



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LEONARDO BRITO DA SILVA**

**“EMPREGO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DA CASCA DE ARROZ  
NA REMOÇÃO DE COBRE EM EFLUENTES AQUOSOS”**

Salvador  
**2013**

**LEONARDO BRITO DA SILVA**

**“EMPREGO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DA CASCA DE  
ARROZ NA REMOÇÃO DE COBRE EM EFLUENTES  
AQUOSOS”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel**

Salvador  
2013

---

Silva, Leonardo Brito

**“Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos”**

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2013.

---

# Invictus

(Título Original: "Invictus")

Do fundo desta noite que persiste  
A me envolver em breu - eterno e espesso,  
A qualquer deus - se algum acaso existe,  
Por minha alma insubjugável agradeço.

Nas garras do destino e seus estragos,  
Sob os golpes que o acaso atira e acerta,  
Nunca me lamentei - e ainda trago  
Minha cabeça - embora em sangue - ereta.

Além deste oceano de lamúria,  
Somente o Horror das trevas se divisa;  
Porém o tempo, a consumir-se em fúria,  
Não me amedronta, nem me martiriza.

Por ser estreita a senda - eu não declino,  
Nem por pesada a mão que o mundo espalma;  
Eu sou dono e senhor de meu destino;  
Eu sou o comandante de minha alma.

*Autor: William E Henley*

*Aos meus pais, João e Vera Lúcia,  
e aos meus irmãos, Leandro e Lucas.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel pela orientação e confiança, durante o desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade de crescimento profissional.

Aos Professores que participaram da banca examinadora.

A todos os meus amigos do GECCAT, principalmente, Valéria, Eva, Jadson, Diego, Sirlene, Amália, Caio, Antônia, Henrique e Lilian.

A Marcele, pela sua ajuda em todos os momentos, acadêmicos e pessoais.

Aos jogadores (amigos) do FURANO.

Aos profissionais da Universidade Federal da Bahia, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização dessa conquista.

A toda minha família pelos exemplos de vida e por tudo mais.

Um especial agradecimento às dificuldades que engrandeceram esta conquista.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os metais resultantes das atividades antropogênicas e a elevada quantidade de resíduos gerados pelas atividades industriais e de agricultura, têm contaminado o meio ambiente e a cadeia alimentar, afetando portanto a saúde humana. Com o fim de minimizar esses efeitos negativos, várias pesquisas têm sido direcionadas para identificar processos capazes de converter os resíduos em materiais de alto valor comercial. Visando a converter a casca de arroz em um material de alto valor comercial, tal como um adsorvente, neste trabalho, descreveu-se a preparação de diversos sólidos baseados nesse resíduo. As amostras foram avaliadas na adsorção do cobre em soluções aquosas modelo de águas residuais. O cobre tem sido encontrado em várias águas residuais, como resultado de atividades industriais e tem provado ser prejudicial ao ser humano. As amostras foram preparadas modificando-se a casca de arroz com hidróxido de sódio e por carbonização e pirólise da casca de arroz. Foi estudada a influência da concentração inicial, tempo de contato, agitação, temperatura e tamanho de partícula sobre capacidade adsortiva das amostras, usando soluções aquosas modelos de sulfato de cobre (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>). Todos os adsorventes exibiram estrutura amorfa, sendo constituídos primariamente por carbono, oxigênio e hidrogênio; a cinza da casca de arroz mostrou ser primariamente formada por sílica. Os principais grupos funcionais nas amostras foram sílica, grupos tetrédricos SiO<sub>4</sub>, siloxanos (Si-O-Si), silanóis (Si-OH), aldeídos, cetonas e aromáticos. A casca de arroz *in natura* não foi capaz de adsorver cobre enquanto as outras amostras mostraram ser adsorventes eficientes. Observou-se que quanto mais alta a concentração inicial da solução, mais baixa a quantidade de cobre adsorvido. A adsorção máxima tanto pela casca de arroz modificada (sem agitação) quanto pela cinza da casca de arroz (com agitação) foi obtida após 3 h. O tamanho de partícula não influenciou a remoção de cobre enquanto a maior remoção de cobre ocorreu a 25 °C. O adsorvente mais promissor foi a cinza da casca de arroz, que mostrou a mais alta capacidade adsortiva. O modelo de Langmuir mostrou-se adequado para descrever a adsorção do cobre por todas as amostras enquanto o modelo de Temkin foi o mais adequado para descrever a adsorção pela cinza da casca de arroz. O estudo mostrou que a casca de arroz pode ser convenientemente usada para produzir adsorbentes eficientes, capazes de remover cobre de águas residuais.

**Palavras-chave:** casca de arroz, metais pesados, adsorção, cobre.

## ABSTRACT

Metals resulting from anthropogenic activities and the high amount of waste generated by industrial and agricultural activities have contaminated the environment

and the food chain, thus affecting human health. In order to minimize these negative effects, several researches have been addressed to find processes able to convert the wastes in high value materials. Aiming to convert rice husk to a high value material, such as an adsorbent, the preparation of several solids based on this waste was described in this work. The samples were evaluated in the adsorption of copper in aqueous solutions as models of wastewaters. Copper has been found in several wastewaters as a result of industrial activities and had been proven to be harmful to human being. Samples were prepared by modifying rice husk with sodium hydroxide and by carbonization and pyrolysis of rice husk. The influence of initial concentration, contact time, agitation, temperature and particle size on the adsorption capacity of the samples was studied using aqueous model solutions of copper sulfate (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 and 1000 mg.L<sup>-1</sup>). All adsorbents exhibited amorphous structure and were composed primarily of carbon, oxygen and hydrogen, ash rice husk was mostly made of silica. The main functional groups in the samples were silica, SiO<sub>4</sub> tetrahedra, siloxanes (Si-O-Si), silanol (Si-OH), aldehydes, ketones and aromatics. Fresh rice husk was not able to adsorb copper while the other samples had proven to be efficient adsorbents. It was observed that the higher the initial concentration of the solution of copper, the smaller the amount of adsorbed copper. The maximum adsorption by both modified rice husk (without agitation) and for rice husk ash (with agitation) was obtained after 3 h. The particle size had no influence on the copper removal while the highest removal of copper occurred at 25 °C. The most promising adsorbent was the rice husk ash which showed the highest adsorption capacity. The Langmuir model is suitable for describing copper adsorption for all samples while the Temkin model was most suitable for describing the rice husk ash. The study had shown that rice husk can be conveniently used for producing efficient adsorbents able to remove copper from wastewaters.

**Keywords:** rice husk, heavy metals, adsorption, copper



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Ilustração esquemática de alguns tipos de fontes de biomassa.	05
Figura 2.2.	Ilustração esquemática da celulose.	07
Figura 2.3.	Ilustração esquemática das unidades repetitivas básicas da hemicelulose.	08
Figura 2.4.	Ilustração esquemática dos alcoóis formadores da molécula de lignina.	09
Figura 2.5.	Ilustração esquemática da estrutura da lignina, obtido por NMR de $^{13}\text{C}$ , da madeira <i>Fagus silvatica</i> .	10
Figura 2.6.	Ilustração esquemática da superfície da sílica.	11
Figura 2.7.	Ilustração esquemática das diferentes formas de ligação na sílica.	11
Figura 2.8.	Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz.	16
Figura 2.9.	Ilustração esquemática do modelo de carvão ativado com moléculas de adsorvato ocupando as microporosidades	17
Figura 2.10.	Ilustração esquemática dos produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassas lignocelulósicas	18
Figura 2.11.	Micrografia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz tratada a 560 °C.	19
Figura 2.12.	Composição mineralógica de CCA obtidas em diferentes processos de queima através dos difratogramas de raios X das amostras.	22
Figura 2.13	Representação das etapas de adsorção.	25
Figura 2.14	Diagrama esquemático de um processo de biossorção	27
Figura 2.15.	Ilustração do Sulfato de cobre (II) e sua disposição indevida no meio ambiente.	31
Figura 4.1.	Casca de arroz (a) <i>in natura</i> (Amostra CAN); (b) modificada (Amostra CAM); (c) carbonizada (Amostra CAC) e (d) cinza da casca de arroz (Amostra CCA).	43
Figura 4.2.	Curva de (a) perda de massa em função da temperatura e (b) curva DTG (velocidade de perda de massa em função da temperatura) na decomposição de casca de arroz <i>in natura</i> (20 -30 mesh), obtida sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> .	44
Figura 4.3.	Curva de calorimetria diferencial de varredura da decomposição de	45

casca de arroz in natura (20-30 mesh).

Figura 4.4.	Espectros de FTIR da casca de arroz (a) <i>in natura</i> (Amostra CAN), (b) modificada (Amostra CAM) e (c) carbonizada (Amostra CAC) e (d) cinza de casca de arroz (Amostra CCA).	47
Figura 4.5	Estrutura proposta a partir dos espectros de FTIR	48
Figura 4.6	Difratogramas de raios X dos adsorventes obtidos. Amostra CA: casca de arroz <i>in natura</i> ; Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza da casca de arroz.	49
Figura 4.7	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.	50
Figura 4.8	Distribuição do tamanho de poro da (a) Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) e (b) Amostra CCA (cinza da casca de arroz).	51
Figura 4.9	Curva analítica com linha de tendência.	51
Figura 4.10	Concentração final em função da concentração inicial de cobre nos experimentos de adsorção usando casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza de casca de arroz).	53
Figura 4.11	Quantidade de cobre adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração inicial da solução de cobre empregada nos experimentos de adsorção usando as amostras casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz.	55
Figura 4.12	(a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a amostra casca de arroz modificada e o adsorvato a partir de soluções 300 ppm de cobre. Com e sem agitação.	57
Figura 4.13	(a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) e o adsorvato a partir de soluções 500 ppm de cobre. Com e sem agitação.	59
Figura 4.14	(a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade adsorvida em função do tempo de contato entre a amostra cinza da casca de arroz e o adsorvato a partir de soluções 500 ppm de cobre. Com e sem agitação.	60
Figura 4.15	Quantidade adsorvida de cobre (%) em função da granulometria do adsorvente nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de 500 ppm (Amostra casca de arroz carbonizada) e de 300 ppm em cobre (amostras casca de arroz modificada e cinza de casca de arroz ).	62
Figura 4.16.	(a) Concentração final de cobre e (b) quantidade de cobre adsorvida em	62

função da temperatura nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de diferentes concentrações de cobre. (a) casca de arroz modificada (Amostra CAM): 300 ppm; (b) casca de arroz carbonizada (Amostra CAC): 600 ppm e (a) cinza de casca de arroz (Amostra CCA): 400 ppm.

Figura 4.17. (a) Razão entre concentração final e quantidade adsorvida ( $C_f/C_a$ ) em 63  
função da concentração final da solução; (b) logaritmo natural da  
quantidade adsorvida ( $\ln C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final da solução ou concentração de equilíbrio ( $\ln C_f$ ) e (c) 65  
quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a casca  
de arroz modificada, mantendo-se o sólido em contato com a solução  
sem agitação, durante 3 h, a 25 °C.

Figura 4.18. (a) Razão entre a concentração final e a quantidade adsorvida ( $C_f/C_a$ ) 68  
em função da concentração final da solução ( $C_f$ ); (b) logaritmo natural  
da quantidade adsorvida ( $\ln C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final da solução ou concentração de equilíbrio ( $\ln C_f$ ) e (c)  
quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a casca  
de arroz carbonizada, mantendo-se o sólido em contato com a solução  
sem agitação, durante 3 h, a 25 °C.

Figura 4.19. (a) Razão entre a concentração final e quantidade adsorvida ( $C_f/C_a$ ) em 71  
função da concentração final da solução ( $C_f$ ); (b) logaritmo natural da  
quantidade adsorvida ( $\ln C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final da solução ou concentração de equilíbrio ( $\ln C_f$ ) e (c)  
quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da  
concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a cinza  
da casca de arroz, mantendo-se o sólido em contato com a solução sem  
agitação, durante 3 h, a 25 °C.

Figura 4.19.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Composição elementar da biomassa (base seca).	05
Tabela 2.2.	Produção de cinza por material.	13
Tabela 2.3.	Valores estimados da produção anual de arroz, casa e cinza da casca de arroz.	13
Tabela 2.4.	Características da casca de arroz: propriedades (voláteis, umidade e cinzas), composição elementar, componentes (celulose, hemicelulose e lignina) e composição nutricional (proteína, amido e fibra dietética).	15
Tabela 3.1.	Características e procedência dos reagentes utilizados nos experimentos de adsorção.	33
Tabela 3.2.	Características dos gases utilizados na preparação e caracterização das amostras.	33
Tabela 3.3.	Nomenclatura e condições de preparação das amostras obtidas nos estudos preliminares. Amostras CAN, CAM, CAC, CCA: casca de arroz <i>in natura</i> , casca de arroz modificada com hidróxido de sódio, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz, respectivamente.	34
Tabela 3.4.	Nomenclatura e condições de preparação das amostras utilizadas como adsorventes. Amostras CAN, CAM, CAC, CCA: casca de arroz <i>in natura</i> , casca de arroz modificada com hidróxido de sódio, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz, respectivamente.	35
Tabela 4.1.	Composição química (% massa) da casca de arroz <i>in natura</i> (Amostra CAN), casca de arroz modificada (CAM) e da cinza de casca de arroz (CCA).	46
Tabela 4.2.	Propriedades texturais das Amostras CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).	50
Tabela 4.3.	Concentrações finais de cobre (ppm) em função das concentrações iniciais após contato com as Amostras CAN (casca de arroz <i>in natura</i> ), CAM (casca de arroz modificada), CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).	52
Tabela 4.4.	Quantidade de cobre adsorvida em função da concentração inicial ( $C_i$ ) da solução de cobre empregada nos experimentos de adsorção pela casca de arroz modificada (Amostra CAM), casca de arroz modificada (CAM) e da cinza de casca de arroz (CCA).	55

Tabela 4.5.	Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a casca de arroz modificada e o adsorvato em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 300 ppm em cobre.	56
Tabela 4.6.	Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre o adsorvente e a Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 500 ppm em cobre.	58
Tabela 4.7.	Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CCA (cinza da casca de arroz) e o adsorvato em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 500 ppm em cobre.	59
Tabela 4.8.	Concentração final da solução de cobre e quantidade adsorvida em função da granulometria do adsorvente em experimentos conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de 500 ppm (Amostra casca de arroz carbonizada) e de 300 ppm em cobre (Amostras casca de arroz modificada e cinza de casca de arroz).	61
Tabela 4.9.	Concentração final de cobre em função da temperatura nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de diferentes concentrações de cobre. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.	62
Tabela 4.10.	Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade de cobre adsorvida ( $C_a$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a amostra casca de arroz modificada), mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.	64
Tabela 4.11.	Dados usados no traçado das isothermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAM, mantendo-se o adsorvente sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução de cobre, a 25 °C.	65
Tabela 4.12.	Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade adsorvida ( $C_a$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a amostra casca de arroz carbonizada, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.	67
Tabela 4.13.	Dados usados no traçado das isothermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim, obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a amostra casca de arroz carbonizada, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução de cobre, a 25 °C.	68

Tabela 4.14.	Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade adsorvida de cobre ( $C_a$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a amostra cinza da casca de arroz, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.	70
Tabela 4.15.	Dados usados na obtenção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim, obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAM, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.	71
Tabela 4.16.	Valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos através dos modelos de isotermas de adsorção. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.	73
Tabela 4.17.	Parâmetros de adsorção obtidos através dos modelos de isotermas de adsorção. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	Área superficial específica
BET	Brunnauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Casca de arroz
CA in natura	Casca de arroz in natura
CAC	Casca de arroz carbonizada
CAM	Casca de arroz modificada com NaOH
CCA	Cinza da casca de arroz
C-H	Ligação entre um átomo de carbono e um de hidrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
dp	Diâmetro de poros obtido através do método de BJH
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier
FRX	Fluorescência de raios X
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
Sg	Área superficial específica
Sg <sub>m</sub>	Área microporos obtido através do método t-plot
Sg <sub>mp</sub>	Área de mesoporos obtido através do método de BJH
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Termogravimetria
UFBA	Universidade federal da Bahia
UV-VIS	Espectrometria de absorção molecular no ultravioleta/visível
Vg <sub>m</sub>	Volume de microporos obtido através do método t-plot
Vg <sub>mp</sub>	Volume de mesoporos obtido através do método de BJH
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>01</b>
1.1. Introdução.....	01
1.2. Objetivos.....	02
1.2.1. Objetivo Geral.....	02
1.2.2. Objetivos Específicos.....	02
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
2.1. Biomassa: Formação, Composição e Aplicações.....	04
2.1.1. Constituintes das Biomassas.....	06
2.1.1.1. Estrutura da Celulose.....	06
2.1.1.2. Estrutura da Hemicelulose.....	07
2.1.1.3. Estrutura da Lignina.....	08
2.1.1.4. Estrutura da Sílica.....	09
2.1.2. Biomassa nos Resíduos Agroindustriais.....	12
2.1.3. Arroz: Propriedades e Aplicações.....	14
2.1.4. Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações.....	14
2.1.5. Carvão da Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações.....	17
2.1.6. Cinza da Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações.....	18
2.2. Fenômeno de Adsorção.....	24
2.2.1. Isotermas de Adsorção.....	28
2.2.2. Modelo de Langmuir.....	29
2.2.3. Modelo de Freundlich.....	29
2.2.4. Modelo de Tenkim.....	30
2.3. Cobre: Aplicações e Toxicológica.....	30
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
3.1. Reagentes Utilizados.....	33
3.2. Experimentos Preliminares de Preparação e Aplicação dos Adsorventes.....	33
3.3. Preparação das Amostras.....	35
3.3.1. Preparação da Casca de Arroz <i>in natura</i> .....	35
3.3.2 Preparação da Casca de Arroz Modificada.....	36



3.3.3. Preparação da Casca de Arroz Carbonizada.....	36
3.3.4. Preparação da Cinza da Casca de Arroz.....	36
3.5. Caracterização das Amostras.....	36
3.5.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	37
3.5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	37
3.5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
3.5.4. Difração de Raios X (DRX).....	38
3.5.5. Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	38
3.5.6. Fluorescência de raios X (FRX).....	39
3.6. Avaliação das Amostras como Adsorventes.....	39
3.6.1. Estudo do Efeito das Concentrações Iniciais no Processo de Adsorção.....	41
3.6.2. Efeito da Agitação e do Tempo de Contato no Processo de Adsorção.....	41
3.6.4. Efeito da Granulometria do Adsorvente sobre o Processo de Adsorção.....	41
3.6.5. Efeito da Temperatura sobre o Processo de Adsorção.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Características dos Bioadsorventes baseados em Casca de Arroz.....	43
4.1.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	43
4.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	43
4.1.3. Fluorescência de raios X (FRX).....	45
4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.1.5. Difração de Raios X (DRX).....	48
4.1.6. Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	48
4.2. Avaliação das Amostras como Adsorventes.....	51
4.2.1. Efeito da Concentração Inicial da Solução na Adsorção de íons Cobre.....	54
4.2.2. Efeito da Agitação e do Tempo de Contato em Sistema de Adsorção de Íons Cobre.....	56
4.2.4. Efeito da Granulometria do Adsorvente na Adsorção de Íons Cobre.....	61
4.2.5. Efeito da Temperatura sobre a Adsorção de Íons Cobre.....	62
4.2.6. Ajuste do Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção.....	63

<b>4.2.6.1. Ajuste dos Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção usando a Amostra CAM.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2.6.2. Ajuste dos Dados experimentais às Isotermas de Adsorção usando a Amostra CAC.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.6.3. Ajuste dos Dados experimentais às Isotermas de Adsorção usando a Amostra CCA.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2.6.2. Ajuste dos Dados experimentais às Isotermas de Adsorção de Langmuir, Freundlich e Tenkim: Comparação entre as Amostras.....</b>	<b>73</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>6. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1. Introdução

A necessidade de preservação do meio ambiente tem estimulado a humanidade a buscar alternativas de reaproveitamento de resíduos gerados nas diversas atividades antropogênicas, que são dispostos no meio ambiente. Dessa maneira, muitas pesquisas estão voltadas para a busca de novos processos que possam converter os resíduos em outros produtos de elevado valor agregado, minimizando o impacto ambiental causado pelo seu descarte.

Neste contexto, o presente trabalho aborda o emprego da casca de arroz e dos produtos do seu processamento, como adsorventes na remoção de cobre em efluentes industriais. A casca do arroz, quando lançada no meio ambiente, causa diversos danos à saúde humana e à flora e fauna, por serem produtos de lenta biodegradação. De modo a evitar esse problema diversas empresas, principalmente aquelas beneficiadoras de arroz, empregam esse resíduo para gerar energia e vapor, em substituição à lenha. Este procedimento tem as vantagens de reduzir o uso de combustíveis fósseis, diminuir o custo do transporte e armazenagem da casca de arroz, reduzir os gastos com energia elétrica e gerar a cinza de casca de arroz, um subproduto com alto teor de sílica, que possui crescente valor de mercado. Este material pode ser empregado em diversos segmentos industriais, tais como construção civil, cerâmica, química, vidros e siderurgia e como adsorvente, suporte de catalisadores, na produção de zeólitas, carbetos de silício, cimento e de sílica pura e como carga em polímeros.

O potencial da cinza da casca de arroz na remoção de poluentes em efluentes industriais foi demonstrado em vários trabalhos, observando-se a sua eficiência na remoção de fenol (Malek e Mahvi, 2006), corantes (MANE et al., 2007; LAKSHMI et al., 2009), chumbo, mercúrio (Feng et al., 2004), cádmio, zinco, níquel (Srivastava et al., 2006) e cromo (Bhattacharya et al., 2006 ; 2008).

Por outro lado, a crescente contaminação das fluviais e lençóis freáticos pelo cobre, principalmente pelas indústrias de mineração e fundição e pela queima de carvão, assim como pela incineração de resíduos municipais, tem gerado a necessidade de se desenvolver metodologias para a sua remoção.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver adsorventes baseados em casca de arroz que sejam eficientes na remoção de cobre em efluentes industriais, contribuindo para a preservação ambiental, através da diminuição da quantidade de resíduos no meio ambiente e da remoção de um metal pesado em águas fluviais e lençóis freáticos.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

**1.2.2.1.** Obter sólidos (casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz), com vistas a desenvolver materiais adsorventes de baixo custo.

**1.2.2.2.** Avaliar a capacidade de adsorção dos materiais obtidos (casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz) na remoção de cobre em meio aquoso.

**1.2.2.3** Avaliar a influência do tempo de contato, agitação, temperatura, concentração inicial da solução e granulometria do adsorvente na capacidade de adsorção dos materiais utilizados como adsorventes.

**1.2.2.4.** Estudar a aplicabilidade dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim, na adsorção de cobre pelos materiais obtidos (casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz).

**1.2.2.5.** Identificar qual o adsorvente mais eficiente na remoção de cobre em efluentes aquosos entre os materiais obtidos (casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biomassa: Formação, Composição e Aplicações**

Devido à sua capacidade armazenadora de energia solar, a biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. A biomassa é formada principalmente por carboidratos que são produzidos pela combinação de dióxido de carbono e água da atmosfera, na reação de fotossíntese pela clorofila. No sentido inverso desta reação, como por exemplo na reação de combustão, a biomassa é queimada produzindo dióxido de carbono e água. Devido à possibilidade de reação no sentido direto e inverso, o processo é considerado cíclico e a biomassa um recurso renovável. A energia solar é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa. A composição dos vários tipos de biomassa varia de acordo com o tipo de solo e condições de cultura. Entretanto, de modo geral, as plantas, árvores e materiais lignocelulósicos, são formados basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, representando assim a maior reserva natural renovável de carbono na natureza (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; VIEIRA, 2011; NAKBANPOTE, 2007).

Pode-se obter a biomassa a partir de vegetais lenhosos e não-lenhosos, como por exemplo a madeira e seus resíduos, além de resíduos orgânicos, tais como resíduos urbanos, agrícolas e industriais. A biomassa também pode ser obtida dos biofluidos, como os óleos vegetais (por exemplo, a mamona e soja). A Figura 2.1 mostra um esquema ilustrando as principais fontes de biomassa.

Em países desenvolvidos, a biomassa é reconhecida como uma importante fonte de energia, podendo ser utilizada para reduzir a dependência de fontes energéticas importadas e conservar o abastecimento limitado dos combustíveis fósseis (WILLIAMS E NUGRANAD, 2000). Em termos nacionais, a biomassa já faz parte do cotidiano brasileiro, porém ainda é um termo pouco conhecido fora dos campos da energia e da ecologia (KIELING, 2009).

A Tabela 2.1 apresenta alguns resultados de um extenso levantamento realizados por Jenkins (1990), no qual foram obtidos dados referentes às análises imediata, elementar e poder calorífico de 62 tipos de biomassa.

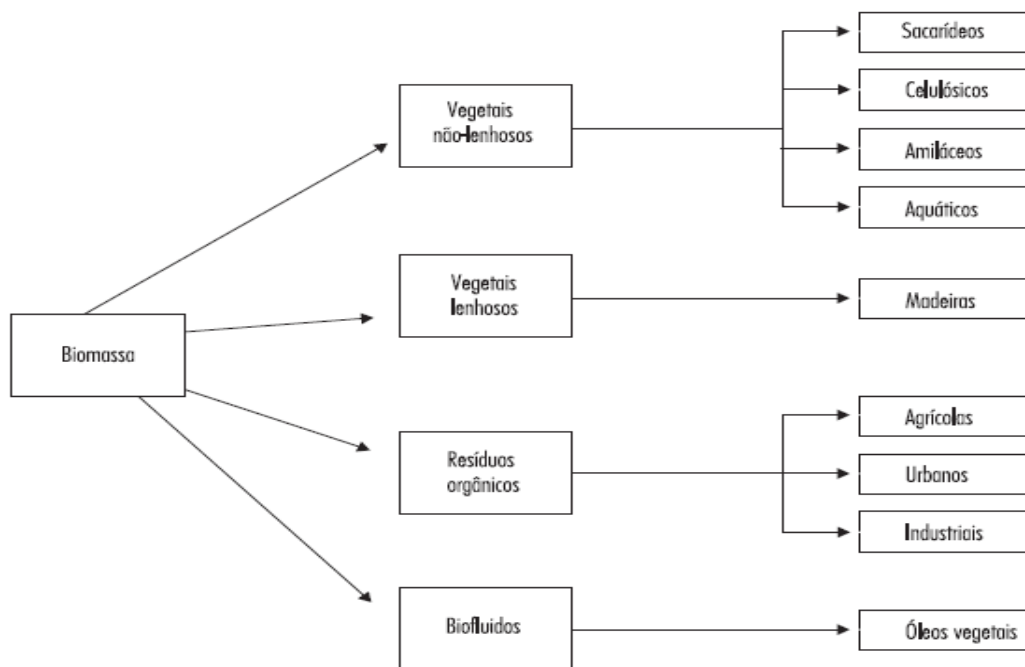


Figura 2.1 Alguns tipos de fontes de biomassa.

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 1982.

Tabela 2.1 Composição elementar da biomassa (base seca).

Tipo de Biomassa	Composição Elementar (%)					
	C	H	O	N	S	Cinzas
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72
Casca de arroz	40,96	4,3	35,86	0,40	0,02	18,34
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,40

Fonte: Jenkins (1990)

A combustão direta, a gaseificação, a liquefação e a pirólise são os principais processos termoquímicos de conversão da biomassa. Na combustão direta, a energia química é convertida em energia calorífica em temperaturas elevadas (800 a 1000 °C) (BRIDGWATER, 2003). Na gaseificação, a matéria orgânica (biomassa) é total ou parcialmente transformada em gases, em elevadas temperaturas (700 a 900 °C). Neste processo, são obtidos principalmente monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e, dependendo das condições, metano, outros hidrocarbonetos leves, nitrogênio e vapor de água, em diferentes proporções (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008; PIFFER, 2005). A liquefação é conduzida em altas pressões (150 a 250 atm) temperaturas de 300 a 350 °C, obtendo-se um líquido viscoso que pode ser utilizado

como combustível em fornos, através da conversão de biomassa triturada, em presença de um catalisador e de hidrogênio (DEMIRBAS, 2000). O processo de pirólise consiste na decomposição química de biomassa, pelo calor, na ausência de ar. A pirólise é um processo constituído por uma série de reações complexas, em que são produzidos vapores condensáveis e não condensáveis, além de um resíduo sólido. Neste processo, a estrutura molecular da biomassa é fracionada pelo calor, liberando compostos de carbono na forma líquida, sólida e gasosa, que poderão ser utilizados como combustíveis ou insumos químicos. O tipo de biomassa e os parâmetros empregados no processo influenciam no rendimento e a geração de produtos é determinada pela composição química da biomassa (BRIDGWATER & PEACOCKE, 2000).

Devido às suas propriedades, a biomassa pode substituir o gás natural ou carvão mineral na geração de energia elétrica, em usinas termelétricas, contribuindo para diversificação da matriz energética nacional. Além disso, o seu emprego leva à diminuição das emissões de compostos poluentes, como dióxido de enxofre e dióxido de carbono, mitigando a emissão de gases de efeito estufa (GEE). A combustão controlada de resíduos agroindustriais evita, também, a emissão de metano que, assim como o dióxido de carbono, contribui para o efeito estufa, em virtude da não decomposição de resíduos em aterros (MAYER et al., 2006). O Brasil apresenta excelentes potencialidades de expansão neste segmento industrial, por ser um país extremamente rico nas diversas formas de biomassa. Dessa forma, essa aplicação tem recebido um grande incentivo devido à crescente crise de energia que acerca o país (TASHIMA, 2006; CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008; PIFFER, 2005; LIN, 1998; KAPUR, 1996).

### **2.1.1 Constituintes das biomassas**

A casca de arroz (CA) é um resíduo agroindustrial abundante, devido à elevada produção de arroz. Os principais componentes da casca de arroz são 32% celulose, 21% hemicelulose, 22% lignina e 15% cinza mineral, constituída basicamente por sílica.

#### **2.1.1.1 Estrutura da Celulose**

Nas biomassas, a celulose é o constituinte encontrado em maior proporção. A celulose é um polímero formado por unidades de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) conectadas por

ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio, que são denominadas  $\beta$ -glicosídicas e são responsáveis pela formação da estrutura esquelética da planta (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; TSOUMIS, 1991). A estrutura da celulose é apresentada na Figura 2.2.

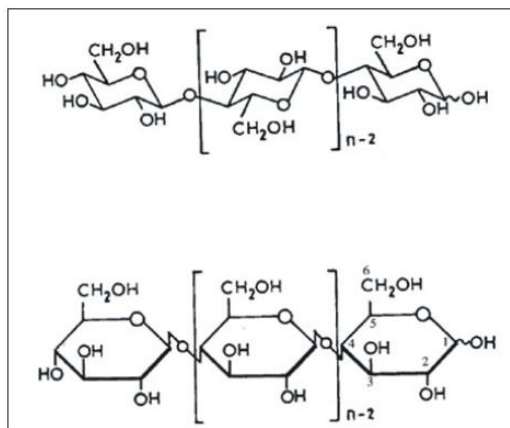


Figura 2.2 Estrutura da celulose, formada por unidades de glicose (CORTEZ, 2008).

A celulose possui elevada massa molecular, como consequência do alto grau de polimerização, podendo-se atingir cerca de 7.000 a 10.000 monômeros por molécula. A decomposição da celulose ocorre entre 240 e 400 °C (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; TSOUMIS, 1991). O termo holocelulose é utilizado para se referir a todos os carboidratos presentes nas biomassas (celulose, hemicelulose e outros).

#### 2.1.1.2. Estrutura da Hemicelulose

A hemicelulose tem uma estrutura química similar à da celulose, mas é constituída por outras unidades repetitivas básicas de hexoses (D-glicose, D-manose e D-galactose), pequenas quantidades de ácidos urônicos como ácido glicurônico e de pentoses (D-xilose e L-arabinose). Ela forma um grupo diversificado de polímeros que engloba uma série de carboidratos. As hexoses e pentoses podem ser representadas, respectivamente, por  $C_6H_{12}O_6$  e  $C_5H_{10}O_5$  e, normalmente, formam polímeros com cerca de 100 a 200 monômeros, que é um grau de polimerização inferior ao da celulose. A presença de grupos acetato constitui uma característica comum nas diversas variedades de hemicelulose. A decomposição ocorre principalmente entre 200 e 260 °C (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; TSOUMIS, 1991). As unidades repetitivas básicas da hemicelulose são apresentadas na Figura 2.3.



Como sua massa molecular é menor, a hemicelulose é muito mais solúvel que a celulose e é mais rapidamente hidrolisada, originando açúcares. É constituída por moléculas essencialmente lineares, porém apresenta ramificações variadas, que

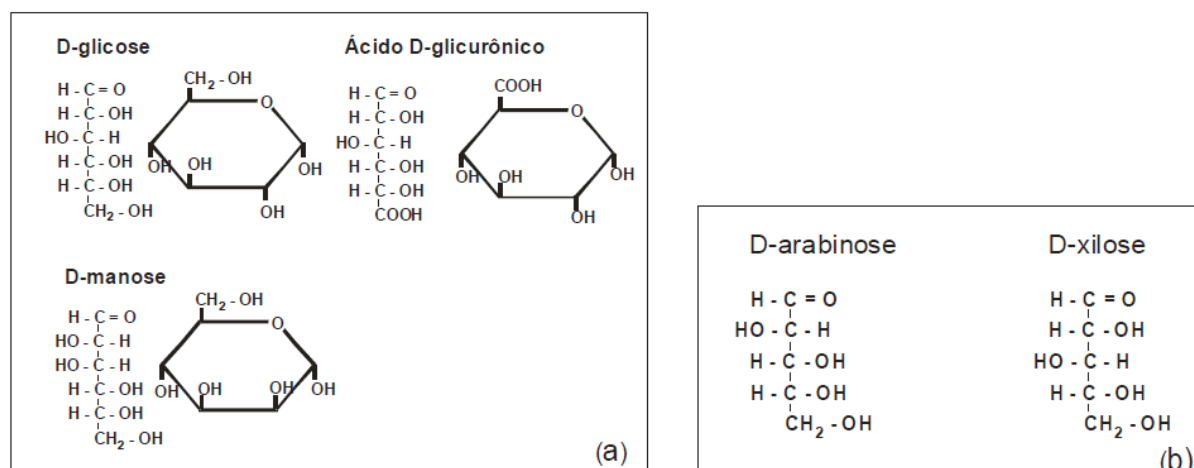


Figura 2.3. Unidades repetitivas básicas da hemicelulose: (a) hexoses e ácido glicurônico e (b) pentoses (CORTEZ, 2008).

originam a matriz porosa encontrada ao redor das microfibrilas de celulose. A hemicelulose apresenta ligações glicosídicas que se rompem facilmente e muitas moléculas de água em sua composição  $[C_6(H_2O)_5]_n$  ou  $[C_5(H_2O)_4]_n$ , o que resulta em um poder calorífico inferior ao da celulose (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; TSOUMIS, 1991).

### 2.1.1.3. Estrutura da Lignina

A lignina é um polímero termorrígido tipicamente insolúvel, que possui elevado peso molecular e muitas ligações cruzadas, atuando como suporte nas paredes das células. Sua natureza química é distinta dos carboidratos, sendo caracterizada por uma estrutura basicamente aromática, consistindo em um polímero tridimensional formado a partir da condensação de unidades do tipo fenil-propano, com crescimento aleatório em direção a uma macromolécula com diferentes tipos de ligações entre monômeros (CORTEZ, LORA E GÓMES, 2008; GOLDSTEIN, 1997; FAULON, 1994; SALIBA, 2011). A Figura 2.5 ilustra a estrutura da lignina.

A lignina é formada basicamente por três alcoóis, p-cumarílico, sinapílico e coniferílico (AMEN-CHEN, PAKDEL e ROY, 2001), cujas estruturas são apresentadas na Figura 2.4. Sua estrutura possui ligações de diferentes tipos, principalmente éter (C-O-C) e/ou carbono-carbono (C-C). Essas ligações são

rompidas em diferentes temperaturas: a desidratação da lignina ocorre em torno de 200 °C, enquanto as ligações  $\alpha$  e  $\beta$  em éter com radicais arila e alquila ocorre entre 150 e 300 °C. Por outro lado, a cisão de cadeias alifáticas laterais aos anéis aromáticos ocorre em torno de 300 °C e as ligações C-C são rompidas entre 370 e

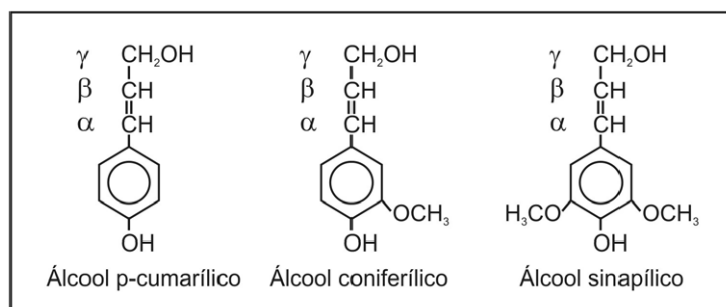


Figura 2.4. Álcoois formadores da molécula de lignina (AMEN-CHEN, PAKDEL e ROY, 2001).

400 °C. A degradação da lignina é exotérmica, gerando carvão e compostos aromáticos como principais produtos (LIN, CHANG & REI, 1986; SCHNIEWIND, 1989).

#### 2.1.1.4. Estrutura da Sílica

A sílica-gel é um polímero inorgânico que consiste de grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) em sua superfície e de grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) em seu interior. Esse composto desempenha um papel importante nos seres vivos, por exemplo, aumentando a rigidez da célula, devido ao silício absorvido pela planta e que é depositado na forma de sílica, principalmente na parede celular (ADATIA & BESFORD, 1986; KWON & PARK, 1990).

A sílica é constituída basicamente por oxigênio (26 a 40%) e silício (52 a 73%), existindo sob a forma de óxido de silício (DELLA, KUHN & HOTZA, 2001). A unidade estrutural da sílica e dos silicatos é o tetraedro ( $\text{SiO}_4$ ). Nessa estrutura, quatro átomos de oxigênio estão coordenados com o silício, que ocupa a posição central. Através do compartilhamento dos átomos de oxigênio tetraédricos com os grupos vizinhos e da neutralidade de cargas elétrica nesse arranjo, forma-se uma rede cristalina tridimensional. Na superfície, os átomos de silício estão ligados a apenas três átomos de oxigênio que formam apenas uma ligação química, atribuindo cargas residuais ao material. Para neutralizar essas cargas, ocorre a reação desses átomos com água, em temperatura ambiente, formando os grupos silanóis ( $-\text{OH}$ ).

Desse modo, a estrutura superficial contém grupos siloxanos e silanóis. A Figura 2.6 ilustra a superfície da sílica, com os diferentes tipos de silanóis e a Figura 2.7 representa as diferentes formas de interação das moléculas de água com os grupos silanóis por ligações de hidrogênio.

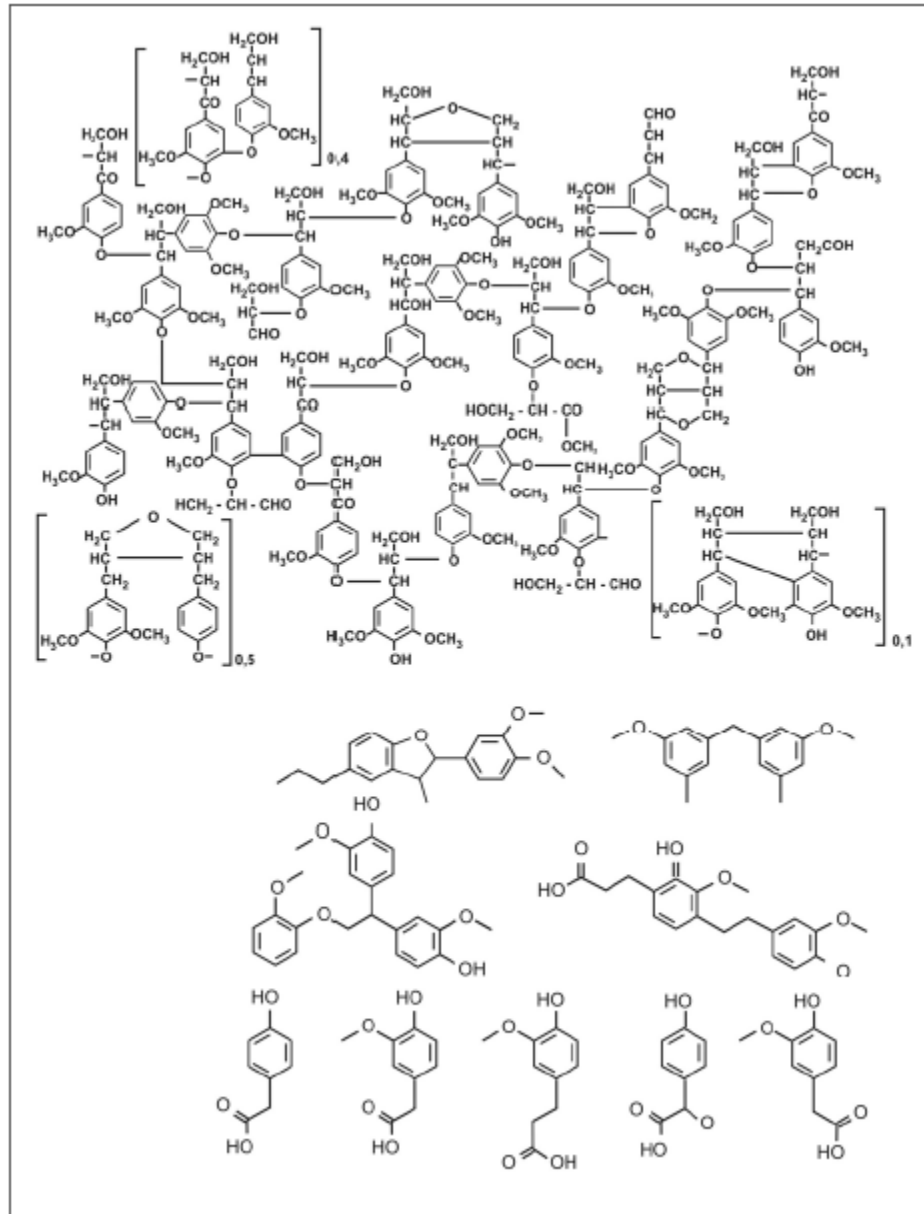


Figura 2.5. Estrutura da lignina e compostos modelo obtidos por NMR de <sup>13</sup>C encontrados na madeira da *Faia, Fagus silvatica* (SALIBA, 2011).

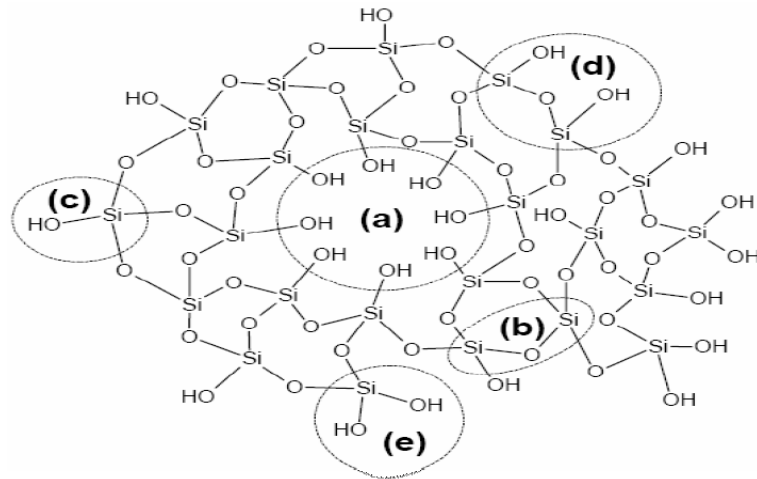


Figura 2.6. Esquema mostrando a estrutura da sílica com um poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e) (COSTA, 2007).

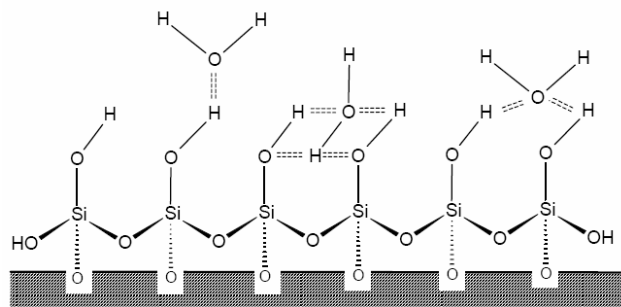


Figura 2.7. Esquema mostrando as diferentes formas de ligação entre as moléculas de água e os grupos silanóis da superfície da sílica (COSTA, 2007).

Considerando as ligações Si-O-H do grupo silanol, observa-se que a sílica é capaz de atuar como uma base, ao romper a ligação Si-O ou como um ácido, ao romper a ligação O-H. Desse modo, a atividade da superfície da sílica é uma função da reatividade dos grupos silanóis. Os grupos silanóis se dissociam moderadamente, imprimindo um caráter ácido à superfície da sílica. Assim, diferentes tipos de silanóis apresentam diferentes potenciais de acidez (FOLLETO et al., 2005).

As diferenças nos arranjos resultam em diferentes estruturas polimórficas, entre as quais as mais importantes comercialmente são o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estruturalmente, a sílica pura pode ser amorfa (mais reativo) ou cristalina (FOLLETO et al., 2005). Nas várias formas cristalinas de sílica os tetraedros estão unidos para formar uma rede tridimensional orientada, enquanto que na sílica vítrea (amorfa) os tetraedros estão unidos para produzir uma rede tridimensional aleatória.

Os tetraedros são ligados entre si por forças iônicas e covalentes, cujo caráter é de 50% de cada tipo (Carman, apud Paulon, 1981).

### **2.1.2. A Biomassa nos Resíduos Agroindustriais**

Por ser uma das maiores geradoras de resíduos, a agroindústria causa grande preocupação, devido ao grande volume disposto de forma irregular no meio ambiente, impactando negativamente no solo, na água e no ar. Por essa razão, o reaproveitamento de resíduos vem sendo um tema cada vez mais prioritário, conduzindo a uma legislação cada vez mais rigorosa, no que se refere às responsabilidades da destinação final dos resíduos gerados pelas empresas. Dessa maneira, é cada vez maior o interesse pela conversão dos resíduos industriais em produtos de elevado valor comercial que possam evitar os impactos ambientais e, além disso, agregar valor a esses materiais.

O uso da casca de arroz, resíduo do beneficiamento do arroz, como fonte de energia limpa em usinas termoelétricas é um desses exemplos. Este resíduo vem substituindo cada vez mais a lenha empregada na geração de calor e de vapor, por apresentar poder calorífico compatível com uma combustão estável e um custo praticamente nulo. Esta geração é utilizada nos processos de secagem e parboilização dos grãos na indústria do arroz, evitando o descarte da casca do arroz, que libera gás metano na atmosfera. Outras vantagens desse processo consistem em reduzir o uso de combustíveis fósseis, diminuir o custo do transporte e da armazenagem da casca de arroz, reduzir os gastos com energia elétrica e ainda gerar como subproduto cinza de casca de arroz com alto teor de sílica, que possui crescente valor de mercado (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008; MAYER, 2007; KAPUR, 1996). Cada tonelada de arroz produz aproximadamente 200 Kg de casca, o que, por combustão, gera 40 Kg de cinza, constituindo uma matéria prima de baixo custo e elevada disponibilidade (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008,).

A Tabela 2.2 mostra a produção de cinza de algumas partes das plantas. Pode-se observar que a casca de arroz gera uma maior porcentagem de cinza e de sílica, evidenciando assim sua vantagem quando comparada com outros resíduos agrícolas tais como milho, cana-de-açúcar, girassol e trigo (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008).

Tabela 2.2. Produção de cinza por material.

Cereal	Parte da Planta	Cinza (% em peso)	Sílica (%)
Milho	Folha	12	64
Arroz	Casca	20	93
Arroz	Palha	14	82
Cana de açúcar	Bagaço	15	73
Girassol	Folhas e talo	11	25
Trigo	Folha	10	91

Fonte: Mehta (1992) e Cook (1986), apud Tiboni (2007)

No Estado do Rio Grande do Sul, o maior produtor nacional, o Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA, 2010) aproveita quase totalmente a casca de arroz devido, principalmente, ao abastecimento das caldeiras das indústrias cerâmicas, situadas ao longo da Rodovia BR-101. Outras indústrias arroseiras que utilizavam a lenha para a geração de calor e vapor já empregam a casca de arroz, no próprio beneficiamento do arroz. Esses processos produzem grandes quantidades de cinzas, denominadas também de cinzas residuais, pois são obtidas sem controle de temperatura e tempo de residência (DELLA et al., 2001). Esse resíduo é normalmente descartado em locais impróprios e, na maioria das vezes, contra as normas ambientais. Em geral ele é disposto a céu aberto em valas, mananciais, leitos de rios e às margens de rodovias, gerando assim, poluição ambiental e risco a saúde. As poeiras geradas (poeiras silicosas) são exemplos típicos de contaminantes que podem ser inalados, podendo causar sérios riscos à saúde, como a pneumoconiose, em exposições prolongadas (Carneiro e Algrant, 2000). Dessa forma, as pesquisas atuais estão focadas em buscar aplicações para a cinza residual obtida sem controle de queima, tornando assim, o ciclo do arroz fechado e sem resíduos. Os valores estimados da produção anual (ano de 2010) de arroz, casca e cinza estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Valores estimados da produção anual de arroz, casca e cinza da casca de arroz.

Produção	Arroz (t)	Casca (t)	Cinza (t)
Mundial	710.000.000	142.000.000	28.400.000
Mercosul	22.630.000	4.526.000	905.200
Brasil	11.310.000	2.262.000	452.400
RS	7.130.000	1.426.000	285.200

Fonte: IRGA, 2010

### 2.1.3. Arroz: Propriedades e Aplicações

O arroz (*Oryza Sativa*), planta originária de espécies selvagens de gramíneas existentes na África, sudeste Asiático e Índia, contém grandes quantidades de silicatos. Considerado o cereal mais produzido e consumido no mundo, seu cultivo é tão antigo quanto a própria civilização. A estimativa da safra mundial de arroz divulgada pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, em inglês) mostra que o mundo deve produzir aproximadamente 735 milhões de toneladas de arroz na safra 2012/2013. A Ásia é responsável por 90% do cultivo e consumo de todo arroz do mundo. A América Latina ocupa o segundo lugar em produção e terceiro em consumo. O Brasil é nono maior produtor mundial (2% do total mundial e cerca de 50% da América Latina), maior produtor de fora do continente asiático e contribuiu, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com aproximadamente 12 milhões de toneladas de arroz na safra 2009/2010. O Rio Grande do Sul foi o maior produtor nacional de casca de arroz em 2009, tendo sido responsável por 63,1 % do total produzido, que atingiu 12,65 milhões de toneladas (IBGE, 2010). 7

Durante seu crescimento, há formação da casca que reveste e protege os grãos de arroz. Após a colheita e a limpeza, o arroz é transportado para as indústrias beneficiadoras que são responsáveis pela remoção da casca e do polimento dos grãos, tornando-os aptos para o consumo. Pode-se afirmar que do arroz tudo se pode aproveitar: os grãos limpos para alimentação e as cascas para produção de energia e de sílica.

#### **2.1.4. Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações**

A casca do arroz, um dos mais abundantes resíduos agroindustriais, possui elevado volume, baixa densidade e é um material fibroso constituído principalmente de celulose (50%), lignina (30%) e resíduo inorgânico (20%). O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98%, em massa, de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na forma amorfa hidratada, podendo assim ser utilizada como uma fonte de sílica de baixo custo (HOUSTON, 1972 apud POUHEY, 2006). De acordo com o tipo de arroz plantado, do clima, das condições do solo e da localização geográfica, o percentual de sílica pode variar (AMICK, 1982; GOVINDARAO, 1980; HOUSTON, 1972 apud POUHEY, 2006). A Tabela 2.4 apresenta algumas características gerais da casca de arroz.

Tabela 2.4 Características da casca de arroz.

Propriedades (%)	Composição Elementar (%)	Componentes Presentes (%)	Composição Nutricional (%)
Voláteis: 59,5	Carbono: 44,6	Celulose: 34,4	Proteína: 2,3 – 3,2
Umidade: 7,9	Hidrogênio: 5,6	Hemicelulose: 29,3	Amido: 1,8
Cinzas: 15,3 – 24,4	Oxigênio: 49,3	Lignina: 19,2	Fibra dietética: 77,3

FONTE: GUO et al. (2002); MARSHALL E WADSWORTH (1994).

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e com baixa densidade ( $0,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ), alto teor de cinzas e altamente silicosa (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008; DELLA, 2001). Ela é composta por biopolímeros constituídos por vários tipos de células, cujas paredes são constituídas de celulose, hemicelulose e lignina, formando uma rede tridimensional em camadas de micro e microfibrilas (MEIR e FAIX, 1999). Quanto à morfologia, a casca de arroz é composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosa e epiderme interna (HOUNSTON, 1972). Observou-se, através de microscopia eletrônica de varredura, que a sílica da casca de arroz se concentra na parte mais externa, fundamentando a hipótese de que uma forma solúvel de sílica é transportada do solo através da planta. Devido à evaporação, a sílica se concentra e polimeriza-se, formando uma membrana sílico-celulósica (STROEVEN et al., 2000). Na Figura 2.8 são apresentadas micrografias de casca de arroz.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), a casca de arroz é um resíduo de classe II, não inerte e não perigoso à saúde humana e ao meio ambiente. Entretanto, não é aconselhável usar esse resíduo na alimentação animal, pois apresenta baixo valor nutritivo (exceto pelo conteúdo de fibras), difícil digestão e ação irritante sobre a mucosa intestinal. Além disso, a casca de arroz não é útil como adubo, por ser pobre em elementos fertilizantes (CORTEZ, LORA e GÓMES, 2008; DELLA, 2001). Sua superfície é irregular e abrasiva, sendo muito resistente à degradação natural (biodegradação), gerando sérios problemas de acúmulo em aterros sanitários e em moinhos centralizados (SENSALE e DAL MOLIN, 2001).



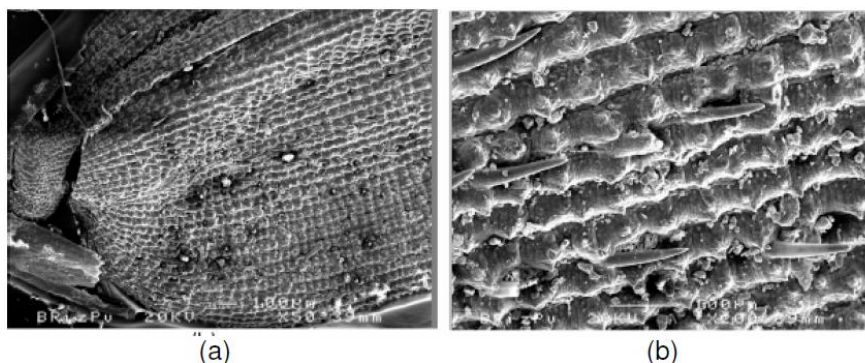


Figura 2.8. Micrografia eletrônica de varredura da casca de arroz. (a) Aumento de 50x (b) aumento de 200x. (JAUBERTIE et al.,2000).

Devido às propriedades da casca de arroz, ela vem sendo utilizada como adsorvente na remoção de metais pesados em efluentes aquosos. Para aumentar a capacidade de adsorção e a seletividade, a casca de arroz pode ser modificada, de modo a melhorar o seu desempenho (CATANHEDE). Um exemplo de modificação é o tratamento de materiais carbonosos (biomassa) com hidróxidos metálicos visando a aumentar a distância entre as cadeias celulosídicas (espaços intersticiais) e reduzir ou eliminar traços de resíduos orgânicos e inorgânicos. Outro exemplo é o ataque da casca de arroz com hidróxido de sódio, formando silicatos mesmo à temperatura ambiente (SCHETTINO, 2004; BEHRENS e NETO-FERREIRA, 2006). O hidróxido de sódio também é utilizado para remover gorduras naturais e ceras da superfície das fibras de celulose, tornando determinados grupos funcionais quimicamente reativos mais expostos e melhorando a rugosidade. O hidróxido de sódio pode reagir com grupos  $-OH$  acessíveis de acordo com a reação química proposta nas Equações (1) e (2) (Ndazi, 2007), o que sugere uma redução de grupos  $-OH$  sobre a superfície da fibra. A casca de arroz pode ser também modificada através do ataque térmico da superfície, do ataque químico com ácidos ou bases e da imobilização de espécies inorgânicas ou orgânicas (CATANHEDE, 2005).



### 2.1.5. Carvão da Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações

Os materiais carbonosos desordenados são sólidos porosos química e fisicamente heterogêneos, formados majoritariamente por carbono, oxigênio e hidrogênio e por uma fração menor de outros elementos. Outros materiais carbonosos, tais como o grafite e o diamante, não se enquadram nessa descrição por apresentarem ordenamento a longas distâncias (EMMERICH, 1987).

Entre os materiais carbonosos desordenados, aquele em que uma das características físicas foi melhorada recebe o termo ativado, como por exemplo o carvão ativado. Este material carbonoso ativado, vegetal e/ou mineral, é um material poroso com grande capacidade de adsorção, se comparado com os demais sólidos porosos (LÁSZLÓ, 2004; Schettino, 2004). O modelo de carvão ativado é apresentado na Figura 2.9.



Figura 2.9. Modelo de carvão ativado com moléculas de adsorvato ocupando as microporosidades (PATRICK, 1995).

Os carvões ativados podem ser obtidos, a partir da biomassa, através da pirólise, que é um processo em que um sólido é formado a partir da matéria orgânica de vegetais, se enriquecendo em carbono e perdendo oxigênio e hidrogênio. Durante esse processo, sob atmosfera inerte, muitos elementos são removidos pela decomposição pirolítica do material (remoção de compostos voláteis) (MANOCHA, 2003; SCHETTINO, 2004). Durante a carbonização, ocorre simultaneamente a formação de macroporos e o preenchimento parcial dos interstícios livres da matriz carbonosa com resíduos de substâncias betuminosas e alcatrões. O calor fornecido à biomassa provoca ruptura e recombinação de ligações e de interações físicas.

No caso da pirólise da casca de arroz, o processo é governado pelas reações de decomposição e despolimerização dos principais constituintes da biomassa. A ruptura das ligações nas estruturas das macromoléculas presentes na biomassa

origina gases, ácido pirolenhoso, alcatrão e carvão. Estes produtos são apresentados na Figura 2.10 (ROCHA, PÉREZ e CORTEZ, 2004).

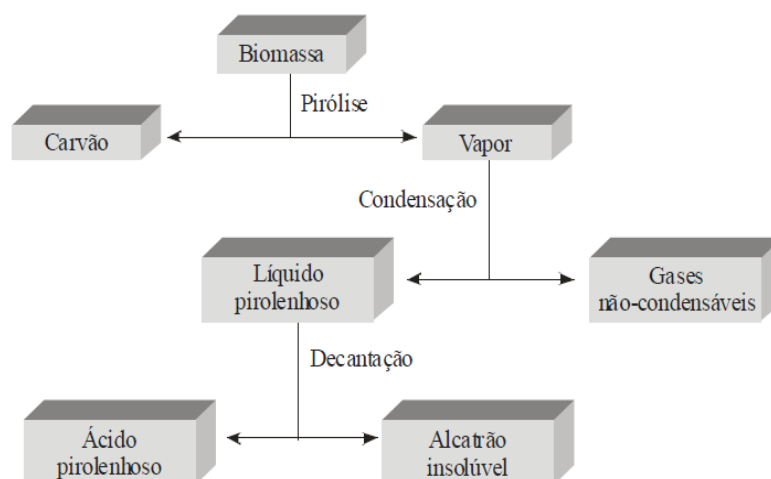


Figura 2.10. Produtos gasosos, líquidos e sólidos obtidos da pirólise de biomassas lignocelulósicas (ROCHA, PÉREZ e CORTEZ, 2004).

As propriedades físicas e químicas do carvão produzido dependem das condições do tratamento térmico da biomassa, tais como tempo de aquecimento, fluxo do gás, taxa de aquecimento e temperatura máxima. Antes da carbonização, as impurezas externas da casca de arroz devem ser removidas através da lavagem com água corrente, seca em estufa e posteriormente triturada e peneirada (SCHETTINO, 2004).

#### 2.1.6. Cinza da Casca de Arroz: Propriedades e Aplicações

A cinza da casca de arroz é obtida após a queima da matéria orgânica. Durante a queima, a lignina e a celulose são removidas, resultando em um material de difícil degradação (DELLA et al., 2005), com poucos nutrientes para o solo, elevada área superficial específica, estrutura celular e porosa (REGO (2001), FREIRE (2003) apud LEIRIAS et al (2005) e formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho (DELLA, 2001), como ilustrado na Figura 2.11. A composição química da cinza é basicamente sílica e, a depender do processo de combustão da casca, pode variar entre 85 a 95%. Além da sílica, a cinza da casca de arroz apresenta outros componentes, tais como óxido de alumínio e óxido de ferro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em proporções mais baixas (SESALE, 2006). Além disso, foi detectada a presença de elementos inorgânicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio e

ferro) e de álcalis tais como óxido de potássio e óxido de sódio. A coloração da cinza pode variar desde branco rosado até negro, dependendo do teor de carbono contido na cinza. Essas mudanças na coloração estão associadas com o desenvolvimento do processo de combustão. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono e a cor mais escura é um indicativo de uma oxidação incompleta (BOATENG e SKEETE, 1990).

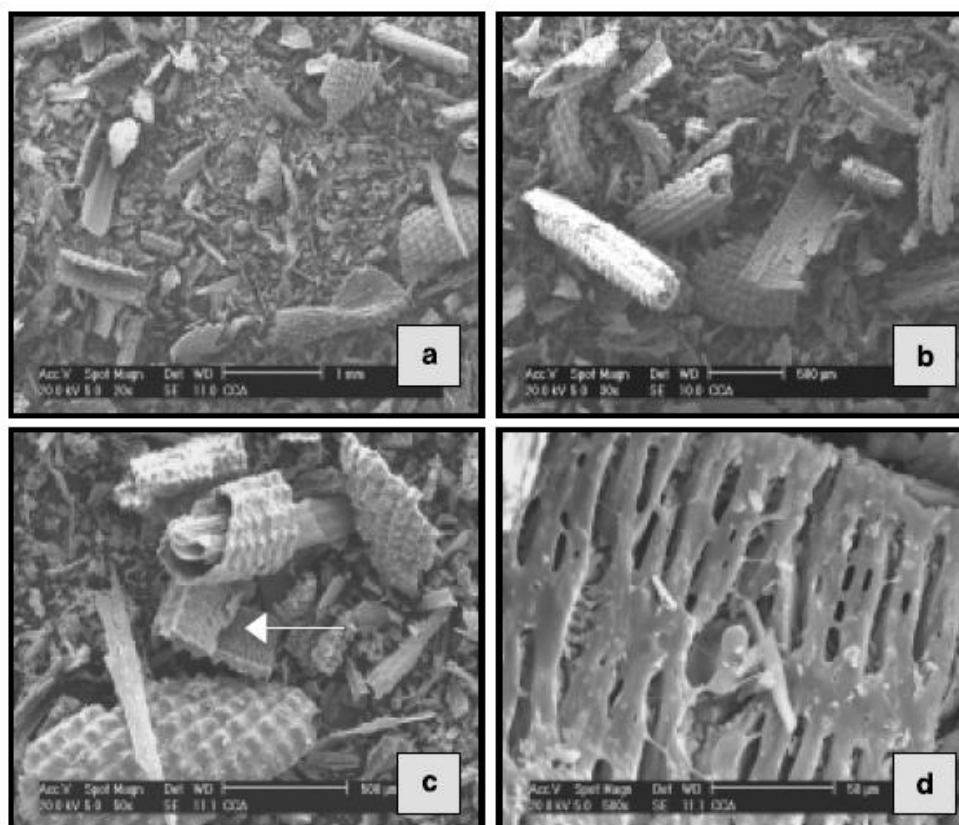


Figura 2.11. Micrografia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz, mostrando as suas características típicas: (a) distribuição granulométrica variada; (b) aspecto morfológico; (c) epidermes internas e externas em destaque; (d) estrutura da epiderme interna da cinza vista em (c) (DELLA, 2001)

A cinza gerada pela combustão da casca de arroz pode ter estrutura amorfa ou cristalina, dependendo das condições de queima, tais como a temperatura e o tempo. Entre esses fatores, a temperatura atingida durante a combustão é o fator determinante para a obtenção da sílica amorfa (mais reativa) ou cristalina (FOLLETO

et al., 2005). A sílica amorfa contida na cinza da casca de arroz não apresenta risco a saúde, ao contrário da sílica cristalina.

Por ser composta basicamente de sílica, a cinza de casca de arroz apresenta potencial para ser utilizada como matéria-prima na fabricação de diversos materiais, em diferentes segmentos industriais, tais como construção civil, cerâmica, química, vidros e siderurgia. Além disso, ela pode ser utilizada como adsorvente, suporte de catalisadores, na produção de zeólitas, carbetos de silício, cimento e de sílica pura e como carga em polímeros (FOLETTTO, 2005).

Como carga em polímeros, a cinza da casca de arroz tem sido usada como reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para melhorar as propriedades mecânicas (Folleto et al., 2005). Na síntese de zeólitas e wolastonita, o emprego da casca de arroz conduz a uma rota de mais baixo custo energético, com menos etapas e com consumo mais baixo de reagentes (FERNANDES, 2006). Como fonte de sílica na fabricação do cimento, a cinza da casca de arroz aumenta a resistência e a durabilidade de concretos e argamassas, além de reduzir a porosidade, o que é extremamente importante visto que permite a sua aplicação em locais com agentes agressivos tais como sulfatos e ácidos (FERREIRA, 1999 e CASSAL, 2000). Como suporte de catalisadores metálicos, a cinza da casca de arroz foi utilizada em catalisadores de níquel (Chang et al., 1997 apud Folleto et al., 2005) e de cobre (Chang et al., 1997 apud Folleto et al., 2005). Além disso, a cinza da casca de arroz tem sido empregada na produção de sílica sílica gel e sílica em pó por meio de tratamento químico (Kalapthy et al., 2000).

Como adsorvente, a cinza de casca de arroz foi utilizada, por exemplo, na remoção de fenol em sistemas aquosos (Malek e Mahvi, 2006) e de chumbo e mercúrio de águas residuais (Feng et al., 2004). Devido ao elevado custo de produção do carvão ativado, é cada vez maior o interesse pela sua substituição pela cinza de casca de arroz como material adsorvente, no tratamento de efluentes. Diversos estudos mostraram o potencial da cinza de casca de arroz na remoção de metais (SRIVASTAVA et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2008; SAHA et al., 2001) e de corantes (MANE et al., 2007; LAKSHMI et al., 2009), devido à sua estabilidade química, alta resistência e estrutura granular e porosa (NGAH e HANAFIAH, 2008).

Srivastava et al. (2006), por exemplo, estudaram a adsorção de cádmio (Cd(II)), zinco (Zn(II)) e níquel (Ni(II)) Bhattacharya et al. (2006 ; 2008) e Naiya et al. (2009) utilizaram a cinza de casca de arroz na remoção de zinco (II), cromo (VI) e chumbo (II) a partir de soluções aquosas. De modo geral, o desempenho desses adsorventes depende de diversas variáveis de processo, tais como pH, tempo de contato, concentração inicial do metal, temperatura e quantidade e natureza do adsorvente. Apesar do desempenho satisfatório de cinza de casca de arroz na remoção de metais pesados, poucos estudos avaliaram formas de disposição do novo resíduo gerado, cinza de casca de arroz contendo metais pesados.

O processo de adsorção dos íons metálicos pela sílica ocorre através da interação entre cargas elétricas de ambas as espécies. Para que a sílica seja capaz de adsorver os íons metálicos, é preciso que sua superfície apresente grupos com cargas negativas ou com pares de elétrons (sítios de adsorção) para estabelecer essas interações. Os sítios de adsorção dos cátions metálicos são os grupos silanóis (as espécies hidroxila) na sílica. As interações físico-químicas que ocorrem na superfície da sílica são de natureza eletrostática, devido aos pares de elétrons livres dos átomos e ao caráter protônico dos átomos de hidrogênio.

No que se refere à composição mineralógica, HARA et al. (1989), constataram variações nas características físicas e mineralógicas das cinzas de casca de arroz provenientes dos diferentes processos de queima da casca de arroz. Essas variações são mostradas na Figura 2.12.

Dentre os fatores que determinam a reatividade da cinza de casca de arroz, destaca-se a condição de queima, que determinam as transformações estruturais que ocorrem na sílica. Até 100°C, ocorre a perda de massa inicial resultado da evaporação de água adsorvida. A ignição do material volátil ocorre a cerca de 350°C, dando início à queima da casca de arroz. Entre 400 e 500°C, o carbono residual é oxidado, sendo nesse estágio observada a perda de massa mais substancial.

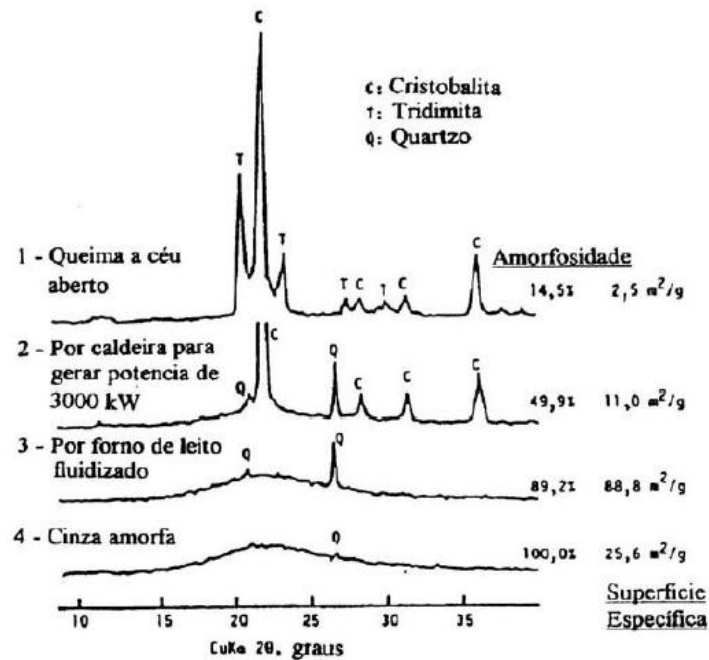


Figura 2.12. Composição mineralógica de CCA obtidas em diferentes processos de queima. Fonte: REGO (2004)

Acima de 600°C pode levar à formação de quartzo e níveis mais elevados de temperatura podem acarretar na formação outras formas cristalinas. A sílica presente na cinza da casca de arroz é essencialmente cristalina quando obtida em temperaturas acima de 800 °C (COOK, 1986B) e as fases denominadas como quartzo, tridimita e cristobalita. Quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa ou o tempo de exposição à alta temperatura é curto, obtém-se a sílica amorfa (PRUDÊNCIO et al., 2003).

Diversos autores relataram a influência das condições de temperatura e tempo de residência no processo de combustão da cinza da casca de arroz. Bartha e Huppertz (1974), por exemplo, estudaram o efeito da incineração da casca de arroz observando uma temperatura de cristalização em torno de 725 °C. Hamad e Khattab (1981) e ODA (2003 p.50) estudaram as fases da sílica contida na cinza da casca de arroz e concluíram que entre 500 e 600 °C obtém-se a fase amorfa, a 800 °C obtém-se a fase cristobalita e a 1150 °C obtém-se as fases cristobalita e tridimita. Considerando-se a qualidade da cinza da casca de arroz produzida e o gasto de energia usado no seu preparo, Al-Khalaf e Yousift (1984) concluíram que a temperatura de 500 °C, por 2 h, é a temperatura de queima mais conveniente e mais econômica. Cordeiro (2006), por outro lado, produziu cinza de casca de arroz amorfa

a 600 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 3 h. Por sua vez, Payá (2000) sugeriu um processo de combustão a temperaturas inferiores a 600 °C, por 6 h para obter cinzas de casca de arroz altamente reativas, ou seja, amorfas. O aumento da temperatura de queima promove as transformações de fases sílica contida na cinza de casca de arroz, influenciando diretamente na quantidade de sílica reativa (HANAFI et al., 1980).

As condições do tratamento térmico, como temperatura, tipo de forno, taxa de aquecimento e o tempo de residência da temperatura desejada são os fatores que determinam as características físicas e químicas das cinzas de casca de arroz produzidas (TIBONI, 2007). Essas condições afetam o tamanho e área superficial específica da cinza de casca de arroz através da diminuição da microporosidade superficial das partículas (AL-KHALAF E YOSIF, 1996).

O forno do tipo leito fluidizado apresenta vantagens na produção da cinza da casca de arroz amorfa quando comparado a um forno comum. O forno de leito fluidizado não apresenta gradientes de temperatura, pontos muito ativos ou de regiões estagnadas e ainda favorece um contato efetivo entre a casca de arroz e o ar (Moreira, 2007), o que propicia rendimentos de combustão extremamente elevados e cinzas com teores de carbono quase nulos, além de granulometria fina e principalmente forma estrutural constante.

A área superficial específica depende da morfologia da sílica presente na casca de arroz, em diferentes temperaturas. Considerando o mesmo tempo de queima, em temperaturas mais baixas (400 a 600 °C) em que predomina a fase amorfa, o diâmetro médio dos poros permanece constante com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial específica aumenta devido à destruição dos grupos silanóis (umas das formas de ligação da sílica). Acima dessa temperatura (600 a 900°C), observa-se que o diâmetro médio dos poros aumenta com a temperatura, enquanto que a área superficial específica diminui devido ao colapso da microporosidade superficial das partículas de cinza da casca de arroz e da coalescência destas irregularidades formando a rede de poros. Acima de 900°C, com a formação da cristobalita, o decréscimo marcante da área superficial específica ocorre em função do aumento dos cristais. Além disso, a área superficial específica também está relacionada com a quantidade de carbono presente na amostra que, por serem partículas finas, contribuem para o aumento desse parâmetro.



## 2.2. Fenômeno de Adsorção

As moléculas e os átomos, na superfície dos sólidos, não possuem todas as suas forças de atração saturadas pela união com as outras partículas. Isto ocorre porque os átomos da superfície tem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e o seu número de coordenação é diferente dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície dirigida para o centro do sólido. Como resultado da não saturação, as superfícies dos sólidos tendem a contrabalançar as forças residuais (energia superficial) atraindo e mantendo, em suas superfícies, partículas gasosas ou de uma solução com que estejam em contato (SMITH, 1975).

O processo no qual as moléculas do adsorbato se acumulam na camada interfacial, com a conseqüente mudança de concentração local do adsorbato, é chamado de adsorção (DABROWSKI, 2001). Este fenômeno é tipicamente de superfície, sendo caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado constituinte de uma interface formada por duas imiscíveis. O adsorvente é um sólido em cuja superfície ocorre a adsorção e o adsorbato é a substância adsorvida.

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida (adsorbato) e uma sólida (adsorvente), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a outra (FRANCISCHETTI, 2004). Esse processo ocorre, convencionalmente, em quatro etapas: (1) transporte do adsorbato do seio da solução à superfície limite, parte da fase fluida estagnada junto ao limite do adsorvente; (2) passagem do adsorbato pela camada limite do fluido; (3) transporte do adsorbato entre os poros da partícula do material adsorvente; (4) interação do adsorbato com os sítios de adsorção do adsorvente (FULAZZAKY, 2011). Estas etapas são representadas na Figura 2.13.

A adsorção de um metal, seja não específica ou por troca catiônica, depende das propriedades do metal (concentração, valência, grau de hidratação e coordenação com o oxigênio), propriedades do adsorvente (geometria, tamanho molecular, polaridade, hidrofobicidade, quantidade, área superficial específica, grupos funcionais, ponto de carga zero) e condições da solução (pH, temperatura, concentração do adsorbato, força iônica, condições de oxi-redução, concentrações e

propriedades de outros metais presentes (BAYRAMO, 2003; ESPÓSITO, 2001; VOLESKY, 2004; MELLAH, 1997).

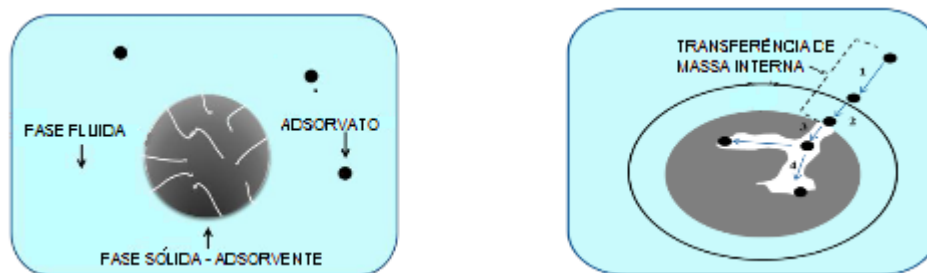


Figura 2.13. Representação das etapas de adsorção (FULAZZAKY, 2011).

O processo de dessorção refere-se ao comportamento inverso da adsorção. Quando a quantidade de substância dessorvida é diferente da adsorvida, dá-se o nome de histerese de adsorção (DABROWSKI, 2001).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) e como química (quimissorção) (Pino, 2005). Na fisissorção as interações entre adsorvente e adsorbato são do tipo van der Waals, que ocorrem devido a uma flutuação momentânea na densidade eletrônica do átomo induzindo um momento dipolar no segundo átomo. Este fenômeno está geralmente associado a baixas entalpias de adsorção, inferiores a  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  e à formação de múltiplas camadas. As interações envolvidas são de longo alcance e ocorrem de forma não específica, rápida e reversível. O processo é exotérmico e ocorre um decréscimo na energia livre e na entropia do sistema de adsorção, (KIELING, 2009; CHAVES, 2008; SCHETTINO, 2004).

Quando ocorre transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, a adsorção é chamada de quimissorção. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência, que estão associadas a entalpias de adsorção da ordem de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O fenômeno ocorre de maneira específica, resultando na formação de uma monocamada. Em virtude da natureza química desta ligação, a quimissorção ocorre em uma temperatura mais elevada que a adsorção física, envolvendo a ruptura destas ligações. A adsorção química depende da afinidade química entre o adsorvente e o adsorbato.

A maioria dos processos nas áreas tecnológica, biológica e ambiental ocorre entre duas fases ou se inicia na interface entre elas, o que torna a adsorção um fenômeno básico e de vital importância. A adsorção (sólido-líquido) é utilizada no

tratamento de águas residuais através da ação direta do adsorvente ou está associada às tecnologias de separação como filtros, membranas de troca iônica entre outras.

A capacidade de adsorção e a cinética do processo dependem da área superficial específica do adsorvente, da concentração inicial do adsorvato, do tamanho das partículas, da velocidade de agitação e da temperatura (BAYRAMO, 2003; ESPÓSITO, 2001; VOLESKY, 2004; MELLAH, 1997). A quantidade adsorvida é proporcional à área superficial disponível, ou seja, quanto mais elevada a área, maior a quantidade adsorvida. A velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, pois a concentração modifica o coeficiente de difusão. A espessura da camada limite diminui com a agitação, pois aumenta o coeficiente de transferência de massa e, assim, a agitação favorece a adsorção. Quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície de contato e mais alta a taxa de adsorção. O aumento da temperatura diminui a quantidade adsorvida, pois geralmente a adsorção é exotérmica. (MELLAH, 1997).

A maioria dos adsorventes de grande aplicação industrial possui estrutura porosa, com diferentes tamanhos e formas de poros. A porosidade é formada no interior de um material (adsorvente) e podem ser ocupadas por moléculas de uma outra substância denominada “adsorvato”. Segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (ROUQUEROL, 1994; SING, 1985), um material poroso é definido como “sólido com poros, isto é, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos”. De acordo com a IUPAC, os poros são classificados como microporos (com largura inferior a 2nm), mesoporos (com largura superior a 2nm e inferior a 50 nm) e macroporos (com largura superior a 50 nm). A significância dos poros no processo de adsorção depende do seu tamanho. Os microporos são comparáveis ao tamanho das moléculas do adsorvato e, assim, a adsorção é essencialmente um processo de preenchimento de poros. Nos mesoporos, as paredes são formadas por um grande número de átomos ou moléculas adsorventes, o que faz com que a adsorção de mono ou multicamadas ocorra até o preenchimento final dos poros, de acordo com o mecanismo de condensação capilar do adsorvato. Nos macroporos, a ação das forças de adsorção ocorre próxima às paredes dos poros e o mecanismo de adsorção sobre a sua superfície não difere daquele sobre uma superfície plana.

A biossorção é um processo passivo de captura de espécies que ocorre mesmo a biomassa estando inativa (ZOUBOULIS, 2009; OZTURK, 2004). No caso de íons metálicos, a captura se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Pode ser reversível e rápido, o que o torna adequado para a remoção de íons metálicos (VOLESKY, 2004; KUYUCAK, 1988). As etapas desse processo são a adsorção, separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (BENVINDO, 2002), conforme Figura 2.14.

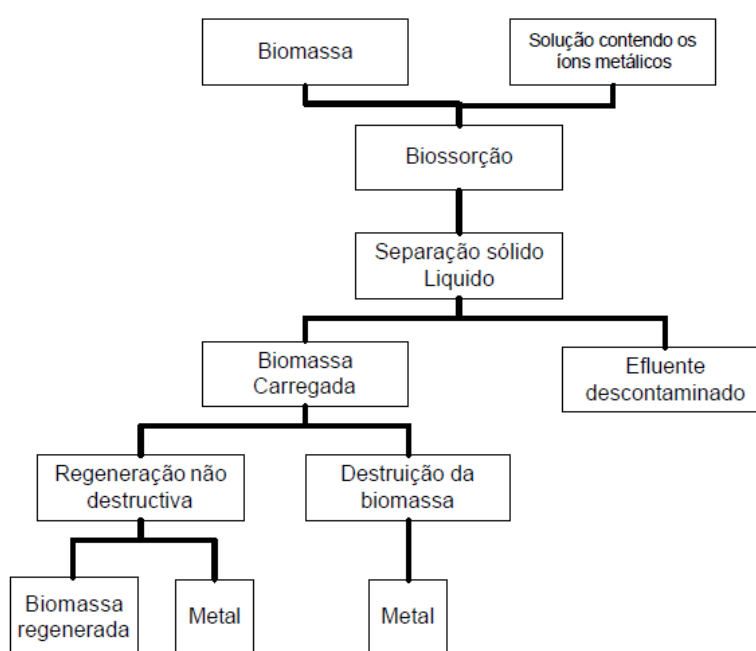


Figura 2.14. Diagrama esquemático de um processo de biossorção (BENVINDO, 2002).

O processo de captura dos íons das espécies metálicas pelos biossorventes pode ocorrer por diferentes mecanismos ou pela combinação deles, tais como: complexação (quando íon ou molécula contendo um átomo ou íon central está cercado por ligantes (átomos periféricos, íons ou moléculas) a ele ligados), coordenação (átomo central e ligantes formando um complexo), quelação de metais (compostos de coordenação contendo ligante polidentado que forme um anel em torno do átomo ou íon metálico central), troca iônica (intercâmbio de íons de mesmo

sinal entre uma solução e um corpo sólido insolúvel) e adsorção (quando partículas unem-se numa superfície pelas forças de van de Waals ou por forças de valência) (VOLESKY, 2004; CHAVES, 2008).

O grau de adsorção dos metais é determinado pela presença dos grupos funcionais no adsorvente. Na matéria orgânica da biomassa, as unidades funcionais carboxílicas e fenólicas geralmente formam estruturas negativamente carregadas; nestes sítios, pode ocorrer a adsorção de íons metálicos através da formação de interações eletrostáticas. Por outro lado, a atividade da sílica baseia-se na capacidade dos grupos silanóis em formar ligações de hidrogênio de forma inter e intramolecular (SODRÉ e LENZI, 2001).

O pH também exerce uma forte influência na dinâmica da adsorção do metal na biomassa. Os ambientes ácidos determinam a maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de seis favorecem a sua retenção (SODRÉ e LENZI, 2001).

Por serem acumuladores muito eficientes de metais e de possuírem baixo custo, as biomassas residuais oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais.

### **2.2.1. Isotermas de Adsorção**

O fenômeno da adsorção é geralmente estudado através de curvas denominadas isotermas de adsorção que, também são úteis na determinação da área superficial específica e do volume dos poros, bem como para identificar o tipo de porosidade. No caso da adsorção de um íon metálico por um sólido, a relação entre a quantidade adsorvida ( $q$ ) e a concentração de equilíbrio do soluto na solução ( $C$ ), é quantificada através de uma isoterma, que permite inferir sobre a natureza dos processos de adsorção.

As isotermas de adsorção mais empregadas estão associadas a três modelos matemáticos desenvolvidos para descrever o fenômeno: Langmuir, Freundlich e Tenkim (SODRÉ e LENZI, 2001; KLUG e SANCHES, 1998; VOLESKY, 2004).

### 2.2.2. Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir baseia-se na ocorrência da adsorção em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. De acordo com este modelo, estabelece-se um equilíbrio químico após um certo tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, de modo que as velocidades de adsorção e dessorção se igualam. A equação de Langmuir é mostrada na Equação 2.1, em que:  $q$  é a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C$  é a concentração do metal na solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $K$  indica a constante de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C^m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Invertendo os termos da Equação 2.1, obtém-se a Equação 2.2 (CHEN, 2011; PHAN, 2006; VOLESKY, 2004; VOLESKY, 2003). Multiplicando a Equação 2.2 por  $C$ , obtém-se a forma linearizada da Equação de Langmuir (Equação 2.3). Considerando  $C/q$  como variável dependente e  $C$  como variável independente, obtém-se uma reta que fornece os valores de  $K$  e  $C^m$ , através coeficiente linear ( $1/KC^m$ ) e angular ( $1/C^m$ ) (LANGMUIR, 1918).

$$q = KC^m C / (1 + KC) \quad (2.1)$$

$$1/q = 1/KC^m C + 1/C^m \quad (2.2)$$

$$C/q = 1/KC^m + C/C^m \quad (2.3)$$

O modelo de adsorção de Langmuir tem sido largamente utilizado para estimar a capacidade de adsorção de diversos sólidos. Sua principal vantagem sobre as outras isotermas é possuir uma sólida base teórica, baseada na Termodinâmica e permitir quantificar a capacidade de adsorção de espécies químicas no adsorvente e avaliar a constante relacionada à constante de adsorção.

### 2.2.3. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção considerando a não uniformidade das superfícies reais. O parâmetro  $n$  da Equação de Freundlich foi relacionado qualitativamente com a distribuição dos sítios de diferentes energias. Quando  $n=1$ , supõe-se que a energia de todos os sítios são equivalentes e os dados podem ser ajustados ao modelo

teórico de Langmuir. Entretanto, quando esse parâmetro é diferente da unidade, o adsorvente possui sítios de diferentes energias e quanto maior o valor de  $n$  maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção (CHEN, 2011; PHAN, 2006; VOLESKY, 2004; FREUNDLICH, 1907). A equação de Freundlich está representada na Equação 2.4, em que  $q$  é a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração do metal na solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_f$  é coeficiente de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). Aplicando a função logarítmica à Equação 2.4 obtém-se a Equação 2.5, que é forma linearizada da Equação de Freundlich. Traçando-se a curva  $\ln q$  versus  $\ln C$ , obtém-se uma reta cujo coeficiente angular fornecerá o valor do inverso do parâmetro  $n$  e o coeficiente linear permitirá o cálculo do parâmetro  $K_f$ .

$$q = K_f C^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\ln q = \ln K_f + 1/n \ln C \quad (2.5)$$

#### 2.2.4. Modelo de Tenkim

O modelo de Tenkim considera que há diferenciação de energia nos centros de adsorção e que os sítios com maior energia são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (ATKINS, 2002; LIU, 2008). A Equação de Temkin é mostrada na Equação 2.6, em que:  $q$  é a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C$  é a concentração do metal na solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $A$  e  $B$  são os parâmetros da equação. Traçando-se a de  $q$  versus  $\ln C$ , obtêm-se uma reta cujos coeficientes angular e linear fornecerão os valores de  $A$  e  $B$ , respectivamente.

$$q = A \ln C + B \quad (4.6)$$

### 2.3. Cobre: Aplicações e Toxicologia

O cobre é um metal pesado que não se degrada no meio ambiente, amplamente distribuído na natureza, podendo ser encontrado em rochas, solo, água, ar e com valência +1 ou +2. O cobre é classificado como um micronutriente porque atende a critérios de essencialidade para plantas e microrganismos (TAVARES, 1992). No seu estado puro, é um metal maleável muito utilizado na fabricação de

moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos que transportam água. Quando combinado com outros metais forma chapas metálicas e ligas. Os compostos de cobre podem ser usados no tratamento da água no controle de algas (sulfato de cobre pentahidratado), na agricultura, como aditivo para alimentos e na preservação de madeira, couro e tecidos. O composto mais utilizado é o sulfato de cobre (CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental)

Diversos estudos mostraram que, no corpo humano, o cobre está envolvido no funcionamento das enzimas, no crescimento infantil, no transporte de ferro na corrente sanguínea, na resistência dos ossos, no metabolismo do colesterol, no desenvolvimento do cérebro, do coração, do fígado e nas funções dos sistemas imunológico e nervoso (PROCOBREBRASIL).

O CONAMA estabelece o valor de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  como sendo a concentração média deste metal na água potável. Em altas concentrações, o cobre pode proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas (TAVARES, 1992). Em concentrações superiores a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , os compostos de cobre podem contaminar roupas e objetos, durante a lavagem com água contaminada e teores superiores  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  tornam a água colorida (Figura 2.15) e com sabor desagradável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um nível máximo de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de cobre, que é o mesmo valor adotado na União Europeia. De modo geral, a população pode ser exposta ao metal por inalação, ingestão de alimentos e água, ou contato dérmico, porém a principal via de exposição para pessoas não expostas ocupacionalmente ao cobre é a oral.



Figura 2.15. Sulfato de cobre (II) e sua disposição indevida no meio ambiente (WIKIPEDIA).

As principais fontes antropogênicas de emissão de cobre no ambiente são a mineração e fundição, a queima de carvão como fonte de energia e a incineração de resíduos municipais. Outras fontes podem se originar do seu emprego como agente



antiaderente em pinturas, na agricultura e excretas de animais e esgotos, porém essas fontes são menos relevantes (CETESB). As atividades mineiras podem provocar a contaminação de rios e águas subterrâneas com cobre e outros metais, tanto durante a exploração como após o seu esgotamento e abandono (FETTER, 1993). O derramamento mostrado na Figura 2.15 provém de uma mina abandonada em Idaho, EUA. A coloração turquesa da água e das rochas se deve à presença de precipitados de cobre (WIKIPEDIA).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes Utilizados

As características e a procedência dos reagentes e dos gases utilizados nos experimentos são descritos nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1. Características e procedência dos reagentes utilizados nos experimentos de adsorção.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck	99
Sulfato de Cobre (ICO)	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Synth	P.A

Tabela 3.2. Características dos gases utilizados na preparação e caracterização das amostras.

Nome	Fórmula ou composição	Fornecedor	Pureza (%)	Impurezas
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	Linde	99,997	-
Ar sintético	80% O <sub>2</sub> + 20% N <sub>2</sub>	AGA S.A.	-	THC ≤ 7 ppm; H <sub>2</sub> O ≤ 3 ppm

#### 3.2. Experimentos Preliminares de Preparação e Aplicação dos Adsorventes

Inicialmente, foi conduzido um estudo preliminar visando a estabelecer as condições de preparação das amostras, a serem usadas como adsorventes. Neste caso, foram investigadas distintas condições experimentais que podem ser separadas em dois tipos: (i) variáveis relacionadas à preparação dos sólidos, tais como a taxa de aquecimento, fluxo do gás, temperatura e tempo usados na carbonização e combustão da casca de arroz, assim como a quantidade de hidróxido de sódio, usado para modificar a casca de arroz e (ii) variáveis associadas aos experimentos de adsorção, tais como a massa de adsorvente e o tempo de adsorção. A nomenclatura e as condições de preparação das amostras obtidas, durante o estudo preliminar, são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Nomenclatura e condições de preparação das amostras obtidas nos estudos preliminares. Amostras CAN, CAM, CAC, CCA: casca de arroz *in natura*, casca de arroz

modificada com hidróxido de sódio, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz, respectivamente.

Nomenclatura	Tratamento térmico	Tempo de equilíbrio e razão m/m entre casca de arroz e hidróxido de sódio
CAM/2/21	-	2 h, 2:1
CAM/2/11	-	2 h, 1:1
CAM/4/11	-	4 h, 1:1
CAC/300/3	300 °C, 3 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (N <sub>2</sub> )	-
CAC/500/10	500 °C, 10 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (N <sub>2</sub> )	-
CAC/500/8	500 °C, 8 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (N <sub>2</sub> )	-
CCA/800/6	800 °C, 6 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (ar)	-
CCA/500/10	500 °C, 10 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (ar)	-
CCA/600/6	600 °C, 6 h, 10 °C.min <sup>-1</sup> , 100 mL.min <sup>-1</sup> (ar)	-

A partir desses experimentos, observou-se que as condições necessárias para conferir propriedades adsorptivas à casca de arroz envolviam uma razão mássica de casca de arroz/ hidróxido de sódio igual a 2:1. Neste caso, preparou-se previamente uma solução de hidróxido de sódio (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) na qual dispersou-se a casca de arroz, mantendo-se o sistema por 4 h, sob agitação magnética. Nestas condições, foi obtida uma amostra de casca de arroz modificada. No preparo da casca de arroz carbonizada, as condições estabelecidas como ideais foram: aquecimento (10 °C.min<sup>-1</sup>), sob fluxo de nitrogênio (100 mL.min<sup>-1</sup>) até 600 °C por 1 h. Na obtenção da cinza da casca de arroz, encontrou-se que as condições mais adequadas foram: aquecimento (10°C.min<sup>-1</sup>), sob fluxo de ar (200 mL.min<sup>-1</sup>) até 600 °C, por 6 h. Essas condições foram usadas na obtenção das amostras empregadas como adsorvente do cobre.

### 3.3. Preparação das Amostras

As amostras obtidas neste trabalho foram identificadas de acordo com a nomenclatura apresentada na Tabela 3.4 e foram preparadas de acordo com as condições determinadas durante os experimentos preliminares (Item 3.2), visando à obtenção de adsorventes.

Tabela 3.4. Nomenclatura e condições de preparação das amostras utilizadas como adsorventes. Amostras CAN, CAM, CAC, CCA: casca de arroz *in natura*, casca de arroz modificada com hidróxido de sódio, casca de arroz carbonizada e cinza da casca de arroz, respectivamente.

Nomenclatura	Tratamento térmico	Tempo de Equilíbrio e razão m/m entre casca de arroz e hidróxido de sódio
CAN	-	-
CAM	-	4h, 2:1
CAC	600 °C, 1h, 10°C.min <sup>-1</sup> , 100mL.min <sup>-1</sup> (N <sub>2</sub> )	-
CCA	600 °C, 6h, 10°C.min <sup>-1</sup> , 200mL.min <sup>-1</sup> (Ar)	-

#### 3.3.1. Preparação Casca de Arroz *in natura*

A casca de arroz (*Oryza sativa L.*), proveniente de Santa Maria, Rio Grande do Sul, foi lavada com água destilada em abundância para remover as sujeiras aderidas, seca em estufa a 100 °C por 24 h, triturada em liquidificador e posteriormente passada em um peneirador Retsch, modelo NESLAB RTE740 - DIGITAL ONE, utilizando-se a fração entre 20 e 30 mesh. Este sólido foi denominado Amostra CAN.

### **3.3.2. Preparação da Casca de Arroz Modificada**

A casca de arroz *in natura* foi tratada com solução aquosa ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de hidróxido de sódio numa razão casca de arroz:hidróxido de sódio de 2:1 em massa, para eliminar traços de resíduos orgânicos e aumentar a distância entre as cadeias celulósicas (espaços intersticiais). A casca de arroz modificada foi preparada mantendo-se o sólido na solução de hidróxido de sódio por 4 h, sob agitação, à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi lavada várias vezes com água destilada até pH de aproximadamente 7,0. Posteriormente o material foi seco a  $120^\circ\text{C}$  em estufa com circulação de ar por 24 h. Este sólido foi denominado Amostra CAM.

### **3.3.3. Preparação da Casca de Arroz Carbonizada**

A amostra da casca de arroz *in natura* foi convertida em carvão aquecendo-se ( $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) a casca de arroz, sob fluxo de nitrogênio ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ ), até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo-se o sólido nesta temperatura durante 1 h. Este procedimento promove a remoção de materiais voláteis e o aumento do teor de carbono no sólido (FENG, 2004; NAKBANPOTE, 2007; KUMAGAI, 2009; SCHETTINO, 2007). Este sólido foi denominado Amostra CAC.

### **3.3.4. Preparação da Cinza da Casca de Arroz**

A cinza da casca de arroz *in natura* foi obtida através do aquecimento ( $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) da amostra, sob fluxo de ar ( $200 \text{ mL.min}^{-1}$ ) até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo-a nesta temperatura durante 6 h, para a remoção da matéria orgânica (lignina e celulose) (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2006; KIELING, 2009; NEHDI., 2003; TASHIMA, 2011). Este sólido foi denominado Amostra CCA.

## **3.5. Caracterização das Amostras**

As amostras obtidas durante o estudo preliminar foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os adsorventes, preparados nas condições estabelecidas no estudo preliminar, foram caracterizadas por termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia no infravermelho com transformada de

Fourier, difração de raios X, análise textural por medidas de adsorção de nitrogênio, fluorescência de raios X e espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta visível.

### **3.5.1. Termogravimetria e Termogravimetria Derivada**

A degradação térmica das amostras foi avaliada através da termogravimetria (TG), que mede continuamente a massa de uma amostra, em função do tempo ou temperatura, em uma dada atmosfera. A termogravimetria derivada, DTG, que é a primeira derivada da curva de TG, também foi utilizada para avaliar a velocidade de decomposição das amostras. Esta curva permite identificar, com maior facilidade, as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas e, também, quando existem processos químicos que ocorrem em temperaturas muito próximas. Os termogramas foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo TGA 50/50H, usando 3,389 mg da amostra, que foi colocada em um porta-amostra de alumina e submetida ao aquecimento no intervalo de temperatura entre a ambiente até 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml.min<sup>-1</sup> e sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### **3.5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura**

A energia absorvida ou liberada pelas amostras, em função da temperatura, foi determinada através da calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através desta técnica pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra.

As análises foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo DSC 823e, com varredura dinâmica, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, fluxo de nitrogênio (45 mL.min<sup>-1</sup>) e temperatura de análise de 0 a 550 °C. O equipamento foi calibrado com índio e foi realizada a limpeza do forno do DSC usando oxigênio como gás de purga (50 mL.min<sup>-1</sup>) e uma taxa de aquecimento de 20°C/min a varredura dinâmica de 300 a 600 °C. Previamente às análises, conduziu-se uma corrida com a panela de alumínio padrão 40 µL, tampa furada e invertida (usada nas análises) vazia.

### **3.5.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para determinar as alterações nos grupos funcionais químicos sobre a superfície interior e exterior da casca de arroz, antes e após os tratamentos químicos e físicos, através do estudo das vibrações das ligações químicas na estrutura das amostras por meio das bandas detectadas.

Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro do Modelo MB 102 da ABB Bomem Inc. Em cada espectro obtido, foram realizadas 32 varreduras, na região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras a serem analisadas (cerca de 50 mg), foram misturadas com 200 mg de brometo de potássio para se obter as pastilhas, que foram acondicionadas em um porta-amostra de metal e submetidas à análise, em temperatura ambiente.

### **3.5.4. Difração de Raios X**

A estrutura das amostras obtidas também foi investigada, através dos experimentos de difração de raios X (DRX), realizados em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000. Utilizou-se uma radiação de  $\text{CuK}\alpha$  gerada a 40 kV, 30 mA, com monocromador, ângulo de Bragg em  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  e com a velocidade do goniômetro de 2,0  $^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **3.5.5. Análise Textural a Partir de Dados de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio**

As características texturais das amostras (porosidade, volume e distribuição de poros, área superficial específica) foram determinadas através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, conduzidos a 77 K, em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da análise, aproximadamente 0,15 g da amostra foi previamente aquecida a  $120^\circ\text{C}$ , por cerca de 12 h com o intuito de eliminar a umidade e outras impurezas adsorvidas no sólido. Posteriormente, a amostra foi acondicionada em uma cela de vidro, previamente pesada, a qual foi acoplada ao sistema de pré-tratamento do equipamento. Nesta etapa, a amostra foi aquecida a  $200^\circ\text{C}$  por 2 h, sob vácuo e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e submetida a um aumento máximo de pressão de 10  $\mu\text{mHg}$ , para a remoção da água e outras impurezas adsorvidas no sólido. Em seguida, a amostra foi resfriada e a cela foi novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento.

Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg.

As áreas superficiais específicas foram calculadas empregando-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller, BET (BRUNAUER, 1938). O volume de microporos foi calculado pelo método *t*-plot, usando a Equação de Harkins e Jura (BARRET, 1951). A determinação do volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram calculadas utilizando-se o método BJH, seguindo o ramo de dessorção (GREGG, 1982).

### **3.5.6. Fluorescência de raios X**

A composição química (%) das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Nesta análise, foi utilizado um equipamento Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu, modelo XRF-1800. As amostras analisadas foram misturadas com ácido bórico para se obter as pastilhas, que foram acondicionadas em um porta-amostra de metal e submetidas à análise, em temperatura ambiente.

### **3.6. Avaliação das Amostras como Adsorventes**

A quantidade de espécie cobre (II) nas soluções, durante os experimentos de adsorção, foi determinada pela espectrometria eletrônica na região do ultravioleta visível (UV-Vis). A técnica baseia-se na passagem de um feixe de luz através de uma solução, que absorve uma parte deste feixe. A extensão da absorção depende do número de centros (moléculas ou íons) absorventes encontrados pela radiação em seu percurso através da solução, isto é, da concentração da substância absorvente e do comprimento do percurso óptico. As espécies não absorventes podem ser determinadas após conversão em espécies absorventes utilizando-se agentes complexantes.

A análise foi realizada em um equipamento da SHIMADZU, modelo UV-2450, estabelecendo-se uma relação entre a absorbância e a concentração através da construção de uma curva analítica, que foi obtida da seguinte maneira: quantidades conhecidas da espécie cobre (II) foram convenientemente tratadas para a obtenção de uma série de soluções padrões (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ppm) de cobre (II), na forma de hexaamin complexo de cobre (II) (ou amin complexo de cobre(II)) e a concentração do adsorvente em todos os ensaios foi de 40 g/L. As



absorbâncias dessas soluções padrões foram medidas e, então, traçou-se a curva de calibração, usando-se um sistema de coordenadas com a concentração como abscissa e a absorbância como ordenada. A partir da curva estabelecida,  $y = 0,00083 X - 0,00049$ , pode-se obter as concentrações das amostras devidamente tratadas. Obedeceu-se os critérios de mesmo comprimento de onda (608,4 nm) e o mesmo percurso óptico utilizados na construção da curva.

Em um sistema de adsorção típico, o sistema composto de 25 mL de solução de cobre (II) de concentração conhecida,  $C_i$  (concentração inicial) e 1,0 g do adsorvente foi mantido em repouso a 25 °C, por 3 h. Após esse tempo de contato, o sistema foi submetido à filtração. Retirou-se uma alíquota de 2 mL da solução de cobre (II), de concentração desconhecida,  $C_f$  (concentração final), que foi transferida para um béquer de 80 mL e diluída com 5 mL de solução de hidróxido de amônio 10% (v/v) contendo 3 mL de água deionizada, formando o complexo  $Cu-NH_3$ . Após este tratamento, realizou-se a leitura, em triplicata, da absorbância da solução de concentração desconhecida.

Para se determinar a concentração desconhecida ( $C_f$ ), utilizou-se  $1H_2O: 1NH_4^+OH^-$  como referência,  $\lambda = 608,4$  nm como comprimento de onda de máxima absorbância, abertura de fenda igual 0,2 nm e  $y = 0,00083X - 0,00049$  como equação da curva de calibração.

A quantidade de cobre (II) adsorvida ( $C_a$ ) foi determinada como sendo a diferença entre a quantidade do íon contida na solução inicial e a quantidade do íon contida na solução após a extração com o adsorvente.

A adsorção (%) de cobre (II) em meio aquoso não competitivo foi determinado pela Equação 3.1, em que  $C_i$  é a concentração inicial de cobre (antes da adsorção);  $C_f$  é a concentração final de cobre (após a adsorção) e  $C_a$  é a quantidade adsorvida.

$$\text{Quantidade adsorvida (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 = (C_a/C_i) \times 100 \quad (3.1)$$

A capacidade de adsorção de cobre (II) em meio aquoso não competitivo é determinado pela Equação 3.2, em que  $m_{Cu}$  adsorvida é a massa de cobre adsorvida e  $m_{\text{adsorvente}}$  é a massa de adsorvente (1,0 g)

$$\begin{aligned} \text{Capacidade de Adsorção} &= (m_{\text{Cu adsorvida mg}} / m_{\text{adsorvente g}}) & (3.2) \\ &= (C_i - C_f) \times 0,025 \text{ L} \end{aligned}$$

### **3.6.1. Estudo do Efeito das Concentrações Iniciais no Processo de Adsorção**

Na avaliação da influência da concentração de adsorvato sobre a remoção de Cu (II) pelas amostras, foram empregadas as seguintes concentrações iniciais da solução de Cu (II): 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 ppm, mantendo-se o adsorvente (1,0 g) em contato com o adsorvato sem agitação, por 3 h, a 25 °C.

### **3.6.2. Efeito da Agitação e do Tempo de Contato no Processo de Adsorção**

Na avaliação da influência da agitação e do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato sobre a remoção de cobre (II) pelas amostras, foi utilizada uma massa do adsorvente igual a 1,0 g e temperatura de 25 °C, mantendo-se o adsorvente e adsorvato em contato durante 1, 2, 3 e 4 h. As soluções de Cu (II) com concentrações iniciais de 500 ppm, 300 ppm e 500 ppm foram colocadas em contato com os adsorventes CAC, CAM e CCA, respectivamente. Esses experimentos foram conduzidos com e sem agitação mecânica.

### **3.6.4. Efeito da Granulometria do Adsorvente sobre o Processo de Adsorção**

As soluções de cobre, com concentrações iniciais de 500 ppm, 300 ppm e 300 ppm foram colocadas em contato com os adsorventes (1,0 g), CAC, CCA, e CAM, respectivamente, de diversas granulometrias, para se analisar a influência do tamanho da partícula da amostra na capacidade de adsorção do material.

A amostra foi moída, triturada em um liquidificador e, posteriormente, passada em um peneirador Retsch, modelo NESLAB RTE740 - DIGITAL ONE. A separação mecânica das diferentes frações de tamanho de material, através do uso de um conjunto de peneiras padronizadas. Os experimentos foram realizados a 25 °C.

### **3.6.5. Efeito da Temperatura sobre o Processo de Adsorção**

As soluções de cobre, com concentrações iniciais de 400 ppm, 600 ppm, 400 ppm e 300 ppm, foram colocadas em contato com os adsorventes (1,0 g), CAC, CCA, e CAM, respectivamente, sob diferentes temperaturas (5, 25 e 45 °C), para se analisar a influência da temperatura na capacidade de adsorção do material.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Características dos Bioadsorventes baseados em Casca de Arroz

A Figura 4.1 (a) mostra a casca de arroz *in natura* sem tratamento térmico ou químico e sem trituração (Amostra CAN). Após tratamento químico com solução de hidróxido de sódio, o sólido (Amostra CAM) apresenta o aspecto da Figura 4.1(b). Depois da pirólise obtém-se a Amostra CAC, mostrada na Figura 4.1(c) e após a combustão obtém-se a Amostra CCA, mostrada na Figura 4.1(d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1. Casca de arroz (a) *in natura* (Amostra CAN); (b) modificada (Amostra CAM); (c) carbonizada (Amostra CAC) e (d) cinza da casca de arroz (Amostra CCA).

#### 4.1.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

A curva de perda de massa da casca de arroz *in natura* apresentou três estágios de perda de massa, como mostra a Figura 4.2 (a), em concordância com trabalho anterior (MANSARAY, 1998). A primeira etapa (7,8%) é observada em temperaturas inferiores a 120 °C e corresponde à dessorção de água (YALÇIN,

2000). O segundo estágio, de maior perda de massa (42%), ocorreu entre 230 e 370 °C e corresponde à decomposição da hemicelulose e à maior parte da celulose (LIOU, 2009; HU, 2007; NDAZI, 2006; LIOU, 2004). O terceiro estágio é observado na faixa de 370 a 600 °C, com uma perda de massa de 31,72% e se refere à degradação da lignina (LIOU, 2009; HU, 2007; NDAZI, 2006; LIOU, 2004), indicando que esta estrutura é mais estável que a celulose e a hemicelulose. Na faixa de 600 até 1000 °C não se detectou perda de massa, o que está associado à presença de óxidos, principalmente óxido de silício, que são estáveis em temperaturas elevadas (LIOU, 2009; HU, 2007; NDAZI, 2006; LIOU, 2004). A perda de massa total observada foi de 81,52%, indicando que a amostra obtida após a pirólise é constituída de 18,48% de sílica, carbono e impurezas metálicas. Esses eventos podem ser melhor visualizados na curva da derivada da perda de massa em relação à temperatura (DTG), exibida na Figura 4.2 (b).

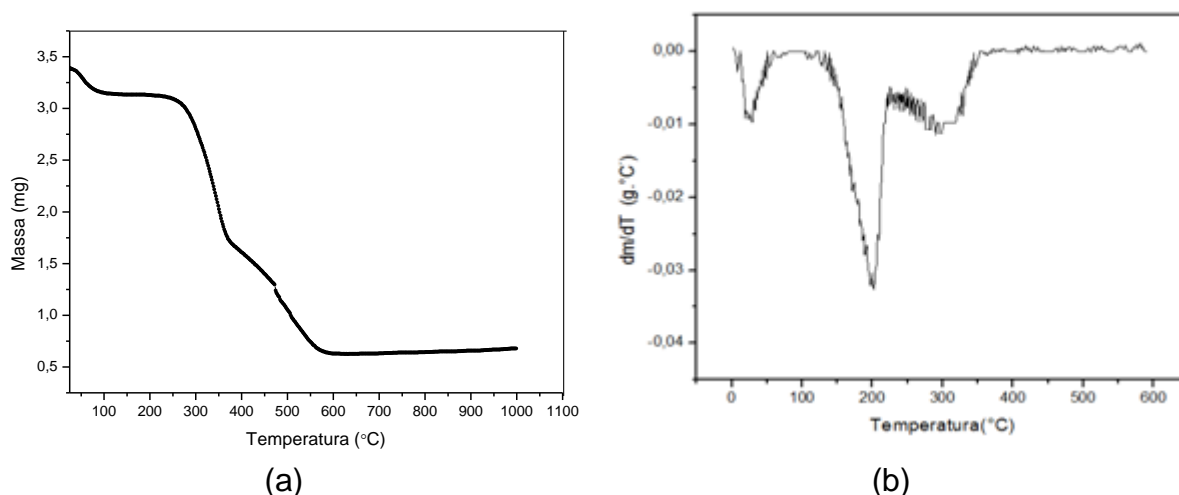


Figura 4.2. Curva de (a) perda de massa em função da temperatura e (b) curva DTG (velocidade de perda de massa em função da temperatura) na decomposição de casca de arroz *in natura* (20 -30 mesh), obtida sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 4.3 mostra as transformações endotérmicas e exotérmicas em função da temperatura, observadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nota-se um pico endotérmico, centrado em 88 °C, associado à perda de material volátil adsorvido nos sólidos, como observado por TG. A partir de 150 °C, ocorrem as reações primárias, que são aquelas que ocorrem sobre o substrato celulósico e

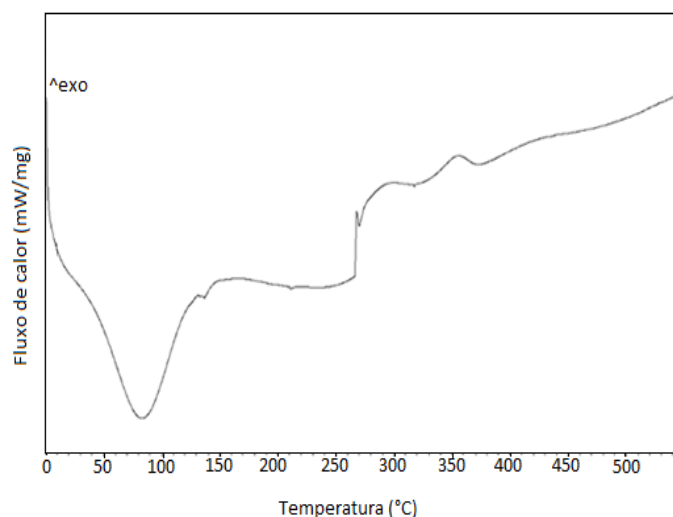


Figura 4.3 Curva de calorimetria diferencial de varredura da decomposição de casca de arroz *in natura* (20-30 mesh).

que envolvem o rompimento de ligações mais fracas, originando gases, vapor d'água, líquidos orgânicos, alcatrão e resíduos carbonosos (CORTEZ, 2008). Acima de 280 °C, o processo passa a ser exotérmico e ocorrem reações secundárias, que são aquelas relacionadas à decomposição dos produtos intermediários (CORTEZ, 2008), formados nas reações primárias, dando origem a gases leves (DINIZ, 2005; ARORA, 2009).

#### 4.1.3. Fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 mostra os resultados de análise química das amostras obtidas. Pode-se observar que as Amostras CAN, CAM e CCA são compostas basicamente por três elementos: carbono, oxigênio e silício, em concordância com trabalho anterior (GONÇALVES, 2006). Por outro lado, a cinza da casca de arroz (Amostra CCA) apresenta o teor mais elevado de silício e de oxigênio, como observado em outros trabalhos anteriores (TARLEY & ARRUDA, 2004; RUKZON, 2009; PRASAD, 2001; FONSECA, 2009). Esses elementos se encontram sob a forma de sílica (SiO<sub>2</sub>), que confere à casca de arroz uma elevada resistência mecânica e alto teor de cinzas. Essa amostra também apresenta o teor mais baixo de carbono, como resultado do processo de combustão.

Tabela 4.1. Composição química (% massa) da casca de arroz *in natura* (Amostra CAN), casca de arroz modificada (CAM) e da cinza de casca de arroz (CCA).

Elemento	Composição química (% massa)		
	Amostra CAN	Amostra CAM	Amostra CCA
C	52,7177	51,6458	3,8040
O	32,2486	36,5430	44,4296
Si	13,3868	10,7200	47,8576
K	0,6237	0,0414	2,1819
Ca	0,2796	0,2627	0,7768
Fe	0,1745	0,0108	0,0654
S	0,1201	0,0263	0,1299
P	0,0982	0,0061	0,1744
Mg	0,0850	0,0402	0,2262
Mn	0,0812	0,0660	0,1744
Cl	0,0556	-	-
Cr	0,0426	-	0,0100
Al	0,0386	-	0,0325
Ag	0,0328	0,0289	0,0586
Ni	0,0113	-	0,0051
Zn	0,0038	-	0,0077
Na	-	0,6087	-
Rb	-	-	0,0081

#### 4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos adsorventes são mostrados nas Figuras 4.4(a-d). Todos os espectros apresentaram uma banda larga e intensa em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e outras duas bandas bem definidas, umas em  $800\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $460\text{ cm}^{-1}$ , com exceção da Amostra CAC que não apresentou esta última. As bandas mais intensas, próximas de  $1100$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , são características dos modos de estiramento da ligação O-Si em sílicas polimorfos,  $\text{SiO}_2$  (TARLEY & ARRUDA, 2004; AN, 2010; LIN, 1998; CHAVES, 2009). Este resultado está consistente com os resultados de análise química que mostraram altos teores de silício na casca de arroz carbonizada

(Amostra CAC) e na cinza de casca de arroz (Amostra CCA). A banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao

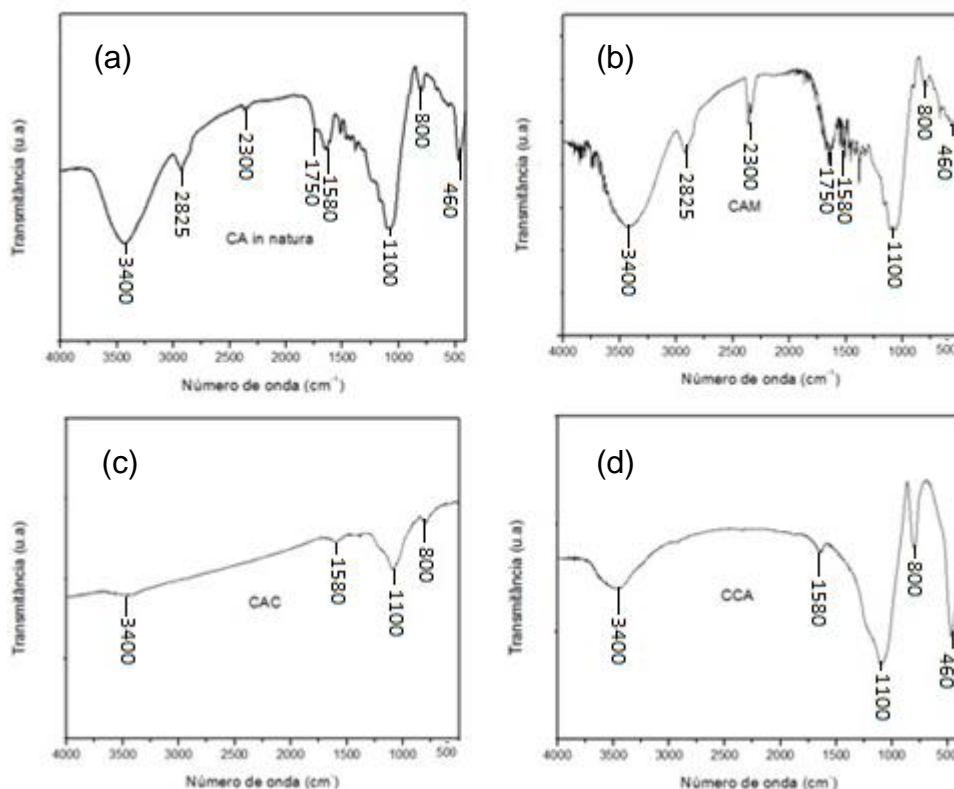


Figura 4.4 Espectros de FTIR da casca de arroz (a) in natura (Amostra CAN), (b) modificada (Amostra CAM) e (c) carbonizada (Amostra CAC) e (d) cinza de casca de arroz (Amostra CCA).

estiramento vibracional assimétrico do tetraedro  $\text{SiO}_4$ , enquanto aquela em  $800\text{ cm}^{-1}$  indica a ligação O-H dos grupos silanóis (PETKOWICZ, 2009; AKHTAR, 2009). O ombro, observado em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , é atribuído ao estiramento Si-O-Si ( $180^\circ$ ) entre dois tetraedros  $\text{SiO}_4$  em posições invertidas (WYPYCH et al., 2005; LIN, 1998; CHAVES, 2009; AKHTAR, 2009). Por outro lado, a banda próxima a  $460\text{ cm}^{-1}$  é oriunda de vibrações angulares de deformações da ligação Si-O-Si (grupos siloxanos) (FERREIRA, 2005; PRASETYOKO et al., 2006; CHAVES, 2009; AKHTAR, 2009).

Os estiramentos C-H dos grupos metil e as deformações de  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$  presentes na lignina podem ser identificados pela banda em  $2950$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  (DINIZ, 2005; LIN, 1998; CHAVES, 2009; AKHTAR, 2009). Estes estiramentos são observados nos espectros das Amostras CAN e CAM, pela banda em  $2825\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros das amostras que foram submetidas a um tratamento térmico (CAC e CCA), nas



quais houve degradação parcial ou total da lignina, não apresentaram essas bandas.

As bandas situadas em 1750 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  são características de estiramentos carbonil de aldeídos e cetonas. Estes grupos podem estar conjugados, ou não, a anéis aromáticos (1580 e 1750  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) (DINIZ, 2005; LIN, 1998; CHAVES, 2009; AKHTAR, 2009, NAKBANPOTE, 2007). Os espectros das Amostras CAN e CAM apresentam uma banda em 2300  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento de aldeídos e cetonas ligados a metais, nesse caso, o sódio. Observa-se que esta banda é mais intensa no caso da Amostra CAM, o que está de acordo com os resultados de FRX que comprovam uma maior quantidade de sódio no sólido. Os espectros das Amostras CAN e CAM apresentam essas bandas (1750 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ ) mais intensas do que aqueles das Amostras CAC e CCA, sugerindo que houve ruptura de ligações nos grupos aldeídos e cetonas, durante os tratamentos térmicos.

A banda centrada em 3400  $\text{cm}^{-1}$  indica as vibrações de valência -OH simétrica e assimétrica na superfície das amostras (Vázquez, 1971; Velázquez, 2002,; NAKBANPOTE, 2007). Estes estiramentos ocorrem devido, principalmente, à presença de grupos silanóis (Si-OH) e à presença de água que se encontra adsorvida no sólido (AN, 2010). A Figura 4.5 representa a proposta de estrutura para os grupos funcionais siloxanos (Si-O-Si) e tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ ).

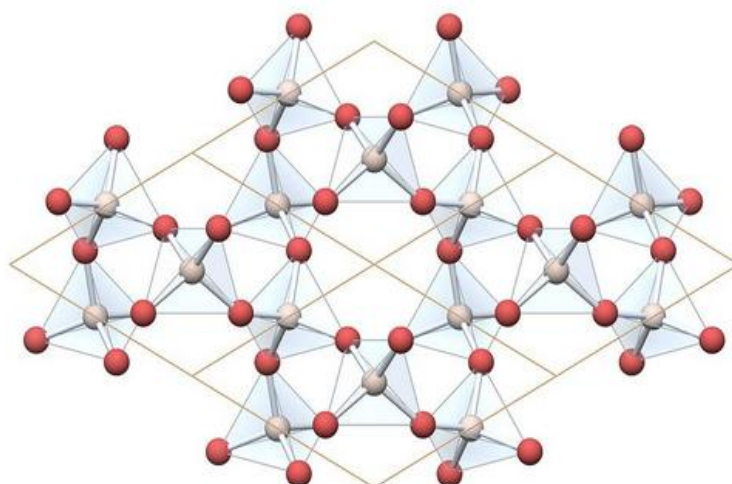


Figura 4.5 Estrutura proposta a partir dos espectros de FTIR.

#### 4.1.5 Difração de Raios X

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das amostras (CAN, CAM, CAC e CCA) utilizadas como adsorventes. Todos os difratogramas

exibiram as reflexões de Bragg de uma estrutura amorfa, com um halo a 21 graus, típico de sílica amorfa (TASHIMA, 2006; KIELING 2009; Sensale, 2000; AN, 2010; FENG, 2004). Esses resultados, juntamente com aqueles de composição química, indicam que, provavelmente, a fase predominante na cinza da casca de arroz (Amostra CCA) é o dióxido de silício amorfo, estando os demais óxidos presentes na cinza sob a forma de solução sólida, ou como fases segregadas presentes em poucas quantidades, não apresentando picos de difração.

#### 4.1.6. Análise Textural por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das Amostras CCA e CAC são apresentadas nas Figuras 4.7. As demais amostras não puderam ser analisadas, provavelmente devido à ausência de poros e/ou por sua obstrução por materiais voláteis, que são liberados durante o aquecimento. A casca de arroz carbonizada (Amostra CAC) apresentou uma isoterma do Tipo IV, que é típica de materiais mesoporosos, com uma malha de histerese, indicativa da ocorrência de condensação capilar. Por outro lado, a cinza da casca de arroz (Amostra CCA) mostrou uma isoterma do Tipo II, típica de sólidos macroporosos, com uma malha de histerese característica da presença de mesoporos.

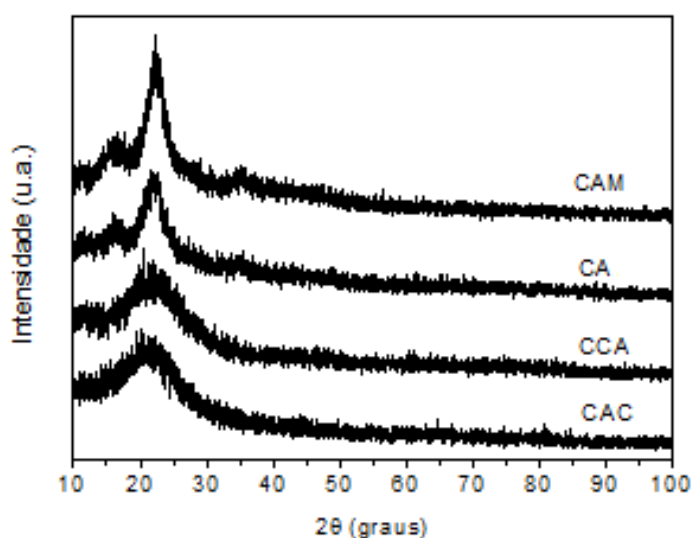


Figura 4.6 Difratogramas de raios X dos adsorventes obtidos. Amostra CA: casca de arroz *in natura*; Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza da casca de arroz.

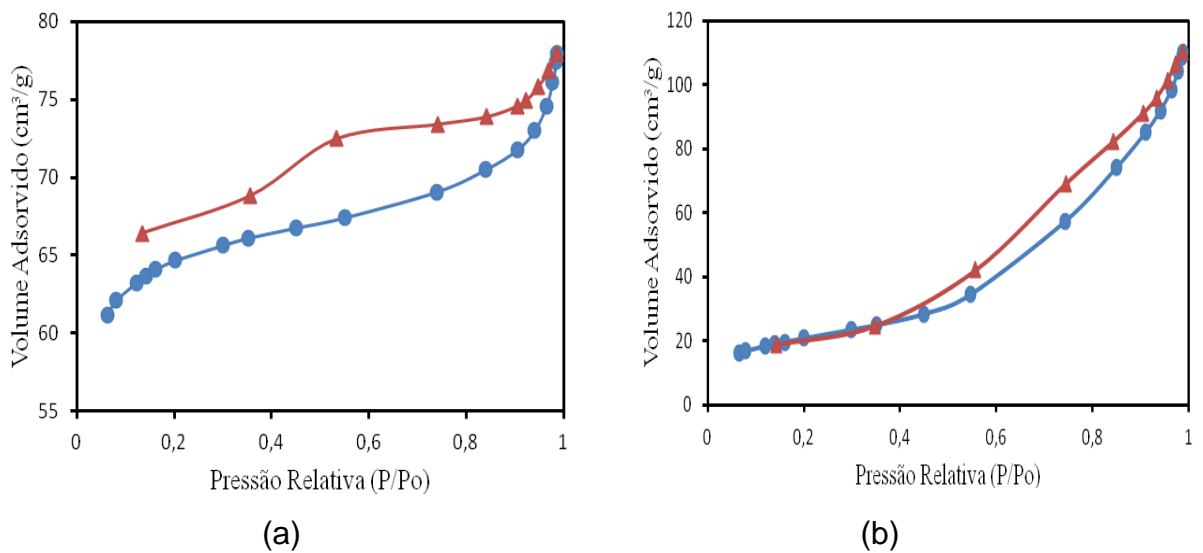


Figura 4.7. Isothermas de adsorção (-●-) e dessorção (-▲-) de nitrogênio da (a) Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) e (b) Amostra CCA (cinza de casca de arroz).

As propriedades texturais dos sólidos são mostradas na Tabela 4.2. A Amostra CAC apresentou uma área superficial específica superior àquela da cinza da casca de arroz (Amostra CCA), o que pode ser atribuído ao teor de carbono mais elevado, no primeiro caso e ao teor de sílica mais elevado, no segundo caso. A área dos microporos mostra que estes poros contribuem, de modo significativo, para o valor da área superficial específica dos sólidos, apenas no caso da Amostra CAC,

Tabela 4.2 Propriedades texturais das Amostras CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).

Amostra	$S_g$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{externa}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{total}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
CAC	218	171	47	0,07975	0,1188
CCA	76	4,8	71	0,001396	0,1650

que possui um volume de microporos mais alto. Isto está ilustrado na curva de distribuição de poros, mostradas na Figura 4.8. Pode-se observar que, no caso, da Amostra CAC, são observados principalmente microporos, enquanto na Amostra CCA são observados principalmente mesoporos. Nota-se que a Amostra CAC apresenta uma estreita distribuição de tamanho de poros, enquanto a Amostra CCA apresenta uma distribuição de poros mais larga. Deve-se ressaltar que os macroporos superiores a 300 nm não são detectados por adsorção/dessorção de

nitrogênio. Por outro lado, a área externa contribui mais para o valor da área superficial específica, no caso da Amostra CCA, o que é consistente com o fato dele ser um sólido macroporoso. O volume total é mais elevado na Amostra CCA, devido à predominância de mesoporos e macroporos.

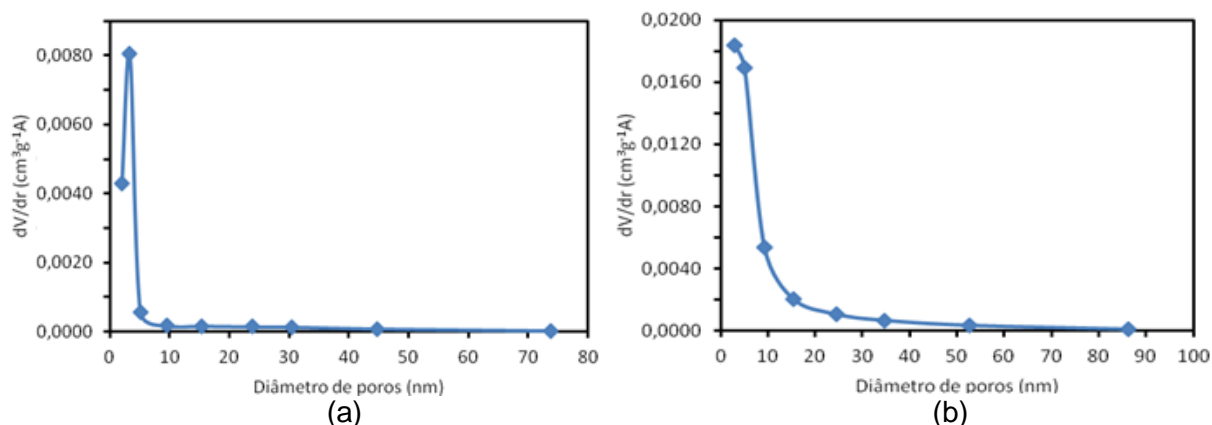


Figura 4.8. Distribuição do tamanho de poro da (a) Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) e (b) Amostra CCA (cinza da casca de arroz).

#### 4.2. Avaliação das Amostras como Adsorventes

A Figura 4.9 mostra a curva analítica usada nos experimentos de avaliação da capacidade adsorptiva das amostras, representando a concentração de cobre em função da absorvância, na faixa de concentração de 200 a 1000 ppm. Pode-se observar que a absorvância aumenta linearmente com a concentração de cobre aumenta, indicando o cumprimento da lei de Lambert-Beer.

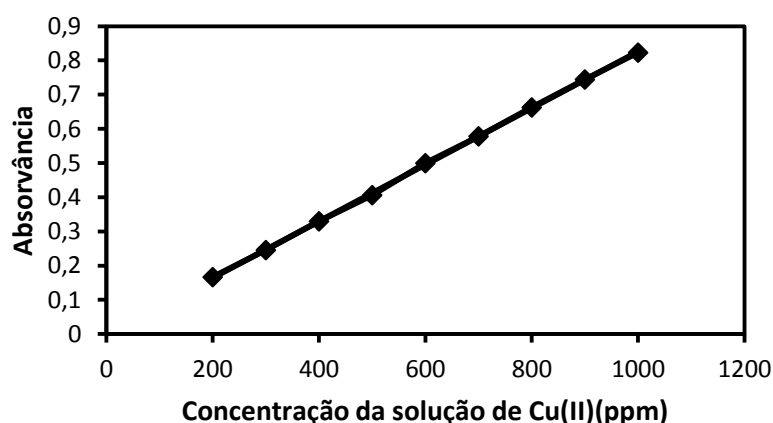


Figura 4.9. Curva analítica com linha de tendência, cuja equação é  $y = 0,00083x - 0,00049$  e  $R^2 = 0,99987$ .

As amostras de casca de arroz *in natura* (CAN), casca de arroz modificada (CAM), casca de arroz carbonizada (CAC) e cinza da casca de arroz (CCA) foram

avaliadas como adsorventes de cobre (II), em meio aquoso e não competitivo. Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados de concentração final de cobre após os experimentos de adsorção, após 3 h de contato do adsorvente com soluções de diferentes concentrações iniciais. O único sólido que não pode ser usado como material adsorvente foi a casca de arroz *in natura*, que apresentou valores de concentração final superiores àqueles das concentrações iniciais. Isto pode ser atribuído à dessorção de espécies, originalmente presentes nos sólidos, que também absorvem a radiação na mesma faixa que as espécies de cobre (II). Após os tratamentos químicos e térmicos, essas impurezas foram removidas, o que mostra a eficácia dos métodos utilizados.

Tabela 4.3. Concentrações finais de cobre (ppm) em função das concentrações iniciais após contato com as Amostras CAN (casca de arroz *in natura*), CAM (casca de arroz modificada), CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).

Concentração inicial (ppm)	Concentrações finais de cobre (ppm)			
	Amostra CAN	Amostra CAM	Amostra CAC	Amostra CCA
200	289,7469	72,8795	54,8072	24,6867
300	386,1325	145,1686	78,9036	48,7831
400	470,4698	169,2650	157,2168	72,8795
500	584,9277	313,8433	253,6024	139,1445
600	711,4337	386,1325	349,9879	211,4337
700	795,7710	440,3493	506,6144	277,6987
800	880,1084	681,3132	615,0481	422,2771
900	982,5180	639,1445	651,1927	428,3012
1000	1084,9277	765,6506	753,6024	609,0240

A Figura 4.10 ilustra a relação entre a concentração final e inicial, nos experimentos de adsorção, empregando as amostras selecionadas como adsorventes (Amostras CAM, CAC e CCA) na faixa de concentração inicial de 200 a 1000 ppm. Pode-se observar que existe uma relação quase linear entre a

concentração inicial e final da solução, indicando que esses adsorventes não atingiram seu grau de saturação, nas condições experimentais empregadas. A cinza da casca de arroz (Amostra CCA) se mostrou como o adsorvente mais eficiente em toda a faixa de concentração inicial de cobre estudada. A casca de arroz modificada (Amostra CAM) e a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC) apresentaram desempenhos similares como adsorventes.

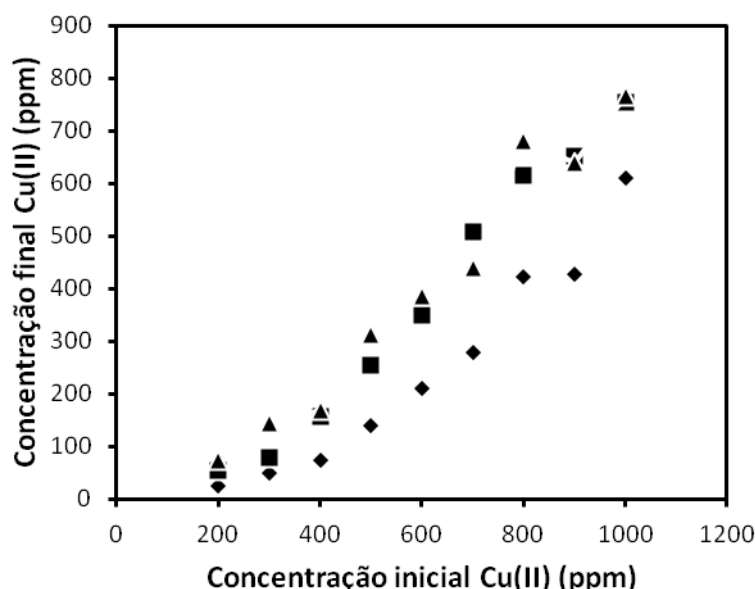
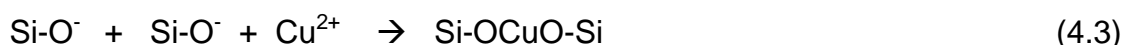


Figura 4.10 Concentração final em função da concentração inicial de cobre nos experimentos de adsorção usando as Amostras CAM (▲): casca de arroz modificada; CAC (■): casca de arroz carbonizada e CCA (◆): cinza de casca de arroz).

Esses resultados podem ser explicados considerando-se as distintas naturezas dos adsorventes. Quando a fase sólida entra em contato com uma fase líquida, a superfície do sólido fica carregada, ou seja, com excesso de carga que conseqüentemente polariza a interface e altera as propriedades das duas fases. No caso da sílica, a superfície está carregada negativamente, o que contribui para formar uma camada (ou camadas) para tentar neutralizá-la. Os íons Cu (II) podem, então, ser adsorvidos nos locais onde os átomos de oxigênio possuem ligações incompletas na superfície dos adsorventes amorfos, através de forças eletrostáticas. Esta troca iônica é similar ao comportamento ácido-base (PREZZI et al., 1997).

A cinza da casca de arroz se apresentou como o adsorvente mais eficiente, indicando que existem mais interações entre a superfície dessa amostra, em relação às outras. Esse efeito está provavelmente relacionado com o elevado teor de silício

presente na cinza. Por essa razão, esse sólido apresentou uma área superficial específica mais baixa que a casca de arroz carbonizada, mas mostrou propriedades adsorptivas superiores. Este comportamento pode ser atribuído à reação que ocorre na superfície da amostra, durante a adsorção, quando os ânions (íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se ligam aos grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ). Em seguida, ocorre a associação do cátion ( $\text{Cu}^{2+}$ ) à estrutura, balanceando assim a carga negativa dos átomos de oxigênio, como mostram as Equações 4.1 a 4.3.



#### 4.2.1. Efeito da Concentração Inicial da Solução na Adsorção de Íons Cobre

A Tabela 4.4 e Figura 4.11 (a) mostram a quantidade de cobre adsorvida pelas diversas amostras a partir de soluções de diferentes concentrações iniciais. Pode-se observar que a casca de arroz modificada (Amostra CAM) e a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC) atingiram um valor limite de quantidade adsorvida em cerca de  $6,2 \text{ mg.g}^{-1}$ , o que pode ser relacionado aos seus teores limitados de sílica. Por outro lado, a cinza da casca de arroz (Amostra CCA) atingiu sua capacidade máxima de adsorção em torno de  $10,6 \text{ mg.g}^{-1}$ . Este adsorvente é capaz de remover as quantidades mais elevadas de cobre, em toda a faixa de concentração estudada, o que se deve ao seu teor mais elevado de sílica. Nota-se que as Amostras CAM e CAC apresentaram desempenhos similares, enquanto a Amostra CCA mostrou o melhor desempenho. Numa tendência geral, a casca de arroz modificada (Amostra CAM) se apresentou como o material de mais baixa capacidade de adsorção.

A Figura 4.11 (b) mostra as percentagens de cobre removido por adsorção das amostras a partir de soluções de diferentes concentrações iniciais, também mostradas na Tabela 4. Como esperado, a percentagem de cobre removida pelo adsorvente diminuiu com o aumento da concentração inicial da solução, indicando

Tabela 4.4. Quantidade de cobre adsorvida em função da concentração inicial (Ci) da solução de cobre empregada nos experimentos de adsorção pela casca de arroz modificada (Amostra CAM), casca de arroz carbonizada (CAC) e da cinza de casca de arroz (CCA).

Ci (ppm)	Quantidade de cobre adsorvida pela amostra (mg.g <sup>-1</sup> )			Quantidade de cobre adsorvida pela amostra (%)		
	CAM	CAC	CCA	CAM	CAC	CCA
200	3,1780	3,6298	4,3828	64	72	88
300	3,8707	5,5274	6,2804	52	74	84
400	5,7683	6,0695	8,1780	58	61	82
500	4,6539	6,1599	9,0213	37	49	72
600	5,3466	6,2503	9,7141	36	42	65
700	6,4912	4,8346	10,5575	37	28	60
800	2,9671	4,6237	9,4430	15	23	47
900	6,5213	6,2201	11,7924	29	28	52
1000	5,8587	6,1599	9,7743	23	25	39

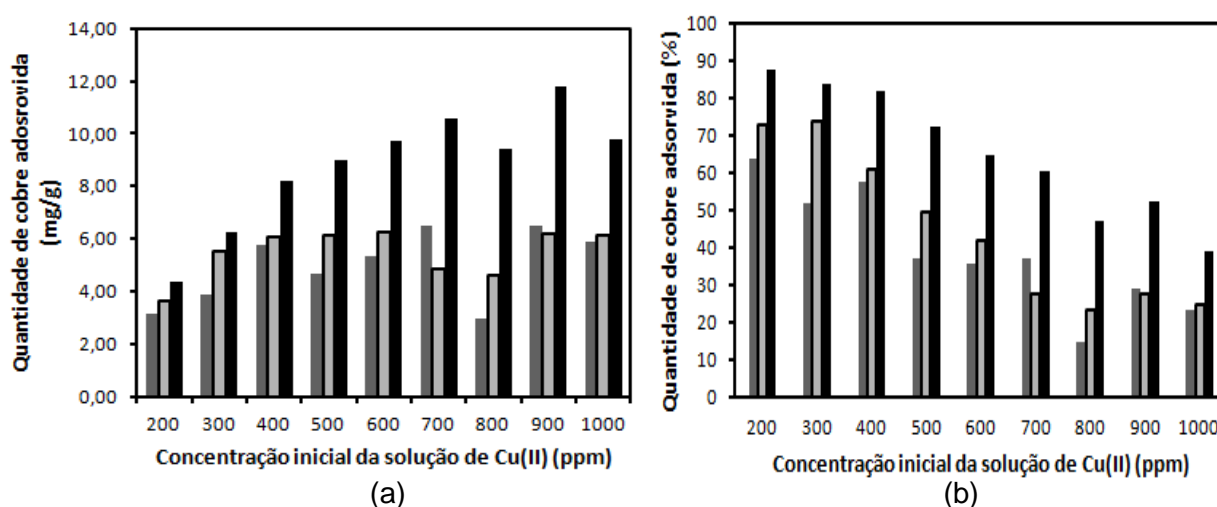


Figura 4.11. Quantidade de cobre adsorvida (mg.g<sup>-1</sup>) em função da concentração inicial da solução de cobre empregada nos experimentos de adsorção usando as Amostras CAM (■): casca de arroz modificada; CAC (■): casca de arroz carbonizada; CCA (■): cinza da casca de arroz.



que o limite de saturação do sólido foi atingido. A cinza da casca de arroz (Amostra CCA) apresentou a mais alta eficiência na remoção do cobre em toda a faixa de concentração estudada. Em uma solução de 200 ppm de cobre, esse adsorvente foi capaz de remover 88%; entretanto, sua eficiência decresce para 39% em soluções de 1000 ppm de cobre. Por outro lado, a casca de arroz modificada apresentou a mais baixa eficiência, numa tendência geral. Comparando-se os diversos adsorventes, nota-se que o valor máximo de adsorção foi de aproximadamente 88% pela Amostra CCA a partir de uma solução de concentração inicial de 200 ppm e o mínimo foi de 15% pela Amostra CAM a partir de uma solução de concentração inicial de 800 ppm.

#### 4.2.2. Efeito da Agitação e do Tempo de Contato em Sistema de Adsorção de Íons Cobre.

A Tabela 4.5 e a Figura 4.12 mostram as concentrações finais e as quantidades adsorvidas das soluções de cobre, após o contato com a Amostra CAM, mantendo o sistema com e sem agitação e usando diferentes tempos de contato e uma solução inicial de 300 ppm em cobre. Quando não se usou agitação observou-se que a adsorção do cobre aumentou com o tempo de contato até cerca de 3 h, quando o sistema atingiu o equilíbrio. Pode-se, também, observar que, nas primeiras 2 h, a adsorção ocorreu mais rapidamente. Após este período o percentual de remoção diminui, pois o sistema adsorvente/solução tende a atingir o equilíbrio de concentração.

Tabela 4.5. Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CAM (casca de arroz modificada) e o adsorvato em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 300 ppm em cobre.

Tempo de contato (h)	Concentração final de cobre (ppm)		Quantidade de cobre adsorvida (%)	
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação
1	247,5783	193,36	17	36
2	211,4337	169,27	30	44
3	145,1687	175,29	52	42
4	145,1687	169,27	52	44

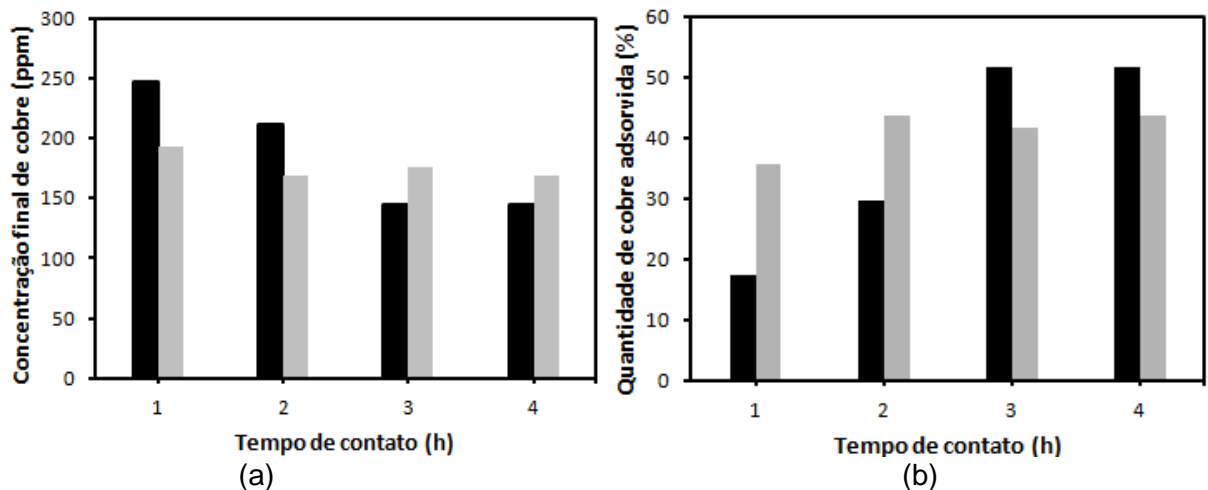


Figura 4.12. (a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CAM (casca de arroz modificada) e o adsorvato a partir de soluções 300 ppm de cobre. (a) Sem agitação (■) e com agitação (■).

Nos experimentos em que se empregou agitação, a remoção aumentou com o tempo, sendo mais rápida na primeira hora. Observou-se que o equilíbrio foi atingido ao final de 2 h.

Comparando a quantidade adsorvida pelo mesmo adsorvente (CAM), em condições diferentes (com e sem agitação), verifica-se que a agitação conduziu a uma maior remoção de cobre em intervalos de tempo mais curtos (1 e 2 h) e uma menor remoção em intervalos longos, quando comparado com o sistema sem agitação. Entretanto, a maior quantidade removida foi observada no experimento conduzido sem agitação após 3 h contato, em que 52% do cobre foi removido. Por outro lado, a remoção mais baixa foi observada após 1 h de contato, em que apenas 17 % foram removidos.

A Tabelas 4.6 e a Figuras 4.13 mostram as concentrações finais e as quantidades adsorvidas (%) de cobre das soluções mantidas em contato com a Amostra CAC, por diferentes períodos usando diferentes condições experimentais (com e sem agitação do sistema) e soluções iniciais de 500 ppm em cobre. Nos experimentos conduzidos sem agitação, observou-se que a quantidade adsorvida aumentou com o tempo de contato, nas primeiras 3 h, mantendo-se aproximadamente constante após esse período; especialmente nas primeiras 2 h, a remoção ocorreu mais rapidamente. Após este período, o percentual da quantidade removida permaneceu constante, indicando que o processo tendia ao equilíbrio.

Comparando o percentual de remoção nos diferentes tempos, verifica-se que o valor máximo foi observado após 3 h, em que 35% de cobre foi removido. Além disso, observa-se que após 1 h apenas 23% de cobre foi removido, considerando-se esta a condição de pior desempenho da amostra.

Nos experimentos conduzidos com agitação, observou-se que a quantidade removida aumentou com o tempo de contato, sendo o valor máximo atingido após 3 h. No período entre 1 e 3 h de tempo de contato, a remoção de cobre ocorreu mais rapidamente, atingindo-se um valor estável de quantidade removida após este período, indicando que o equilíbrio foi atingido. Comparando o percentual de remoção nos diferentes tempos de contato, verifica-se que a quantidade máxima de cobre (41%) foi removida após 3 h.

Comparando a capacidade adsorviva da Amostra CAC, em diferentes condições experimentais (com e sem agitação), verifica-se que a maior quantidade de cobre é adsorvida quando se emprega agitação, independente do tempo de contato. O melhor desempenho desse adsorvente é observado após 3 h em um experimento conduzido sob agitação, quando se observa que 41% de cobre é removido. Por outro lado, após 1 h de contato entre o adsorvente e a solução, apenas 23% de cobre foi removido, o que foi considerado o pior desempenho do adsorvente. Por outro lado, em experimentos conduzidos com agitação e sem agitação, após 2 h de contato entre o adsorvente e o adsorvato, foram removidas quantidades de cobre correspondentes a 32% e 34% respectivamente.

Tabela 4.6. Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre o adsorvente e a Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 500 ppm em cobre.

Tempo de contato (h)	Concentração final de cobre (ppm)		Quantidade de cobre adsorvida (%)	
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação
1	386,13	319,87	23	36
2	337,94	331,92	32	34
3	325,89	295,77	35	41
4	331,92	301,80	34	40

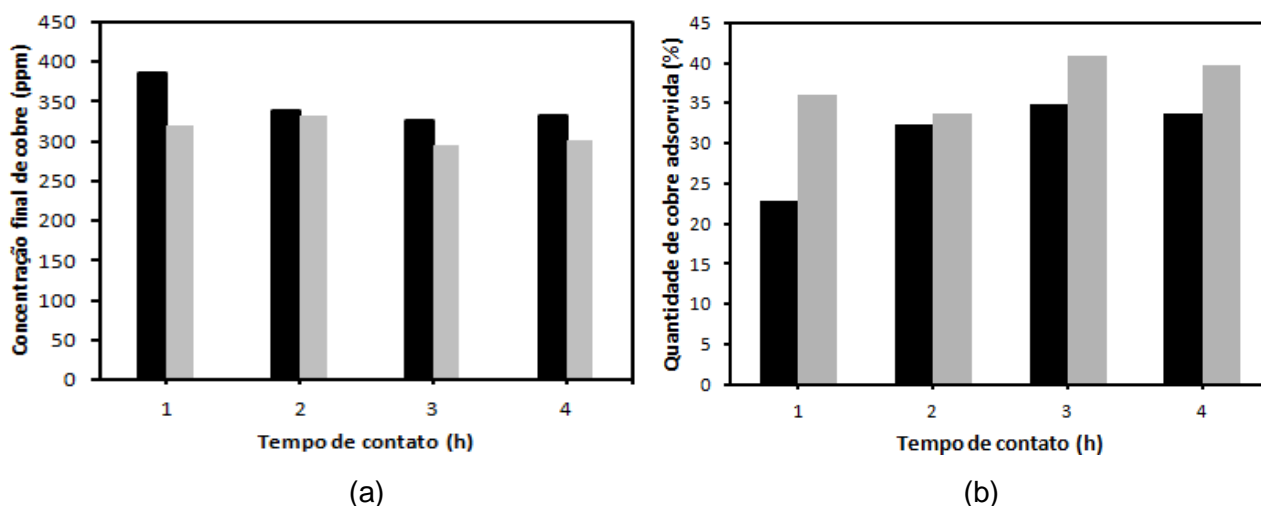


Figura 4.13. (a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CAC (casca de arroz carbonizada) e o adsorvato a partir de soluções 500 ppm de cobre. Sem agitação (■) e com agitação (■).

A Tabela 4.7 e a Figura 4.14 mostram as concentrações finais e as quantidades adsorvidas (%) das soluções após a adsorção de cobre pela Amostra CCA, conduzida com e sem agitação e em diferentes tempos de contato, empregando-se uma solução inicial de 500 ppm em cobre. Nos experimentos conduzidos sem agitação, a quantidade removida aumentou com o tempo de contato, até 3 h; após esse período, houve apenas um pequeno aumento da quantidade removida, indicando a tendência do sistema atingir o equilíbrio. Na primeira hora de contato a remoção ocorreu mais rapidamente. Comparando o percentual de remoção nos diferentes tempos de contato, verifica-se que a maior

Tabela 4.7. Concentração final de cobre (ppm) e quantidade de cobre adsorvida (%) em função do tempo de contato entre a Amostra CCA (cinza da casca de arroz) e o adsorvato em experimentos conduzidos sem e com agitação usando uma solução inicial 500 ppm em cobre.

Tempo de contato (h)	Concentração final de cobre (ppm)		Quantidade de cobre adsorvida (%)	
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação
1	193,36	235,53	61	53
2	181,31	151,19	64	70
3	139,14	48,78	72	90
4	133,12	48,78	73	90

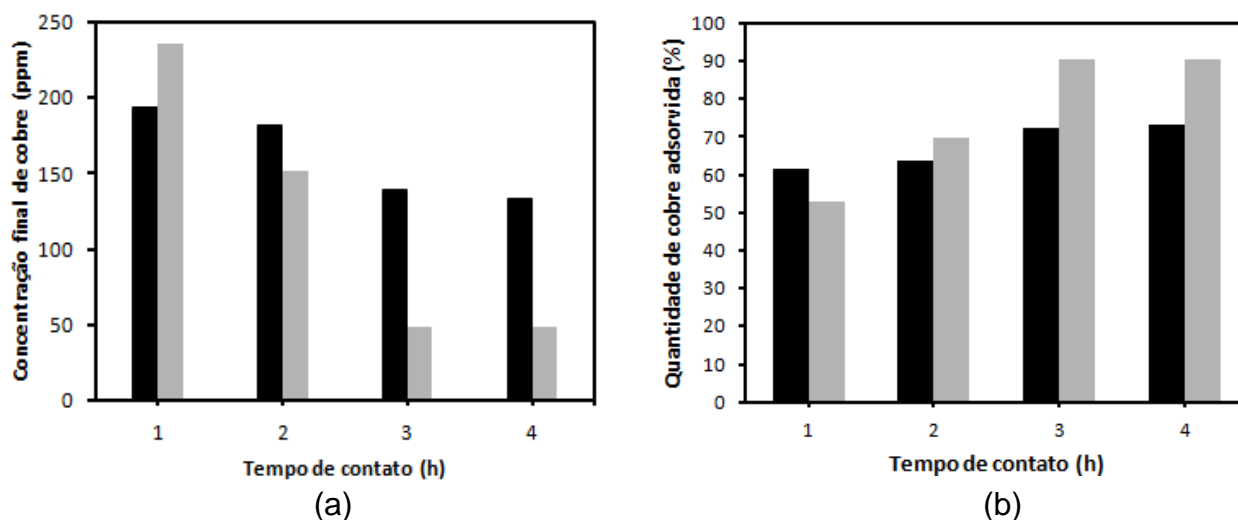


Figura 4.14. (a) Concentração final de cobre (ppm) e (b) quantidade adsorvida em função do tempo de contato entre a Amostra CCA (cinza da casca de arroz) e o adsorvato a partir de soluções 500 ppm de cobre. Sem agitação e com agitação. Sem agitação (■) e com agitação (■).

quantidade de cobre foi removida (74%) após 3 h, sendo esta a condição de melhor desempenho do adsorvente nesta condição experimental. Após 1 h, apenas 61% de cobre foram removidos, considerando-se esta condição aquela de pior desempenho da amostra.

Nos experimentos conduzidos com agitação, observou-se que a remoção aumentou com o tempo de contato até 3 h, quando o sistema atingiu o equilíbrio, observando-se que 90 % do cobre foi removido. Nas primeiras duas horas de contato entre o adsorvente e a solução, a remoção ocorreu mais rapidamente. A mais baixa quantidade removida ocorreu após 1 h de contato, em que apenas 53% do cobre foi eliminada.

Comparando as quantidades de cobre adsorvidas pela Amostra CCA em diferentes condições experimentais (com e sem agitação), verifica-se que o uso da agitação favorece a remoção do metal, independente do tempo de contato, exceto quando se emprega um tempo de contato de 1 h. O melhor desempenho desse adsorvente é observado após 3 h de contato, em um experimento conduzido, quando 90% de cobre são removidos. Por outro lado, a amostra apresenta o pior desempenho após 1 h de contato com a solução, sob agitação, observando-se a remoção de 53% de cobre.

Pode-se observar diferentes comportamentos em função da natureza do adsorvente. No caso da casca de arroz modificada (Amostra CAM), a agitação

favoreceu a adsorção apenas nas primeiras 2 h de adsorção. Um comportamento inverso foi observado com a cinza da casca de arroz (Amostra CCA), em que a agitação desfavoreceu o processo na primeira hora de contato. Por outro lado, a agitação favoreceu a adsorção no cobre na casca de arroz carbonizada (Amostra CAC), em todos os tempos de contacto estudados. No caso da casca de arroz modificada (Amostra CAM), o equilíbrio foi atingido ao final de 2 h, enquanto nos demais adsorventes, o equilíbrio foi atingido ao final de 3 h. A partir desses resultados, pode-se concluir que a condição mais favorável para remover cobre de soluções aquosas nos sistemas estudados é empregar a cinza de casca de arroz como adsorvente, sob agitação e num tempo de contato mínimo de 3 h .

#### 4.2.3. Efeito da Granulometria do Adsorvente na Adsorção de Íons Cobre

A Tabela 4.8 mostra as concentrações das soluções finais de cobre em função da granulometria do adsorvente e as quantidades adsorvidas correspondente, em experimentos de adsorção conduzidos durante 3 h, sem agitação e 25°C. A Figura 4.15 ilustra esses resultados. Pode-se observar que não houve um efeito significativo da influência do tamanho da partícula sobre a quantidade adsorvida. As Amostras CAM e CAC apresentaram uma leve tendência de aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do tamanho das partículas, mas este efeito não foi significativo. Esses resultados mostram que o tamanho das partículas do adsorvente, na faixa de granulometria estudada, não influencia na adsorção.

Tabela 4.8. Concentração final da solução de cobre e quantidade adsorvida em função da granulometria do adsorvente em experimentos conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de 500 ppm (Amostra CAC) e de 300 ppm em cobre (Amostras CAM e CCA). Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.

Granulometria (mesh)	Concentração final (ppm)			Quantidade adsorvida (%)		
	CAM*	CAC**	CCA*	CAM*	CAC**	CCA*
20-30	145,1686747	325,8915663	48,78313253	52	35	84
60-70	--	--	48,78313253	--	--	84
70-80	--	313,8433735	--	--	37	--
> 80	133,1204819	--	--	56	--	--

\* Solução inicial de 300 ppm em cobre; \*\* Solução inicial de 500 ppm em cobre.

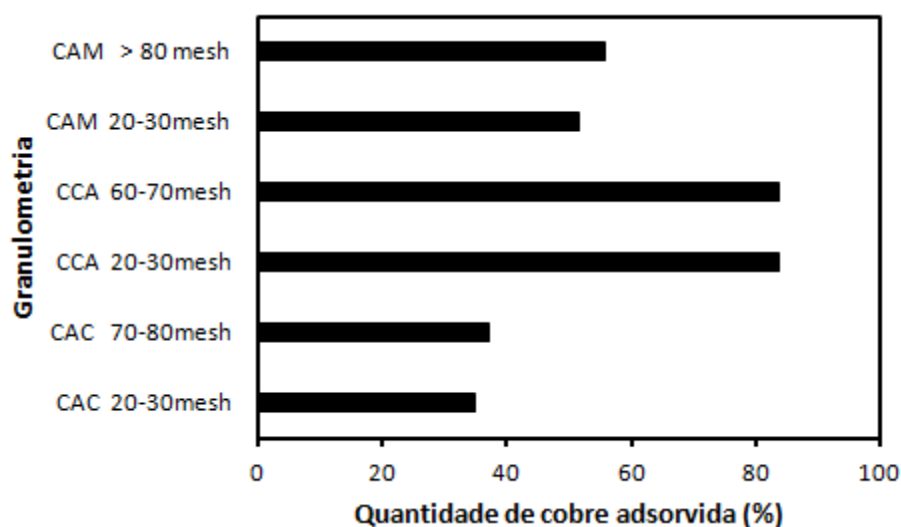


Figura 4.15. Quantidade adsorvida de cobre (%) em função da granulometria do adsorvente nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de 500 ppm (Amostra CAC) e de 300 ppm em cobre (Amostras CAM e CCA). Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.

#### 4.2.5. Efeito da Temperatura sobre a Adsorção de Íons Cobre

A Tabela 4.9 mostra as concentrações finais e as quantidades adsorvidas em função da temperatura, obtidas em experimentos de adsorção conduzidos usando soluções iniciais de diferentes concentrações de cobre. A Figura 4.16 ilustra esses resultados. Pode-se observar que, em todos os casos, a adsorção aumentou com

Tabela 4.9. Concentração final de cobre em função da temperatura nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de diferentes concentrações de cobre. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.

Temperatura (°C)	Concentração final de cobre (ppm)			Quantidade adsorvida (%)		
	CAM*	CAC**	CCA***	CAM*	CAC**	CCA***
5	217,4578	404,2048	169,265	28	33	58
25	145,1687	349,9880	72,8795	52	42	82
45	187,3373	380,1084	103,000	38	37	74

Solução inicial: \*300 ppm; \*\*600 ppm e \*\*\*400 ppm em cobre

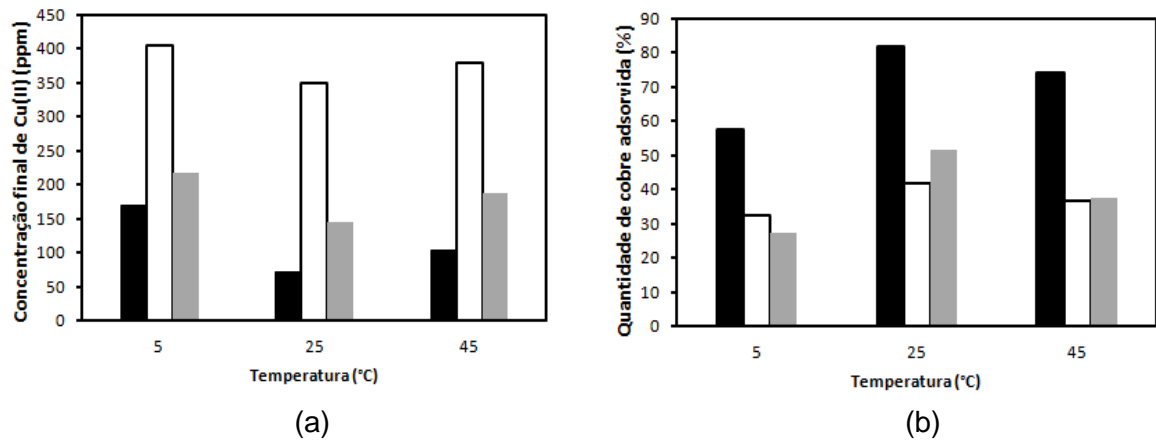


Figura 4.16. (a) Concentração final de cobre e (b) quantidade de cobre adsorvida em função da temperatura nos experimentos de adsorção conduzidos sem agitação, durante 3 h, empregando soluções iniciais de diferentes concentrações de cobre. Amostra CCA e solução 400 ppm (■); Amostra CAC e solução 600 ppm (□) e Amostra CAM e solução 300 ppm (■).

a temperatura na faixa de 5 a 25 °C e, depois, diminuiu até 45 °C. Dessa forma, a adsorção máxima ocorreu em 25 °C e a mínima ocorreu em 5 °C.

#### 4.2.6. Ajuste dos Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção

Neste trabalho, os dados obtidos serão ajustados empregando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim de modo a identificar qual deles melhor descreve os dados experimentais.

##### 4.2.6.1 Ajuste dos Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção usando a Amostra CAM

Os dados usados na obtenção da isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Tenkim utilizando a Amostra CAM como adsorvente, encontram-se na Tabela 4.10. A Tabela 4.11 mostra os dados usados no traçado dessas curvas.



Tabela 4.10 Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade de cobre adsorvida ( $C_a$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAM (casca de arroz modificada), mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.

$C_i$ (g.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (g.L <sup>-1</sup> )	$C_a$ (g.L <sup>-1</sup> )
1000	765,65	5,86
900	639,14	6,52
800	681,31	2,97
700	440,35	6,50
600	386,13	5,35
500	313,84	4,65
400	169,26	5,77
300	145,17	3,87
200	72,88	3,18

A Figura 4.17 (a) mostra a curva da razão entre a concentração final e a quantidade adsorvida em função da concentração final da solução em experimentos conduzidos usando a casca de arroz modificada (Amostra CAM), obtida com o fim de verificar se os dados experimentais se ajustados à isoterma de Langmuir. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Langmuir (Equação 4.4), em que o parâmetro relacionado à constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ), corresponde à razão entre os coeficientes angular ( $a$ ) e linear ( $b$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $C^m$ ) corresponde ao inverso do coeficiente linear ( $C^m = 1/b$ ). Dessa forma, obtém-se  $K = 0,0093 \text{ L.mg}^{-1}$  e  $C^m = 2,67 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Através da Figura 4.17(a) e do coeficiente de correlação obtido ( $R^2 = 0,9639$ ), pode-se observar que modelo de Langmuir é o mais aceitável para descrever os dados obtidos. A Figura 4.17(b) ilustra a curva do logaritmo natural da quantidade adsorvida em função do logaritmo natural da concentração final em experimentos conduzidos usando a casca de arroz modificada (Amostra CAM), com vistas a verificar se os dados obtidos se ajustam à isoterma de Freundlich. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Freundlich

Tabela 4.11. Dados usados no traçado das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAM, mantendo-se o adsorvente sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução de cobre, a 25 °C. Cf = concentração final da solução; Ca = quantidade adsorvida.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich		Isoterma de Tenkim	
Cf	Cf /Ca	ln Cf	ln Ca	ln Cf	Ca
765,6506	3,267133	6,640726	5,456813	6,640726	234,3494
639,1446	2,450187	6,460131	5,563966	6,460131	260,8554
681,3133	5,740432	6,524022	4,776488	6,524022	118,6867
440,3494	1,695931	6,087568	5,559337	6,087568	259,6506
386,1325	1,805476	5,956181	5,365357	5,956181	213,8675
313,8434	1,685910	5,748894	5,226588	5,748894	186,1566
169,2651	0,733591	5,131466	5,44127	5,131466	230,7349
145,1687	0,937592	4,977896	5,042336	4,977896	154,8313
72,87952	0,573311	4,288808	4,845135	4,288808	127,1205

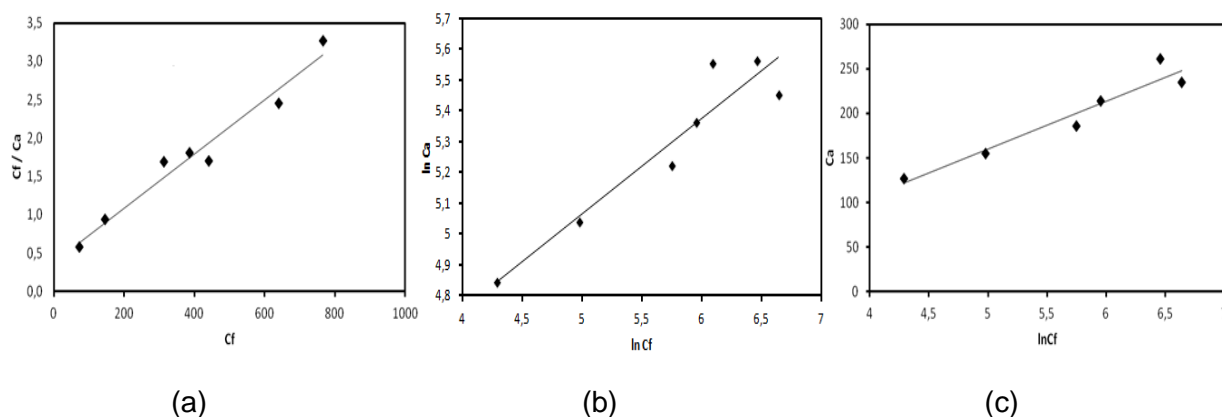


Figura 4.17. (a) Razão entre concentração final e quantidade adsorvida (Cf/Ca) em função da concentração final da solução; (b) logaritmo natural da quantidade adsorvida (lnCa) em função do logaritmo natural da concentração final da solução ou concentração de equilíbrio (lnCf) e (c) quantidade adsorvida (Ca) em função do logaritmo natural da concentração final (lnCf) em experimentos conduzidos usando a casca de arroz modificada (Amostra CAM) mantendo-se o sólido em contato com a solução sem agitação, durante 3 h, a 25 °C. Equações das curvas: (a)  $Cf/Ca = 0,0035 Cf + 0,3751$  ( $R^2 = 0,9639$ ); (b)  $ln Ca = 0,3086 ln Cf + 3,5237$  ( $R^2 = 0,8971$ ) e (c)  $Ca = 53,558 ln Cf - 107,95$  ( $R^2 = 0,9249$ ).

$$Cf/Ca = 0,0035 Cf + 0,3751 \quad (4.4)$$

(Equação 4.5), em que o parâmetro  $n$  é igual ao inverso do coeficiente angular ( $n = 1/a$ ) que está relacionado, qualitativamente, à reatividade dos sítios do adsorvente e o logaritmo natural do parâmetro  $k_f$  ( $\ln k_f$ ) corresponde ao coeficiente linear). Dessa forma, obtém-se que  $n$  e  $K_f$  correspondem a 3,2440 e 3,5237  $\text{mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$\ln C_a = 0,3086 \ln C_f + 3,5237 \quad (4.5)$$

Através da Figura 4.17(b) e do coeficiente de correlação obtido ( $R^2 = 0,8971$ ) pode-se observar que o modelo de Freundlich é aquele que parece como o menos adequado para representar os dados experimentais, em toda a faixa de concentrações estudada.

A Figura 4.17(c) ilustra a curva da quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a casca de arroz modificada (Amostra CAM), com vistas a verificar se os dados obtidos se ajustam à isoterma de Tenkim. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Tenkim (4.6), em que o produto  $kC^m$  é igual ao coeficiente angular e  $kC^m \ln \alpha$  é igual ao coeficiente linear; dessa forma, obtém-se os valores de 53,558  $\text{L.g}^{-1}$  e -107,95  $\text{L.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$C_a = 53,558 \ln C_f - 107,95 \quad (4.6)$$

Através da Figura 4.17(c) e do coeficiente de correlação obtido ( $R^2 = 0,9249$ ) pode-se observar que o modelo de Tenkim também é aceitável para representar os dados experimentais.

#### **4.2.6.2 Ajuste dos Dados Experimentais às Isothermas de Adsorção usando a Amostra CAC**

Os dados usados na obtenção da isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Tenkim utilizando a Amostra CAC como adsorvente, encontram-se na Tabela 4.12. A Tabela 4.13 mostra os dados usados no traçado dessas curvas.

Tabela 4.12. Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade adsorvida ( $C_a$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAC (casca de arroz carbonizada), mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.

$C_i$ (g.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (g.L <sup>-1</sup> )	$C_a$ (g.L <sup>-1</sup> )
1000	753,60	6,16
900	651,19	6,22
800	615,05	4,62
700	277,70	4,83
600	349,99	6,25
500	253,60	6,16
400	157,22	6,01
300	78,90	5,53
200	54,81	3,63

A Figura 4.18(a) ilustra a curva da razão entre a concentração final e a quantidade adsorvida em função do inverso na concentração final da solução (concentração de equilíbrio) em experimentos conduzidos usando a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC), a fim de verificar se os dados obtidos se ajustam à isoterma de Langmuir. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Langmuir (4.7), em que o parâmetro relacionado à constante de equilíbrio ( $K$ ), corresponde à razão entre o coeficiente angular ( $b$ ) e coeficiente linear ( $a$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $C^m$ ) corresponde ao inverso do coeficiente linear ( $C^m = 1/b$ ); dessa forma, obtém-se  $K = 17,08 \text{ L.mg}^{-1}$  e  $C^m = 15,01 \text{ mg.g}^{-1}$ .

$$C_f/C_a = 0,0039 C_f + 0,0666 \quad (4.7)$$

Tabela 4.13. Dados usados no traçado das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim, obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAC, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução de cobre, a 25 °C.  $C_f$  = concentração final da solução;  $C_a$  = quantidade adsorvida.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich		Isoterma de Tenkim	
Cf	Cf/Ca	ln Cf	ln Ca	ln Cf	Ca
753,6024	3,058481	6,624865	5,506946	6,624865	246,3976
651,1928	2,617258	6,478806	5,516678	6,478806	248,8072
615,0482	3,325451	6,421701	5,220095	6,421701	184,9518
506,6145	2,619712	6,22775	5,264686	6,22775	193,3855
349,9880	1,399884	5,857899	5,521509	5,857899	250,012
253,6024	1,029241	5,535768	5,506946	5,535768	246,3976
157,2169	0,647561	5,057626	5,492169	5,057626	242,7831
78,9036	0,356874	4,368227	5,398599	4,368227	221,0964
54,8072	0,377479	4,003822	4,978062	4,003822	145,1928

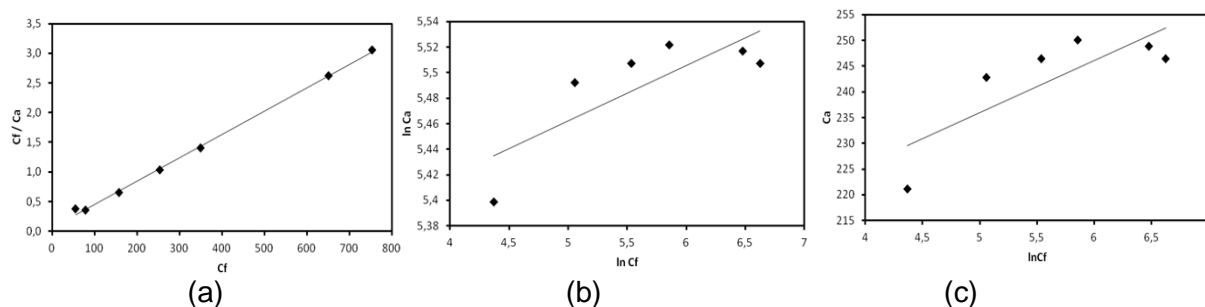


Figura 4.18. (a) Razão entre a concentração final e a quantidade adsorvida ( $Cf/Ca$ ) em função da concentração final da solução ( $Cf$ ); (b) logaritmo natural da quantidade adsorvida ( $\ln Ca$ ) em função do logaritmo natural da concentração final da solução ou concentração de equilíbrio ( $\ln Cf$ ) e (c) quantidade adsorvida ( $Ca$ ) em função do logaritmo natural da concentração final ( $\ln Cf$ ) em experimentos conduzidos usando a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC), mantendo-se o sólido em contato com a solução sem agitação, durante 3 h, a 25 °C. Equações da reta: (a)  $Cf/Ca = 0,0039 Cf + 0,0666$  ( $R^2 = 0,9979$ ); (b)  $\ln Ca = 0,0431 \ln Cf + 5,2465$  ( $R^2 = 0,6455$ ) e (c)  $Ca = 10,145 \ln Cf + 185,22$  ( $R^2 = 0,649$ ).

Através da Figura 4.18(a) e do coeficiente de correlação obtido ( $R^2 = 0,9979$ ) pode-se observar que o modelo de Langmuir representa adequadamente os dados experimentais obtidos, em toda a faixa de concentrações estudada.

A Figura 4.18(b) ilustra a curva do logaritmo natural da concentração de equilíbrio em função do logaritmo natural da concentração final em experimentos conduzidos usando a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC), com o objetivo de

verificar se os dados obtidos podem ser ajustados de acordo com a isoterma de Freundlich. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Freundlich (Equação 4.8), em que o parâmetro  $n$  é igual ao inverso do coeficiente angular ( $n = 1/a$ ), relacionado qualitativamente à reatividade dos sítios do adsorvente e o parâmetro  $k_f$  que pode ser calculado através do coeficiente linear  $b = \ln k_f$ ; os valores calculados correspondem a 23,20 e 5,25  $\text{mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$\ln C_a = 0,0431 \ln C_f + 5,2465 \quad (4.8)$$

A Figura 4.18 (b) mostra que os dados não se ajustam adequadamente ao modelo de Freundlich, obtendo-se um coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,6455$ ) muito baixo ( $R^2 = 0,649$ ).

A Figura 4.18 (c) ilustra a curva da quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a casca de arroz carbonizada (Amostra CAC), com vistas a verificar se os dados experimentais obtidos podem ser ajustados de acordo com a isoterma de Tenkim. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Tenkim (4.9), em que o produto  $kC^m$  é igual ao coeficiente angular e  $kC^m \ln \alpha$  é igual ao coeficiente linear; desse modo, obtém-se os valores de 10,145  $\text{L.g}^{-1}$  e 185,22  $\text{L.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$C_a = 10,145 \ln C_f + 185,22 \quad (4.9)$$

A Figura 4.18 (c) mostra que os dados experimentais não se ajustam adequadamente à isoterma de Tenkim, uma vez que foi obtido um baixo coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,649$ ).

#### **4.2.6.3 Ajuste dos Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção usando a Amostra CCA**

Os dados usados na obtenção da isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Tenkim utilizando a Amostra CAC como adsorvente, encontram-se na Tabela 4.14. A Tabela 4.15 mostra os dados usados no traçado dessas curvas.

Tabela 4.14. Concentração inicial ( $C_i$ ) e final ( $C_f$ ) e quantidade adsorvida de cobre ( $Ca$ ) obtidas durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CCA (cinza da casca de arroz), mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C.

$C_i$ (g.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (g.L <sup>-1</sup> )	$Ca$ (g.L <sup>-1</sup> )
1000	609,02	9,77
900	428,30	11,79
800	422,28	9,44
700	277,70	10,56
600	211,43	9,71
500	139,14	9,02
400	72,88	8,18
300	48,78	6,28
200	24,69	4,38

A Figura 4.19(a) ilustra a curva da razão entre a concentração final e quantidade adsorvida em função da concentração final da solução (concentração de equilíbrio) em experimentos conduzidos usando a cinza da casca de arroz (Amostra CCA), com vistas a verificar se os dados obtidos podem ser ajustados de acordo com a isoterma de Langmuir. Através da aplicação do métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Langmuir (Equação 4.10), em que o parâmetro relacionado à constante de equilíbrio ( $K$ ) corresponde à razão entre o coeficiente angular ( $b$ ) e o coeficiente linear ( $a$ ) da reta ( $K = b/a$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $C^m$ ) corresponde ao inverso do coeficiente linear ( $C^m = 1/b$ ); dessa forma, obtém-se  $K = 20,67 \text{ L.mg}^{-1}$  e  $C^m = 20,16 \text{ mg.g}^{-1}$ .

$$C_f/Ca = 0,0024 C_f + 0,0496 \quad (4.10)$$

A Figura 4.19(a) mostra que os dados experimentais são ajustados adequadamente de acordo com o modelo de Langmuir, uma vez que o coeficiente de correlação foi elevado ( $R^2 = 0,9950$ ).

Tabela 4.15. Dados usados na obtenção das isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim, obtidos durante os experimentos de adsorção conduzidos com a Amostra CAM, mantendo-se o sólido sem agitação, durante 3 h, em contacto com a solução, a 25 °C. Cf= concentração final da solução; Ca= quantidade adsorvida.

Isoterma de Langmuir		Isoterma de Freundlich		Isoterma de Tenkim	
Cf	Cf/Ca	ln Cf	ln Ca	ln Cf	Ca
609,0241	1,557702	6,411858	5,968646	6,411858	390,9759
428,3012	0,907997	6,059827	6,156341	6,059827	471,6988
422,2771	1,117955	6,045662	5,934161	6,045662	377,7229
277,6988	0,657585	5,626537	6,045719	5,626537	422,3012
211,4337	0,544138	5,353912	5,962464	5,353912	388,5663
139,1446	0,385596	4,935514	5,888477	4,935514	360,8554
72,8795	0,222791	4,288808	5,790329	4,288808	327,1205
48,7831	0,194187	3,887385	5,526317	3,887385	251,2169
24,6867	0,140815	3,206267	5,166574	3,206267	175,3133

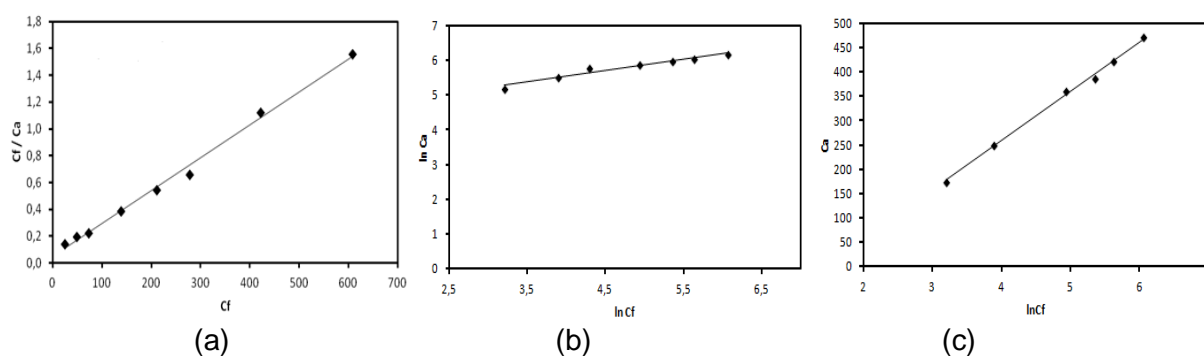


Figura 4.19. (a) Razão entre a concentração final e quantidade adsorvida (Cf/Ca) em função da concentração final da solução (Cf); (b) logaritmo natural da quantidade adsorvida (lnCa) em função do logaritmo natural da concentração final da solução ou concentração de equilíbrio (ln Cf) e (c) quantidade adsorvida (Ca) em função do logaritmo natural da concentração final (ln Cf) em experimentos conduzidos usando a cinza da casca de arroz (Amostra CCA), mantendo-se o sólido em contato com a solução sem agitação, durante 3 h, a 25 °C. Equação de curva: (a)  $Cf/Ca = 0,0024 Cf + 0,0496$  ( $R^2 = 0,9950$ ); (b)  $ln Ca = 0,3241 ln Cf + 4,2466$  ( $R^2 = 0,937$ ) e (c)  $Ca = 101,71 ln Cf - 147,79$  ( $R^2 = 0,9976$ ).



A Figura 4.19(b) ilustra a curva de logaritmo natural da quantidade adsorvida em função do logaritmo natural da concentração final em experimentos conduzidos usando a cinza da casca de arroz (Amostra CCA), com vistas a verificar se os dados podem ser ajustados de acordo com a isoterma de Freundlich. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Freundlich (4.11), em que o parâmetro  $n$  é igual ao inverso do coeficiente angular ( $a$ ), que está relacionado, qualitativamente, à reatividade dos sítios do adsorvente e o parâmetro  $k_f$  que pode ser obtido através do coeficiente linear ( $b = \ln k_f$ ); dessa forma  $n$  e  $k_f$  correspondem a 3,085 e 69,87  $\text{mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$\ln C_a = 0,3241 C_f + 4,2466 \quad (4.11)$$

A Figura 4.19(b) mostra que o modelo de Freundlich é aceitável para descrever os dados experimentais, devido ao valor do coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,937$ ).

A Figura 4.19(c) ilustra a curva da quantidade adsorvida ( $C_a$ ) em função do logaritmo natural da concentração final ( $\ln C_f$ ) em experimentos conduzidos usando a cinza da casca de arroz (Amostra CCA), com vistas a verificar se os dados obtidos podem ser ajustados de acordo com a isoterma de Tenkim. Através da aplicação dos métodos dos mínimos quadrados, obtém-se a Equação de Tenkim (4.12), em que o produto  $kC^m$  é igual ao coeficiente angular e  $kC^m \ln \alpha$  é igual ao coeficiente linear), que correspondem a 101,71  $\text{L.g}^{-1}$  e 147,79  $\text{L.g}^{-1}$ , respectivamente.

$$C_a = 101,71 \ln C_f - 147,79 \quad (4.12)$$

A Figura 4.19 (c) mostra que os dados obtidos se ajustam adequadamente ao modelo de Tenkim, uma vez que foi obtido um coeficiente de correlação elevado ( $R^2 = 0,9976$ ).

#### **4.2.6.4 Ajuste dos Dados Experimentais às Isotermas de Adsorção de Langmuir, Freundlich e Tenkim: Comparação entre as Amostras**

Os valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ), obtidos nos diversos ajustes, são apresentados na Tabela 4.16 e os parâmetros de cada modelo (Langmuir, Freundlich e Tenkim) são mostrados na Tabela 4.17.

Tabela 4.16. Valores de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtidos através dos modelos de isotermas de adsorção. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.

Amostra	Langmuir	Freundlich	Tenkim
CAM	0,9639	0,8971	0,9249
CCA	0,9950	0,9370	0,9976
CAC	0,9979	0,6455	0,6490

Tabela 4.17 Parâmetros de adsorção obtidos através dos modelos de isotermas de adsorção. Amostra CAM: casca de arroz modificada; Amostra CAC: casca de arroz carbonizada e Amostra CCA: cinza de casca de arroz.

Amostra	Langmuir		Freundlich		Tenkim	
	k	$C^m$	n	kf	$kC^m$	$kC^m \ln \alpha$
CAM	0,0093	2,67	3,24	3,52	53,56	-107,95
CAC	17,08	15,01	23,20	5,25	10,14	185,22
CCA	20,67	20,16	3,085	69,87	101,71	147,79

Pode-se observar que todos dados experimentais obtidos se ajustam à isoterma de Langmuir. Dessa forma conclui-se que, em todos os adsorventes, os sítios podem-se ser considerados uniformes. A Amostra CAM apresenta um coeficiente de correlação relativamente baixo, em comparação aos outros adsorventes, indicando que esse adsorvente possui maior heterogeneidade de sítios de adsorção.

Nota-se, também, que os dados experimentais referentes à Amostra CAC não se ajustam ao modelo de Freundlich, indicando que a entalpia de adsorção não varia linearmente com o grau de cobertura. Entretanto, no caso dos outros adsorventes, a consideração de que a variação de entalpia de adsorção varia com o grau de cobertura de forma logarítmica, pode ser considerada como aceitável.

No que se refere ao modelo de Tenkim, nota-se que o comportamento da Amostra CCA pode ser descrito adequadamente pela isoterma, sendo esta aceitável para descrever as propriedades adsorptivas da Amostra CAM. Entretanto, o modelo é inadequado para descrever o comportamento da Amostra CAC.

Dessa forma, pode-se concluir que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o comportamento das Amostras de CCA e CAC enquanto o modelo

de Tenkim é o mais adequado para descrever o comportamento da Amostra CCA, na adsorção do cobre.

De forma geral, a cinza da casca de arroz foi o adsorvente que apresentou os coeficientes de correlação mais elevados, indicando que este adsorvente é o que possui sítios mais homogêneos, admitindo uma descrição matemática mais simples. Isto está relacionado à sua natureza química mais simples (basicamente sílica) quando comparada à natureza mais complexa dos outros adsorventes (biomassa).

De acordo com os valores da capacidade máxima de adsorção ( $C^m$ ), obtida pelo modelo de Langmuir, as amostras apresentaram uma ordem decrescente de capacidade máxima de adsorção do cobre da seguinte forma: CCA > CAC > CAM. Isto indica que a casca de arroz modificada (Amostra CAM) possui relativamente poucos sítios de adsorção que são rapidamente saturados, o que justifica esta amostra ser o adsorvente menos eficiente. Esses sítios envolvem uma forte adsorção, como indica o valor da constante de equilíbrio (K). A carbonização da casca de arroz, conduzindo à Amostra CAC, gera um material com maior número de sítios de adsorção e com energias próximas entre si, como indicam o valor da constante  $C^m$  e o coeficiente de correlação. Neste caso, a força dos sítios de adsorção é mais fraca como indica o valor da constante de equilíbrio. A cinza da casca de arroz (Amostra CCA) apresenta um número ainda maior de sítios, como indica o valor da capacidade máxima de adsorção, e uma menor força de adsorção dos sítios entre os adsorventes estudados, justificando este ser o adsorvente mais eficiente.

O fenômeno de adsorção do cobre sobre a superfície da cinza da casca de arroz, da casca de arroz carbonizada e modificada pode ser descrito por reações de troca catiônica do  $H^+$  pelo  $Cu^{2+}$ , se o sítio estiver protonado ou por reações de quimissorção, quando o sítio estiver desprotonado. Neste caso, a adsorção ocorrerá por ligação covalente envolvendo o par eletrônico nos orbitais p do oxigênio e os orbitais d do cobre ( $M-O:- \rightarrow Cu^{2+}$ ). Estas cargas negativas podem originar-se das trocas isomórficas (cargas permanentes) e outras dependentes do pH. Dessa forma, este processo de quimissorção é controlado pela natureza do adsorvente e pela quantidade dos grupamentos hidroxila periféricos.

## 5. CONCLUSÕES

**5.1.** A casca de arroz *in natura* é composta basicamente por carbono, oxigênio e silício, contendo sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ), grupamentos tetraédricos  $\text{SiO}_4$ , grupos siloxanos (Si-O-Si), grupos silanóis (Si-OH), lignina, aldeídos, cetonas e compostos aromáticos. Este material não se mostrou um adsorvente eficiente na remoção de cobre em soluções modelo de águas residuais.

**5.2.** Modificando-se a casca de arroz com uma solução de hidróxido de sódio, obtém-se um material composto basicamente por carbono, oxigênio, silício e sódio, contendo sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ), grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$ , grupos siloxanos (Si-O-Si), grupos silanóis (Si-OH), lignina, aldeídos, cetonas e aromáticos. Este sólido apresentou características adequadas ao seu uso como adsorvente, mostrando maior eficiência na remoção de íons cobre em soluções com baixa concentração (< 500 ppm). Observou-se que, de forma geral, a quantidade de cobre removida diminuiu com o aumento da concentração de cobre, sendo o valor máximo de adsorção de 64% e o mínimo de 15%, usando soluções de 200 e 800 ppm, respectivamente. Notou-se que o sistema sob agitação conduziu a uma maior remoção de cobre, de uma solução 300 ppm, após 1 e 2 h e uma menor remoção após 3 e 4 h. O sistema sob agitação alcançou o equilíbrio após de 2 h, enquanto aquele sem agitação alcançou o equilíbrio após 3 h. O valor máximo de adsorção (52%) foi alcançado após 3 h, sem agitação. Não se observou um efeito significativo da granulometria (20-30 mesh e > 80 mesh) sobre a capacidade de remoção de cobre pela amostra. A temperatura também afetou a adsorção, alcançando-se o valor máximo de remoção de cobre (52 %), a 25°C.

**5.3.** A casca de arroz carbonizada é composta basicamente por carbono, oxigênio e silício, contendo sílica amorfas ( $\text{SiO}_2$ ), grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$ , grupos silanóis (Si-OH) e grupos carbonil de aldeídos e cetonas. O sólido apresentou mesoporos e uma área superficial específica de  $218 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , mostrando-se como um adsorvente eficiente. De forma geral, a quantidade de cobre removida diminuiu com o aumento da concentração de cobre na solução. O valor máximo de adsorção (74%) e o mínimo (23%) foi observado com as soluções de 200 e 800 ppm, respectivamente. Observou-se que o sistema, em um experimento conduzido sem agitação, alcançou

o equilíbrio após 2 h, enquanto no experimento com agitação o equilíbrio foi alcançado após 3 h. O valor máximo de adsorção (41%) foi alcançado após 3 h e com agitação. Não foi observada uma influência significativa da granulometria (20-30 mesh e 70-80 mesh) na capacidade de remoção de cobre pela amostra. O valor máximo de remoção de cobre (42 %), foi observado a 25°C.

**5.4.** A cinza da casca de arroz é composta basicamente por carbono, oxigênio e silício, sendo que os dois últimos apresentam-se em teores muito mais elevados. Observou-se, também, a presença de sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ), grupos tetrédricos  $\text{SiO}_4$ , grupos silanóis (Si-OH), grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos carbonil de aldeídos e cetonas. A fase predominante no sólido é o dióxido de silício amorfo. O sólido apresentou mesoporos e uma área superficial específica de  $76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . De modo geral, observou-se que a quantidade de cobre removida diminuiu com o aumento da concentração inicial da solução. O valor máximo de adsorção (88%) e mínimo (39%) foi observado com as soluções de 200 e 1000 ppm, respectivamente. Em experimentos conduzidos com e sem agitação, observou-se que o sistema alcançou o equilíbrio após 3 h. O valor máximo de adsorção (90%) foi alcançado após 3 h com agitação. Não se observou uma influência significativa da granulometria (20-30 mesh e 60-70 mesh) na capacidade de remoção de cobre pela amostra. O valor máximo de remoção de cobre (82 %) de uma solução 400 ppm, foi observado a 25°C.

**5.5.** A adsorção de cobre pelas amostras de casca de arroz modificada com hidróxido de sódio e carbonizada e de cinza de casca de arroz pode ser descrita satisfatoriamente pelo modelo de Langmuir. Isto indica que os sítios de adsorção desses adsorventes podem ser considerados uniformes. Por outro lado, apenas as amostras de casca de arroz modificada com hidróxido de sódio e de cinza de casca de arroz podem ser descritas pelo modelo de Freundlich, indicando que, apenas nesses casos, a variação de entalpia de adsorção varia com grau de cobertura de forma logarítmica. No caso do modelo de Temkin, apenas a adsorção de cobre pelas amostras de casca de arroz modificada e de cinzas de casca de arroz podem ser consideradas adequadas, o que indica que pode-se admitir uma certa heterogeneidade dos centros de adsorção e que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção. A aceitação de mais de um modelo indica que essas considerações podem ser feitas, em função do grau de precisão desejado.

**5.6.** A cinza obtida a partir da casca de arroz apresentou capacidade de adsorção de cobre superior aos demais adsorventes mencionados (casca de arroz carbonizada e casca de arroz modificada) em toda a faixa de concentração estudada. Desse modo, a obtenção da cinza da casca de arroz é a opção mais atrativa para a preparação de adsorvente de baixo custo, para a remoção de cobre em efluentes aquosos. A aplicabilidade deste modelo indica que os sítios de adsorção dos adsorventes podem ser considerados uniformes.

## 6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos, e para dar continuidade a essa pesquisa, pode-se propor a realização dos seguintes trabalhos:

**6.1.** Preparar materiais adsorventes a partir da casca de arroz utilizando novos métodos de tratamentos químicos (ácidos ou básicos) e térmicos, como por exemplo, a produção de materiais carbonosos ativados através de uma rota economicamente viável e atrativa.

**6.2.** Utilizar análises de maior sensibilidade de determinação quantitativa de cobre (II), por exemplo, entre 0,5 e 10 ppm, para se avaliar a aplicabilidade dos adsorventes desenvolvidos neste trabalho de acordo com as normas do CONAMA.

**6.3.** Avaliar a capacidade de adsorção da casca de arroz *in natura*, da casca de arroz modificada, do carvão da casca de arroz e da cinza da casca de arroz em contato com outros metais pesados em ambiente aquoso não competitivo.

**6.4.** Avaliar a aplicabilidade casca de arroz *in natura*, da casca de arroz modificada, do carvão da casca de arroz e da cinza da casca de arroz, como adsorventes de metais pesados, em ambiente aquoso competitivo.

**6.5.** Estudar o efeito do pH na adsorção de cobre (II) pela casca de arroz *in natura*, da casca de arroz modificada, do carvão da casca de arroz e da cinza da casca de arroz.

**6.6.** Utilizar métodos que permitam avaliar a capacidade de dessorção de metais pesados pelos adsorventes estudados neste trabalho, de modo a regenerar os adsorventes.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; KANDASAMY, K.; BALAKRISHNAN, S. Iron incorporated heterogeneous catalyst from rice husk ash. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 304, p. 137-143, 2006.

ADATIA, M.H.; BESFORD, R.T. The effects of silicon on cucumber plant grown in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, London, n. 58, p. 343-351, 1986.

AKHTAR, M.; IQBAL, S.; KAUSAR, A.; BHANGER, M. I.; SHAHEEN, M. A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. **Colloids and Surfaces: Biointerfaces**, v. 75, p. 149-155, 2010.

ALBINA, D. O. Emissions from multiple-spouted and spout-fluid fluidized beds using as fuel. **Renewable Energy**, v. 31, p. 2152-2163, 2006.

AMATO, G. W. Casca: agregando valor ao arroz. Extraído da Conferência do mesmo autor, apresentada no encontro da WAITRO – World Association Industrial and Technological Research Organizations, 2002. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/20050815133443.pdf>> . Acesso em 12 jan. de 2010.

AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour. Technol*, v. 79, p. 277-299, 2001.

AMICK, J.A. Solid-State, *Sci. Technol*, v. 129, p. 864-874, 1982.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy from industrial wastewater using modified activated coconut Shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 174-181, 2007.

AN, D.; GUO, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z. A green route to preparation of silica powders with rice husk and waste gas. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 509-514, 2010.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 171-179, 2002.

ALVES, J. D.; GOULART, B. C. Atividade Pozolânica da Cinza de Casca de Arroz. In: REUNIÃO ANUAL DO IBRACON, 1981, São Paulo. Anais. São Paulo, 1981, p. M7-1-M7-2

ARORA, S.; KUMAR, M.; DUBEY, G. P. Thermal decomposition kinetics of rice husk: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 82, n. 3, 2009.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. 7º Ed. LTC, Rio de Janeiro, p. 176-181, 2002.



BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BANERJEE, S.; SEN, R.; PANDEY, R. A.; CHAKRABARTI, T. Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from rice husk and process optimization. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1680- 1686, 2009.

BAYRAMO, G.; SEMA BEKTA, L.; YAKUP ARICA, M. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B101, p. 285-300, 2003.

BENVINDO, L. A.; et al.; Tratamento de minérios, 3ra edição ver. E ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BHAT, A.; BHEEMARASETTI, R.; RAO, T. R. Kinetics of rice husk char gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 2061-2069, 2001.

BIAGINI, E.; FANTEI, A.; TOGNOTTI, L. Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues. **Thermochimica Acta**, v. 472, p. 55-63, 2008.

BISCOE, J.; WARREN, B. E. An x-ray study of carbon black. **J. Appl. Phys.**, v. 13, p. 364-371, 1942.

BODDU, V. M. et al. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 4449-4456, 2003.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sust. Energy Rev.*, n. 4, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, **Chem. Eng. J.** n. 91, p. 87-102, 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Adsorption of gases in multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CATANHEDE, L. B. et al. Uso de sílica-titânia organofuncionalizadas para remoção de Cu(II) em aguardentes. **Cienc. Tecnol. Aliment.**, v. 25, p. 500-505, 2005

CETESB—Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental- Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 15 out. 2011.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n° 6, p. 1378-1383, 2009.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Rice husk ash as na adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature. **Adsorption**, v. 12, p. 27-43, 2006.

CHEN, Y.; ZHU, Y.; WANG, Z.; LI, Y.; WANG, L.; DING, L.; GAO, X.; MA, Y.; GUO, Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process- A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 163, p. 39-52, 2011.

CHIANG, WAN. F.; FANG, H. Y.; WU, C. H.; CHANG, C. Y.; CHANG, Y. M.; SHIE, J. L. Pyrolysis kinetics of rice husk in different oxygen concentrations. **Journal of Environmental Engineering**, p. 316-325, 2008.

CHIARAKORN, S.; AREEROB, T.; GRISDANURAK, N. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 110-115, 2007.

CHIBA, R.; ANDREOLI, M.; SEO, E. S. M. Obtenção de nitreto de silício amorfo pelo processo em reação fase vapor. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004.

CHINDAPRASIRT, P.; JATURAPITAKKUL, C.; RATTANASAK, U. Influence of fineness of rice husk ash and additives on the properties of lightweight. **Fuel**, v. 88, p. 158-162, 2009.

CORTEZ, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómez, E. O. Biomassa para Energia: Editora da Unicamp, 2008.

COUTO, L. C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L. F.; CÂMARA, D. Vias de Valorização Energética da Biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

DABROWSKI, A. Adsorption- from theory to practice. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S.; GAD, H. M. H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 235, p. 1-10, 2004.

DELLA, V.; KUHN, I.; HORTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, n. 24, p. 778-782, 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HORTZA, D. Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25 2005.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, energy conver. **Manage**, n. 41, p. 633-646, 2000.

DETPHAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 6, p. 720-730, 2009.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. Poder Calorífico da Casca de Arroz, Caroço de Pêssego, Serragem de Eucalipto e de seus Produtos de Pirólise. **Ciência e Natura**, UFSM. v. 26, p. 25-32, 2004.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. San Diego: Academic Press , 1995.

DUBININ, M. M. **Chemistry and physics of carbon**, v. 2, p. 51 – 120, 1966.

EHRBURGER, P.; ADDOUN A.; ADDOUN F.; DONNET J. B. Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: Formation of activated carbons. **Fuel**, v. 65, p. 1447-1449, 1986.

EIAMSARD, S.; KAEWKOHKIAT, Y.; LELAPHATIKUL, W.; THIANPONG, C.; PROMVONGE, P. Experimental investigation of combustion characteristics in a multi-staging vortex combustor firing rice husk. **International Communications in Heat and Transfer**, v. 35, p. 139-148, 2008.

EL-SAID, A. G. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solutions onto rice husk and its ash. **Journal of American Science**, v. 6, p. 10-17, 2010.

EL SHAFEI, G. M. S. Silica chemical properties in **Adsorption on silica surfaces**. Eugène Papirer (ed.), Marcell Dekker: New York, p. 35-62, 2000.

ESPÓSITO, A., PAGNANELLI, F., LODI, A., SOLISIO, C., VEGLIÒ, F. Carmo: de acordo com o manual da UFBA, a partir de 3 autores, pode-se atribuir o termo Et al. (colocar todos os autores); Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: na equilibrium study at different pH and biomass concentration. **Hydrometallurgy**, v. 60, p. 129-141, 2001.

FANG, M.; YANG, L.; CHEN, G.; SHI, Z.; LUO, Z.; CEN, K. Experimental study on rice husk combustion in a circulating fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1273-1282, 2004.

FAULON, J. L.; HATCHER, P. G; MATHEWS, J. P; CARLSON, G.A. Correlation between microporosity and fractal dimension of bituminous coal based on computer-generated models. **Energy & Fuels**, v. 8, p. 408-414, 1994.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F. SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Scienc**, v. 278, p. 1-8, 2004.

FETTER, C. W. Contaminat hydrogeology. U.S.A: Macmillan Publishing Company, p. 458, 1993.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FILHO, J. R. F.; FREITAS, J. J. R.; SILVA, L. P.; FREITAS, J. C. R. Investigando cinza da casca do arroz como fase estacionária em cromatografia: uma proposta de aula experimental nos cursos de graduação. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 416-419, 2012.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 28, p. 1055-1060, 2005.

FONSECA, M.G; BERGMANN, C.P. Relação entre microestrutura e condutividade térmica de um isolante térmico de cinza de casca de arroz. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2009.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non- graphitizing carbons. **Proc. Roy. Soc.**, 209A, p. 196 – 218, 1951.

FRANKLIN, R. E. The structure of graphitic carbons. **Acta Cryst.**, v. 4, p. 253-261, 1951.

FREITAS, Jair Carlos Checon de. **Estudos de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**. 2000. 173 f. Tese (Doutorado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2000.

FREUNDLICH, H.; Ueber die Adsorption in Loesungen. **Z.; Physik. Chem.**, v. 57, p. 385-470, 1907.

FULAZZAKY, M. A. Determining the resistance of mass transfer for adsorption of the surfactants onto granular activated carbons from hydrodynamic column. **Chemical Engineering Journal**, p. 832-840, 2011.

GASTALDINI. A. L. G.; ISAIA, G. C.; HOPPE, T. F.; MISSAU, F.; SACIOTO, A. P. Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: a technical and economic feasibility study. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3411-3419, 2009.

GIVI, A. N.; RASHID, S. A.; AZIZ, F. N. A.; SALLEH, M. A. M. Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2145-2150, 2010.

GOLÇALVES, M. R. F.; BERGMANN, C. P. Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 2059-2065, 2007.

GOLDSTEIN, I. S. Organic Chemicals from Biomass. **Florida: CRC Press**, Boca Raton, 1997.

GRAY, M.R; COORCORAN, W.H.; & GAVALAS, G.R. Pyrolysis of a wood derived material. **Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev**, v. 24, p. 646-647, 1985.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption. Surface Area and Porosity. 2nd Edition, London: Academic Press, 1982.

GUO, Y.; YANG S.; YU K.; ZHAO J.; WANG, Z.; XU, H. The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. **Mater. Chem. Phys.**, v. 74, p. 320-323, 2002.

GUPTA, V. K.; MITTAL, A.; JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S. Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials activated carbon and activated husks. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 80-86, 2006.

GUPTA, S.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 226-233, 2009.

HASLINAWATI, M. M.; MATORI, K. A.; WAHAB, Z. A.; SIDEK, H. A. A.; ZAINAL, A. T. Effect of temperature on ceramic from rice husk ash. **International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS**, v. 9, n. 9, 2009.

HEVERETT, D. H. IUPAC manual appendix II, partI. **Pure appl. Chem.**, v. 31, p. 579-638, 1972.

HOFFMANN, R.; JAHN, S. L. BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Santa Maria, RS

HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. In: IX Congresso Brasileiro de Energia, IV Seminário Latino-Americano de Energia, 2002. v. III. p. 1138-1143

HSU, S. T.; CHEN, L. C.; LEE, C. C.; PAN, T. C.; YOU, B. X.; YAN, Q. F. Preparation of methacrylic acid-modified rice husk improved by an experimental design and application for paraquat adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 465-470, 2009.

HSU, S. T.; PAN, T. C. Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk. **Bioresource Technology**, v. 28, p. 3617-3621, 2007.

HU, SONG.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M.; QIU, J.; FU, P. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1096-1105, 2008.

ILER, R. K., The chemistry of silica. New York: John Wiley e Sons, 1979.

International Union of Pure and Applied Chemistry. **Pure & Appl. Chem.** 66 (1994) 1739;

International Union of Pure and Applied Chemistry. **Pure & Appl. Chem.** 57 (1985) 603)

ISRAELACHVILI, J. Intermolecular & surface forces. 2<sup>o</sup> edição, San Diego: Academic Press Limited, 1991.

JAIN, A. K.; GOSS, J. R. Determination of reactor scaling factors for throatless rice husk gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, p. 249-256, 2000.

JENKINS, B.M. Fuel properties for biomass materials. Internacional Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels. Delhi, 21-23 maio, 1990.

JR, M. A. S.; FREITAS, J. C.C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

KARERA A.; NARGIS, S.; PATEL, M. Silicon-based materials from Rice husk. **J. Sci. & Ind. Res.**, v. 45, p. 441-448, 1986.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresour. Technol.**, n.73, p. 257-267, 2007.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and Rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6908-6816, 2008.

KAPUR, T.; KANDPAL, T. C.; GARG, H. P. Electricity generation from rice husk in Indian rice mills; potential and financial viability. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p. 393-403, 1996.

KATSUKI, H.; FURUTA, S.; WATARI, T.; KOMARNENI, S. ZSM-5 zeolite/porous carbon composite: Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis from carbonized Rice husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 145-151, 2005.

KATSUKI, H.; KOMARNENI, S. Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1749-1753, 2009.

KHALID.N.; RAHMAN, A.; AHMAD, S.; TOHEED, A.; AHMED, J. Adsorption behavior of rice husk for the decontamination of chromium from industrial effluents. **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry**, v. 240, p. 775-81, 1999.

KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de arroz de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 3, p. 351-362, 2009.

KUMAGAI, S.; SHIMIZU, Y.; TOIDA, Y.; ENDA, Y. Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on Rice husk activated carbon. **Fuel**, v. 88, p. 1975-1982, 2009.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198-1202, 2006.

KUMAR, U. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal. **Scientific Res. Essay**, v. 1, p. 33-37, 2006.

KURAL Orhan. Coal: Resource, properties, utilization, pollution. Istanbul: Mining Faculty, 1994.

KURNIAWAN, T. A. et al. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Sci. Total Environ.**, v. 366, p. 409-426, 2006.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Left.**, v. 10, n. 2, p. 137-142, 1988.

LANGMUIR, I.; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

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.

LENZA, R. F. S.; VASCONCELOS, W. L.; Preparation of sílica by sol-gel method using formamide. **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 189-194, 2001.

LI, J.; LIU, J.; LIAO, S.; YAN, R. Hydrogen-rich gás production by air-steam gasification of rice husk using supported nano-NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7399-7404, 2010.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; JUAN-JUAN J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. **Carbon**, v. 42, p. 1371-1375, 2004.

LIN, K. S.; WANG, H. PAUL.; LIN, C. J.; JUCH, C. A process development for gasification of rice husk. **Fuel Processing Technology**, v. 55, p. 185-192, 1998.

LIN, F.S.; CHANG, T.S.; REI, M.H. Rapid Pyrolysis of Rice Hull in Curie-Point Pyrolyzer, **Agr. Wastes**, n. 18, p. 103-121, 1986.

LIN, S. et al. A process development for gasification of Rice husk. **Fuel Process. Technol.**, v. 55, p. 185-192, 1998.

LINHARES, L. A et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008).

LIOU, T. H. Evoluion of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of Rice husk. **Carbon**, v. 42, p. 785-794, 2004.

LIOU, T. H.; WU S. J. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from Rice husk under base- and acid-treated conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 693-703, 2009.

LIU, Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review, Elsevier-separation and purification technology, v. 61, p. 229-242, 2008.

LOHMANN, T.W. **Modelling of Reactions in Coal Pyrolysis**. Institute of Applied Mathematics and Statistics, Ph.D. thesis, Munich University of Technology, Munchen, Germany, , 2001.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3. Ed. London: Chapman & Hall, 1991.

LUDWIG, R.; ARAÚJO, A. S.; PUTTI, F. F. Usina Termelétrica a partir da Casca de Arroz. VIII Fórum Ambiental da Alta Paulista. v. 8, n. 7, p. 79-93, 2012.

MADHIYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Co-combustion of rice husk with coal in a cyclonic fluidized-bed combustor ( $\psi$ -FBC). **Fuel**, v. 88, p. 132-138, 2009.

MADHIYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC). **Applied Engineering**, v. 30, p. 347-353, 2010.

MAITI, S.; DEY, S.; PURAKAYASTHA, S.; GHOSH, B. Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2065-2070, 2006.

MANOCHA, S. Porous Carbons. **Sadhana**, v. 28, Parts 1 & 2, p. 334-348, 2003.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 13-20, 1998.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, p. 19-31, 1999.

MANSARAY, K. G.; GHALY, A. E.; AL-TAWEEL, A. M.; HAMDULLAHPUR, F. Air gasification of rice husk in dual distributor type fluidized bed gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, p. 315-332, 1999.

MAYER, Flávio Dias; CASTELLANELLI, Carlo Alessandro; HOFFMANN, Ronaldo. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: **XXVII ENEGEP, Encontro Nacional de Engenharia da Produção**, 2007, Foz do Iguaçu, PR. Gestão Ambiental, p. 1-10, 2007.

MARTINEZ, J. M. M. **Adsorción física de gases y vapores por carbones**. Univesidade de Alicante, 1988.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: **XIII Simpósio de Engenharia de Produção**, SIMPEP, Bauru, SP, p. 1-11, 2006.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S. The Removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite, Centre de Developpement des Materiaux, Lab. The Trait. Des. Minerais, BP. 43, p. 621-629, 1997.

MIMURA, A. M. S.; VIERIA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional 2004, Ano Base 2003. Secretaria de Energia, República Federativa do Brasil, 2004.



MONIER, M.; AYAD, D. M.; WEY, Y; SARHAN, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 962-970, 2010.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K; SAILENDRANATH MANDAL, S.; DAS, S. K. The sorption of Lead (II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, 2009, p. 1254-1264.

NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; KENTGENS, A. P. M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of Rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 861-869, 2008.

NAKBANPOTE, W.; GOODMAN, B. A.; THIRAVETYAN, P. Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 304, p. 7-13, 2007.

NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETI, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. **Miner. Eng.**, v. 13, p. 391-499, 2000.

NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A. N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, pg. 533-546, 1998.

NDAZI, B. S.; KARLSSON, S. TESHAI, J. V.; NYAHUMWA, C. W. Chemical and physical modifications of rice husk for use as composite panels. **Composites. Part A**, v. 38, p.925-935, 2007.

NEHDI, M.; DUQUETTE, J. EL DAMATTY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1203-1210, 2003.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, 2008, 3935-3948.

ODA, George Akira. **Estudo da atividade pozolânica da sílica de cinza de casca de arroz em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, 2003.

OZTURK, A.; ARTAN, T.; AYAR, A.; Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor*A3 (2), **Colloids and Surfaces B**, v. 34, p. 105-11, 2004.

PARK, B. D.; WI, S. G.; LEE, K. H.; SINGH, A. P.; YOON, T. H.; KIM, Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 319-327, 2003.

PARK, B.; WI, S. G.; LEE, K. H.; SINGH, A. P.; YOON, T.; KIM, Y. S. X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk surface modified with maleated polypropylene and silane. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 353-363, 2004.

PARK, D. K.; SEO, M. W.; GOO, J. H.; KIM, S. D.; LEE, S. H.; LEE, J. G.; SONG, B. H. Pyrolysis characteristics of sawdust and rice husk. **Journal Korean Ind. Eng. Chemical**, v. 18, n. 5, p. 415-423, 2007.

PATRICK, John W. **Porosity and applications**. New York: John Wiley & sons, 1995.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHEIRO, M. V.; MELLADO, A.; ORDONEZ, L. M. Determination of amorphous sílica in Rice husk ash by a rapid analytical method. **Cemento and Concret Research**, v. 31, 2001, p. 277-231.

PERI, J. B. Infrared study of OH and NH<sub>3</sub> groups on the surface of dry silica aerogel, **J. Phys. Chem.**, v. 70, p. 2937-2945, 1966.

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L. L.; CLOIREC, P. L.; NGUYEN, H. T. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon** 44, p. 2569-2577, 2006.

PIFFER, L. Análise Paramétrica de um Gaseificador de Resíduos de Madeira. Disponível em: < <http://ucsnews.ucs.br/ccet/deme/emsoares/inipes/gasequi.html>>. Acesso em: 03 jan. 2005.

PINHEIRO, A. C.; GAIDZINSKI, R.; SOUZA, V. P. Estudo do tratamentos alternativo de efluentes com a utilização de casca de arroz. **XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM**.

PRASAD, C. S.; MAITI, K. N.; VENUGOPAL, R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions. **Ceramics International**, v. 27, p. 629-635, 2001.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; HAMDAN, H.; SULIKOWSKI, B. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste manage**, v. 26, p. 1173-1183, 2006.

PROCOBREBRASIL – Disponível em: < <http://procobre.org/pt/.acessado>>. Acesso em: 20 dez. 2011.

PRUDÊNCIO J. R; SANTOS, S.; DAFICO, D.A. Cinza da casca de arroz. **Coletânea Habitare** – vol. 4, 2003 – Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. Cap. 8. p. 240-261.

PRUDÊNCIO, J. R., SANTOS, S. Estudo comparativo da Pozolanicidade de cinza volante e cinza de casca de arroz. **VII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, Florianópolis, 1998. p. 879-884.

QIAOQUN, S.; HUILIN, LU.; WENTIE, L.; YURONG, H.; LIDAN, Y.; GIDASPOW, D. Simulation and experiment of segregating/mixing of rice husk-sand mixture in a bubbling fluidized bed. **Fuel**, v. 84, p. 1739-1748, 2005.

REDDAD, Z. et al. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 2067-2073, 2002.

ROCHA, J.D.; OLIVARES, G.E.; MESA, P.J.M et al.; The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil. **In: Proceedings of the VII World Renew Energy Congress**, junho/julho 2002, Colônia Alemanha, CD ROM, 5 páginas. ISBN 008 0440 797.

ROCHA, J.D.; PÉREZ, J.M.M.; CORTEZ, L.A.B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de pirólise de Biomassa, curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; LINARES- SOLANO, A. **Chemistry and physics of carbon**, v. 21, New York: Marcel Decker, 1989.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. M.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, pp. 1739-1758, 1994.

ROVIDA, P. A. C.; SAGRILLO, V. P. D. Obtenção de sílica de alta pureza a partir do tratamento químico e térmico da cinza de casca de arroz. **V Jornada de iniciação Científica. III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.**

ROZAINEE, M.; NGO, S. P.; SALEMA, A. A.; TAN, K. G.; ARIFFIN, M.; ZAINURA, Z. N. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 703-713, 2008.

RUCATTI, E. G.; KAYSER, V.H. Produção e Disponibilidade de Arroz por Região Brasileira. Instituto Riograndense do Arroz. Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

RUKZON, S.; CHINDAPRASIRT, P.; MAHACHAI, R. Effect of grinding on chemical and physical properties of rice husk ash. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 2, p. 249, 2009.

SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L. Ligninas-Métodos de Obtenção e Caracterização Química, *Ciência Rural*, p. 3- 5, Santa Maria, setembro/outubro 2001.

SCHNEIDER, P. Adsorption Isotherms of Microporous-Mesoporous Solids Revisited. **Applied Catalysis A: General**, v. 129, p. 157, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 2213-2217, 1999.

SCHNIEWIND, A.P. Thermal Properties, *Encyclopedia of Wood & Wood-Based materials*, 1<sup>st</sup> ed, Elmsford, Ny, Ed. Concise, 271-273, 1989.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, pp. 603-619, 1985.

SINGH, R. I.; MOHAPATRA, S. K.; GANGACHARYULU, D. Studies in a atmospheric bubbling fluidized-bed combustor of 10 MW power plant based on rice husk. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 3086-3103, 2008.

SHARMA, A.; RAO, T. R. Kinetics of pyrolysis of Rice husk. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 53-59, 1999.

SING, K. S. W. IUPAC: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure appl. Chem.**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: Fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1981.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Nova Iorque, McGraw-Hill Book Co., Inc, 1975.

SNYDER, G.H.; JONES, D.B.; GASCHO, G.J. Silicon fertilization of rice on Everglades Histosols. **Soil Sci. Soc. Am. J. Madison**, n. 50, p. 1259-1263, 1986.

SRIVASTANA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Removal of Cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Coloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 32, 2008, p. 172-178.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 5861-587, 2001.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

TASAY, M-T.; CHANG, F-W. Characterization of rice husk ash-supported nickel catalyst prepared by ion exchange. **Appl. Catal., A**, v. 203, p. 15-22, 2000.

TASHIMA, M. M.; SOUSA, L. C.; AKASAKI, J. L.; SILVA, E. J.; MELGES, J. L. P.; BERNABEU, J. J. P. Reaproveitamento da cinza de casca de arroz na construção civil. **HOLOS Environment**. v. 11, n. 1, p. 81-87, 2011.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, n. 2, v. 15, 1992, p. 147-153.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 22-28, 2007.

TSOUMIS, G. T. Science and Technology of Wood: Structure, Properties, Utilization: Chapman & Hall, 1991.

TURMANOVA, S. Ch.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites. Turmanova et al. – *Express Polymer Letters*. v. 2, n. 2, p. 133-146, 2008.

UMEDA, J.; KONDOH, K.; KAWAKAMI, M.; IMAI, H. Powder metallurgy magnesium composite with magnesium silicide in using rice husk silica particles. **Powder Technology**, v. 189, p. 399-403, 2009.

VALDIVELAN, V.; KUMAR, V. K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 286, p. 90-100, 2005.

VADIVELLOO, J.; NURFARIZA, B.; FADEL, J. G. Nutritional improvement of Rice husks. **Animal feed Science and Technology**. v. 151, p. 299-305, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; SILVA, M. G. C.; CARNEIRO, C. N.; FILHO, A. A. M. Influence of the system on adsorption of Pb (II) and Cu (II) by Rice husks ash: kinetic study. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 1213-1218, 2011.

VLAEV, L. T.; MARKOVSKA, I. G.; LYUBCHEV, L. A. Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. **Thermochimica Acta**, v. 406, p. 1-7, 2003.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools, **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190. 2003

VOLESKY, B. Sorption and biosorption, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

WALCARIUS, A.; ETIENNE, M.; DELACOTE, C. Uptake of inorganic Hg<sup>2+</sup> by organically modified silicates. **Analytica Chimica Acta**, v. 508, p. 87-98, 2004.

WANG, L.; LIN, C. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 39, p. 367-373, 2008.

WANG, H.P.; LIN, K.S.; HUANG, Y. J.; M.C.; TSAUR, K.L.; J. HAZARD. Mat, Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash, n. 58, p.147-157, 1998.

WIKIPEDIA- Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cobre>>. Acesso em: 04, acessado em 04 ago. 2011.

WILLIAMS, P.T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493-513, 2000.

WONG, K. K. et al. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 50, p. 23-28, 2003.

WYPYCH, F.; ADAD, L.B.; MATTOSO, N.; MARANGON, A.A.; SCHREINER, W. H.; Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysolite and phlogopite structures. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 283, p. 107-112, 2005.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, p. 219-224, 2001.

YIN, X. L.; WU, C. Z.; ZHENG, S. P.; CHEN, Y. Design and operation of a CFB gasification and power generation system for rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 182-187, 2002.

ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 6, p. 963-977, 1996.

ZHANG, R.; ZHONG, Z.; HUANG, Y. Combustion characteristics and kinetics of bio-oil. **Front. Chem. Eng. China**, v. 3, p. 119-124, 2009.

ZOUBOULIS, A. I; LOUKIDOU, M. X; MATIS, K. A; Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 909-916, 2004.

ZUCCO, L. L.; BERALDO, A. L. Efeito da adição de cinza da casca de arroz em misturas cimento-casca de arroz. **Eng. Agríc., Jaboticabal**, v. 28, n. 2, p. 217-226, 2008.