

Artigo

Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co²⁺ and Ni²⁺)**Penha, R. S.; Santos, C. C.; Cardoso, J. J. F.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B****Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (3), 588-604. Data de publicação na Web: 29 de janeiro de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Chemically Treated Rice Husk as Low-Cost Adsorbent for Metal Ions Uptake (Co²⁺ and Ni²⁺)**

Abstract: Rice husk is an agricultural byproduct and its final disposition has been a serious environmental problem. However, it can be conveniently applied to the sorption of undesirable species from aqueous medium. This work investigated the sorption characteristics for Co²⁺_(aq) and Ni²⁺_(aq) ions and the best conditions of the sorption processes onto *in nature* (IN) and modified rice husks. Chemical treatments were performed by treating rice husk with phosphoric acid (AF) and phosphoric acid/urea (AFU). The experiments were conducted in aqueous solution, pH 4.8, and under constant temperature (28 ± 1 °C) and stirring. Kinetics and isotherms models were applied to the experimental data. The observed order for the maximum adsorption capacities (mmol.g⁻¹) were: Co²⁺: 0.10 IN < 0.80 AF < 1.60 AFU, and Ni²⁺: 0.08 IN < 0.55 AFU < 0.75 AF.

Keywords: Rice husk; adsorption; heavy metals.

Resumo

A casca de arroz é um resíduo agrícola e a sua disposição final tem sido um sério problema ambiental. Entretanto, pode ser convenientemente empregado para a remoção de espécies indesejáveis em meio aquoso. Este trabalho investigou as características de sorção para os íons Co²⁺_(aq) e Ni²⁺_(aq), e as condições ótimas para os processos de adsorção sobre a casca de arroz *in natura* (IN) e modificadas. Os tratamentos químicos foram realizados com o ácido fosfórico (AF) e ácido fosfórico/ureia (AFU). Os experimentos foram conduzidos em meio aquoso, pH 4,8, e sob temperatura (28 ± 1 °C) e agitação constantes. Modelos cinéticos e de equilíbrio foram aplicados aos resultados experimentais. A ordem observada para as capacidades máximas de adsorção (mmol.g⁻¹) foram: Co²⁺: 0,10 IN < 0,80 AF < 1,60 AFU, e Ni²⁺: 0,08 IN < 0,55 AFU < 0,75 AF.

Palavras-chave: Casca de arroz; adsorção; metais pesados.

* Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Campus do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

✉ cwb.bezerra@ufma.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160045](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160045)

Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co²⁺ and Ni²⁺)

Rosiane S. Penha, Clayane C. Santos, Jaciene J. F. Cardoso, Hildo A. S. Silva, Sirlane A. A. Santana, Cícero Wellington B. Bezerra*

Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, Av. dos Portugueses, 1966, Campus do Bacanga, CEP 65080-805, São Luís-MA, Brasil.

* cwb.bezerra@ufma.br

Recebido em 27 de janeiro de 2015. Aceito para publicação em 25 de janeiro de 2015

1. Introdução
2. Parte Experimental
3. Resultados e Discussão
 - 3.1. Caracterização do Adsorvente
 - 3.2. Estudo de Adsorção
4. Conclusão

1. Introdução

A Biomassa, que pode ser considerada como verdadeira reserva verde de energia acumulada através do processo de fotossíntese, é um dos recursos materiais mais estratégicos e eficientes para o desenvolvimento das nações. O seu atrativo representa, entre outras coisas, o grande potencial em geração de energia elétrica. Neste sentido algumas vantagens podem ser citadas: o caráter renovável, a abundância e a possibilidade de descentralizar a sua produção.¹

O Brasil, sendo um país tropical de vasta extensão territorial e rico em terras cultiváveis e florestas, produz uma quantidade de alimentos suficiente para saciar mais de 150 milhões de

habitantes/ano, o que significa também a geração de resíduos agrícolas em larga escala. Estes resíduos representam uma preocupação ambiental e custos para a sociedade, haja vista grandes volumes e variedades serem acumulados e descartados em lixões e aterros sanitários. Um exemplo nacional destes resíduos é a casca de arroz. A lavoura orizícola brasileira se destaca como a nona maior do mundo, com uma produção em 2009/2010 de mais de 11 milhões de toneladas.² Nas indústrias de beneficiamento do arroz, o subproduto mais volumoso é a casca. Para cada 100 kg de arroz, estimam-se que sejam obtidos 68 kg de grãos, 10 kg de farelo e 22 kg de casca.³ A quantidade de casca produzida no Brasil é de, aproximadamente, 12 milhões de t/ano.⁴ Devido à sua natureza abrasiva, baixa densidade, baixo valor nutritivo, fibrosidade, elevada dureza e baixa degradabilidade,

poucas alternativas para a utilização deste material têm sido relatadas na literatura, e ainda é prática bastante comum o depósito deste resíduo a céu aberto e nas margens dos rios, em um descarte prejudicial e criminoso. Entre as alternativas existentes para aplicações da casca de arroz, destacam-se: a construção civil, utilizando-a na fabricação de blocos; a geração de calor, devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 16.720 kJ/kg); ração animal, fertilizante e corretivo de solo; fabricação de concretos de alto desempenho e pigmentos cerâmicos.³⁻⁵

Além do acúmulo de resíduos sólidos e a disposição final inadequada, outro sério problema contemporâneo é a poluição dos recursos hídricos decorrente do descarte de águas residuárias industriais, de efluentes domésticos e das atividades agrícolas. Dentre os principais poluentes, destacamos os íons de metais, cuja concentração em ambientes aquáticos pode representar potencial risco à sustentabilidade dos mesmos.⁶ Além das atividades industrial e de mineração, outras fontes comuns de contaminação são: o intemperismo de rochas, a erosão de solos ricos destes materiais e efluentes domésticos. Os avanços tecnológicos e a ausência de uma política efetiva de coleta e de tratamento de alguns produtos aumentam de maneira surpreendente a concentração de metais pesados nestes ambientes aquáticos.⁷⁻¹¹

Assim, de um lado temos um amontoado de resíduos agrícolas e florestais que, sem perspectivas razoáveis de uso, transformam-se em um verdadeiro entrave ambiental e, por outro, recursos hídricos sendo impactados pelo descarte desenfreado de espécies indesejáveis, como é o caso de metais pesados. Deste modo, estudos que promovam e viabilizem o aproveitamento daqueles resíduos e a descontaminação de áreas agredidas são de bastante relevância e interesse.¹¹⁻¹⁶

Levando em consideração essa preocupação, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a potencialidade da casca de arroz, resíduo abundante em diversos estados brasileiros, como adsorvente para

íons de metais pesados, especificamente Co^{2+} e Ni^{2+} , a partir das suas respectivas soluções aquosas.

2. Parte Experimental

A casca de arroz utilizada neste trabalho foi proveniente do município de Itapecurú – MA. Todos os reagentes usados foram de grau analítico (Merck). As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir de seus respectivos sais: $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e na faixa de concentração de 10^{-2} a 10^{-3} mol L⁻¹. Água deionizada foi empregada para o preparo de todas as soluções.

Ácido fosfórico, N,N-dimetilformamida e ureia, foram usados para o tratamento do adsorvente. Solução tampão de acetato de sódio e ácido acético, pH 4,8, foi empregada para manutenção do pH, e ensaios com nitrato de chumbo foram conduzidos para a certificação da completa remoção de traços de ácido fosfórico.

O material foi lavado até condutividade constante, seco em estufa (50 °C) por 24 h, posteriormente triturado em moinho de facas marca Fritsch, modelo Puvrizete 14 e em seguida passado em peneiras (padrão ABNT) para obtenção da faixa granulométrica desejada (0,088 - 0,177 mm).

A matriz *in natura* (IN) foi caracterizada por análises físico-químicas (umidade, cinzas, fibras, proteínas, amido, lipídios e carboidratos)^{17,18}, espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN), difração de Raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e análise elementar (% C, H e N).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram medidos na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, em um espectrômetro Bomem–Hartmann & Braun, modelo MB-series, com transformada de Fourier, com resolução de 4 cm⁻¹ empregando-se uma pastilha de KBr.

As micrografias foram obtidas em um

microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6360 LS. Os termogramas foram obtidos empregando-se o aparelho termogravimétrico TG Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950. O intervalo de temperatura explorado foi de 25 a 980 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

As análises do teor de nitrogênio, hidrogênio e carbono contidos na casca de arroz foram realizadas em um aparelho de análise elementar modelo 2400, da Perkin Elmer.

A casca de arroz foi ativada com soluções de ácido fosfórico (AF), e ácido fosfórico e ureia em dimetilformamida (AFU). Para a primeira modificação¹⁹ (AF), 15,0 g de casca de arroz foram tratados com 100 mL de ácido fosfórico 1,0 mol L⁻¹, a temperatura ambiente, sob agitação por 24 horas. Após esse tempo, o material foi lavado a quente com água deionizada, até pH neutro e completa ausência de fosfato na água de lavagem do adsorvente (teste com solução de nitrato de chumbo 0,02 mol L⁻¹, pH 5,0, tamponado com ácido acético 0,03 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,07 mol L⁻¹). O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C.

A segunda rota de modificação²⁰ envolveu a adição de 2,0 g de ácido fosfórico e 100,0g de ureia e 200mL de dimetilformamida. 10,0 g da casca de arroz foram acrescentados ao

sistema e a temperatura foi estabelecida em 70 °C por 1 h, sob agitação constante. O sólido (AFU) foi então filtrado e lavado de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

Os experimentos de adsorção foram realizados por batelada e em triplicatas, da seguinte maneira: em recipientes contendo 0,1 g dos adsorventes foram adicionados 0,02 L das soluções aquosas dos metais em concentrações 10⁻⁴ a 10⁻² molL⁻¹ e pH 4,8. O sistema foi mantido sob agitação (50 rpm) e temperatura constantes (27 °C) em uma bancada de agitação Shaker MA 420-Marconi. O tempo de contato variou de 1 a 120 min. A escolha do pH foi motivada por trabalhos anteriores^{14,20}, os quais estabeleceram pH ótimos entre os valores 4-5.

As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, através do espectrofotômetro Varian, modelo Spectr AA 50. As quantidades adsorvidas foram calculadas aplicando-se a Eq. 1. Onde: Γ é quantidade de íon adsorvida por massa do adsorvente, C_i é a concentração do cátion na solução inicial (mol L⁻¹); C_{eq} é a concentração do cátion no equilíbrio (mol L⁻¹); V é o volume da solução adicionada (L); M é a massa do material adsorvente (g).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{M} \quad \text{Eq. 1}$$

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do Adsorvente

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises bromatológicas da casca de arroz. Há uma concordância entre os resultados obtidos com os reportados na literatura. Uma característica dessa matriz é o seu elevado

teor de fibras e amido, e a presença de substâncias com grupamentos funcionais oxigenados, indicando que a casca de arroz pode atuar como adsorvente em processos de remoção de espécies indesejáveis. Estes grupos oxigenados foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, conforme indicado na Figura 1. A presença do grupamento funcional -OH é confirmada por uma banda larga entre 3000 e 3750 cm⁻¹. Os picos observados na faixa de 3000-2760 cm⁻¹ são atribuídos às

ligações C-H, característicos da estrutura lignocelulósica. As bandas localizadas em 1630 e 1660 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos grupos C-O e C-OH,

principalmente de aldeídos e cetonas. E o pico 1051 cm^{-1} é característico do grupamento siloxano (Si-O-Si).¹⁹⁻²³

Tabela 1. Análises físico-químicas da casca de arroz *in natura*

Ensaio	Valor (%)		Referências
	Este trabalho	Literatura	
Umidade	6,35 ± 0,50	—	-
Cinzas	20,0 ± 0,24	13,2 – 21,0	[3,21]
Proteínas	6,87 ± 0,41	2,0 – 2,8	[21]
Carboidratos	22,2 ± 0,98	22,0 – 34,0	[21]
Amido	16,6 ± 0,68	17,60	[22]
Lipídios	0,55 ± 0,01	0,3 – 0,8	[21]
Fibras	46,4 ± 0,24	34,5 – 45,9	[21]

A casca de arroz apresenta elevado teor de cinzas e baixo conteúdo proteico. A literatura destaca também que a casca de arroz é rica em sílica (94,5 % do conteúdo das cinzas). A presença de sílica e, portanto, de grupos silanois (–SiOH) na superfície da casca

de arroz, ou em cinzas e carvão preparados a partir da casca, tem sido apontada, juntamente com outros grupos oxigenados, como sítios de adsorção para espécies iônicas.^{4,5,24,25}

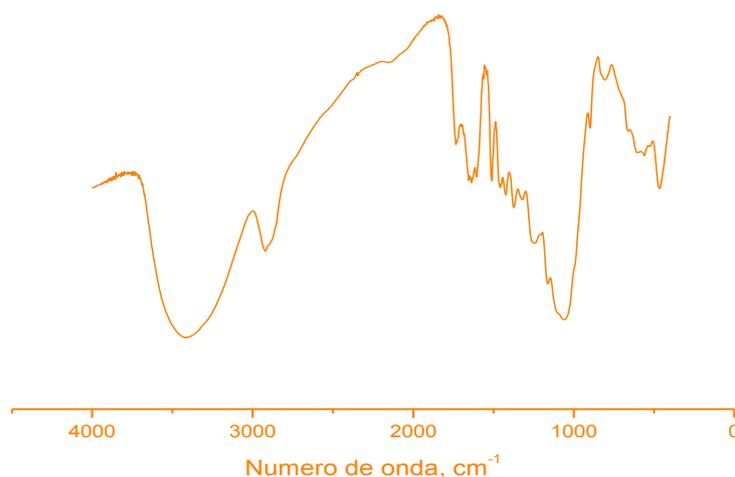


Figura 1. Espectro vibracional da casca de arroz *in natura* (IN)

O espectro de RMN de ¹³C para casca de arroz IN é mostrado na Figura 2. Os sinais

observados são característicos de materiais celulósicos associados às linhas de

ressonância da glicose que apresenta sinais diferentes, como segue: a 74, 76 e 106 ppm; a 85 e 89 ppm; a 64 e 65 ppm. A presença de regiões celulósicas amorfas e cristalinas foram confirmadas devido linhas de ressonância a 85 e 89 ppm, respectivamente. Identificaram-se também grupos metoxil, a

57 ppm, e carbono aromático de 115 a 145 ppm, aproximadamente. Os sinais a 22 ppm (carbono do grupamento metil) e 175 ppm (carbono do grupamento carboxil) puderam ser também observados.^{26,27} Tais resultados corroboram com os resultados observados por infravermelho apresentados na Figura 1.

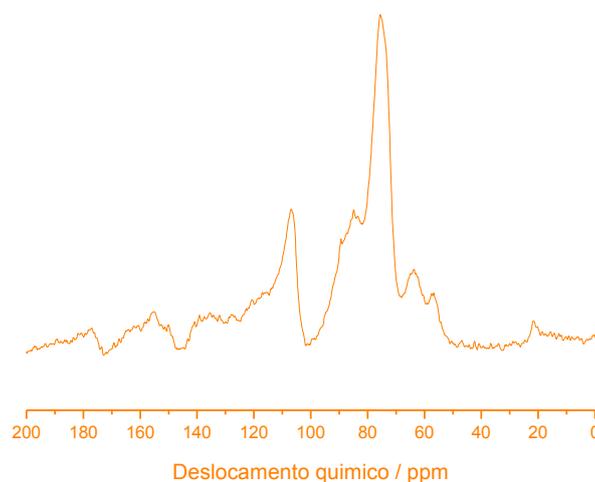


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C para a casca de arroz *in natura* (IN)

As micrografias do adsorvente (Figura 3) revelaram um material com morfologia irregular, poroso e com presença de sulcos, cujos diâmetros variaram de 10 a 20 μm . A análise da área superficial indicou que os diâmetros dos poros são da ordem de 6,9

nm, dentro da faixa de materiais mesoporosos. A Tabela 3 apresenta os valores experimentais da área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros referentes à casca de arroz *in natura*.

Tabela 3. Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para a casca de arroz *in natura*

Análises	Valores
Área superficial	1,13 m^2g^{-1}
Volume médio dos poros	1,94 $\times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$
Diâmetro médio dos poros	69,00 Å

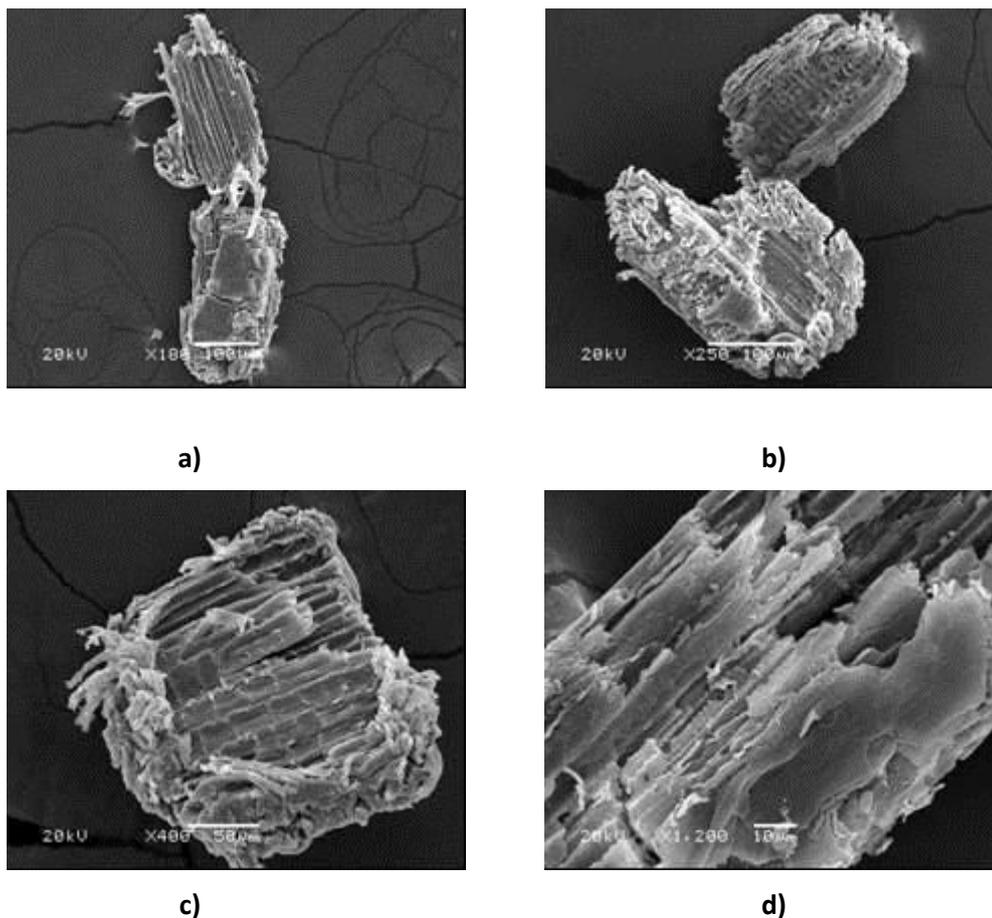


Figura 3. Micrografias das partículas de casca de arroz IN. Nível de magnificação: a) 100x; b) 250x; c) 400x; d) 1200x

Não há muitos trabalhos na literatura que apresentem a área superficial da casca de arroz. Entretanto, a título de ilustração, Chockalingam e Subramanian²⁸ quando aplicaram casca de arroz para a remoção dos íons $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} , observaram que a mesma apresentava uma área de $0,68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e ainda, Oliveira²⁹ trabalhou com um farelo de arroz de área superficial $0,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Assim, a área deste lignocelulósico é relativamente baixa, o que limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto, diminui a velocidade e capacidade de adsorção.

Zhang *et al.*¹⁹ observaram que o tratamento da casca de arroz com solução de H_3PO_4 favoreceu ao processo de remoção de íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, com aproximadamente 89% da remoção deste íon de metal. Oshima *et al.*²⁰ promoveram a fosforilação da celulose de origem bacteriana em dimetilformamida e presença de ureia, adsorvendo íons de

metais. Estes tratamentos foram também realizados com a casca de arroz com o objetivo de comparar as respectivas capacidades de adsorção. O efeito do tratamento ácido sobre a matriz casca de arroz foi estudado por DRX, IV, análise elementar, MEV e TGA.

De acordo com os difratogramas obtidos, Figura 4, nenhuma alteração aconteceu em nível estrutural de modo a permitir mudanças significativas na cristalinidade do adsorvente. O alargamento do sinal é típico de materiais amorfos, e os picos de difração observados para valores de 2θ , foram: $16,2^\circ$; $22,0^\circ$ e $34,6^\circ$, os quais podem ser atribuídos aos planos (101), (002) e (040) da celulose tipo II, indicando cristalinidade parcial.^{30,31} Varma & Chavan³² no estudo das mudanças de cristalinidade entre a celulose e formas oxidadas, observou mudanças nos difratogramas apenas para grandes variações

de cristalinidade (da ordem de 60%). As variações se refletiram principalmente na intensidade do sinal. Neste trabalho, não foi possível semelhante constatação, provavelmente porque a matriz *in natura* apresenta um nível pequeno de cristalinidade, e as alterações pelo efeito do tratamento tenha sido em menor proporção.

A Figura 5 ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho das matrizes IN, AF e AFU. Nenhuma variação espectral significativa foi observada após os tratamentos, indicando que tais superfícies contem os mesmos grupos funcionais.

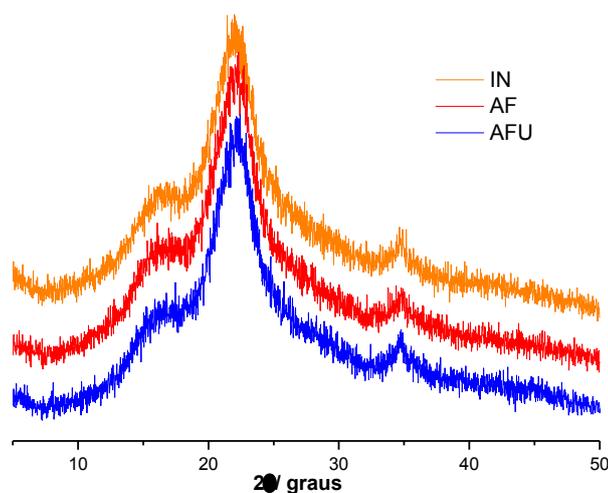


Figura 4. Difratogramas da casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e ureia (AFU)

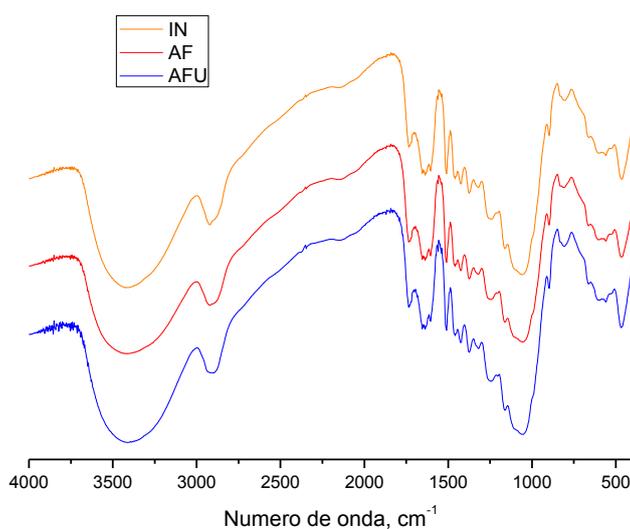


Figura 5. Espectros vibracionais da casca de arroz *in natura* (IN) e tratada com ácido fosfórico (AF) e ácido fosfórico e ureia (AFU)

Essa observação é reforçada pelos resultados analíticos referentes aos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (Tabela 4), os quais revelam que não há uma variação expressiva em termos destes constituintes entre os exemplares preparados. A pequena variação nos teores de N, em torno de 10% entre AFU e IN e 18% entre AFU e AF, após o contato com o fosfato de ureia, podem

sugerir a facilidade de remoção dos íons de metais devido à presença de grupamentos nitrogenados, mas não suficiente para provocar uma alteração expressiva em termos espectrais.

Na Figura 6 estão apresentadas as curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para os adsorvente estudados, juntamente com as respectivas derivadas.

Tabela 4. Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e ureia (AFU)

Análises (%)	IN	AF	AFU
Carbono	39,7	40,2	41,4
Hidrogênio	5,5	5,3	5,6
Nitrogênio	0,29	0,27	0,32

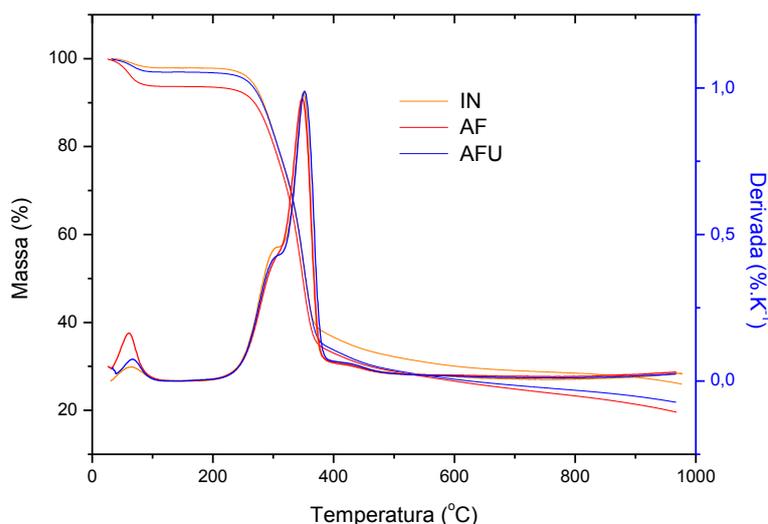


Figura 6. Curvas de TGA e DTG em atmosfera inerte para as cascas de arroz: *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e ureia (AFU)

Três eventos distintos podem ser observados para todos os sólidos. Em média, há uma perda de massa inicial de 3% à temperatura de 100 °C. Esta perda foi atribuída a eliminação de água presente nestes materiais. Após os 200 °C inicia-se o processo de decomposição da hemicelulose, lignina e celulose nos materiais, ocorrendo perda de massa de, aproximadamente, 62% até 400 °C. Na faixa de temperatura de 400

°C – 900 °C observa-se outra perda de massa (11%), a qual pode ser atribuída à degradação final das matrizes lignocelulósicas.³¹⁻³³ Os 24% restantes correspondem às cinzas e carvão, confirmando o percentual encontrado pela análise bromatológica (Tabela 1). Destes resultados, sabemos que a matrizes se mantêm termicamente estáveis à temperatura aproximada de 200 °C.

Os perfis termogravimétricos apresentados são semelhantes entre si e similares ao da celulose e de outros lignocelulósicos reportados na literatura, tanto em número de eventos, como em faixas de temperaturas observadas.^{32,33} Nenhuma alteração significativa entre os sólidos, portanto, pode ser inferida a partir desta técnica.

Algumas diferenciações em nível estrutural puderam ser observadas a partir das micrografias dos sólidos. Na Figura 7 estão apresentadas micrografias do sólido AF, as quais, quando comparadas com as do IN (Figura 3), revelam um material mais poroso e irregular, o que pode ter favorecido a permeação da solução e adsorções internas.

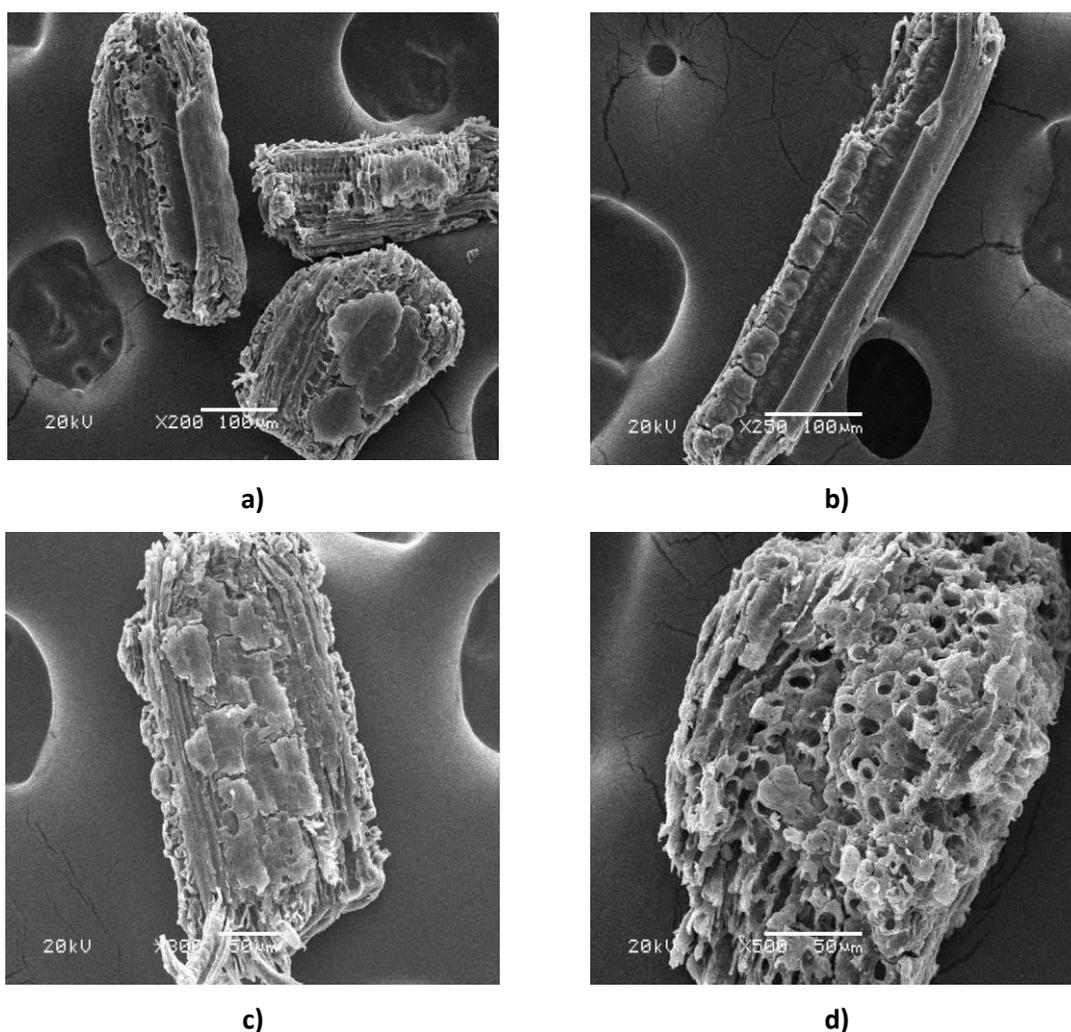


Figura 7. Micrografias das partículas de casca de arroz tratada com ácido fosfórico (AF). Nível de magnificação: a) 200x; b) 250x; c) 300x; d) 500x

3.2. Estudo de Adsorção

A presença de certos materiais sobre a superfície da casca de arroz, como por exemplo, sílica e lignina, tende a formar uma

camada protetora o que limita o seu uso como material adsorvente.³⁴ Com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção da casca de arroz, dois tratamentos foram executados: contato por 24 h com uma solução de ácido fosfórico (AF), e com ácido fosfórico e ureia

(AFU), a 70 °C, em meio de dimetilformamida, conforme comentado anteriormente.

As cinéticas de adsorção para os íons Co^{+2} e Ni^{+2} estão apresentadas nos gráficos da

Figura 8, assim como os ajustes não lineares segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e de Avrami, Equações 2 - 4, respectivamente.

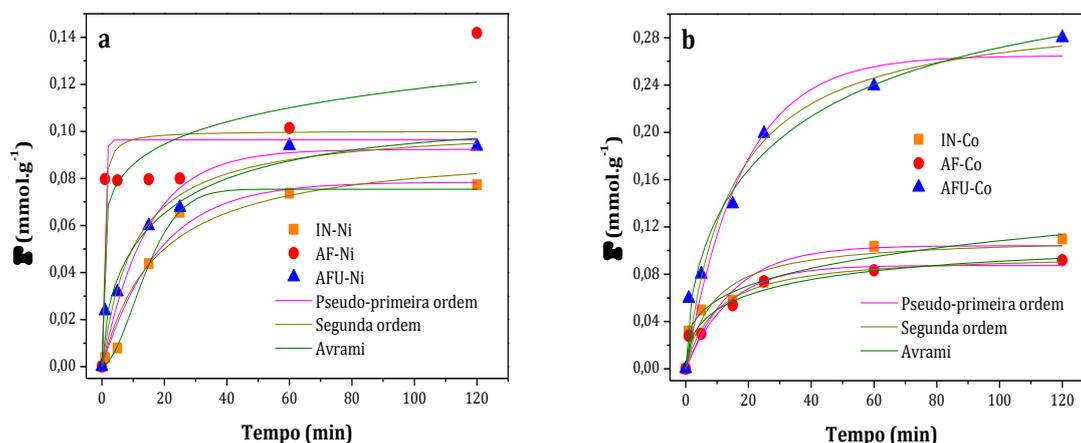


Figura 8. Cinéticas de adsorção para os íons: a) Ni^{2+} e b) Co^{2+} , por casca de arroz *in natura* (IN), tratada com ácido fosfórico (AF) e tratada com ácido fosfórico e ureia (AFU)

$$\log(\Gamma_e - \Gamma_t) = \log \Gamma_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad \text{Eq. 2}$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e} \times t \quad \text{Eq. 3}$$

$$\Gamma_t = \Gamma_e (1 - e^{-k_A t})^n \quad \text{Eq. 4}$$

Nestas equações, Γ_t e Γ_e são as quantidades adsorvidas nos tempos t e no equilíbrio, respectivamente; k_1 , k_2 e k_A são as constantes de velocidade de primeira e segunda ordens, e de Avrami, respectivamente; e n é a constante na qual está relacionada com o mecanismo de adsorção. A Tabela 5 resume os parâmetros obtidos de acordo com estes modelos.

Os tempos de contato determinados para que os equilíbrios fossem alcançados, foram, aproximadamente: Ni^{2+} : 5 min (AF) < 60 min (IN \cong AFU); Co^{2+} : 60 min (IN \cong AF) < 120 min (AFU). A partir destes dados, todos os estudos de isoterma foram conduzidos no tempo de 120 min.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem e, de Avrami da adsorção dos íons Níquel e Cobalto

	Íons	Pseudo - primeira Ordem			Pseudo - Segunda ordem			Avrami			
		Γ_t	k_1	R^2	Γ_t	k_2	R^2	Γ_t	k_A	n_A	R^2
IN	Ni ²⁺	0,08	5,46x10 ⁻²	0,976	0,09	0,604	0,958	0,08	6,08x10 ⁻²	1,74	0,997
	Co ²⁺	0,10	6,70x10 ⁻²	0,860	0,11	1,04	0,910	0,45	1,30x10 ⁻⁴	0,30	0,983
AF	Ni ²⁺	0,10	1,75	0,725	0,10	2,57	0,963	1,23	1,18x10 ⁻⁹	0,14	0,885
	Co ²⁺	0,09	7,50x10 ⁻²	0,923	0,10	1,08	0,940	0,11	3,85x10 ⁻²	0,48	0,969
AFU	Ni ²⁺	0,09	6,91x10 ⁻²	0,947	0,10	0,941	0,963	0,10	4,93x10 ⁻²	0,57	0,982
	Co ²⁺	0,26	5,57x10 ⁻²	0,954	0,31	0,222	0,968	0,35	2,53x10 ⁻²	0,54	0,986

$\Gamma = \text{mmol.g}^{-1}$; $k_1 = \text{min}^{-1}$; $k_2 = \text{mol.L}^{-1}$ e $k_A = \text{mol.L}^{-1}$

A adequação dos modelos aos resultados experimentais foi verificada a partir do coeficiente de determinação, R^2 . Embora as diferenças observadas entre os modelos não sejam muito significativas, os resultados indicam que a cinética de adsorção da casca de arroz para os íons de metais investigados segue mais de perto o modelo de Avrami, o qual tem sido uma boa alternativa para processos em que a velocidade de adsorção é

lenta e apresenta mais de um mecanismo possível.

As isotermas de adsorção, quantidades adsorvidas dos íons metálicos pelos adsorventes em função da concentração de equilíbrio, estão mostradas nos gráficos da Figura 9. Também nesta figura estão expressas as curvas não linearizadas segundo os modelos Freundlich, Langmuir, Sips e Toth, Equações 5 a 8, respectivamente.

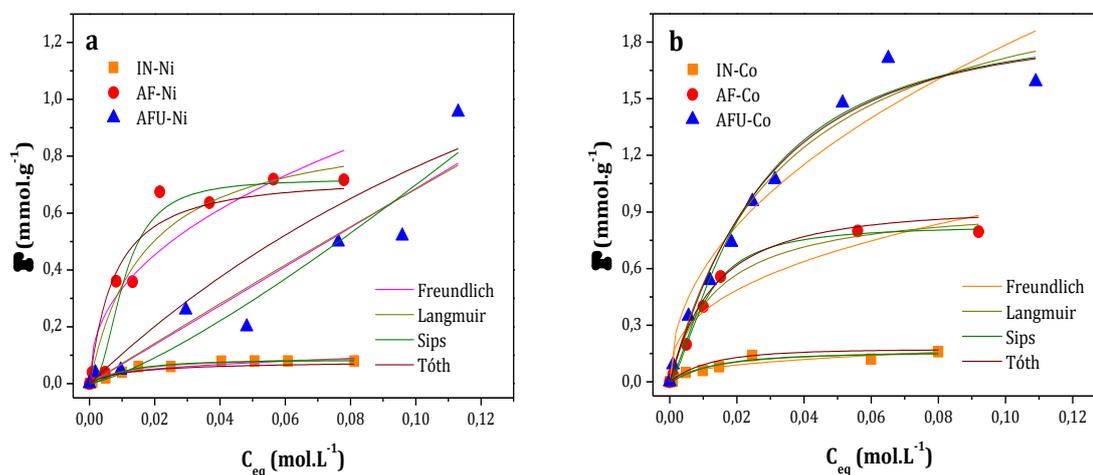


Figura 9. Isotermas e modelos de adsorção para os íons: a) Ni²⁺ e b) Co²⁺, a partir de soluções aquosas sobre a casca de arroz *in natura* (IN), modificada com ácido fosfórico (AF) e modificada com ácido fosfórico e ureia (AFU)

$$\Gamma = K_f C_{eq}^{1/nf} \tag{Eq. 5}$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_S C_{eq}^{1/n_S}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n_S}} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K_T C_{eq}}{[1 + (K_T C_{eq})^{n_T}]^{1/n_T}} \quad \text{Eq. 8}$$

A Tabela 6 contém os parâmetros obtidos em conformidade com os modelos empregados. Os resultados mostram que a matriz *in natura* (IN) apresentou baixa capacidade de adsorção para os íons investigados (aproximadamente 0,08 mmol.g⁻¹ para o Ni²⁺ e 0,14 mmol.g⁻¹ para o Co²⁺). Em nenhum dos casos, o modelo de Freundlich foi o que melhor representou os resultados

experimentais, embora as correlações sejam, na média, próximas a 90%. Este alto valor nos permite ressaltar a heterogeneidade (estrutural e energética) das superfícies e analisar o valor do expoente n_F, o qual, para todos os casos, ficou no intervalo 1 < n_F < 10, indicando favorecimento do processo de remoção.

Tabela 6. Parâmetros isotérmicos dos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Toth da adsorção dos íons Ni²⁺ e Co²⁺

		Freundlich			Langmuir			Toth			Sips				
	Íons	K _F	n _F	R ²	Γ _{max}	K _L	R ²	Γ _{max}	K _T	n _T	R ²	Γ _{max}	K _T	N _S	R ²
IN	Ni ²⁺	0,24	2,54	0,925	0,10	7,28	0,978	0,08	8,14	0,96	0,979	0,08	1,24x10 ³	1,56	0,987
	Co ²⁺	0,44	2,45	0,888	0,18	6,86	0,931	0,12	9,67	0,80	0,935	0,16	3,39x10 ²	1,31	0,936
AF	Ni ²⁺	2,50	2,29	0,862	0,93	5,90	0,897	0,67	0,013	0,96	0,877	0,72	3,2x10 ⁴	2,28	0,959
	Co ²⁺	2,24	2,56	0,929	0,96	7,27	0,986	0,80	7,80	0,95	0,989	0,83	2,02x10 ³	1,66	0,998
AFU	Ni ²⁺	6,86	1,02	0,902	15,81	0,452	0,897	2,02	5,00	0,84	0,612	20,06	7x10 ⁻¹	1,28	0,919
	Co ²⁺	5,37	2,09	0,937	2,30	2,94	0,975	1,49	3,51	0,87	0,080	1,97	1,23x10 ²	1,30	0,978

$$\Gamma = \text{mmol.g}^{-1}; K_F = \text{L.g}^{-1}; K_L = \text{L.mg}^{-1}; K_S = (\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_S}; K_T = (\text{mol.L}^{-1})^{-n_T}$$

A isoterma de Langmuir, a qual se baseia na adsorção em monocamada e na homogeneidade energética das interações^{35,36}, também não modelou perfeitamente os resultados experimentais. O valor médio dos coeficientes de determinação foi de 94 %, um pouco superior

ao de Freundlich. É cabível a observação de que a casca de arroz, a despeito da sua heterogeneidade, contém também muitos sítios semelhantes, notadamente o -OH, tanto do esqueleto carbônico da composição lignocelulósica, quanto formando o silanol.

Há modelos empíricos que buscam ampliar a aplicação da equação de Langmuir, levando em conta algumas características adicionais, a exemplo da heterogeneidade do suporte. Dois destes modelos foram aplicados aos dados experimentais: o de Toth e o de Sips, ambos de três parâmetros. O modelo de Toth foi originalmente aplicado a sistemas do tipo sólido-gás, em que o adsorvente era um material não homogêneo e com relativa independência da concentração do adsorvato. O parâmetro de heterogeneidade n_T , varia de 0 a 1, sendo que quando se aproxima da unidade, reduz a equação à condição de Langmuir.³⁵⁻³⁷

A equação de Sips combina características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, se aproximando mais daquele modelo quando a concentração do adsorvato permite a

saturação do adsorvente, e quando o parâmetro adimensional que mede a heterogeneidade do meio se aproxima da unidade. Este foi o modelo que melhor se adequou aos resultados experimentais, indicando uma matriz, de fato heterogênea, com o fator n_S maior que a unidade para todos os casos.³⁵⁻³⁸

Para efeito de comparação, a Tabela 7 apresenta a quantidade removida destes íons por alguns outros adsorventes, incluindo os dados obtidos por este trabalho. Observa-se claramente que o tratamento ácido na palha de arroz favoreceu a remoção destes íons e que, de algum modo, em meio dimetilformamida e na presença de ureia o tratamento foi mais eficaz, apresentando capacidades de adsorção compatíveis, senão superiores, a dos demais adsorventes.



Tabela 7. Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção encontrada na literatura para diferentes adsorventes, com aqueles obtidos para a casca de arroz

Íon	Adsorvente	Γ (mmol g ⁻¹)	Ref
Co ²⁺	Sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,30	[39]
	Dióxido de zircônio modificado com diaminas	0,70	[40]
	Casca de tangerina	1,37	[41]
	Casca de arroz/AF	0,79	Presente trabalho
	Casca de arroz/AFU	1,59	Presente trabalho
	Casca de arroz/ <i>in natura</i>	0,14	Presente trabalho
Ni ²⁺	Sílica gel mod. com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,08	[39]
	Dióxido de zircônio modificado com diaminas	0,90	[40]
	Casca de tangerina	1,92	[41]
	Casca de arroz tratada com NaOH 0,5M	0,09	[14]
	Sabugo de milho	0,16	[42]
	Casca de arroz/AF	0,71	Presente trabalho
	Casca de arroz/AFU	0,95	Presente trabalho
Casca de arroz/ <i>in natura</i>	0,08	Presente trabalho	

A modificação química da celulose e seus derivados com substâncias contendo fosfato, tais como: trimetilfosfato, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo, têm despertado interesses, principalmente devido às propriedades do biopolímero (atoxicidade,

biocompatibilidade, biodegradabilidade, hidrofobicidade, e adsorção) associadas ao grupo imobilizado.^{20,43-45} No campo da adsorção, Oshima *et al.*^{20,44} empregaram reações de fosforilação da celulose para ampliar a capacidade de remoção de cátions

metálicos. Resultados semelhantes foram observados neste trabalho. A equação 9 representa a obtenção do fosfato de celulose de forma simplificada.⁴³ Em meio não aquoso, dimetilformamida, por exemplo, e na presença de ureia, a reação acontecerá em maior extensão,²⁰ favorecendo a presença de fosfato no suporte, o que removerá mais facilmente cátions.

4. Conclusão

Os resultados revelam que o tratamento com ácido fosfórico na matriz casca de arroz é capaz de potencializar a capacidade de remoção de íons metálicos por esta superfície, inclusive, com eficiência superior a de outros lignocelulósicos. A julgar pelas técnicas experimentais empregadas, o aumento na capacidade de remoção está mais relacionado com fatores estruturais, a exemplo da porosidade, que com a mudança da natureza ou composição de grupamentos adsorptivos. Os tratamentos aqui propostos, na ausência e presença de ureia, aumentaram significativamente os valores máximos de adsorção, tanto para íons Co^{2+} , quanto para Ni^{2+} , em relação ao material *in natura*, especialmente o material tratado em meio dimetilformamida e na presença de ureia.

Dentre os modelos de isotermas investigados, Freundlich, Langmuir, Toth e Sips, as adsorções seguiriam preferencialmente este último modelo, bem como um mecanismo de cinético em conformidade com a equação de Avrami.

Destarte, o presente estudo mostrou que a casca de arroz pode ser utilizada como adsorvente para remoção de íons metálicos e que seu desempenho pode ser melhorado através de tratamentos químicos. Além disso, este adsorvente oferece diversas vantagens, incluindo alta disponibilidade e baixo custo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e a FAPEMA pela concessão de recursos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Hegazi, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC Journal* **2013**, *9*, 276. [CrossRef]
- ² Ministério da Agricultura. Arroz. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acesso em: 1 setembro 2014.
- ³ Gerber, W. B.; Alternativa Tecnológica Papel e Papelão de Palha e Casca de Arroz. In: Reciclagem de Rejeitos Industriais. Publicação Resumida dos Trabalhos Vencedores Prêmio Jovem Cientistas, CNPq, 1991.
- ⁴ Della, V.P.; Kuhn, I.; Hotza, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova* **2001**, *24*, 778. [CrossRef]
- ⁵ Della, V. P.; Hotza, D.; Junkes, J. A.; Oliveira, P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Química Nova* **2006**, *29*, 1175. [CrossRef]
- ⁶ Jordão, C. P.; Alves, N. M.; Pereira, J. L.; Bellato, C.R. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico. *Química Nova* **2000**, *23*, 5. [CrossRef]
- ⁷ Esteves, F. A.; *Fundamentos de Limnologia*, 2a. ed., Interciência: Rio de Janeiro. 1998.
- ⁸ Baird, C.; *Química Ambiental*, 2a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ⁹ Souza, D. O. *Monografia*, Universidade Federal de Rondônia, Brasil, 2006.
- ¹⁰ Macêdo, J. A. B.; *Introdução à química ambiental, química e meio ambiente e sociedade*, Ed. Jorge Macedo: Juiz de Fora, 2002
- ¹¹ Guo, Y.; Qi, J.; Yang, S.; Wang, Z.; Xu, H. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon.

- Materials Chemistry and Physics* **2002**, *78*, 132. [CrossRef]
- ¹² Vaughan, T.; Seo, C. W. M.; Wayne, E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology* **2011**, *78*, 133. [CrossRef]
- ¹³ Limons, R. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil, 2008. [Link]
- ¹⁴ Mimura, A. M. S.; Vieira, T. V. A.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova* **2010**, *33*, 1279. [CrossRef]
- ¹⁵ Vieira, M. G. A.; Almeida Neto, A. F.; Silva, M. G. C.; Carneiro, C. N.; Melo Filho, A. A. Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2014**, *31*, 2. [CrossRef]
- ¹⁶ Song, S. T.; Saman, N.; Johari, K.; Mat, H. Surface chemistry modifications of rice husk toward enhancement of Hg(II) adsorption from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2014**, *16*, 1747. [CrossRef]
- ¹⁷ Pregolato, W.; Pregolato, N. P. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3 Ed. São Paulo, 1985.
- ¹⁸ Carvalho, H. H.; Jong, E. V.; *Alimentos: métodos físicos e químicos de análises*, Ed. Universidade/UFRGS: Porto Alegre, 2002.
- ¹⁹ Zhang, Y.; Zheng, R.; Zhao, J.; Ma, F.; Zhang, Y.; Meng, Q. Characterization of H_3PO_4 -Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. *BioMed Research International* **2014**, ID 496878. [CrossRef]
- ²⁰ Oshima, T.; Kondo, K.; Ohto, K.; Inoue, K.; Baba, Y. Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. *Reactive & Functional Polymers* **2008**, *68*, 376. [CrossRef]
- ²¹ Alimentus. Terra de Arroz. O grão. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/Alimentus1/terradearroz/grao/gr_casca.htm>. Acesso em: 1 outubro 2013.
- ²² Montanher, S. F.; Oliveira, E. A.; Rollemberg, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *117*, 207. [CrossRef]
- ²³ Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters* **2003**, *57*, 1723. [CrossRef]
- ²⁴ Silva, L. P.; Silva, L. S.; Bohnen, H. Componentes da parede celular e digestibilidade in vitro de palha de arroz (*Oryza sativa*) com diferentes teores de silício. *Ciência Rural* **2005**, *35*, 1205. [CrossRef]
- ²⁵ Daifullah, A. A. M.; Awwad, N. S.; El-Reefy, S. A. Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2004**, *43*, 193. [CrossRef]
- ²⁶ Tserki, V.; Matzinosa, P.; Kokkoub S.; Panayiotou, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2005**, *36*, 965. [CrossRef]
- ²⁷ Yun-ping, C.; Xian-su, C. Preparation and characteristic analysis of rice husk high boiling solvent lignin. *Journal of Forestry Research* **2008**, *19*, 159. [CrossRef]
- ²⁸ Chockalingam, E. Subramanian, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere* **2006**, *62*, 699. [CrossRef]
- ²⁹ Oliveira, E. A.; Montanhera, S. F.; Andrade, A. D.; Nóbrega, J. A.; Rollemberg, M. C. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. *Process Biochemistry* **2005**, *40*, 3485. [CrossRef]
- ³⁰ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS.

- Microchemical Journal* **2004**, 77, 163. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **2004**, 54, 987. [[CrossRef](#)]
- ³² Varma, A. J.; Chavan, V. B. A study of crystallinity changes in oxidised celluloses. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 49, 245. [[CrossRef](#)]
- ³³ Tserki, V.; Matzinos, P.; Kokkou, S.; Panayiotou, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2005**, 36, 965. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Ndazi, B. S.; Karlsson, S.; Tesha, J. V.; Nyahumwa, C. W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, 38, 925. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova* **2001**, 24, 324. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 156, 2. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147, 401. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Jeppu, G. P.; Clement, T. P. A. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* **2012**, 46, 129. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Moreira, W. C.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 1991. [[Link](#)]
- ⁴⁰ Farias, R. F.; Nascimento, A. A. S. Bezerra, C. W. B. Adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) on hexagonal templated zirconia obtained thorough a sol-gel process: the effects of nanostructure on adsorption features. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 277, 19. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Lima, E. C.; Airoldi, C.; Gushikem, Y. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 137, 527. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Šæiban, M.; Klašnja, M.; Škrbiæ, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination* **2008**, 229, 170. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Bezerra, R. D. S.; Silva, M. M. F.; Morais, A. I. S.; Osajima, J. A.; Santos, M. R. M. C.; Airoldi, C.; Silva Filho, E. C. Phosphated Cellulose as an Efficient Biomaterial for Aqueous Drug Ranitidine Removal. *Materials* **2014**, 7, 7907. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Oshima, T.; Taguchi, S.; Ohe, K.; Baba, Y. Phosphorylated bacterial cellulose for adsorption of proteins. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83, 953. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Mucalo, M. R.; Kato, K.; Yokogawa, Y. Phosphorylated cellulose-based substrates as potential adsorbents for bone morphogenetic proteins in biomedical applications: A protein adsorption screening study using cytochrome C as a bone morphogenetic protein mimic. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, 71, 52. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]