, V.F., **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)** Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA – UNICAMP, Julho, 1999.

NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J.; **Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge.** Carbon 38, p. 1905-1915, Chicago, 2000.

PATRICK, John W. **Prosity ana applications** New York: John Wiley & Sons, 1995.

PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de Diuron e Hexazinona** Dissertação de Mestrado – Universidade de Ribeirão Preto – Ribeirão Preto, 2008.

PLANSAB Plano Nacional de Saneamento Básico Aprovado pelo Decreto n° 8.141 e pela Portaria n° 171, de 09 de abril de 2014, de 5 de dezembro de 2013, sua elaboração foi prevista na lei de diretrizes nacionais para o saneamento básico – Lei n° 11.445, regulamentada pelo Decreto n° 7.217, o PLANSAB

Shen, Y.; Zhao, P.; Shao, Q. **Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char** Microporous and Mesoporous Materials 188, 46-76, Elsevier, 2014.

SHENTTINO Jr, M.A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, p.16-66, 2004

SHENTTINO Jr, M.A. FREITAS C.C.J., CUNHA, A.G. e EMMERICH, F.G. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz**. Revista Química Nova, Vol. 30, No.7, 1663-1668, 2007.

SILVA, R.V.T.O. **Resíduo de coco, acerola e caju para a produção de carvão ativado** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, p. 27-37, 2015

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO - SNIS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto** - Brasília, 2014.

Site ANA: <http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx> acessado em 19/06/2016

Site agência EMBRAPA: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.tml> acessado em 18/07/2016

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK A. V., OLIVER J. P., REINOSO, F. R., ROUQUEROL J., SING K.S.W., **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution** , p. 1051-1069 IUPAC TECHNICAL REPORT, 2015

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Vol.1. 3ª Edição Belo Horizonte – MG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005. 452p.

WERLANG, E. B., SCHNEIDER, R.C.S., RODRIGUES, A.L., NIEDERSBERG, C., **Produção de Carvão Ativado a Partir de Resíduos Vegetais**. Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, v.3, n.1, p. 156-167,2013.

YAMAGUCHI, N.A., CASTRO, M.T., ABE, S.A.L., VIEIRA, A. M. S., BERGAMASCO, R. **Processo Híbrido Gravitacional de Membrana e Carvão Ativado para a Melhoria da Qualidade da Água Destinada ao Consumo Humano**. XII SIBESA XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014

7 ANEXOS

ANEXO 1

TABELA DE NÚMERO MAIS PROVÁVEL (NMP)

	3 tubos	5 tubos		3 tubos	5 tubos
0-0-0	3	<2	4-0-0	/	13
0-0-1	3	2	4-0-1	/	17
0-1-0	3	2	4-1-0	/	17
0-2-0	6	4	4-1-1	/	21
1-0-0	4	2	4-1-2	/	26
1-0-1	7	4	4-2-0	/	22
1-1-0	7	4	4-2-1	/	26
1-1-1	11	6	4-3-0	/	27
1-2-0	11	6	4-3-1	/	33
2-0-0	9	4	4-4-0	/	34
2-0-1	14	7	5-0-0	/	23
2-1-0	15	7	5-0-1	/	30
2-1-1	20	9	5-0-2	/	40
2-2-0	21	9	5-1-0	/	30
2-2-1	28	/	5-1-1	/	50
2-3-0	30	12	5-1-2	/	60
3-0-0	23	8	5-2-0	/	50
3-0-1	39	11	5-2-1	/	70
3-0-2	64	/	5-2-2	/	90
3-1-0	43	11	5-3-0	/	80
3-1-1	75	14	5-3-1	/	110
3-1-2	120	/	5-3-2	/	140
3-2-0	93	14	5-3-3	/	170
3-2-1	150	17	5-4-0	/	130
3-2-2	210	/	5-4-1	/	170
3-3-0	240	/	5-4-2	/	220
3-3-1	460	/	5-4-3	/	280
3-3-2	1100	/	5-4-4	/	350
3-3-3	>2400	/	5-5-0	/	240
			5-5-1	/	300
			5-5-2	/	500
			5-5-3	/	900
			5-5-4	/	1600
			5-5-5	/	>1600