



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica



**CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS PESADOS:
Caracterização e modificação química**

Mestranda: Rosiane Silva Penha
Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís – MA
Janeiro / 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS PESADOS:

Caracterização e modificação química

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

São Luís – MA

Janeiro / 2009

Penha, Rosiane Silva

Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pesados: caracterização e modificação química / Rosiane Silva Penha. – São Luís, 2008.

88f.

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra.

Impresso por computador (Fotocópia).

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Mestrado em Química Analítica. São Luís, 2008.

1. Casca de arroz 2. Adsorção 3. Metais pesados I. Bezerra, Cícero Wellington Brito, orientador II. Título.

CDU 543.422.3:664.78.8

**CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE PARA ÍONS DE METAIS PESADOS:
Caracterização e modificação química**

Mestranda: Rosiane Silva Penha

Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra

Aprovada em:

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (Orientador)
Departamento de Química - UFMA

Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari
Departamento de Tecnologia Química - UFS

Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos
Departamento de Química - UFMA

Aos meus pais, José Leozínio e Maria de Jesus, por terem participado comigo de todos os momentos, por terem compreendido a minha dificuldade, e por terem, sobretudo, em mim acreditado.

Agradecimento Especial

Ao meu grande DEUS

Que sempre estive contigo nas lutas e vitórias. Muitas vezes pensei que este momento não chegaria, queria recuar ou parar. No entanto, tu sempre estavas presente, na alegria ou na tristeza, fazendo da derrota uma vitória, da fraqueza uma força. Com a tua ajuda que foi sem dúvida indispensável, venci e tenho forças para continuar a caminhada.

“Eu te amo, ó SENHOR, força minha”.

Salmos 18:1

Que nos momentos de dificuldades me diz em sua palavra:

“Elevo os olhos para os montes: de onde me virá o socorro?
O meu socorro vem do senhor, que fez o céu e a terra”.

Salmos 121:2-3

“Portanto não temeremos ainda que a terra se transtorne e os montes se abalem no seio dos mares”.

Salmos 46:2

Por todas as bênçãos derramadas em minha vida, pois tudo que tenho e tudo que sou vem de ti SENHOR.

“Grandes coisas fez o SENHOR por nós; por isso, estamos alegres”.

Salmos 126:3

Agradecimentos

Aos irmãos, Joseane, Romilson e Cleonice por compartilharem comigo os meus ideais, incentivando-me a prosseguir com amor e dedicação.

Aos primos, Gilson, Keithan e Hildo pela admiração e credibilidade.

Ao Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra, por sua orientação, dedicação e muita paciência durante a realização deste trabalho. A minha mais sincera gratidão.

Aos professores e alunos do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica pelo apoio e incentivo nos momentos que precisei.

As amigas do mestrado, Janaina, Arine, Adriana, Mônica e Lyzette pela amizade e companheirismo durante esta etapa de minha vida.

As primas Tereza e Leudilene pelo apoio e carinho com que me hospedaram em suas residências durante a realização experimental de parte deste trabalho.

A amiga Kiany Sirley pela amizade e ajuda na organização deste trabalho.

Ao Laboratório de Termoquímica de Materiais do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, em especial ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi e seus alunos pela ajuda nas análises realizadas nesta instituição.

As amigas, Maira e Raquel pela hospedagem e companhia durante o tempo que estive em Campinas.

A Central Analítica, em especial a Luciana pelas análises feitas no aparelho de espectrometria de absorção atômica.

A CAPES pela bolsa concedida.

“Nenhum fracasso pode ser tão grande que destrua os nossos sonhos e esperanças. E nenhuma vitória tão forte que nos tire a possibilidade de continuarmos a crescer e aprender com o amanhã”.

Autor desconhecido

“Esqueça as vezes que foi derrotado, mas lembre-se das suas conquistas e vitórias. Esqueça os erros que já não podem ser corrigidos, mas lembre-se das lições que aprendeu”.

Autor desconhecido

“Aprendi que se pode ir mais longe depois de pensar que não se pode mais. Assim, nunca se deve desistir de alcançar nossa meta por mais difícil e improvável que seja”.

William Shakespeare

RESUMO

Investigou-se a adsorção de alguns íons de metais (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) a partir de soluções aquosas (pH 5,0), em casca de arroz *in natura* (IN) ($0,088 < \phi < 0,177$ mm). Todos os experimentos foram conduzidos em batelada, a temperatura ambiente ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) e sob agitação constante. Dois modelos de isotermas foram aplicados aos resultados experimentais: o de Langmuir e o de Freundlich. Os resultados mostraram que as adsorções seguem o modelo da isoterma de Freundlich. De acordo com os estudos de equilíbrio, a seletividade observada para a matriz *in natura* foi: Ni^{2+} ($0,08 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Co^{2+} ($0,16 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Zn^{2+} ($0,40 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Cu^{2+} ($0,89 \text{ mmol g}^{-1}$). Este resultado mostrou que a matriz tem bom potencial para remover os íons citados de efluentes aquosos. O efeito do pré-tratamento químico na casca de arroz foi também investigado a fim de melhorar a capacidade de adsorção da casca de arroz. A matriz *in natura* foi tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato de sódio (MP). Dentre os adsorventes examinados, AFU foi o que melhor adsorveu todas as espécies de íons de metais investigadas [Ni^{2+} ($0,96 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Cu^{2+} ($1,20 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Co^{2+} ($1,59 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Zn^{2+} ($1,80 \text{ mmol g}^{-1}$)]. A matriz IN foi caracterizada por análise bromatológica (umidade, cinzas, proteínas, carboidratos, amido, lipídios e fibras), microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear (^{13}C) e área superficial específica. Todas as matrizes foram caracterizadas por infravermelho, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X e análise elementar (CHN). Os resultados mostraram apenas pequenas variações entre as matrizes investigadas.

Palavras chaves: casca de arroz, adsorção, metais pesados, isotermas

/

ABSTRACT

Adsorption of some metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) from aqueous solutions (pH 5.0) onto *in nature* rice husk ($0.088 < \phi < 0.177$ mm) was investigated. All experiments were conducted by the batch adsorption techniques at room temperature ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) and under constant stirring. The adsorption amounts were determined using atomic absorption spectroscopy. The Adsorption data were studied using two well-known adsorption models: Langmuir and Freundlich. The results showed that the metal ions uptake processes mediated by rice husks were fitted Freundlich isotherm model, suggesting that all adsorptions are governed by weak electrostatic interactions. According to the equilibrium studies, the selectivity sequence can be given as: Ni^{2+} (0.08 mmol g^{-1}) $<$ Co^{2+} (0.16 mmol g^{-1}) $<$ Zn^{2+} (0.40 mmol g^{-1}) $<$ Cu^{2+} (0.89 mmol g^{-1}). This result showed that natural rice husk holds good potential to remove such metal ions from wastewater. The effect of chemical pretreatment of rice husk on adsorption was also investigated. *In nature* rice husk (IN) was pretreated with phosphoric acid (AF); phosphoric acid and urea (AFU) and sodium metaperiodate (MP). AFU was the best adsorbent for all metal ions investigated [Ni^{2+} ($0,96 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Cu^{2+} ($1,20 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Co^{2+} ($1,59 \text{ mmol g}^{-1}$) $<$ Zn^{2+} ($1,80 \text{ mmol g}^{-1}$)]. In addition, *in nature* rice husk was characterized by chemical-bromatological analyses (humidity, ash, protein, carbohydrate, starch, lipid and fibers), scanning electron microscopy, solid-state ^{13}C NMR and specific BET surface area. Some properties of *in nature* and pretreated samples were studied by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffractometry, and elemental analyses. The results showed only marginal changes among them.

Keywords: rice husk, adsorption, heavy metals, isotherm models

		p.
Figura 1:	Estrutura da celulose e unidades da anidrocélubiose.	2
Figura 2:	Estruturas da β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose, respectivamente.	3
Figura 3:	Estruturas da β -D-xilopirranose e β -D-arabinopirranose, respectivamente.	3
Figura 4:	Fórmula estrutural do ácido β -D-galactourônico.	3
Figura 5:	Fórmulas estruturais da guaiacila e siringila, respectivamente.	3
Figura 6:	Cinéticas de adsorção dos cátions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} com a matriz casca de arroz. $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 50 rpm, $\text{pH} = 5,0$, concentração inicial dos cátions = $0,010\text{ molL}^{-1}$	25
Figura 7:	Cinética de adsorção dos cátions: a) Co^{2+} ; b) Ni^{2+} ; c) Cu^{2+} e d) Zn^{2+} com as matrizes casca de arroz <i>in natura</i> (IN) e pré-tratadas com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e com metaperiodato de sódio (MP).	26
Figura 8:	Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Co^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).	27
Figura 9:	Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Ni^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).	28
Figura 10:	Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Cu^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).	28
Figura 11:	Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Zn^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).	29
Figura 12:	Isotermas de adsorção dos íons: (a) Co^{2+} , (b) Ni^{2+} , (c) Cu^{2+} e (d) Zn^{2+} , a partir de soluções aquosas ($\text{pH} 5,0$, 27°C , $t = 60\text{ min}$) sobre a casca de arroz <i>in natura</i> (IN).	31
Figura 13:	Isotermas de adsorção para o cátion Co^{2+} com a casca de arroz: (a)	33

	modificada com ácido fosfórico (AF); (b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); (c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 27°C, t = 60 min).	
Figura 14:	Isotermas de adsorção para o cátion Ni ²⁺ com a casca de arroz: (a) modificada com ácido fosfórico (AF); (b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); (c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 27°C, t = 60 min).	34
Figura 15:	Isotermas de adsorção para o cátion Cu ²⁺ com a casca de arroz: (a) modificada com ácido fosfórico (AF); (b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); (c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 27°C, t = 60 min).	35
Figura 16:	Isotermas de adsorção para o cátion Zn ²⁺ com a casca de arroz: (a) modificada com ácido fosfórico (AF); (b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); (c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 27°C, t = 60 min).	36
Figura 17:	Espectros vibracionais das matrizes casca de arroz <i>in natura</i> (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato de sódio (MP).	42
Figura 18:	Curvas de TG e DTG para a casca de arroz em atmosfera inerte	43
Figura 19:	Termogramas em atmosfera inerte da casca de arroz <i>in natura</i> (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato (MP).	44
Figura 20:	Difratogramas da casca de arroz: (a) <i>in natura</i> (IN); (b) pré-tratada com ácido fosfórico (AF); (c) ácido fosfórico e uréia (AFU) e (d) metaperiodato de sódio (MP).	45
Figura 21:	Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 100 µm.	47
Figura 22:	Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 50 µm.	47
Figura 23:	Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 10 µm.	47
Figura 24:	Espectro de RMN de ¹³ C para a casca de arroz IN.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Algumas aplicações de materiais lignocelulósicos como adsorventes de metais pesados, em meio aquoso.	12
Tabela 2:	Parâmetros cinéticos obtidos das adsorções dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre os adsorventes IN, AF, AFU e MP.	30
Tabela 3:	Classificação das isothermas observadas de acordo com o sistema proposto por Giles et al.	32
Tabela 4:	Resultados das quantidades adsorvidas determinadas a partir das isothermas de adsorção para os íons de metais Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , concentração inicial $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sobre os sólidos: IN, AF, AFU e MP. Sendo M^{2+} os metais estudados e Γ quantidade máxima adsorvida.	37
Tabela 5:	Parâmetros obtidos segundo a equação da isoterma de Langmuir e Freundlich, para o Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} frente a todos os adsorventes estudados.	38
Tabela 6:	Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção encontrada na literatura para diferentes adsorventes, com aqueles obtidos para a casca de arroz.	40
Tabela 7:	Análises físico-químicas da casca de arroz <i>in natura</i> e valores encontrados na literatura.	41
Tabela 8:	Principais bandas do espectro infravermelho da casca de arroz <i>in natura</i> e modificadas.	42
Tabela 9:	Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a casca de arroz <i>in natura</i> (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato de sódio (MP).	46
Tabela 10:	Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para a casca de arroz <i>in natura</i> .	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Γ = quantidade de íon adsorvida/g do adsorvente.

Γ_{max} = quantidade máxima de adsorção/g do adsorvente, correspondente à saturação do adsorvente.

C_{eq} = concentração no equilíbrio da solução de adsorbato (molL^{-1})

C_i = concentração do cátion no início em solução (molL^{-1})

K_{ads} = constante de adsorção relacionada ao equilíbrio adsorbato/adsorvente

K = constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich

n = constante relacionada com a intensidade de adsorção de Freundlich

IN = casca de arroz in natura

PA = ácido fosfórico

PU = ácido fosfórico 100% e uréia

PM = metaperiodato de sódio

P_p = (recipiente + amostra úmida) – (recipiente + amostra seca) em g

P_a = peso da amostra em g

P_c = (peso do recipiente + amostra após procedimento) – peso do recipiente vazio em g

V_n = diferença entre o volume de HCl e o volume de NaOH gasto na titulação na determinação de proteína

V_t = volume que foi preparado da solução titulante (mL)

V_g = volume gasto na titulação (mL)

V = volume do metal adicionado para o processo em batelada, em mL

M = massa do material adsorvente em g

U = umidade da casca de arroz

C = carboidratos

L = lipídios

P = proteínas

F = fibras

A = amido

G = glicose

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Casca de arroz.....	1
1.2. Metais Pesados	4
1.2.1. Cobre	5
1.2.2. Zinco.....	6
1.2.3. Cobalto	6
1.2.4. Níquel	6
1.3. Adsorção.....	7
1.3.1. Isotermas de Adsorção.....	8
1.3.1.1. Isoterma de Langmuir.....	8
1.3.1.2. Isoterma de Freundlich	10
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	12
3. OBJETIVO	17
3.1. Geral	17
3.2. Específicos.....	17
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Reagentes.....	19
4.2. Tratamento do adsorvente	19
4.3. Ensaio de adsorção.....	19
4.3.1. Cinéticas de adsorção	19
4.3.2. Isotermas de Adsorção.....	20
4.4. Composição físico-química da casca de arroz.....	20
4.5. Caracterizações da superfície do adsorvente	20
4.5.1. Espectrometria na região do Infravermelho	20
4.5.2. Análise Termogravimétrica	21
4.5.3. Difractometria de raios-X.....	21
4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	21
4.5.5. Área Superficial	21
4.5.6. Análise Elementar de C, H e N.....	22
4.5.7. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono	22
4.6. Modificação química da casca de arroz.....	22
4.6.1. Reação com ácido fosfórico (AF).....	22
4.6.2. Reação com ácido fosfórico 100% e uréia (AFU).....	22
4.6.3. Reação com metaperiodato de sódio (MP).....	23

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1. Tempos de contato e modelo cinético.....	25
5.2. Isotermas de Adsorção.....	31
5.3. Modelos de adsorção no equilíbrio químico	38
5.4. Comparação da casca de arroz com outros adsorventes.....	39
5.5. Composição físico-química da casca de arroz in natura.....	40
5.6. Caracterizações da superfície do adsorvente	41
5.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	41
5.6.2. Análise Termogravimétrica	43
5.6.3. Difratometria de Raio-X.....	44
5.6.4. Análise Elementar de C, H e N.....	46
5.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5.6.6. Área Superficial	48
5.6.7. Ressonância Magnética Nuclear de carbono	49
6. CONCLUSÃO.....	51
7. SUGESTÃO PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICES	62
ANEXO.....	83

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A biomassa tem sido apontada, corretamente, como um recurso material estratégico para o desenvolvimento das nações. São verdadeiras reservas verdes de energia solar, acumulada através da fotossíntese, representando um enorme e atrativo potencial para a geração de energia. Apresenta algumas vantagens, tais como: o caráter renovável, a abundância, a contribuição para o desenvolvimento sustentável, etc [1].

O Brasil, sendo um país tropical de vasta extensão territorial e rico em terras cultiváveis e florestas, acumula uma série de fatores favoráveis à exploração racional de sua biomassa energética. A partir da cana-de-açúcar e da mandioca, produz-se o álcool etílico; da biomassa florestal, obtém-se a madeira, a lenha, o metanol, o carvão vegetal, gás, alcatrão, dentre outros; e das oleaginosas e outras cultiváveis, são produzidos óleos vegetais transesterificados que podem ser empregados diretamente nos motores de ciclo diesel, sem qualquer necessidade de adaptação. Entretanto, toda essa exploração gera resíduos. Das indústrias de álcool, por exemplo, citam-se o bagaço da cana-de-açúcar e o vinhoto; da exploração da madeira, as serragens, etc. Além da produção cada vez mais crescente destas espécies vegetais, o Brasil já 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 grande escala. Estes resíduos se acumulam e representam uma preocupação ambiental, além de custos para a sociedade. Deste modo, são de bastante interesse os estudos que promovam e viabilizem o aproveitamento de tais resíduos.

Neste trabalho, abordaremos a potencialidade da casca de arroz, resíduo proveniente das indústrias de beneficiamento de arroz, como adsorvente para íons de metais traços, especificamente Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , a partir das suas respectivas soluções aquosas.

1.1. Casca de arroz

O Brasil é tipicamente um país agropastoril, apresentando vocação para a prática da agricultura em larga escala. Conseqüentemente, grandes volumes e variedades de resíduos agrícolas são produzidos, acumulados e descartados em lixões e aterros sanitários.

A lavoura agrícola brasileira se destaca como a primeira fora do continente Asiático, e responde por 50% de todo arroz produzido na América Latina [2]. Nas indústrias de beneficiamento do arroz, o subproduto mais volumoso, isto é, produzido em maior escala, é a

casca. Para cada 100 kg de arroz, estima-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 ton/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 [5], ainda é prática bastante comum depósitos deste resíduo a céu aberto e nas margens dos rios, configurando descartes prejudiciais e criminosos [5]. Entre as alternativas existentes para aplicações da casca de arroz, destacam-se: a construção civil, onde ela é utilizada na fabricação de blocos, substituindo a fibra de madeira; e para a geração de calor, devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg); ração animal, fertilizante e corretivo de solo [3]. Recentemente, tem sido apontada a viabilidade de se produzir sílica a partir da casca do arroz e/ou das suas cinzas, com características adequadas para a fabricação de concretos de alto desempenho e pigmentos cerâmicos [5].

A casca de arroz é um composto lignocelulósico formado, basicamente, por: i) celulose (35%) [3], um polímero semicristalino de anidrocélubiose (Figura 1), cujas unidades estão interligadas via ligações β -1 \rightarrow 4; ii) hemicelulose (13,1%) [3], um polímero heterogêneo composto da combinação de três hexoses: β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose (Figura 2), duas pentoses: β -D-xilopiranosose e β -D-arabinopiranosose (Figura 3) e ácido β -D-galactourônico (Figura 4); e iii) lignina (13,27%) [3], um polímero aromático amorfo (metóxi-fenóis que formam uma espécie de resina nas plantas), constituído de dois tipos de unidades básicas: guaiacila e siringila (Figura 5) [6].

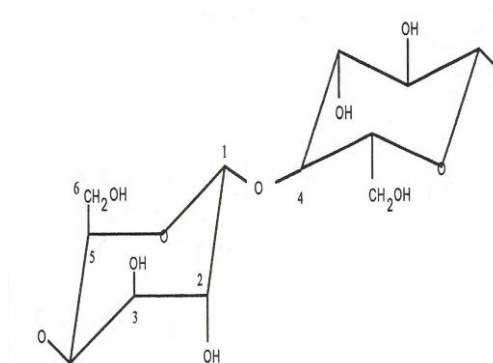


Figura 1: Unidade monomérica da anidrocélubiose

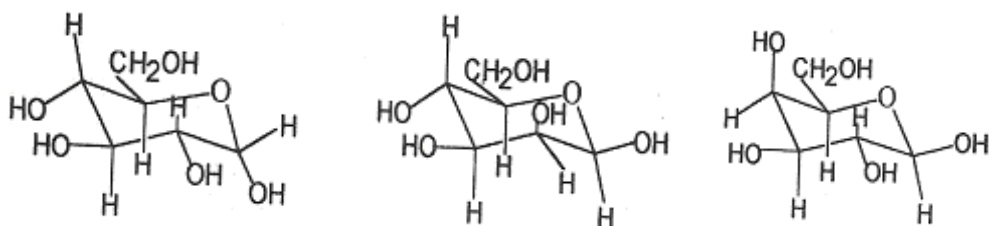


Figura 2: Estruturas da β -D-glucose, β -D-manose e β -D-galactose, respectivamente

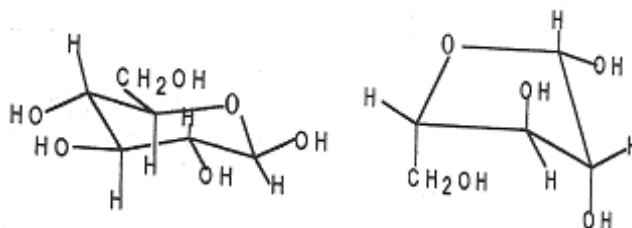


Figura 3: Estruturas da β -D-xilopirranose e β -D-arabinopirranose, respectivamente

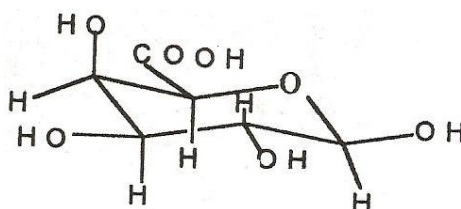


Figura 4: Fórmula estrutural do ácido β -D-galactourônico

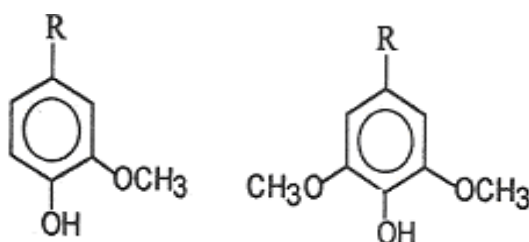


Figura 5: Fórmulas estruturais da guaiacila (esquerda) e siringila (direita), respectivamente.

Os lignocelulósicos são os compostos mais abundantes da biosfera, chegando a aproximadamente, 50% da biomassa do mundo. Eles ocorrem sob a forma de madeira e fibras vegetais, sendo produzidos em grandes quantidades pelas atividades agrícolas e dinâmicas florestais. É difícil estimar a produção destes materiais. Porém, a título de exemplificação, cita-se que só os Estados Unidos, atualmente, produzem mais de 320 milhões de ton/ano de resíduos agrícolas, e que no ano de 1986 a produção mundial de lignocelulósicos, como subprodutos da exploração da madeira e da agricultura, chegou a exceder 3,8 bilhões de ton.

Estes materiais são acumulados ano a ano em uma velocidade vertiginosa. Caso não sejam elaboradas alternativas de aproveitamento, além da queima e conseqüente geração de CO₂, os problemas ambientais serão ainda mais agravados.

Estudos revelam [7-9] que tais resíduos podem ser explorados como adsorventes naturais para o tratamento de efluentes e ambientes impactados. Muitos lignocelulósicos têm sido avaliados como removedores de íons de metais dissolvidos em águas superficiais. Tal processo pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados, os quais funcionam como sítios de adsorção e existem tanto na matriz celulósica propriamente dita como nas espécies a ela associadas como, por exemplo, a hemicelulose e a lignina. As características de cada adsorvente, entretanto, dependem das suas propriedades físicas e químicas e precisam ser avaliadas experimentalmente [10].

1.2. Metais Pesados

A expressão “metais pesados” não possui uma definição precisa e coerente, embora ainda muito comum na literatura técnica. Para alguns, compreende os elementos metálicos cuja massa específica excede a 4,0 [11] ou a 5,0 g/cm³ [12]. Para outros, está restrita ao número atômico ou a toxicidade do metal.

Os metais pesados, de um modo geral, podem ser classificados em essenciais e não-essenciais com relação aos seres vivos [13]. Os elementos essenciais são aqueles que têm importante papel no metabolismo dos organismos vivos. Os não-essenciais, entretanto, não têm função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos [14]. Os metais pesados estão naturalmente presentes em todos os compartimentos da terra, são absolutamente não degradáveis, podendo acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Os locais de fixação final são os solos e sedimentos [15]. As principais fontes dos metais para o ambiente aquático continental são o intemperismo de rochas, a erosão de solos ricos nestes materiais, as atividades industriais, atividades de mineração e efluentes domésticos. Os avanços tecnológicos e a falta de tratamento adequado têm aumentado de maneira surpreendente a concentração de metais pesados no meio ambiente. Estes antes inofensivos ao homem, tornaram-se uma das mais graves e temidas formas de poluição ambiental que se tem conhecimento [14-18].

Normalmente, os metais pesados apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na

água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Nos minerais podem apresentar-se em estrutura cristalina de óxidos primários ou minerais secundários, na forma de óxidos hidratados, oclusos em óxidos, adsorvidos na superfície de colóides, complexados com a matéria orgânica, precipitados na forma de sais insolúveis, está solúvel na solução do solo, parcialmente imobilizados na estrutura de seres vivos ou adsorvidos em sítios de troca específicos. A toxidez devido ao metal pesado deve ser acompanhada através da análise do biossólido, do solo e dos sintomas visíveis na planta [19-22]. Os metais pesados, quando absorvidos pelo corpo humano, podem provocar uma série de enfermidades.

1.2.1.Cobre

O cobre está largamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos, porém o estado de oxidação encontrado em abundância é o Co^{2+} , formando um grande número de sais de vários ânions, sendo a maioria hidrossolúvel [23].

O uso industrial de cobre está associado a vários processos, dentre os quais pode-se destacar a indústria têxtil, eletro-eletrônico, galvanoplastia e como catalisador em vários processos químicos, etc. Na agricultura é utilizado como fungicida [23].

O cobre, dependendo da concentração, é um contaminante que deve receber atenção quanto aos seus efeitos tóxicos. Em seres humanos adultos é essencial a doses diárias de 2 mg. A carência de cobre no organismo é caracterizada pela anemia, resultante da síntese deficiente de hemoglobina. Em quantidades superiores a 15 mg/dia causa náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Casos graves de intoxicação podem ser fatais, [17,23] ocasionando a Doença de Wilson, também denominada degeneração hepatolenticular, distúrbio primário do metabolismo do cobre, localizado no fígado, que se dá devido ao acúmulo desse metal, inicialmente no hepatócito e posteriormente em diversos órgãos e tecidos, particularmente no cérebro, córnea e rins [24].

Em sistemas aquáticos, o cobre também pode apresentar-se tóxico. Em peixes é absorvido pela mucosa das brânquias; nas algas, é absorvido pelas suas células superficiais, podendo inibir mecanismos enzimáticos [23].

1.2.2. Zinco

O zinco ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação +2 e nas formas solúveis e em sedimentos. É um elemento essencial, apresentando papéis enzimáticos, estruturais e regulatório em muitos sistemas biológicos. A dose diária recomendada é de 15 mg/dia para homens e 12 mg/dia para mulheres. A deficiência em humanos tem conseqüências sérias, como crescimento retardado, anorexia, dermatite, depressão e sintomas neuropsiquiátricos. Já o excesso, causa distúrbio gastrointestinal e diarreia, dano pancreático e anemia [17].

As principais fontes de contaminação por este metal são as indústrias metalúrgicas (fundição e refinação) e indústrias recicladoras de chumbo [25].

1.2.3. Cobalto

O Cobalto é um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas similares ao ferro e ao níquel [26]. Os principais estados de oxidação do Co são +2 e +3, porém, na maioria dos compostos de Co disponíveis, seu estado de valência é +2. É um elemento relativamente raro. Ocorre na crosta terrestre na faixa de 0,001 - 0,002%, encontrado na forma de minérios tais como a cobaltita (CoS_2 . CoAs_2), linaetita (Co_3S_4), esmaltita (CoAs_2) e eritrita ($3\text{CoO}.\text{As}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$).

O cobalto faz parte dos oligo-elementos indispensáveis ao desenvolvimento e crescimento dos animais. Em particular, entra na composição da vitamina B₁₂ ou cobalamina antianêmica [27]. Porém, em grandes concentrações causa fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte.

Tem sua utilização principal na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência. Na forma de óxidos é utilizado como catalisador na indústria química e de óleos. Na forma de sais, uma das utilizações é na indústria de cerâmica, como pigmento [28].

1.2.4. Níquel

Relativamente abundante na natureza, o níquel apresenta cor branca prateada com tons amarelos. Destaca-se pelo magnetismo, que transforma em imã quando em contato com

campos magnéticos. Metal de relativa resistência à oxidação e a corrosão, é mais duro que o ferro e forma ligas de diversas utilizações na indústria [29].

Uma das principais características do níquel é melhorar as propriedades da maioria dos metais e ligas a que se associa. Ao todo, mais de três mil ligas de níquel encontram aplicação industrial ou doméstica. Cerca da metade da produção de níquel é usada em ligas de ferro. Os compostos de níquel são úteis na proteção de materiais, em forma de niquelados, e na fabricação de pólos elétricos em cubas eletrolíticas, catalisadores, esmaltes e recipientes de armazenamento dos derivados de petróleo [29].

O níquel quando absorvido pelo corpo pode causar câncer de pulmão e nos seios paranasais.

1.3. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa de um meio, líquido ou gasoso, para uma superfície, geralmente sólida. A espécie que está sendo transferida e concentrada na superfície é denominada de adsorvato, e o material sólido recebe o nome de adsorvente [30].

A adsorção pode ser explicada pela afinidade entre os grupos funcionais do adsorvente e o adsorvato. De acordo com a interação, os processos podem ser classificados em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) [31]. À primeira está associada uma entalpia de adsorção inferior a 40 kJmol^{-1} e tem as características de um processo físico como, por exemplo, de uma condensação. As forças responsáveis por esta adsorção são interações do tipo de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio [23]. Outras características deste processo são: a reversibilidade e a formação de múltiplas camadas sobre o adsorvente [32]. A quimissorção se caracteriza por uma associação de natureza química (via compartilhamento de elétrons) entre os íons ou moléculas do adsorvato e fase sólida [23]. As entalpias de adsorção são superiores a 80 kJmol^{-1} e o adsorvato sofre mudanças no seu ambiente químico. A energia de ativação do processo é bem definida, podendo ser determinada a partir de experimentos cinéticos. O processo pode não ser reversível, dependendo da energia de ligação. [23, 31, 32].

Os adsorventes podem ser sólidos naturais ou sintéticos e devem apresentar uma série de propriedades, dentre elas: elevada área superficial, estabilidade química, boa resistência mecânica, baixo poder de aglomeração, elevado número de sítios ativos, porosidade e seletividade.

1.3.1. Isotermas de Adsorção

Os experimentos de adsorção podem ser conduzidos em colunas (dinâmico) ou em bateladas (equilíbrio). Neste último caso, a capacidade de um adsorvente para uma substância específica é controlada pelo equilíbrio de fases, de acordo com a equação:



Sendo que “ $\equiv S$ ” representa a superfície do adsorvente, e “ $A_{(aq, g)}$ ” o adsorvato. Nos estudos de adsorção em equilíbrio, os dados experimentais coletados sob condições específicas (tempo, temperatura e agitação definidas, por exemplo), são tratados graficamente de modo se obter uma curva de concentração do adsorvato na fase sólida (Γ), em função da sua concentração de equilíbrio na fase fluida (C_{eq}) [33]. Este gráfico é denominado de isoterma.

O resultado experimental, em seguida, pode ser comparado com alguns modelos de isotermas propostos, os quais são descritos por equações que relacionam diretamente as mesmas variáveis, isto é, a quantidade da espécie adsorvida, por massa de adsorvente, em função da sua concentração de equilíbrio. Se o ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico for significativo, de acordo com o coeficiente de correlação (R^2), as equações matemáticas do modelo passam a descrever o comportamento experimental. Assim, os parâmetros de adsorção, tais como: quantidade máxima adsorvida e constante de adsorção, passam a ser conhecidos. As isotermas permitem também o cálculo da área de superfície e volume dos poros do adsorvente [34].

Dentre os modelos de isotermas propostos, os mais empregados são os de Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Brunauer-Emmett-Teller (1938), conhecido pelas iniciais dos nomes dos autores [30]. Para processos de adsorção do tipo sólido-líquido, os dois primeiros modelos são os mais utilizados.

1.3.1.1. Isoterma de Langmuir

Em 1918, Langmuir derivou a primeira equação teórica para explicar as isotermas de adsorção. O seu modelo está baseado nas seguintes hipóteses:

- As espécies adsorvidas estão localizadas em pontos específicos do adsorvente, denominados de sítios de adsorção;
- O adsorvente apresenta uma superfície homogênea e uniforme, isto é, a energia envolvida na adsorção de uma espécie é a mesma para qualquer ponto da superfície;
- Não há interação entre duas espécies adsorvidas;
- Apenas uma camada pode ser adsorvida, correspondente a quantidade máxima de adsorção.

Com base nestas considerações, a equação de Langmuir para o equilíbrio estabelecido pela equação 1, pode ser escrita, como:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} C_{eq} K_{ads}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo que:

Γ = quantidade de espécie adsorvido/massa do adsorvente.

Γ_{\max} = quantidade máxima de adsorção/massa do adsorvente, correspondente à saturação do adsorvente.

C_{eq} = concentração no equilíbrio da solução de adsorvato

K_{ads} = constante de adsorção relacionada ao equilíbrio adsorvato/adsorvente

A equação 2 pode ser escrita em muitas formas lineares (Eq. 3), o que facilita a sua aplicação.

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K_{ads}} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_{\max}} \quad (\text{Eq.3})$$

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico de $\frac{C_{eq}}{\Gamma}$ em função de C_{eq} deve gerar uma reta com o coeficiente angular correspondente a $\frac{1}{\Gamma_{\max}}$ e coeficiente linear $\frac{1}{\Gamma_{\max} K_{ads}}$. Da análise do gráfico e do valor do coeficiente de correlação

obtido a partir da regressão linear, é possível inferir sobre a validade do modelo de Langmuir para o processo em estudo [35-38].

As suposições nas quais o modelo se baseia, principalmente quanto à homogeneidade estrutural e energética dos sítios de adsorção e à formação de monocamada apenas nem sempre se verificam na prática. Deste modo, o modelo é falho em alguns casos e não permite a descrição de vários processos de adsorção [30].

1.3.1.2. Isoterma de Freundlich

Outra equação utilizada para descrever o fenômeno da adsorção é a de Freundlich, que foi inicialmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo derivada matematicamente por Appel em 1973 [39]. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato, o que a diferencia da equação de Langmuir.

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Assim, a equação de Freundlich corresponde a uma superfície não uniforme, na qual a energia de adsorção diminui com \log de Γ . Este modelo pode ser expresso pelas equações 4 e 5 (forma linearizada):

$$\Gamma = K C_{eq} \frac{1}{n} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\log \Gamma = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que, K e n são as constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e com a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K e n podem ser obtidos através do gráfico linear de $\log \Gamma$ em função de $\log C_{eq}$, onde o coeficiente angular é igual a $\frac{1}{n}$ e o coeficiente linear igual a $\log K$.

REVISÃO DE LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

Nos últimos anos, especial atenção vem sendo dada à minimização ou reaproveitamento de resíduos agrícolas, com o duplo objetivo de: maximizar o lucro dos sítios de produção, bem como para evitar o acúmulo e a disposição final inadequada dos mesmos.

Dentre as alternativas correntes, destaca-se a que compreende o emprego dos materiais lignocelulósicos como adsorventes para espécies de interesse, na maioria das vezes, ambiental (tratamento de efluentes industriais). Dentre os adsorvatos mais estudados, destacam-se os metais pesados, corantes têxteis, óleos e pesticidas.

A Tabela 1 detalha alguns trabalhos relativos à sorção de metais pesados em casca de arroz e derivados.

Tabela 1: Algumas aplicações de materiais lignocelulósicos como adsorventes de metais pesados, em meio aquoso.

Lignocelulósico (ϕ , μm)	Adsorvato	Condições experimentais			Modelo de isoterma	Ref.
		pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	Γ (mg g^{-1})		
Cuim de arroz (< 178)	Cd^{2+}	8,6	20	9,72	Langmuir	[40]
Casca de arroz (< 355)	Cd^{2+}	6,5	TA ¹	4,0	Langmuir	[41]
	Pb^{2+}	6,0		9,45		
Casca de arroz/NaOH (< 355)	Cd^{2+}	6,9		7,0		
	Pb^{2+}	6,0		21,55		
Cinzas da casca de arroz (150,47)	Cd^{2+}	6,0	25	11,65	-	[42]
	Ni^{2+}		25	13,90	-	
	Zn^{2+}		25	17,65	-	
Casca de arroz (206)	Fe^{3+}	2,3 ²	50	239	Langmuir	[43]
	Fe^{2+}			60,6		
	Zn^{2+}			8,6		
	Cu^{2+}			2,5		
Farelo de arroz (320)	Cr^{3+}	5-6	25	0,32	Freundlich	[44]
	Cr^{6+}	1,5-2,0		0,15		
	Ni^{2+}	5-6		0,15		
Casca de arroz/300 $^{\circ}\text{C}$ (< 75)	$[\text{AuCS}(\text{NH}_2)_2]^+$	3,0	40	$64,10^3$	Langmuir	[45]
Casca de arroz/KOH	Fe^{3+}	3,3	55	560,49	Langmuir	[46]

¹ Temperatura ambiente; ² pH inicial; ³ mg Au/g

Como pode ser observado, os trabalhos envolvem condições experimentais diversas, dificultando comparações. Entretanto, algumas generalizações são possíveis. Dentre elas, as de que a casca de arroz e derivados apresenta afinidades por íons de metais; que a interação tem um caráter químico acentuado, aproximando o processo ao modelo de Langmuir, o qual

prevê uma reação química entre adsorvente-adsorvato, e que o pH ótimo, ou seja, uma variável que depende do adsorvato, geralmente é ácido para as diversas adsorções.

TARLEY *et al.* [41], por exemplo, (ver Tabela 1) estudaram a capacidade de adsorção da casca de arroz *in natura* e tratada com NaOH, frente aos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Para todos os casos, os melhores valores de pH foram os levemente ácidos, e a matriz ativada mostrou-se mais eficiente na remoção dos cátions. A ordem observada para ambos os casos foi: $\text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. Esta ordem está de acordo com outros trabalhos reportados na literatura [47].

A casca de arroz também foi utilizada para o tratamento da água ácida de mina [43]. Os íons investigados foram: $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} , em pH 2,3. As curvas de adsorção exibiram um comportamento típico da isoterma de Langmuir. A matriz mostrou uma afinidade pelos adsorvatos na seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

AJMAL e colaboradores [48] usaram casca de arroz *in natura* e pré-tratada com fosfato de potássio para remover os íons Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{6+} a partir de soluções aquosas, e amostra real. Parâmetros como temperatura (20°C), pH (1-12), tempo de contato, massa do adsorvente e modelos termodinâmicos foram considerados. Os resultados mostraram que a matriz não é seletiva e indicada para remoção do íon Cr^{6+} , especialmente quando comparada à serragem. Entretanto, mostrou elevada adsorção para o íon Cd^{2+} , especialmente a matriz modificada. O processo de adsorção mostrou-se dependente do pH, sendo que o valor ótimo, segundo os autores, foi de 12. Como a literatura relata a precipitação do Cd^{2+} a partir do pH 8,3, os autores comentam que a quantidade precipitada é inferior à quantidade adsorvida, com um valor de $\Delta H = 9,511 \text{ kcal mol}^{-1}$. O modelo de Langmuir foi o que representou melhores dados experimentais. A adsorção em coluna foi mais eficiente que em batelada. KUMAR e BANDYOPADHYAY [49] aplicaram o processo de adsorção em coluna para remoção de Cd^{2+} , com a matriz casca de arroz modificada com carbonato de sódio. Os resultados foram bastante animadores, com uma eficiência na faixa 95 - 97 %.

Farelo de arroz também tem sido utilizado como adsorvente para íons de metais OLIVEIRA *et al.* [44] empregaram os íons $\text{Cr}^{3+/6+}$ e Ni^{2+} , em soluções aquosas, como adsorvatos. Estudos cinéticos demonstraram que as adsorções seguiram um mecanismo de pseudo-segunda ordem. Os resultados das isotermas se aproximaram mais do modelo de Freundlich.

SINGH *et al.* [50] estudaram a remoção de Cr^{6+} utilizando farelo de arroz como adsorvente. A remoção máxima foi de 99,4 %, nas seguintes condições: pH 2,0, concentração inicial do adsorvato 200 mgL^{-1} , e temperatura de 20 °C. Nos estudos cinéticos, o melhor coeficiente de correlação foi obtido usando o modelo de pseudo-primeira-ordem. Quanto a

isoterma, os resultados seguiram mais de perto o modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos, como energia livre padrão, entalpia e entropia, também foram avaliados. O processo foi espontâneo e endotérmico.

MONTANHER *et al.* [51] investigaram o farelo de arroz como removedor de íons metálicos divalentes: Cd, Cu, Pb e Zn, a partir das suas respectivas soluções aquosas e para diferentes valores de pH (2,0 – 7,0) e força iônica (0,1 molL⁻¹ NaCl, 0,1 molL⁻¹ NaNO₃ e 1,0 molL⁻¹ NaNO₃). A eficiência máxima foi observada para valores de pH entre 5 - 6 e para NaCl como eletrólito. Novamente a matriz mostrou forte capacidade de adsorção para os íons Pb²⁺ e Cd²⁺ e a ordem observada foi (Cu²⁺ < Zn²⁺ < Cd²⁺ < Pb²⁺).

SINGH *et al.*[40] estudaram a remoção de cádmio de efluentes aquosos utilizando o cuim de arroz. A remoção máxima determinada foi 9,72 mg g⁻¹ a pH 8,6, concentração inicial de 125 mg L⁻¹ e temperatura de 20 ° C. O processo mostrou-se espontâneo, porém exotérmico, ao contrário da matriz farelo de arroz. A aplicabilidade do modelo de Langmuir mostrou uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente.

Carvão ativo preparado a partir da casca de arroz também mostrou propriedades de adsorção de íons de metais. Para essa matriz, o íon Cr⁶⁺ pode ser removido com alta eficiência (superior a 93%) [18, 52].

Outros adsorventes lignocelulósicos também têm sido bastante empregados para a remoção de íons de metais a partir de suas soluções aquosas. Dentre eles, cita-se sabugo de milho [9], casca de soja [53] e casca de amendoim [54].

VAUGHAN *et al.* [9] estudaram a adsorção dos íons divalentes de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco na matriz sabugo de milho, tanto *in natura* (SM), como na matriz com ácido fosfórico (SM/AF) e ácido cítrico (SM/AC). Os resultados foram ainda comparados com resinas vendidas comercialmente (Amberlite IRC-718, Amberlite 200, Duolite GT-73 e carboximetilcelulose). As matrizes lignocelulósicas mostraram-se mais eficientes que as resinas comerciais.

SARIN e PANT [8] utilizaram folhas de eucalipto (tratadas com formadeído) na remoção de Cr⁶⁺ a partir de um efluente industrial, cuja concentração era de 250 mg l⁻¹. A capacidade de adsorção determinada foi de 45 mg g⁻¹, a pH 2. A energia livre de Gibbs obtida para o processo foi de -1,884 kJ mol⁻¹, a cinética da reação seguiu o mecanismo de pseudo primeira ordem e o modelo que melhor se ajustou aos dados da isoterma foi o de Freundlich.

Casca de tangerina demonstrou também ser um adsorvente natural para íons de metais [55]. Ni²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ a partir de suas soluções aquosas e em temperatura ambiente, foram estudados como adsorvatos. Os tempos de contato para os íons Ni²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺ foram de 5,

10 e 15 min, respectivamente. O pH observado para máxima adsorção foi de 4,8. As isotermas de adsorção obedeceram a equação de Langmuir, e a ordem de adsorção (mmol g^{-1}) foi: (1,31) Cu^{2+} < (1,37) Co^{2+} < (1,92) Ni^{2+} .

Um adsorvente natural, casca de soja, foi otimizado para aumentar a adsorção do íon Cu^{2+} para tratamento de efluentes aquáticos. As cascas de soja foram tratadas com ácido cítrico e tiveram capacidades de adsorção para o Cu^{+2} de 0,68 a 2,44 mmol g^{-1} que foi muito mais alto que para a casca de soja não tratada (0,39 mmol g^{-1}) [53].

OBJETIVO

3. OBJETIVO

3.1. Geral

Avaliar a capacidade de adsorção de íons metálicos de interesse por da casca de arroz *in natura* e estabelecer condições que otimizem o processo de adsorção.

3.2. Específicos

- Realizar estudos de adsorção dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (cinéticas e isotermas) em casca de arroz *in natura*;
- Caracterizar a casca de arroz quanto à estabilidade térmica, área, porosidade e composição;
- Realizar modificações químicas na superfície da casca de arroz com o objetivo de melhorar sua capacidade de adsorção;
- Caracterizar os materiais obtidos.

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas em água desionizada e os reagentes: ácido fosfórico (Aldrich), N.N-dimetilformamida (Synth), uréia (Nuclear), carbonato de sódio (Synth), iodato de sódio (Carlo Erba), clorofórmio (Synth), metaperiodato de sódio (Nuclear), bicarbonato de sódio (Carlo Erba), tiosulfato de sódio (Carlo Erba), iodeto de potássio (Allkimia), sulfato de cobre II (Haloquímica), sulfato de zinco II (Haloquímica), cloreto de cobalto II (Isofar), cloreto de níquel II (Isofar), hexano (Merck), ácido sulfúrico (Merck), éter de petróleo (quimex), ácido clorídrico (Merck) hidróxido de sódio (Bioquímica) foram todos de grau analítico e sem prévia purificações.

4.2. Tratamento do adsorvente

O material (casca de arroz) proveniente de Itapecurú-MA foi triturado em moinho de bolas modelo Puverizete 14, da Fritsch e em seguida passado em peneiras para selecionar a granulometria dos materiais entre $0,088 < x < 0,177$ mm.

Aproximadamente 34 g deste material foi pesado, colocado em um becker com 300 mL de água deionizada e deixado em agitação por 30 min. Após este tempo o líquido foi descartado, então a amostra foi seca em estufa a 50 °C por 24 horas.

4.3. Ensaio de adsorção

4.3.1. Cinéticas de adsorção

Para as cinéticas de adsorção foram preparadas soluções padrões dos íons metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e levadas para espectrometria de absorção atômica para determinação da real concentração. Em seguida 25 mL de cada solução foram colocados em contato com aproximadamente 0,1000 g do sólido nos tempos: 1; 5; 15; 25; 60; 120 min. As determinações dos cátions foram feitas por espectrometria de absorção atômica.

4.3.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção de cobalto, níquel, cobre e zinco em meio aquoso foram obtidas a 28°C e agitação constante de 50 rpm usando-se uma incubadora Shaker MA 420, de marca Marconi em frascos com aproximadamente 0,1000g do adsorvente e alíquotas de 25 mL dos metais na faixa de concentração de 10^{-4} a 10^{-1} mol L⁻¹ e em pH 5. Os valores de pH dos sobrenadantes foram medidos utilizando-se papel indicador universal (escala de 0 - 14), não sendo observadas variações significativas de pH após o processo de adsorção. A solução sobrenadante foi separada do adsorvente por filtração, retiradas alíquotas e diluídas para a determinação da concentração de equilíbrio do metal remanescente em solução por espectrometria de absorção atômica em um aparelho marca VARIAN, modelo SPECTR AA 50. As quantidades adsorvidas foram calculadas aplicando-se a equação 8.

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_{eq}) \cdot V}{M} \quad (\text{Eq.8})$$

4.4. Composição físico-química da casca de arroz

Os ensaios físico-químicos da casca de arroz (umidade, cinzas, proteínas, carboidratos, amido, lipídios e fibras) seguiram as normas adotadas pelo Instituto Adolfo Lutz [56, 57]. Procedimento descrito em anexo.

4.5. Caracterizações da superfície do adsorvente

4.5.1. Espectrometria na região do Infravermelho

Os espectros de absorção 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.

4.5.2. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando-se o aparelho da TG Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950. O intervalo de temperatura explorado foi de 25 a 980 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

4.5.3. Difratometria de raios-X

As análises de raios-X foram realizadas no difratômetro de Raios-X da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando-se voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 154,06$ pm) e varredura padrão (5-50°).

4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliar a forma e o tamanho das partículas utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. Esta técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, em termos de morfologia, organização e composição química.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6360 LS. As amostras foram preparadas da seguinte forma: foi feita uma prévia limpeza do porta amostra com Kaol (solvente) e colado em cima deste um pedaço de fita de carbono, em seguida depositado a amostra sobre a fita.

4.5.5. Área Superficial

As determinações da área superficial, volume e diâmetro dos poros da casca de arroz foram calculados através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, obtidos usando o aparelho Micromeritics ASAP 2010. Foi realizado um pré-tratamento das amostras a 150 °C tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas.

A área superficial e o volume de poros foram determinados pelo método BET. O método BET é utilizado para avaliar a área total de um sólido por unidade de massa e o volume e diâmetro de seus poros. Considerando-se a área ocupada pela molécula de N₂, adsorvato utilizado, determina-se a área superficial específica.

4.5.6. Análise Elementar de C, H e N

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.

4.5.7. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ^{13}C foram obtidos no espectrômetro Bruker Inova 500, utilizando-se as técnicas de polarização cruzada, rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 3 ms e 3 s de tempo de repetição. A frequência utilizada foi de 75,47 MHz.

4.6. Modificação química da casca de arroz

4.6.1. Reação com ácido fosfórico (AF)

15 g de casca de arroz foram tratados com 100 mL de ácido fosfórico 1 mol L^{-1} a temperatura ambiente, sob agitação e por 24 horas. Após as 24 horas o material foi lavado com bastante água deionizada quente até pH próximo a neutro. Em seguida foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Para garantir que não havia mais íons fosfato na superfície do material que não reagiu, realizou-se o seguinte teste: Misturou-se 1 mL da água de lavagem do adsorvente e a mesma quantidade de solução de nitrato de chumbo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ tamponado com ácido acético $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,8; A mistura não apresentou-se turva, indicando ausência de fosfato [9, 36].

4.6.2. Reação com ácido fosfórico e uréia (AFU)

Em um balão contendo 200 mL de dimetilformamida adicionaram-se 2 g de ácido fosfórico e 100 g de uréia. Em seguida, acrescentaram-se 10 g do material adsorvente. O sistema ficou nesta temperatura por 1 hora e sob agitação mecânica $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após este tempo lavou-se com bastante água deionizada e deixou-se secar em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [58, 59].

4.6.3. Reação com metaperiodato de sódio (MP)

5 g de casca de arroz foram suspensos em 500 mL de metaperiodato de sódio 0,1 mol L⁻¹, sob agitação mecânica por 24 horas e em temperatura ambiente. Lavou-se o material com água deionizada em um sistema de filtração a vácuo até o sólido apresentar-se isento de periodato, o qual foi verificado pelo seguinte procedimento: gotejando-se nitrato de prata 1 % em um pouco do sobrenadante (água de lavagem) e verifica-se a ausência de precipitação, o que ocorreria se houvesse ainda excesso de periodato fixado externamente no material tratado [60, 61].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Tempo de contato e modelo cinético

Na Figura 6 estão apresentados os resultados obtidos das adsorções dos diversos cátions estudados em função do tempo de contato. A exceção do íon Cu^{2+} , cuja tendência do gráfico sugere uma adsorção múltipla, os demais íons apresentaram um tempo de equilíbrio para a adsorção de, aproximadamente, 60 min. Este tempo foi o escolhido na construção das isotermas. Considerando este tempo e concentrações de íons metálicos, as porcentagens de remoção obtidas foram: $\text{Ni}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+}$ (3%) < Co^{2+} (4,1%) < Zn^{2+} (11%).

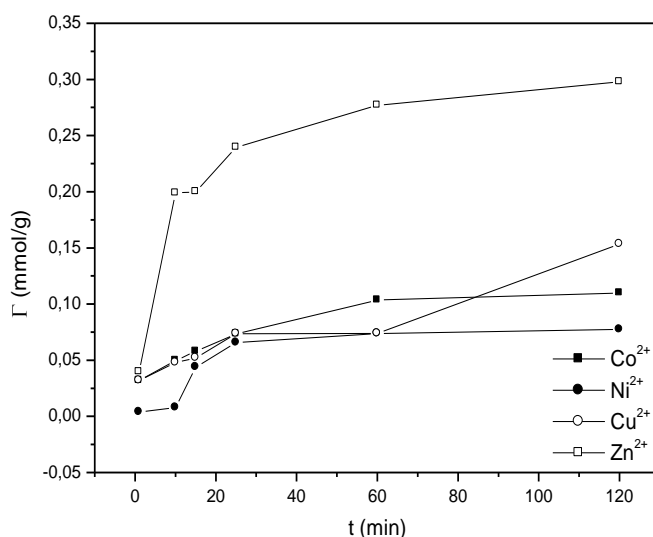


Figura 6: Curvas de adsorção dos cátions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} com a matriz casca de arroz em função do tempo de contato. $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 50 rpm, $\text{pH} = 5,0$, concentração inicial dos cátions = $0,010\text{ molL}^{-1}$ e massa do adsorvente = 0,1000g.

Os pré-tratamentos realizados na matriz *in natura* alteraram ligeiramente os tempos de equilíbrio, em alguns casos mostrando tendências à adsorção em múltiplas camadas, e alteraram sobremaneira as quantidades removidas dos íons metálicos, indicando modificações no suporte. Os resultados estão apresentados na Figura 7. Observa-se que para o tempo de 60 min, a matriz pré-tratada com ácido fosfórico e uréia (AFU), por exemplo, mais que duplicou a quantidade de íons Co^{2+} removida (10%) em relação à matriz *in natura*. Para os íons Ni^{2+} e Cu^{2+} todas as matrizes pré-tratadas adsorveram mais que a matriz *in natura*, sendo que a mais eficiente apresentou uma porcentagem de remoção equivalente ao dobro (~6,8%) do material

não modificado. Para o íon Zn^{2+} , apenas a matriz pré-tratada com ácido fosfórico e uréia adsorveu mais (16%) que a casca de arroz não tratada. Dados mais conclusivos quanto à otimização do processo de adsorção serão apresentados posteriormente, quando da obtenção e discussão das isotermas.

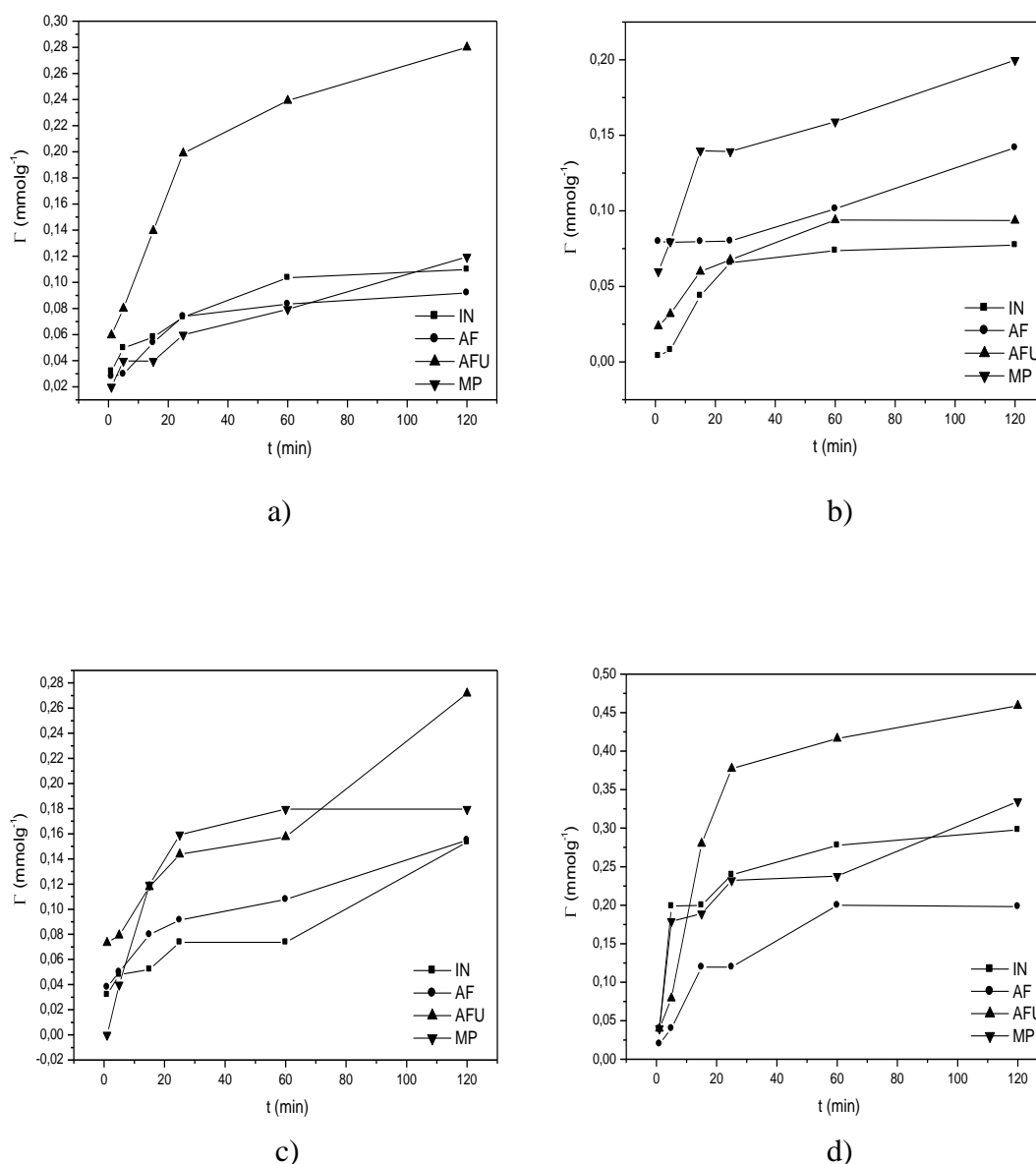


Figura 7: Cinética de adsorção dos cátions: a) Co^{2+} ; b) Ni^{2+} ; c) Cu^{2+} e d) Zn^{2+} com as matrizes casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratadas com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e com metaperiodato de sódio (MP).

A partir dos resultados anteriores e através do emprego de equações apropriadas, foi obtida uma indicação da cinética de adsorção desses íons nas matrizes *in natura* e pré-tratadas. Duas expressões foram utilizadas para representar a cinética de adsorção: uma de pseudo-primeira ordem (equação 9), e outra de pseudo-segunda ordem (equação 10), denominada de Equação de Ho, ou de (pseudo)-segunda ordem [62].

$$\text{Log}(\Gamma_e - \Gamma_t) = \text{Log}\Gamma_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (\text{Eq.9})$$

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{k_2\Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e} \times t \quad (\text{Eq.10})$$

Nestas equações, Γ_e é a quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio, Γ_t é a quantidade adsorvida no tempo t , k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem e k_2 a constante de velocidade de segunda ordem.

Os gráficos obtidos a partir das relações de $\log(\Gamma_e - \Gamma_t)$ e de t/Γ_t em função de t , permitem a obtenção dos parâmetros cinéticos. Estes gráficos, para os resultados experimentais aqui obtidos, estão apresentados nas Figuras 8-11.

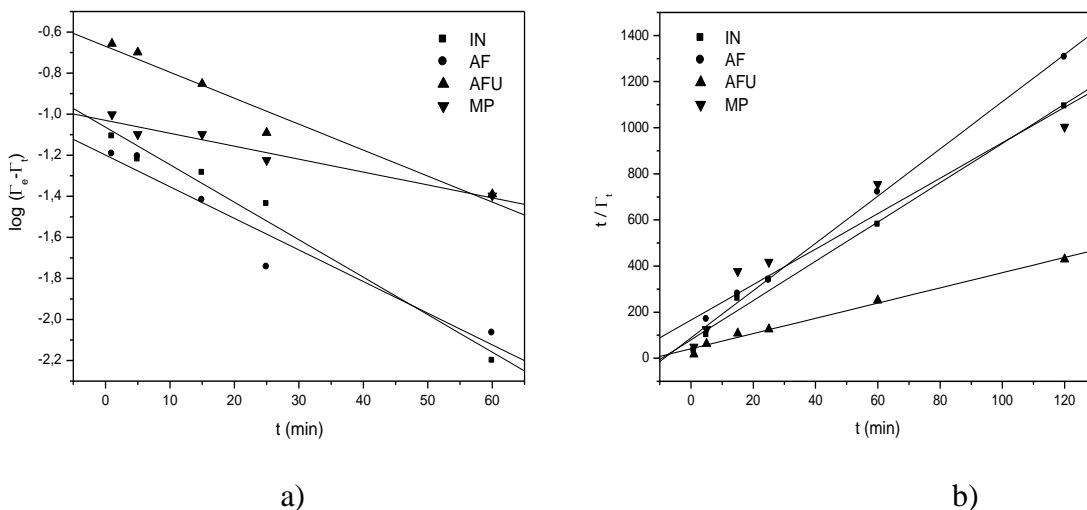


Figura 8: Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Co^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).

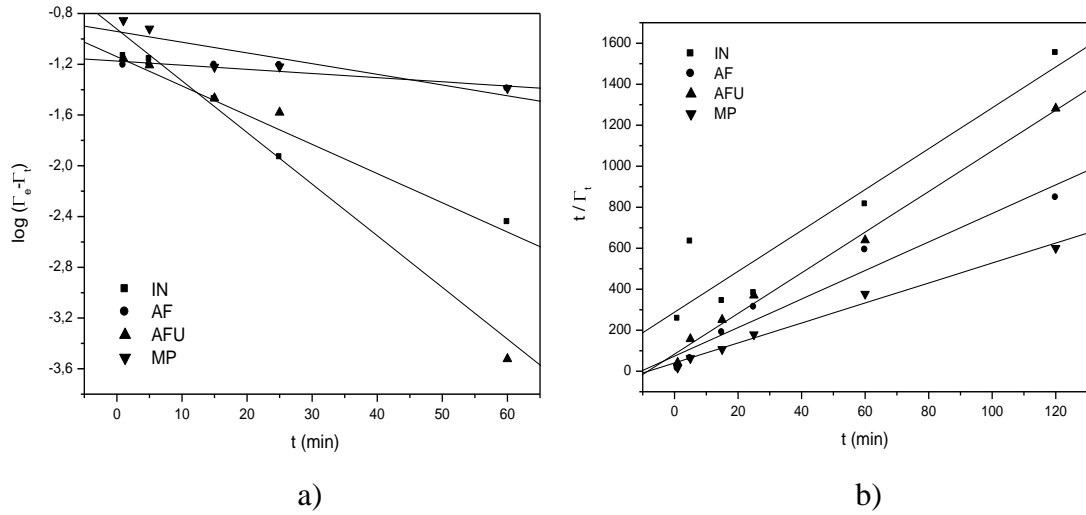


Figura 9: Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Ni^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).

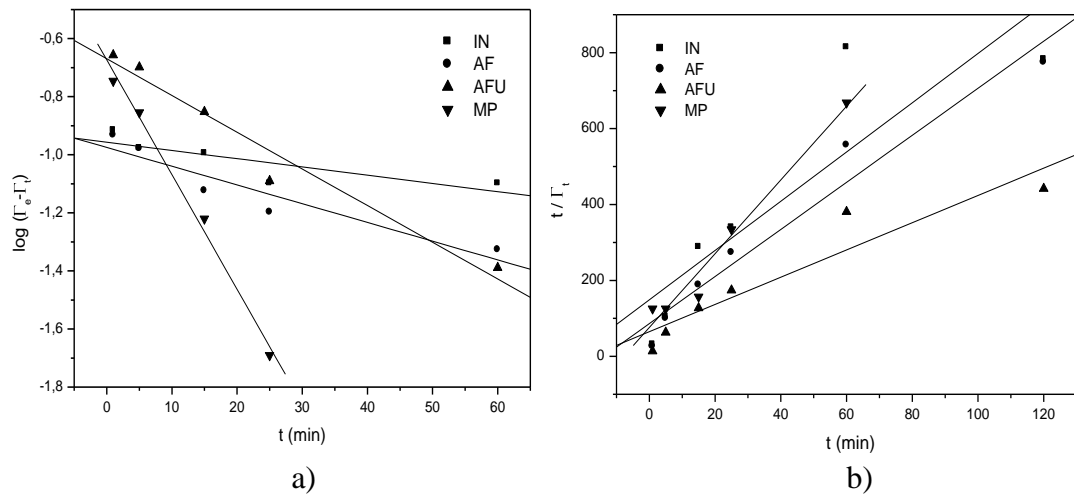


Figura 10: Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Cu^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).

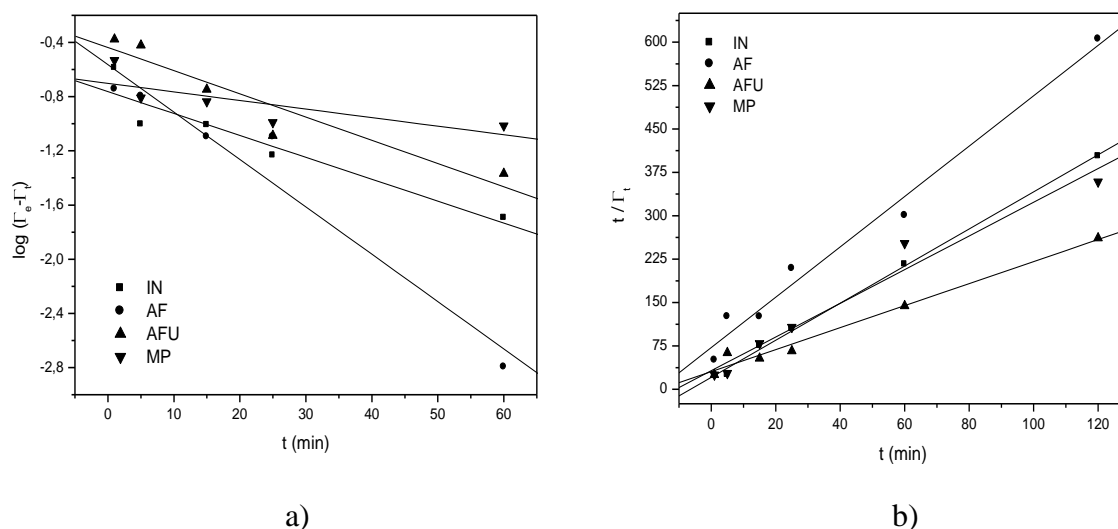


Figura 11: Gráficos cinéticos de: a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para as adsorções do íon Zn^{2+} sobre os diversos adsorventes estudados (IN, AF, AFU e MP).

Os resultados obtidos para as quantidades adsorvidas (Γ_e), constantes de velocidade aparente (k_1 e k_2) e coeficientes de correlação linear (R) estão apresentados na Tabela 2. Considerando os valores dos coeficientes de correlação para as regressões lineares efetuadas, observa-se que para a maioria dos casos, a melhor correlação foi com a equação de (pseudo)-segunda ordem ($R_2 > R_1$), indicando que a velocidade da reação depende da concentração dos íons e do número de sítios ativos nos sólidos investigados. Para efeito de comparação, na coluna referente às quantidades adsorvidas, estão os valores determinados experimentalmente (E) e os estimados a partir de ambos os modelos cinéticos (T). Como pode ser observado, novamente há uma melhor correlação entre os valores experimentais e os estimados pela equação cinética de segunda ordem. De fato, a literatura tem apontado o mecanismo de segunda ordem como predominante em sistemas como estes. Ho & McKay revisaram 70 sistemas publicados entre os anos de 1984 – 1998, os quais empregaram adsorventes e bioadsorventes para remoção de íons de metais e contaminantes orgânicos [63]. Desses sistemas, 43 reportaram um mecanismo de pseudo-primeira ordem. Os autores escolheram 12 sistemas (sendo 11 de pseudo-primeira ordem) e reavaliaram os resultados. Para todos esses sistemas, os mecanismos de pseudo- segunda ordem (Equação de Ho, Eq. 10) foi o que apresentou melhor correlação com os valores experimentais. Outros trabalhos têm sido publicados com conclusão similar [62, 64].

Os diferentes valores calculados para as constantes aparentes de velocidade são indicativos também que ocorreram modificações na superfície do adsorvente com os

tratamentos efetuados. Considerando os valores de k_2 (mmol.g.min^{-1}) as seqüências observadas para as velocidades de adsorção dos diversos íons nas matrizes foram:

- Co^{2+} : $\text{AF} > \text{IN} > \text{MP} > \text{AFU}$;
- Ni^{2+} : $\text{AFU} > \text{AF} > \text{MP} > \text{IN}$;
- Cu^{2+} : $\text{AF} > \text{MP} > \text{IN} > \text{AFU}$;
- Zn^{2+} : $\text{IN} > \text{AF} > \text{MP} > \text{AFU}$.

Os valores obtidos para as constantes de velocidade são compatíveis com os apresentados na literatura para adsorção de metais em outros lignocelulósicos [65].

Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos das adsorções dos íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre os adsorventes IN, AF, AFU e MP.

Íon	Sólidos	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
		Γ (E / T) (mmol g^{-1})	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	R_1	Γ (E / T) (mmol g^{-1})	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R_2
Co^{2+}	IN	0,1098 / 0,0863	4,20	0,9892	0,1098 / 0,1173	1,04	0,9941
	AF	0,0919 / 0,0976	3,54	0,9688	0,0919 / 0,0631	1,39	0,9969
	AFU	0,2800 / 0,2141	2,91	0,9804	0,2800 / 0,3039	0,271	0,9943
	MP	0,1195 / 0,0932	1,42	0,9739	0,1195 / 0,1300	0,358	0,9558
Ni^{2+}	IN	0,0773 / 0,0723	34,7	0,9743	0,0773 / 0,1003	0,053	0,9414
	AF	0,1418 / 0,0669	0,75	0,9247	0,1408 / 0,1436	0,694	0,9759
	AFU	0,0936 / 0,0752	4,59	0,9994	0,0936 / 0,1008	1,20	0,9967
	MP	0,1998 / 0,1143	1,93	0,8839	0,1998 / 0,2053	0,617	0,9924
Cu^{2+}	IN	0,1533 / 0,1104	0,65	0,8351	0,1533 / 0,1543	0,298	0,8847
	AF	0,1549 / 0,1059	1,48	0,9459	0,1549 / 0,1615	0,451	0,9775
	AFU	0,2717 / 0,1878	0,94	0,9142	0,2717 / 0,2784	0,211	0,9422
	MP	0,1796 / 0,2121	21,2	0,9960	0,1796 / 0,2028	0,416	0,9926
Zn^{2+}	IN	0,2979 / 0,1725	3,72	0,9462	0,2979 / 0,3125	0,505	0,9990
	AF	0,1982 / 0,1833	3,94	0,9972	0,1982 / 0,2298	0,287	0,9904
	AFU	0,4590 / 0,3654	3,94	0,9452	0,4590 / 0,5258	0,120	0,9899
	MP	0,3346 / 0,1987	1,45	0,7722	0,3346 / 0,3436	0,268	0,9829

5.2. Isotermas de Adsorção

Os resultados das adsorções dos íons metálicos em casca de arroz *in natura* estão apresentados na Figura 12.

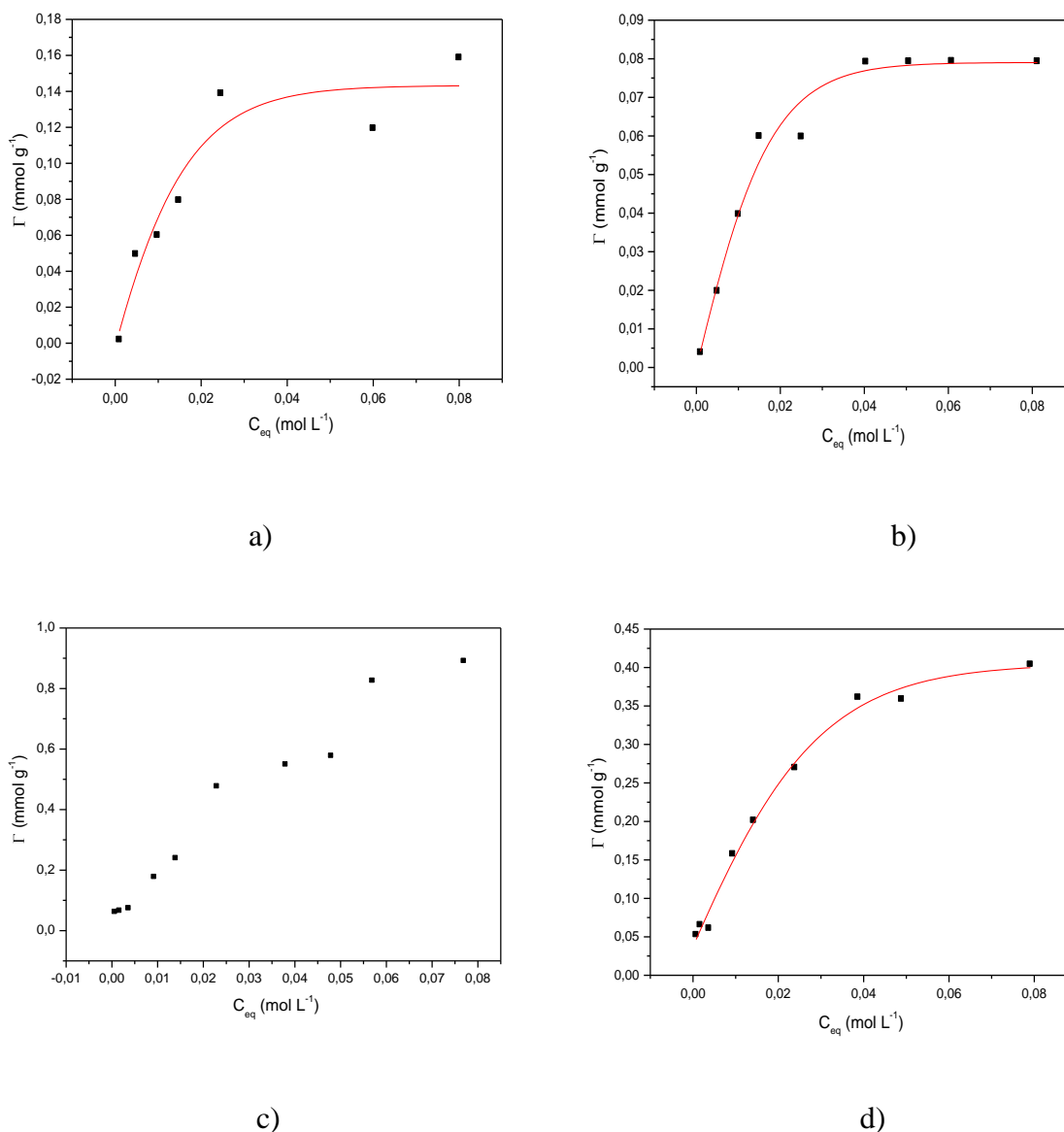


Figura 12: Isotermas de adsorção dos íons: a) Co²⁺, b) Ni²⁺, c) Cu²⁺ e d) Zn²⁺, a partir de soluções aquosas (pH 5.0, 28°C, t = 60 min) sobre a casca de arroz *in natura* (IN).

De acordo com a inclinação inicial do gráfico, as isotermas para as espécies Co²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ podem ser classificadas como sendo do tipo L2, enquanto que para o Cu²⁺ a isoterma assemelha-se mais a uma do tipo S4 [66]. As primeiras se caracterizam por apresentar uma

boa afinidade entre o adsorvato e a superfície do sólido (processo de adsorção favorável) e, a velocidade com que as espécies são retiradas da solução dependerá da disponibilidade de sítios livres na superfície do sólido. Portanto, à medida que a adsorção ocorre, mais sítios são ocupados e menos provável será uma adsorção seguinte, permitindo a definição de um platô (região de saturação). Por outro lado, nas isotermas do tipo S, a curvatura inicial indica que no início do processo a adsorção é pouco favorável. Entretanto, à medida que mais adsorvatos são adsorvidos no material, mais fácil será a remoção de outros, implicando em uma configuração do tipo *side-by-side*, ou adsorção cooperativa, podendo formar mais de uma camada de adsorção.

As isotermas para os materiais modificados estão ilustradas nas Figuras 13 – 16. De acordo com o formato inicial das curvas, as adsorções observadas podem ser agrupadas nos sistemas L e S, de acordo com a classificação de Giles et al. [66]. A parte superior das curvas permitiu acomodá-las entre as classes 2 – 4, conforme descrito na Tabela 3. Da tabela, pode-se concluir que a matriz IN se mostrou mais favorável à adsorção (maior número de L) que as demais, e que os procedimentos efetuados alteraram, de fato, a estrutura superficial do sólido.

Tabela 3: Classificação sugerida das isotermas observadas de acordo com o sistema proposto por Giles et al. [66]

M^{2+}	Material			
	IN	AF	AFU	MP
Co^{2+}	L2	L2	L2	S3
Ni^{2+}	L2	L2	S2	L4
Cu^{2+}	S4	S2	S2	L3
Zn^{2+}	L2	S2	S3	L2

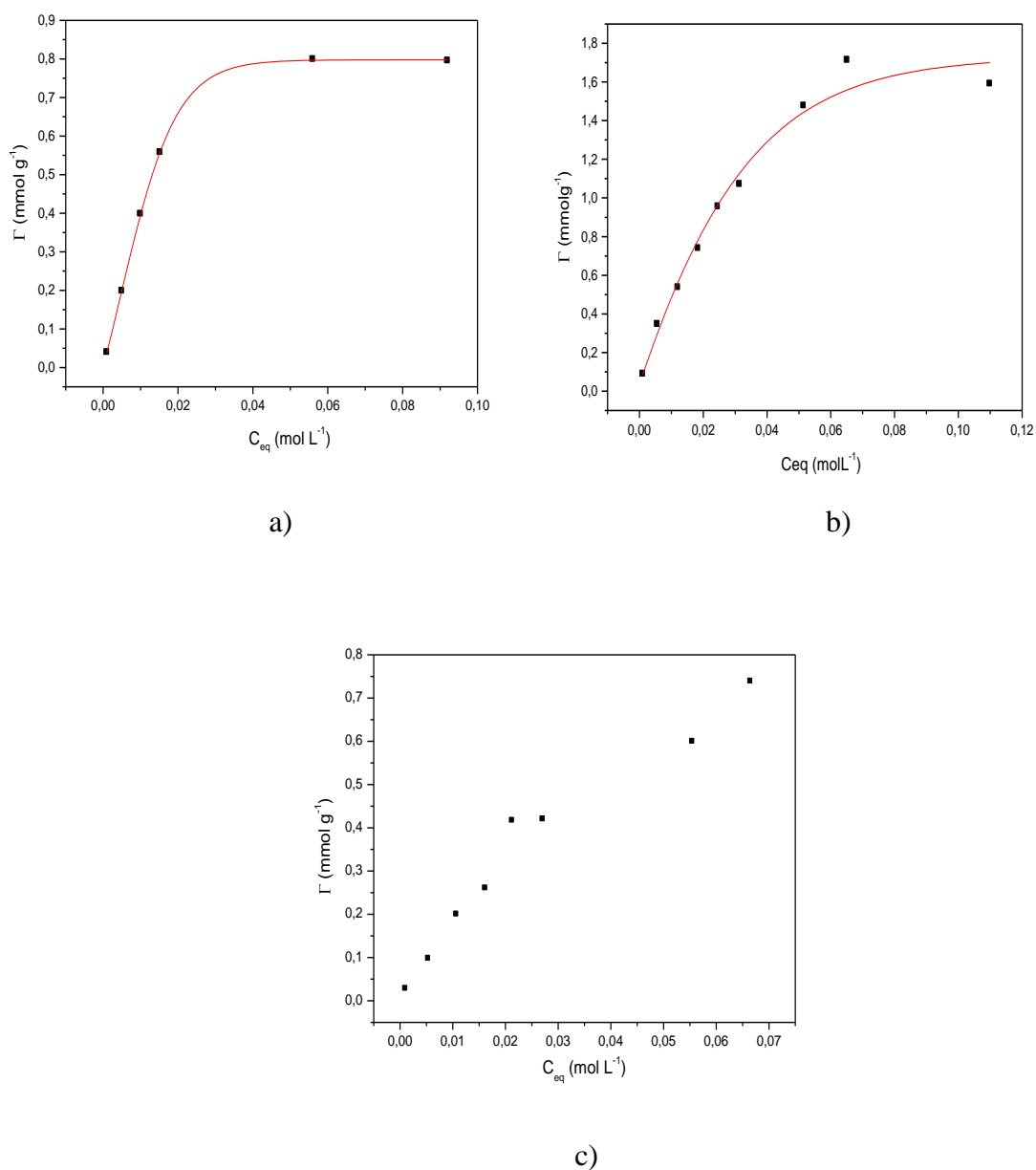
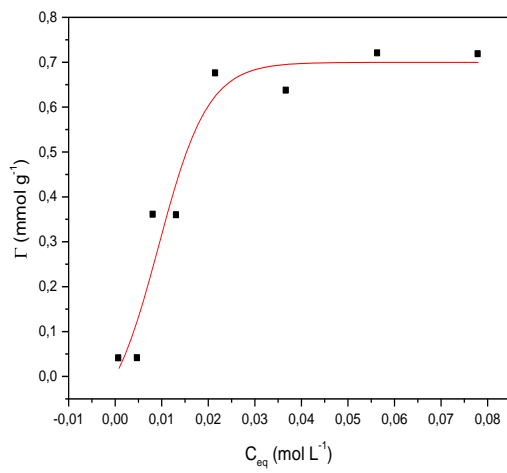
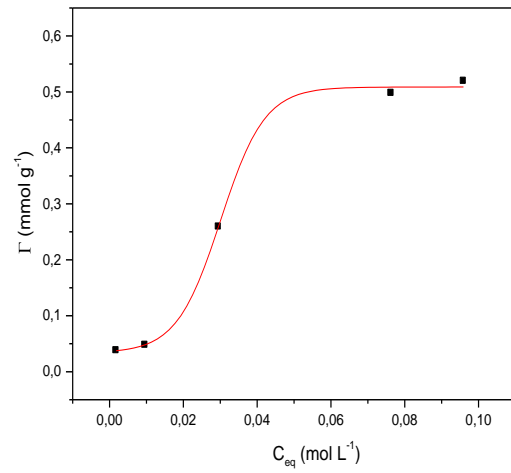


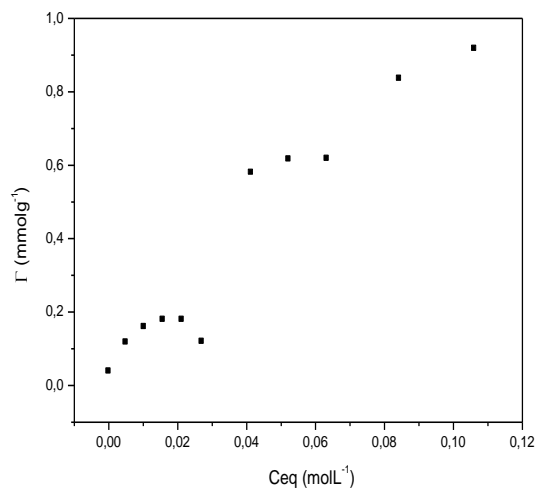
Figura 13: Isothermas de adsorção para o cátion Co^{2+} com a casca de arroz: a) modificada com ácido fosfórico (AF); b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 28°C , $t = 60$ min).



a)

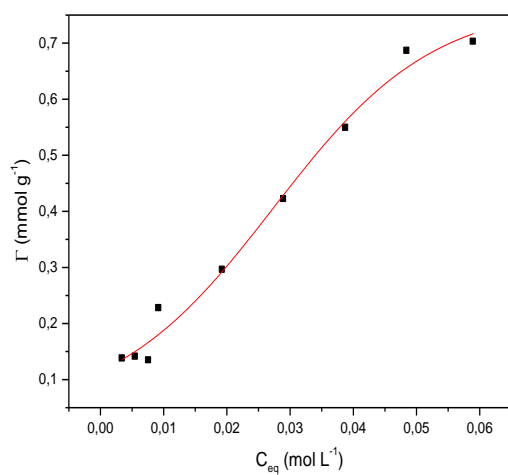


b)

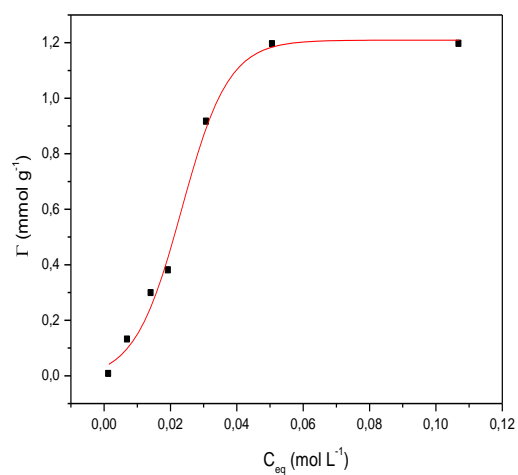


c)

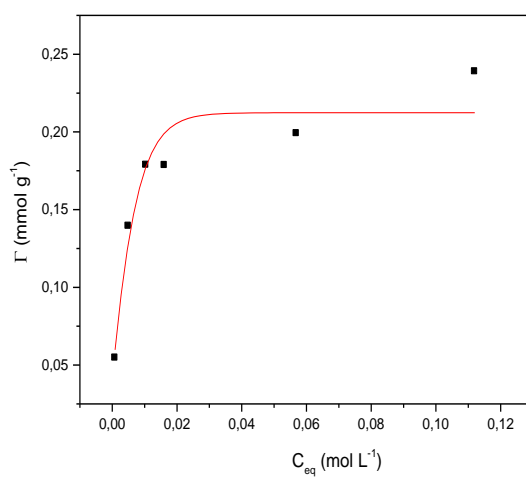
Figura 14: Isothermas de adsorção para o cátion Ni^{2+} com a casca de arroz: a) modificada com ácido fosfórico (AF); b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 28°C, t = 60 min).



a)



b)



c)

Figura 15: Isothermas de adsorção para o cátion Cu^{2+} com a casca de arroz: a) modificada com ácido fosfórico (AF); b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 28°C, t = 60 min).

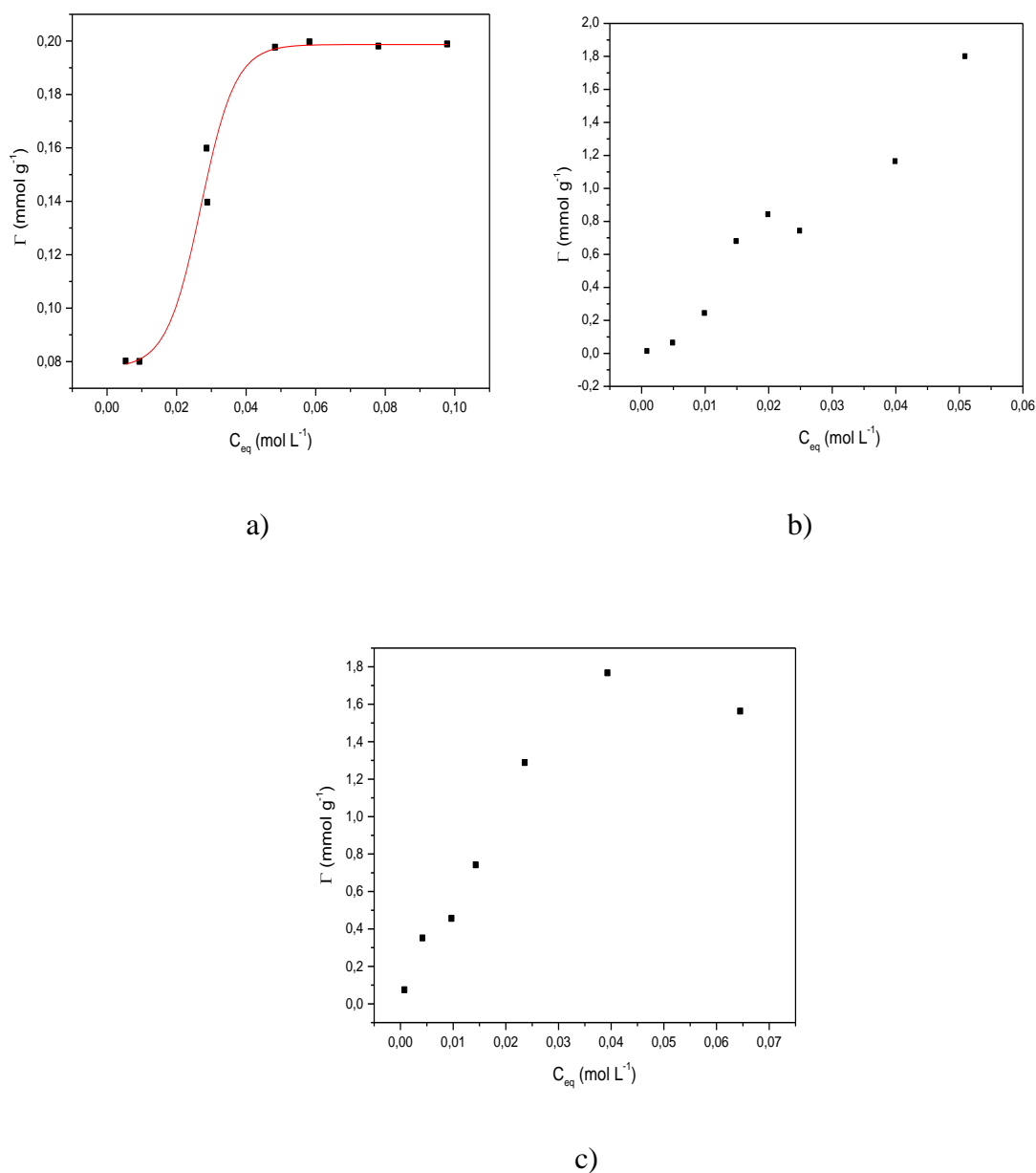


Figura 16: Isothermas de adsorção para o cátion Zn^{2+} com a casca de arroz: a) modificada com ácido fosfórico (AF); b) modificada com ácido fosfórico e uréia (AFU); c) modificada com metaperiodato de sódio (MP). (pH 5.0, 28°C, t = 60 min).

A baixa definição da formação dos platôs em todas as curvas dificultou a determinação das quantidades máximas adsorvidas e a comparação entre os diferentes sistemas. A título de discussão, elegeu-se a quantidade adsorvida para a concentração inicial dos íons metálicos de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados das quantidades adsorvidas determinadas a partir das isotermas de adsorção para os íons de metais Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , concentração inicial $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sobre os materiais: IN, AF, AFU e MP. M^{2+} são os metais estudados e Γ quantidade máxima adsorvida.

M^{2+}	$\Gamma \text{ (mmolg}^{-1}\text{)}$			
	IN	AF	AFU	MP
Co^{2+}	0,16	0,80	1,59	0,74
Ni^{2+}	0,08	0,72	0,96	0,92
Cu^{2+}	0,89	0,70	1,20	0,24
Zn^{2+}	0,40	0,20	1,80	1,56

Para a amostra *in natura*, a ordem de adsorção observada foi: $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Esta seqüência não está de acordo com a ordem prevista pela série de Irving-Williams, a qual se refere à relativa estabilidade dos complexos formados por diferentes íons de metais e um dado ligante [67]. A tendência prevista pela série de Irving-Williams, encontra justificativa no aumento da carga nuclear efetiva, ao longo do período, e na conseqüente contração do raio iônico, resultando em um aumento da acidez de Lewis do íon. Com isso, ele consegue atrair com mais força os elétrons do ligante, no caso os sítios ativos, favorecendo a adsorção das espécies na ordem inversa ao seu raio iônico. Acrescentando a este efeito: i) o fato dos orbitais d serem pouco blindados, favorecendo a contração dos íons; ii) a estabilização adicional proveniente da quebra da degenerescência dos orbitais d (energia de estabilização do campo ligante); e, para o cobre, iii) uma estabilização adicional devido ao efeito Jahn-Teller. O fato da matriz não seguir o modelo de Irving-Williams é um indicativo de que o material possui diferentes sítios ativos, com heterogeneidade energética e estrutural. Como consta na revisão da literatura, outros sistemas também revelam que as matrizes lignocelulósicas não costumam seguir a série de Irving-Williams. Experimentos com cascas de tangerina [55] e farelo de arroz [51], por exemplo, apresentaram as ordens de adsorção: $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, respectivamente.

Para os materiais modificados, as ordens observadas nas adsorções foram: AF: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$; AFU: $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$; MP: $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

As seqüências relatadas acima nos permitem a observação de que alterações, de fato, aconteceram na superfície da casca de arroz após o contato com os reagentes: ácido fosfórico, ácido fosfórico/uréia e metaperiodato de sódio, já que as matrizes exibiram diferentes

afinidades pelas espécies investigadas. De todas as modificações, a única que melhorou a capacidade de adsorção da casca de arroz para todas os íons de metais foi a tratada com ácido fosfórico e uréia. As demais apresentaram variações de acordo com o íon de metal. A uréia deve ter tido papel importante neste processo em virtude da presença de nitrogênios na estrutura.

5.3. Modelos de adsorção no equilíbrio químico

Nos estudos de adsorção e para interpretar os dados experimentais e estimar alguns parâmetros, normalmente são empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, devido à simplicidade das equações e aplicabilidade dos mesmos [78]. Ademais, são modelos já bem estabelecidos por estudos na literatura e que permitem, portanto, comparações com outros sistemas.

Na Tabela 5 estão resumidos os principais parâmetros referentes a cada modelo e os ajustes lineares de Langmuir e Freundlich estão mostrados no apêndice M.

Tabela 5: Parâmetros obtidos segundo a equação da isoterma de Langmuir e Freundlich, para os íons Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} frente a todos os adsorventes estudados.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich			
	$\Gamma_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹)	K_{ads}	R	n	K	R	
Co^{2+}	IN	0,27	18,8	0,608	1,11	2,58	0,899
	AF	0,98	58,6	0,991	1,52	5,83	0,947
	AFU	2,22	39,0	0,828	1,62	12,81	0,534
	MP	1,30	17,5	0,941	1,26	6,95	0,993
Ni^{2+}	IN	0,10	58,3	0,985	1,48	0,638	0,953
	AF	1,36	18,6	0,518	1,34	6,85	0,889
	AFU	3,93	1,85	0,167	1,29	3,32	0,938
	MP	1,85	7,22	0,345	1,48	3,45	0,930
Cu^{2+}	IN	1,34	21,2	0,843	1,54	4,43	0,973
	AF	1,21	22,8	0,887	1,51	4,72	0,973
	AFU	-2,50	-4,30	0,202	0,78	48,7	0,960
	MP	0,20	499,8	0,999	3,90	0,44	0,880
Zn^{2+}	IN	0,53	55,3	0,955	1,91	1,82	0,972
	AF	0,22	197,9	0,926	2,86	0,68	0,342
	AFU	-0,91	-15,9	0,639	0,73	122,9	0,985
	MP	2,51	32,2	0,916	1,31	17,42	0,981

Os dados sugerem pelas análises dos coeficientes de correlação (R), que para a faixa de concentração e condições empregadas, o ajuste de Freundlich é o mais adequado para a grande maioria dos sistemas aqui investigados. Esta observação vem de encontro aos resultados sumarizados na Tabela 1, a qual apresenta o modelo de Langmuir como o mais comum para sistemas similares ao do presente trabalho. Sistemas do tipo S3, S4, L3 e L4, por indicarem camadas múltiplas, obviamente, tendem a não seguir o modelo de Langmuir. Entretanto, os sistemas L2 e S2 podem ou não se adequar a este modelo, em função da heterogeneidade energética do processo. Dos sistemas investigados, os que mais se aproximaram ao de Langmuir foram: Co^{2+} -AF (L2); Co^{2+} -AFU (L2); Ni^{2+} -IN (L2); Cu^{2+} -MP (L3); e Zn^{2+} -AF (S2). Como pode ser constatado a partir destes resultados, todos os sistemas do tipo S3, S4 e L4 seguiram preferencialmente, como previsto, o modelo de Freundlich. A única exceção observada foi para o caso do Cu^{2+} -MP, o qual é passível de explicação. Este sistema foi classificado aqui como L3 em função do último ponto do gráfico, o qual exprime uma tendência ao aumento da quantidade adsorvida versus a concentração de equilíbrio. Entretanto, como ilustra a Figura 15c, foi possível associar aos dados experimentais uma curva sigmoideal, indicativa de isothermas do tipo L2.

5.4. Comparação da capacidade de adsorção da casca de arroz com outros adsorventes

Uma grande variedade de adsorventes, sob diversas condições experimentais, tem sido aplicada na remoção de metais a partir de soluções aquosas. Para efeito de comparação, alguns destes sistemas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre os valores de capacidade máxima de adsorção encontrada na literatura para diferentes adsorventes, com aqueles obtidos para a casca de arroz.

Metal	Adsorvente	Γ (mmol g ⁻¹)	Referência
Co ²⁺	Sílica gel mod. com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,30	[31]
	Casca de arroz/AFU	1,59	Presente trabalho
Ni ²⁺	Sabugo de milho	0,16	[9]
	Sílica gel mod. com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,08	[31]
	Casca de arroz/AFU	0,96	Presente trabalho
Cu ²⁺	Sabugo de milho	0,45	[9]
	Sílica gel mod. com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,29	[31]
	Quitossana mod. com anidrido succínico	2,80	[34]
	Casca de arroz/AFU	1,20	Presente trabalho
Zn ²⁺	Argila mineral	0,60	[79]
	Sabugo de milho	0,20	[9]
	Sílica gel mod. com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano	0,24	[31]
	Casca de arroz/AFU	1,80	Presente trabalho

Como pode ser observado, as capacidades de adsorção obtidas com a casca de arroz modificada são bastante satisfatórias e, a exceção do Cu²⁺, considerados altos em relação aos demais adsorventes encontrados na literatura. Para o cobre, o valor obtido (1,20 mmol g⁻¹) foi inferior ao encontrado para a quitossana modificada, mas superior aos demais adsorventes. Mesmo a casca de arroz *in natura* (ver Tabela 6) apresenta, para alguns íons, capacidade de adsorção superior a alguns sistemas, podendo ser indicada como adsorvente para essas espécies.

5.5 Composição físico-química da casca de arroz *in natura*

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados de algumas análises bromatológicas para a casca de arroz *in natura*. Valores da literatura são também reportados, para efeito de comparação.

Tabela 7: Análises físico-químicas da casca de arroz *in natura* e valores encontrados na literatura

Ensaio	Valor (%)		Ref
	Determinado	Literatura	
Umidade	6,35 ± 0,50	–	
Cinzas	20,0 ± 0,24	13,2 – 21,0	[3,68]
Proteínas	6,87 ± 0,41	2,0 - 2,8	[68]
Carboidratos	22,2 ± 0,98	22 - 34	[68]
Amido	16,6 ± 0,68	17,60	[51]
Lipídios	0,55 ± 0,01	0,3 - 0,8	[68]
Fibras	46,4 ± 0,24	34,5 - 45,9	[68]

Como se observa, os resultados obtidos estão em boa concordância com os reportados na literatura.

Uma característica dessa matriz é o elevado teor de fibras e amido, indicando que o material poderia ser aproveitado para fins alimentícios e sugerindo a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície, os quais poderiam ser responsáveis pela adsorção. Quanto ao aspecto alimentar, o elevado teor de cinzas e baixo conteúdo protéico são aspectos negativos para esta aplicação, conforme mencionado anteriormente. Além do mais, a literatura [46] aponta a casca de arroz como rica em sílica (94,5 % do conteúdo da cinza), a qual tem a propriedade de reduzir a digestibilidade da parede celular [69]. 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 os grupos oxigenados -CO, como sítios de adsorção para espécies carregadas [46, 70].

5.6. Caracterizações da superfície do adsorvente

5.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 17 apresenta os espectros para as matrizes aqui estudadas, *in natura* e modificadas. A Tabela 8 resume as principais bandas encontradas e as atribuições sugeridas.

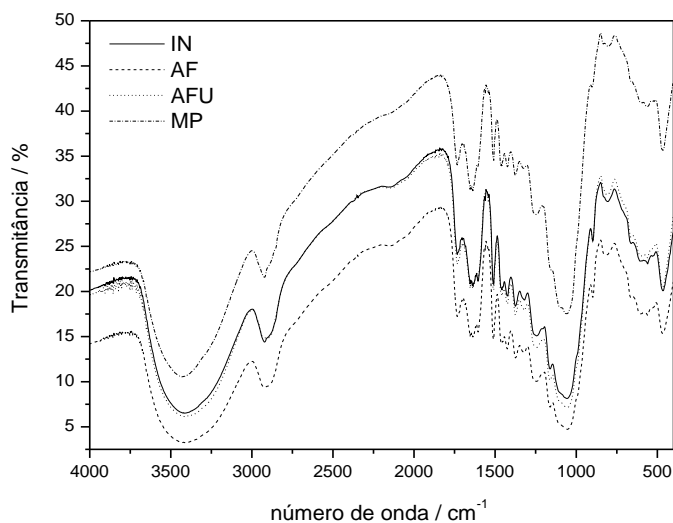


Figura 17: Espectros vibracionais das matrizes casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato de sódio (MP).

Tabela 8: Principais atribuições vibracionais do espectro infravermelho da casca de arroz *in natura* e modificadas.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Ref.
3000 e 3750	v(Si-OH)	41, 47, 71, 72
3000 – 2760	v(C-H)	41, 47, 72
1630 e 1660	v(C-O); v(C-OH)	41, 47
1051	Si-O-Si	41, 42, 43, 47, 51, 70,

A presença de grupos OH na superfície da casca de arroz é confirmada por uma faixa larga no espectro, compreendida entre as frequências 3000 e 3750 cm⁻¹. Este alongamento está associado aos estiramentos OH de grupos silanóis, da água e de ácidos carboxílicos (C-OH), conforme indicado na tabela 8.

Os estiramentos observados na faixa de 3000 – 2760 cm⁻¹ são atribuídos às ligações C-H, característicos da estrutura lignocelulósica. Os estiramentos localizados em 1630 e 1660 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, a grupos carbonil (C-O e C-OH) principalmente aldeídos e cetonas. Nesta faixa também é esperado a deformação angular $\delta(\text{OH})$. O pico em 1051 cm⁻¹ foi atribuído ao grupamento siloxano (Si-O-Si) [41, 42, 43, 47, 51, 70, 73, 74].

A técnica de infravermelho mostrou-se insuficiente para atestar modificação na superfície do adsorvente. Isto pode ser justificado pela pequena quantidade de sítios modificados, ou pelo fato das modificações realizadas não terem alterado a natureza dos grupos funcionais existentes na amostra, mas com efeitos na quantidade dos mesmos, molhabilidade do material ou no diâmetro dos poros.

5.6.2. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica de um material pode ser observada a partir da análise termogravimétrica. Nas Figuras 18 e 19 estão apresentadas as curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para a casca *in natura*, juntamente com a sua derivada, e os termogramas conjuntos para todos os sólidos estudados, respectivamente.

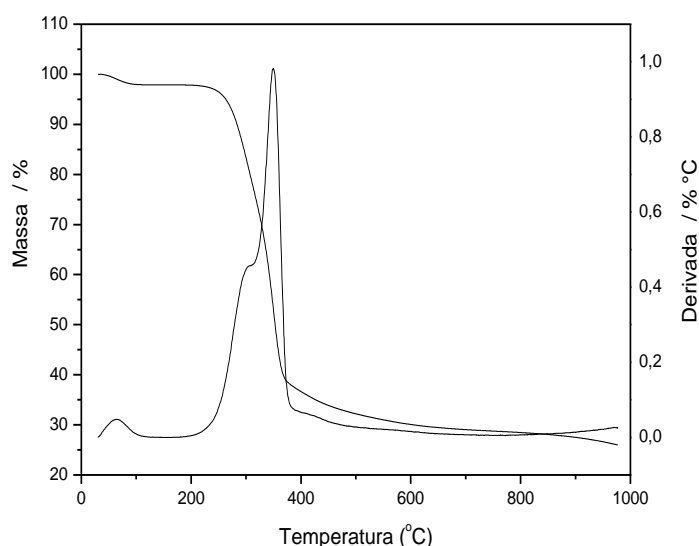


Figura 18: Curvas de TG e DTG para a casca de arroz *in natura* em atmosfera inerte

A partir da Figura 18 é possível identificar três eventos distintos. Observa-se uma perda de massa inicial de 2,16 %, a temperatura de 100 °C, a qual foi atribuída à eliminação de água presente neste material. Após 200 °C inicia-se o processo de decomposição da hemicelulose, lignina e celulose no composto, ocorrendo perda de massa de 61,58 % até 400 °C. Na faixa de temperatura entre 400 °C e 900 °C observa-se outra perda de massa (10,46 %), a qual pode ser atribuída à degradação final da matriz lignocelulósica [47,74]. Portanto, a matriz se mantém intacta até a temperatura aproximada de 200 °C. Esse perfil é bastante similar ao da celulose [61, 75] e de outros lignocelulósicos reportados na literatura [76].

Do mesmo modo, as matrizes previamente tratadas mostraram um comportamento semelhante ao da casca de arroz *in natura*, como indicado na Figura 19. Estes resultados são semelhantes aos reportados para a celulose e algumas das suas formas oxidadas, tanto em número de eventos, como nas faixas de temperaturas observadas [61, 75]. As pequenas variações observadas nos estudos termogravimétricos para o caso da celulose e derivados foram atribuídas às pequenas variações no grau de cristalinidade dos materiais, oriundas das diferenças nas capacidades de formarem ligações de hidrogênio. Estas mesmas diferenças foram observadas neste trabalho para a casca de arroz e formas pré-tratadas (Figura 19), o que seria um indicativo de modificação dos materiais.

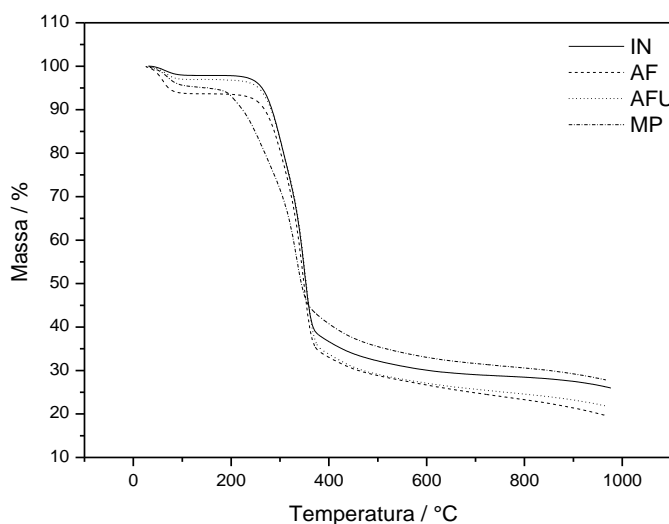


Figura 19: Termogramas em atmosfera inerte da casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato (MP).

5.6.3. Difractometria de Raios-X

Esta técnica foi empregada no intuito de verificar possíveis mudanças na estrutura e cristalinidade dos sólidos preparados. Entretanto, novamente os resultados foram bastante semelhantes entre si, não sendo possível caracterizar modificações.

Os principais picos de difração observados para as matrizes *in natura* e modificadas estão apresentados na Figura 20. Três destacados picos foram observados em 2θ iguais a $16,2^\circ$; $22,0^\circ$ e $34,6^\circ$, os quais podem ser atribuídos aos planos (101), (002) e (040) da celulose tipo II, indicando cristalinidade parcial. Por outro lado, os resultados mostram também um

alargamento do sinal resultando numa pobre resolução com conseqüente diminuição da sua intensidade, comportamento característico de materiais amorfos [41, 47].

Varma *et al.* [61], 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* já deve apresentar um nível pequeno de cristalinidade, onde as alterações na cristalinidade dos materiais tenham sido menos evidente.

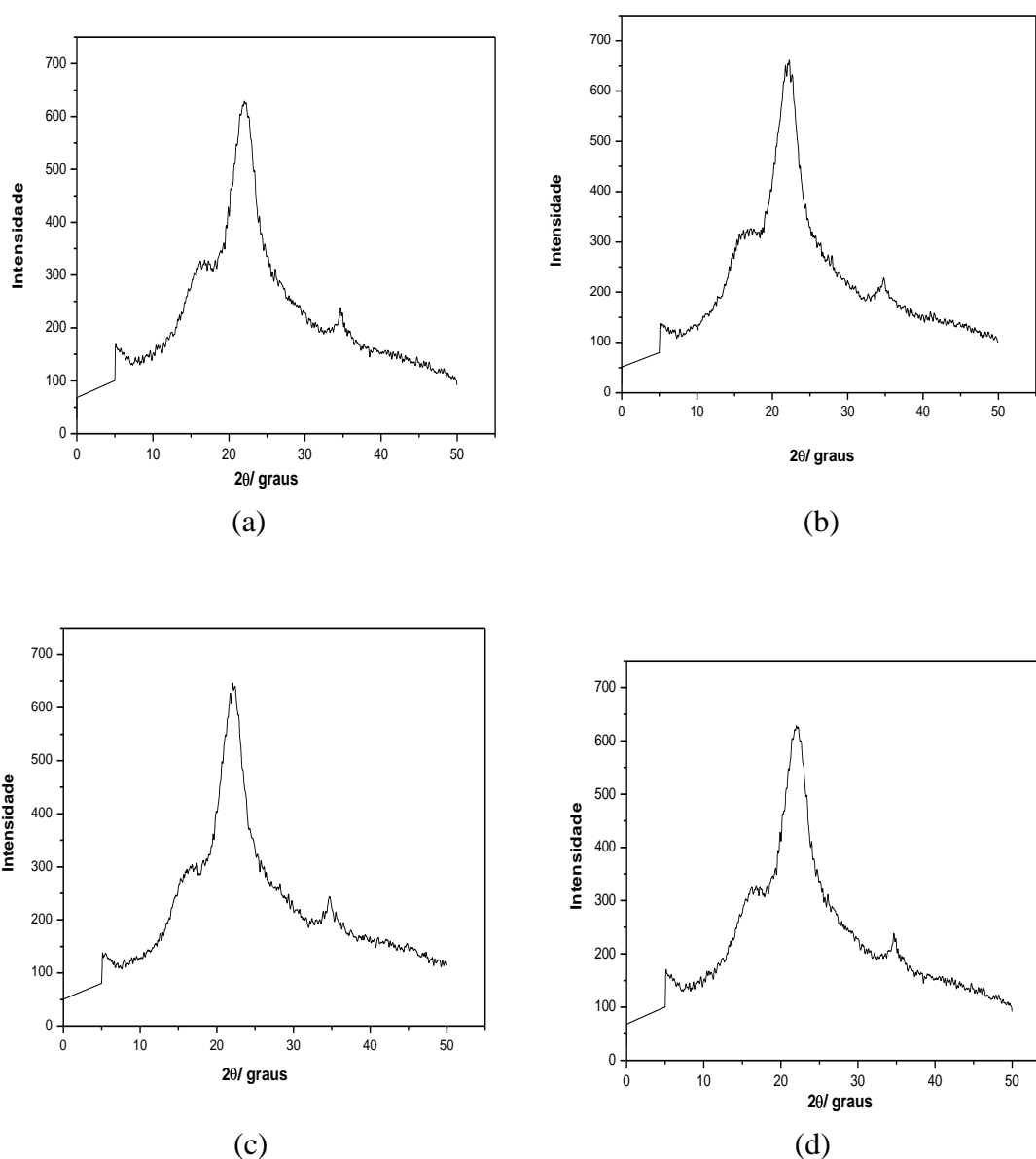


Figura 20: Difratogramas da casca de arroz: (a) *in natura* (IN); (b) pré-tratada com ácido fosfórico (AF); (c) ácido fosfórico e uréia (AFU) e (d) metaperiodato de sódio (MP).

5.6.4. Análise Elementar de C, H e N

Outra tentativa para caracterizar as modificações na superfície da casca de arroz *in natura*, foi feita através das análises elementares (teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio) das matrizes estudadas. Os resultados estão apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para a casca de arroz *in natura* (IN) e pré-tratada com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico e uréia (AFU) e metaperiodato de sódio (MP).

Análises / %	IN	AF	AFU	MP
Carbono	39,685	40,22	41,36	40,30
Hidrogênio	5,540	5,28	5,64	5,37
Nitrogênio	0,29	0,27	0,32	0,19

Como sugerem os resultados dos estudos bromatológicos da matriz *in natura* (IN), deve ser esperado baixo conteúdo de compostos nitrogenados, o que foi confirmado pela análise elementar. O maior valor para nitrogênio determinado foi para a matriz tratada com uréia. Este sólido foi o que apresentou maior capacidade de adsorção para os metais investigados.

Os resultados de hidrogênio e carbono determinados para todas as matrizes estão de acordo com os resultados obtidos para outras biomassas vegetais, que são basicamente compostos de celulose, hemicelulose, e lignina [41].

5.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas para a casca de arroz IN em diferentes níveis de magnitude estão apresentadas nas Figuras 21-23.

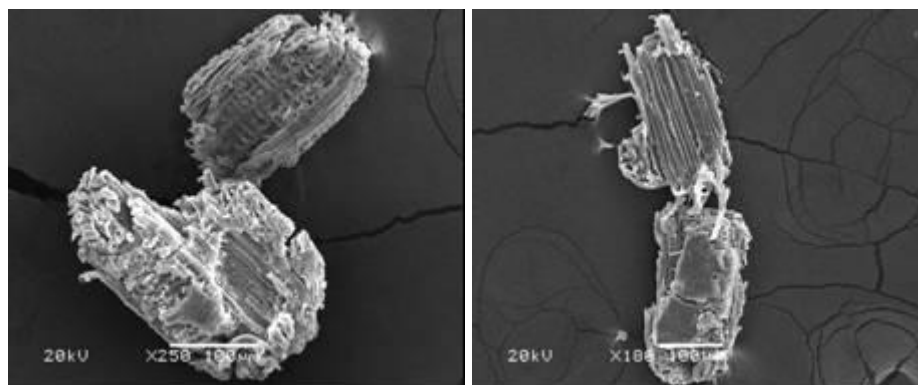


Figura 21: Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 100 µm.

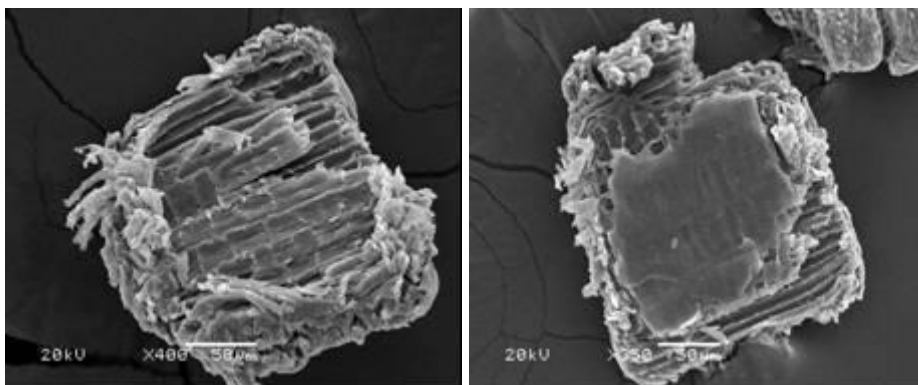


Figura 22: Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 50 µm.

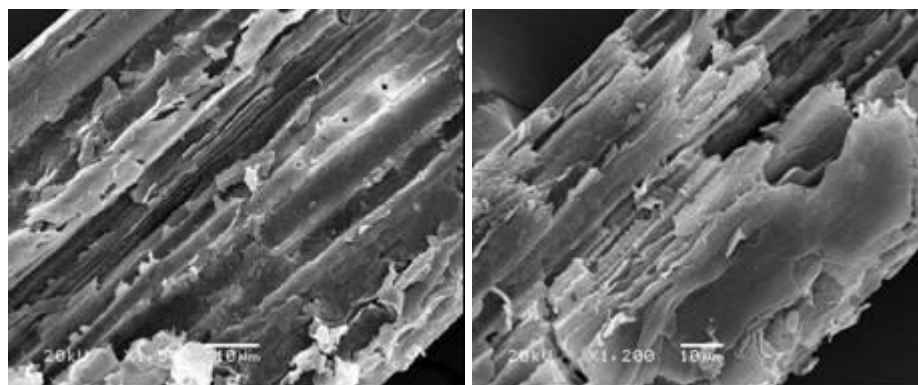


Figura 23: Micrografias das partículas de casca de arroz IN. A barra representa 10 µm.

As micrografias mostram que a superfície do material apresenta uma morfologia irregular, com presença de sulcos, cujos diâmetros variam na faixa de 10-20 μm . O sólido apresentou também granulometria variável, entre 200 a 300 μm .

O material também se mostrou poroso. Se os sulcos na superfície representarem os poros internos do material, então a matriz pode ser considerada como mesoporosa, material cujo diâmetro dos poros está entre os limites 5 – 50 nm. De fato, as análises de área superficial mostraram que os diâmetros dos poros são da ordem de 6,9 nm (ver Tabela 10).

Devido à morfologia altamente irregular, este material deve apresentar heterogeneidade estrutural e, conseqüentemente, energética, de modo que adsorções da mesma espécie sobre sítios similares, devem apresentar entalpias diferentes. Este fato colabora para que o modelo de Langmuir não simule, adequadamente, as curvas de adsorção obtidas.

5.6.6. Área Superficial

A área superficial da casca de arroz utilizada por CHOCKALINGAM e SUBRAMANIAN [43] na remoção de $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} , em pH 2,3, de água de mina foi $0,68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, menor em relação ao encontrado neste trabalho. OLIVEIRA também estudou o farelo de arroz com área superficial $0,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ na adsorção de cromo e níquel em soluções aquosas [44].

A baixa área superficial interna limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto, diminui a velocidade e capacidade de adsorção.

A Tabela 10 apresenta os valores experimentais da área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros referentes à casca de arroz *in natura*.

Tabela 10: Área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros para a casca de arroz *in natura*.

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

5.6.7. Ressonância Magnética Nuclear de carbono

O espectro de RMN de ^{13}C para casca de arroz IN está mostrado na figura 24.

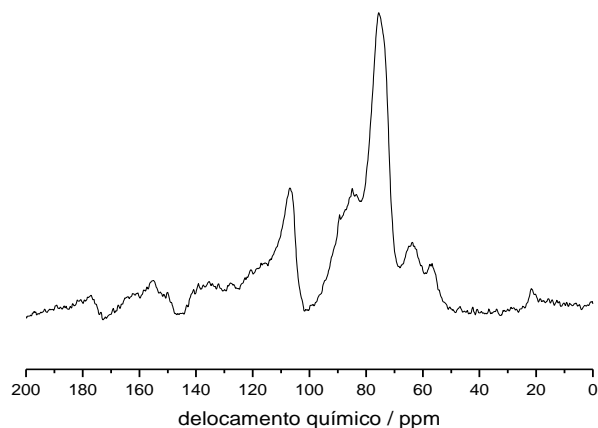


Figura 24: Espectro de RMN de ^{13}C para a casca de arroz IN

Os sinais observados são característicos de materiais celulósicos, associados às linhas de ressonância de 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 150 ppm. Os sinais a 22 ppm (carbono do grupamento metil) e 175 ppm (carbono do grupamento carboxil) puderam ser também observados [41, 47].

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos permitem concluir que:

- A matriz casca de arroz *in natura* é capaz de adsorver íons de metais, a partir de suas respectivas soluções aquosas;
- É possível potencializar essa capacidade de adsorção modificando a matriz com ácido fosfórico e uréia;
- Quando comparada com outros lignocelulósicos e polissacarídeos (quitosana), a matriz modificada apresenta uma excelente capacidade de remoção dos íons analisados;
- As adsorções seguem preferencialmente o modelo de Freundlich, em um mecanismo cinético de pseudo-segunda ordem;
- A ordem de afinidade observada para a matriz com maior capacidade de adsorção, a tratada com ácido fosfórico e uréia (AFU) foi: $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$;
- As modificações propostas, embora não tenham sido observadas devidamente, alteram o perfil de adsorção da matriz *in natura*, tanto em termos cinéticos, como em eficiência.

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A realização deste trabalho nos permitiu a observação de outras atividades que merecem ser estudadas, a fim de que se possa sugerir um mecanismo para o processo de adsorção e ampliar a aplicação da matriz casca de arroz como adsorvente.

Dentre eles, citamos:

- O estudo do efeito do pH e da temperatura na adsorção;
- Fazer um estudo calorimétrico do processo, determinando assim os parâmetros termodinâmicos envolvidos;
- Aplicação da matriz em amostras reais, tanto em sistemas de fluxo, como em batelada;
- Estender o estudo para outros íons de interesse e corantes têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIN, Yan, TANAKA, Shuzo. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. **Appl. Microbiol. Biotechnol** **69** (2006) 627-642
- [2] EMBRAPA. **Cultivo de arroz irrigado no Brasil**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrigadoBrasil/cap01.htm>>. Acesso em 12 jul. 2008.
- [3] W. D. Gerber. **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. 80-101
- [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** **24(6)** (2001) 778-782
- [5] DELLA, Viviana Possamai et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Quim. Nova** **29(6)** (2006) 1175-1179
- [6] COTRIM, André Ribeiro. **Separação e caracterização de óleos provenientes da liquefação direta do bagaço de cana**. 1985. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [7] KHALID, Nasir et al. Potential of rice husks for antimony removal. **Applied Radiation and Isotopes** **52** (2000) 31-38.
- [8] SARIN, V . PANT, K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource Technology** **97** (2006) 15-20.
- [9] VAUGHAN, Trivette, SEO, Chung W. MARSHALL, Wayne E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, **2001**.
- [10] PINHEIRO, Alexandre Clemente. **Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense**. Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFF.
- [11] **Metais Pesados**. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Metais_pesados>. Acesso em 08 nov. 2008.
- [12] GALVÃO, P. M. A. **Metais Pesados (Cd, Mn, Fe, Ni, Cu, Z, Pb, Cd) em sedimentos e material particulado em suspensão no baixo rio Paraíba do Sul: Uma descrição após contaminação por rejeitos da produção de papel e celulose**. Monografia (Biologia marinha-Universidade Federal do Rio de Janeiro) 2003.

- [13] ZINGARO, R. A. How certain trace elements behave. **Environmental Science and Technology** 3(6) (1979) 282-287
- [14] ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Interciência Rio de Janeiro. 1998.
- [15] BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 622.
- [16] SOUZA, Dárly de Oliveira de. SILVEIRA, Ene Glória da. BASTOS, Wanderley Rodrigues. **Estudo de metais pesados no igarapé dos tanques - área urbana da cidade de porto velho – RO**. Bolsista PIBIC/CNPq – UNIR.
- [17] MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**, química e meio ambiente e sociedade. Juiz de Fora, MG, 2002, p. 487.
- [18] GUO, Yupeng et al. Adsorption of Cr (VI) on micro and mesoporous rice husk-based active carbon. **Materials Chemistry and Physics** 78 (2002) 132–137
- [19] BECKETT, P. H. T. – Critical tissue concentrations as indicators of toxicity – Suelos Ecuatoriales. Bogota, 1991.
- [20] MELO, Wanderley José de; MARQUES, Marcos Omir; MELO, Valéria Peruca – **O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo** - in Biossólidos na Agricultura – Editores Milton Tomoyuki TSUTIYA, João Baptista COMPARINI, Pedro Alem SOBRINHO, Ivanildo HESPANHOL, Paulo de Campos Torres de CARVALHO, Adolpho José de MELO, e Marcos Omir MARQUES – 1ª edição São Paulo: SABESP, 2001. x – 468p.
- [21] SILVA, Sandra Márcia Cesário P. da, FERNANDES, Fernando, SOCCOL, Vanete Thomaz, MORITA, Dione Mari – **Principais contaminantes do lodo**, capítulo 3 – in ANDREOLI, C. V. – Lodo de esgotos: tratamento e disposição final/ Cleverson V. Andreoli, Marcos von Sperling, Fernando Fernandes – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG: Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 484p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias) 69-122p.
- [22] TAMANINI, Cristina Rincon et al. **Teor de metais pesados no solo e absorção pelo milho em área degradada tratada com altas doses de biossólido**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- [23] KUNZ, Airton. **Competição entre complexação e adsorção de cobre em esgoto sanitário**. 1996. 102f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [24] **Hepatologia Médica Ciência e Ética**. Disponível em: <http://www.hepcentro.com.br/wilson.htm>. Acesso em 31 mar. 2008.
- [25] KAWAI, Bruna. **Poluição Ambiental por metais** Disponível em: <http://www.fernandosantiago.com.br/met90.htm>. Acesso em 03 fev. 2007.
- [26] BARCELOUX, D. G. Cobalt. *J. Toxicol. Clin. Toxicol. New York* 37 (1999) 201-206

- [27] **Cobalto:** Ação Biológica. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02740>>. Acesso em 03 fev. 2007.
- [28] **Cobalto:** Aplicações. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02730.html>>. Acesso em 03 fev. 2007.
- [29] **Níquel.** Disponível em: <<http://www.tabelaperiódica.hpg.ig.com.br/ni.htm>>. Acesso em 03 fev. 2007.
- [30] OLIVEIRA, Andrea Sales de. **Novos agentes sililantes aplicáveis em imobilização, processo sol-gel, filossilicato e termoquímica de interação.** 2006. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [31] MOREIRA, Wania da Conceição. **Estrutura de íons complexos adsorvidos sobre superfície de sílica gel modificada com 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octano.** 1991. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [32] BARROW, G. M. Química física. Ed Reverté, **Barcelona 2 (1976) 839**
- [33] IAMAMOTO, Margarida Satie. **Adsorção de ânions complexos sobre a superfície da sílica quimicamente modificada com o íon piridínio.** 1989. 131f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [34] LIMA, Ilauro de Souza. **Quitossanas e quitossanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico-propriedades, adsorção e termoquímica.** 2005. 145f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [35] SIMONI, Déborah de Alencar. **Adsorção de Zn^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} em fosfatos de cálcio e fase óssea inorgânica.** 2004. 106f. . Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- [36] CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [37] SANHUEZA, Jaime Tapia. **Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais** Instituto de Química de Recursos Naturais. Universidade de Talca, Talca, Chile.
- [38] IMMICH, Ana Paula Serafini. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de *Azadirachta indica* como Adsorvente.** 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

- [39] BATISTA, João. **Introdução à química de estado sólido**. Instituto de Química Universidade de Brasília. Disponível em: < /www.unb.br/iq/lqc/Joao/iqs/solidos.pdf> Acesso em 04 fev. 2008.
- [40] SINGH, K.K. RASTOGI, R. HASAN, S.H. Removal of cadmium from wastewater using gricultural waste 'rice polish'. **Journal of Hazardous Materials A121 (2005) 51–58**.
- [41] TARLEY, Cesar Ricardo Teixeira. ARRUDA, Marco Aurelio Zezzi. FERREIRA, Sérgio Luís Costa. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line pre concentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal 77 (2004) 163–175**.
- [42] SRIVASTAVA, Vimal Chandra. MALL, Indra Deo. MISHRA, Indra Mani. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials 134 (2006) 257-267**
- [43] CHOCKALINGAM, Evvie. 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 62 (2006) 699–708**
- [44] OLIVEIRA, E.A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry 40 (2005) 3485–3490**
- [45] NAKBANPOTE, W. THIRAVETYAN, P. KALAMBAHETF, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. **Minerals Engineering 13(4) (2000) 391-400**
- [46] 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 57 (2003) 1723–1731**
- [47] TARLEY, Cesar Ricardo Teixeira. ARRUDA, Marco Aurelio Zezzi. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere 54 (2004) 987–995**
- [48] AJMAL, Mohammad et, al. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. **Bioresource Technology 86 (2003) 147–149**
- [49] KUMAR, Upendra. BANDYOPADHYAY, Manas. Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 253–259**
- [50] SINGH R., K.K. RASTOGI, R. HASAN, S.H. Removal of Cr (VI) from wastewater using rice bran. **Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 61–68**

- [51] 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 B117 (2005) 207–211**
- [52] BISHNOI, Narsi Ram et al. Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. **Bioresource Technology 91 (2004) 305–307**
- [53] MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technol 69 (1999) 263-268**
- [54] WAFWOYO, W., SEO, C. W., MARSHALL, W. E. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. **J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1117-1121**
- [55] PAVAN, Flávio A. Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 527–533**
- [56] PREGNOLATO, W.; PREGNOLATO, N. P. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 Ed. São Paulo, 1985.
- [57] CARVALHO, H. H.; JONG, E. V. **Alimentos: métodos físicos e químicos de análises**. Porto Alegre, Ed. Universidade/UFRGS, 2002.
- [58] HERAS, A. et al. *N*-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative. **Carbohydrate Polymers 44 (2001) 1–8**
- [59] RAMOS, V.M. et al. *N*-methylene phosphonic chitosan. Effect of preparation methods on its properties. **Carbohydrate Polymers 52 (2003) 39–46**
- [60] LIU, X.D. et al. Chitosan coated cotton fiber: preparation and physical properties. **Carbohydrate Polymers 44 (2001) 233-238**
- [61] VARMA, A. J. CHAVAN, V. B. A study of crystallinity changes in oxidized Celluloses. **Polymer Degradation and Stability 49 (1995) 245-250**
- [62] Y.-S. Ho. Comment on “Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge” [J. Hazard. Mater. 108 (2004) 183–188]. **Journal of Hazardous Materials B114 (2004) 241–245**
- [63] Y.S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry 34 (1999) 451–465**
- [64] KUMAR, K. Vasanth, SIVANESAN S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 721–726**
- [65] WU, Feng-chin, TSENG, Ru-ling, JUANG, Ruey-shin. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Wat. Res. 35 (2001) 613-618**

- [66] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith **J. Chem Soc.** 786 (1960) 3973-3993.
- [67] 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 through a sol-gel process: the effects of nanostructure on adsorption features. **Journal of Colloid and Interface Science** **277** (2004) 19–22
- [68] **Composição aproximada de produtos de arroz a 14% de umidade:** Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus/vegetal/tarefa3x.doc>>. Acesso em 31 fev. 2008
- [69] **O cafezal.** Disponível em: <<http://www.coffeebreak.com.br/i-ocafezal.asp?SE=8&ID=202>>. Acesso em 20 fev. 2008
- [70] 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** **43** (2004) 193–201
- [71] ROSA, André Henrique, ROCHA, Julio César, FURLAN, Maysa. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Quim. Nova** **23** (2000) 472
- [72] SILVERSTEIN Robert M. Bassler, G. Clayton, MORRILL, Terence C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: guanabara dois.
- [73] LEITE, Flavia. Adsorção de Cd (II) de soluções aquosas com microesferas de n-carboximetil-quitosana. **Revista Iberoamericana de Polímeros** **6(3)** (2005)
- [74] MOTHÉ, Cheila Gonçalves, AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise térmica de materiais.** São Paulo: editora/ escola de química UFRJ, 2002
- [75] VARMA, A. J. KULKARNI, M.P. Oxidation of cellulose under controlled conditions. **Polymer Degradation and Stability** **77** (2002) 25–27
- [76] TSERKI, V. et al. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour. **Composites: Part A** **36** (2005) 965–974
- [77] MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise.** Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Departamento de Engenharia Mecânica – EMC. Laboratório de Materiais – LABMAT. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAT.
- [78] KLUG, Marilene. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova** **21(4)** (1998)
- [79] FONSECA, Maria G. da. OLIVEIRA Michelle M. de. ARAKAKI, Luiza N. H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. **Journal of Hazardous Materials** **B137** (2006) 288–292

APÊNDICES

APÊNDICE A

Adsorção dos íons dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz IN em função do tempo de contato. A concentração inicial é $0,01 \text{ molL}^{-1}$. A massa relatada é a do adsorvente; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	<i>Tempo (min)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>C_{eq} (molL⁻¹)</i>	<i>Γ (mmolg⁻¹)</i>
Cu²⁺	1	0,1002	$7,40 \times 10^{-3}$	0,0319
	5	0,1001	$7,32 \times 10^{-3}$	0,0479
	15	0,1000	$7,30 \times 10^{-3}$	0,0520
	25	0,1005	$7,19 \times 10^{-3}$	0,0736
	60	0,1003	$7,19 \times 10^{-3}$	0,0737
	120	0,1004	$6,79 \times 10^{-3}$	0,1533
Zn²⁺	1	0,1007	$1,26 \times 10^{-2}$	0,0397
	5	0,1006	$1,18 \times 10^{-2}$	0,1988
	15	0,1000	$1,18 \times 10^{-2}$	0,2000
	25	0,1002	$1,16 \times 10^{-2}$	0,2395
	60	0,1008	$1,14 \times 10^{-2}$	0,2777
	120	0,1007	$1,13 \times 10^{-2}$	0,2979
Co²⁺	1	0,1002	$9,94 \times 10^{-2}$	0,0319
	5	0,1006	$9,85 \times 10^{-3}$	0,0497
	15	0,1000	$9,81 \times 10^{-3}$	0,0580
	25	0,1009	$9,73 \times 10^{-3}$	0,0733
	60	0,1004	$9,58 \times 10^{-3}$	0,1035
	120	0,1001	$9,55 \times 10^{-3}$	0,1098
Ni²⁺	1	0,1005	$9,73 \times 10^{-3}$	0,0039
	5	0,1005	$9,71 \times 10^{-3}$	0,0079
	15	0,1003	$9,53 \times 10^{-3}$	0,0438
	25	0,1005	$9,42 \times 10^{-3}$	0,0656
	60	0,1004	$9,38 \times 10^{-3}$	0,0737
	120	0,1008	$9,36 \times 10^{-3}$	0,0773

APÊNDICE B

Adsorção dos íons dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz AF em função do tempo de contato. A concentração inicial é $0,01 \text{ molL}^{-1}$. A massa relatada é a do adsorvente; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	<i>Tempo (min)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>C_{eq} (molL⁻¹)</i>	<i>Γ (mmolg⁻¹)</i>
Cu²⁺	1	0,1002	$9,91 \times 10^{-3}$	0,0379
	5	0,1001	$9,85 \times 10^{-3}$	0,0499
	15	0,1003	$9,70 \times 10^{-3}$	0,0797
	25	0,1006	$9,64 \times 10^{-3}$	0,0914
	60	0,1001	$9,56 \times 10^{-3}$	0,1078
	120	0,1007	$9,32 \times 10^{-3}$	0,1549
Zn²⁺	1	0,1009	$1,16 \times 10^{-2}$	0,0198
	5	0,1005	$1,15 \times 10^{-2}$	0,0398
	15	0,1003	$1,11 \times 10^{-2}$	0,1196
	25	0,1002	$1,11 \times 10^{-2}$	0,1197
	60	0,1001	$1,07 \times 10^{-2}$	0,1998
	120	0,1009	$1,07 \times 10^{-2}$	0,1982
Co²⁺	1	0,1002	$9,96 \times 10^{-3}$	0,0279
	5	0,1008	$9,95 \times 10^{-3}$	0,0297
	15	0,1002	$9,83 \times 10^{-3}$	0,0538
	25	0,1001	$9,73 \times 10^{-3}$	0,0739
	60	0,1008	$9,68 \times 10^{-3}$	0,0833
	120	0,1001	$9,64 \times 10^{-3}$	0,0919
Ni²⁺	1	0,1003	$1,00 \times 10^{-2}$	0,0797
	5	0,1009	$1,00 \times 10^{-2}$	0,0792
	15	0,1005	$1,00 \times 10^{-2}$	0,0796
	25	0,1000	$1,00 \times 10^{-2}$	0,0800
	60	0,1005	$9,89 \times 10^{-3}$	0,1014
	120	0,1001	$9,69 \times 10^{-3}$	0,1418

APÊNDICE C

Adsorção dos íons dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz AFU em função do tempo de contato. A concentração inicial é $0,01 \text{ molL}^{-1}$. A massa relatada é a do adsorvente; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	<i>Tempo (min)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>C_{eq} (molL⁻¹)</i>	<i>Γ (mmolg⁻¹)</i>
Cu²⁺	1	0,1009	$9,93 \times 10^{-3}$	0,0733
	5	0,1009	$9,90 \times 10^{-3}$	0,0792
	15	0,1002	$9,71 \times 10^{-3}$	0,1177
	25	0,1002	$9,58 \times 10^{-3}$	0,1437
	60	0,1003	$9,51 \times 10^{-3}$	0,1575
	120	0,1001	$8,94 \times 10^{-3}$	0,2717
Zn²⁺	1	0,1005	$1,21 \times 10^{-2}$	0,0398
	5	0,1009	$1,19 \times 10^{-2}$	0,0792
	15	0,1000	$1,09 \times 10^{-2}$	0,2800
	25	0,1007	$1,04 \times 10^{-2}$	0,3773
	60	0,1009	$1,02 \times 10^{-2}$	0,4162
	120	0,1002	$1,00 \times 10^{-2}$	0,4590
Co²⁺	1	0,1008	$1,15 \times 10^{-2}$	0,0595
	5	0,1000	$1,14 \times 10^{-2}$	0,0800
	15	0,1004	$1,11 \times 10^{-2}$	0,1394
	25	0,1006	$1,08 \times 10^{-2}$	0,1988
	60	0,1003	$1,06 \times 10^{-2}$	0,2392
	120	0,1000	$1,04 \times 10^{-2}$	0,2800
Ni²⁺	1	0,1009	$9,56 \times 10^{-3}$	0,0237
	5	0,1005	$9,52 \times 10^{-3}$	0,0318
	15	0,1002	$9,38 \times 10^{-3}$	0,0598
	25	0,1005	$9,34 \times 10^{-3}$	0,0676
	60	0,1001	$9,21 \times 10^{-3}$	0,0939
	120	0,1004	$9,21 \times 10^{-3}$	0,0936

APÊNDICE D

Adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz MP em função do tempo de contato. A concentração inicial é $0,01 \text{ molL}^{-1}$. A massa relatada é a do adsorvente; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	<i>Tempo (min)</i>	<i>Massa (g)</i>	<i>C_{eq} (molL⁻¹)</i>	<i>Γ (mmolg⁻¹)</i>
Cu²⁺	1	0,1003	$1,47 \times 10^{-2}$	0
	5	0,1003	$1,45 \times 10^{-2}$	0,0398
	15	0,1005	$1,41 \times 10^{-2}$	0,1194
	25	0,1005	$1,39 \times 10^{-2}$	0,1592
	60	0,1002	$1,38 \times 10^{-2}$	0,1796
	120	0,1002	$1,38 \times 10^{-2}$	0,1796
Zn²⁺	1	0,1003	$9,17 \times 10^{-3}$	0,0398
	5	0,1004	$8,47 \times 10^{-3}$	0,1792
	15	0,1006	$8,42 \times 10^{-3}$	0,1888
	25	0,1007	$8,20 \times 10^{-3}$	0,2323
	60	0,1001	$8,18 \times 10^{-3}$	0,2377
	120	0,1004	$7,69 \times 10^{-3}$	0,3346
Co²⁺	1	0,1002	$1,25 \times 10^{-2}$	0,0199
	5	0,1003	$1,24 \times 10^{-2}$	0,0398
	15	0,1006	$1,24 \times 10^{-2}$	0,0397
	25	0,1003	$1,23 \times 10^{-2}$	0,0598
	60	0,1007	$1,22 \times 10^{-2}$	0,0794
	120	0,1004	$1,20 \times 10^{-2}$	0,1195
Ni²⁺	1	0,1001	$1,23 \times 10^{-2}$	0,0599
	5	0,1004	$1,22 \times 10^{-2}$	0,0796
	15	0,1002	$1,19 \times 10^{-2}$	0,1397
	25	0,1005	$1,19 \times 10^{-2}$	0,1393
	60	0,1006	$1,18 \times 10^{-2}$	0,1590
	120	0,1001	$1,16 \times 10^{-2}$	0,1998

APÊNDICE E

Adsorção dos íons, Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de arroz IN em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Cu^{2+}	$1,019 \times 10^{-3}$	0,1012	$7,1 \times 10^{-4}$	0,0610
	$2,030 \times 10^{-3}$	0,1015	$1,7 \times 10^{-3}$	0,0650
	$4,070 \times 10^{-3}$	0,1010	$3,7 \times 10^{-3}$	0,0732
	$1,019 \times 10^{-2}$	0,1008	$9,3 \times 10^{-3}$	0,1765
	$1,520 \times 10^{-2}$	0,1006	$1,4 \times 10^{-2}$	0,2385
	$2,540 \times 10^{-2}$	0,1008	$2,3 \times 10^{-2}$	0,4760
	$4,076 \times 10^{-2}$	0,1006	$3,8 \times 10^{-2}$	0,5480
	$5,090 \times 10^{-2}$	0,1006	$4,8 \times 10^{-2}$	0,5765
	$6,114 \times 10^{-2}$	0,1003	$5,7 \times 10^{-2}$	0,8250
	$8,152 \times 10^{-2}$	0,1015	$7,7 \times 10^{-2}$	0,8900
Zn^{2+}	$1,014 \times 10^{-3}$	0,1001	$7,50 \times 10^{-4}$	0,0527
	$2,028 \times 10^{-3}$	0,1001	$1,70 \times 10^{-3}$	0,0655
	$4,056 \times 10^{-3}$	0,1001	$3,75 \times 10^{-3}$	0,0611
	$1,014 \times 10^{-2}$	0,1002	$9,35 \times 10^{-3}$	0,1576
	$1,521 \times 10^{-2}$	0,1003	$1,42 \times 10^{-2}$	0,2013
	$2,530 \times 10^{-2}$	0,1001	$2,39 \times 10^{-2}$	0,2697
	$4,056 \times 10^{-2}$	0,1002	$3,87 \times 10^{-2}$	0,3612
	$5,070 \times 10^{-2}$	0,1003	$4,89 \times 10^{-2}$	0,3589
	$8,112 \times 10^{-2}$	0,1000	$7,91 \times 10^{-2}$	0,4040

APÊNDICE F

Adsorção dos íons, Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz IN em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Co²⁺	$1,010 \times 10^{-3}$	0,1005	$1,000 \times 10^{-3}$	0,0019
	$5,050 \times 10^{-3}$	0,1009	$4,800 \times 10^{-3}$	0,0495
	$1,010 \times 10^{-2}$	0,1000	$9,800 \times 10^{-3}$	0,0600
	$1,520 \times 10^{-2}$	0,1007	$1,480 \times 10^{-2}$	0,0794
	$2,530 \times 10^{-2}$	0,1008	$2,460 \times 10^{-2}$	0,1388
	$6,060 \times 10^{-2}$	0,1005	$6,000 \times 10^{-2}$	0,1194
	$8,080 \times 10^{-2}$	0,1008	$8,000 \times 10^{-2}$	0,1587
Ni²⁺	$1,020 \times 10^{-3}$	0,1001	$1,000 \times 10^{-3}$	0,0039
	$5,100 \times 10^{-3}$	0,1007	$5,000 \times 10^{-3}$	0,0198
	$1,020 \times 10^{-2}$	0,1007	$1,000 \times 10^{-2}$	0,0397
	$1,530 \times 10^{-2}$	0,1001	$1,500 \times 10^{-2}$	0,0599
	$2,550 \times 10^{-2}$	0,1002	$2,520 \times 10^{-2}$	0,0598
	$4,080 \times 10^{-2}$	0,1009	$4,040 \times 10^{-2}$	0,0792
	$5,100 \times 10^{-2}$	0,1008	$5,060 \times 10^{-2}$	0,0793
	$6,120 \times 10^{-2}$	0,1007	$6,080 \times 10^{-2}$	0,0794
	$8,160 \times 10^{-2}$	0,1008	$8,120 \times 10^{-2}$	0,0793

APÊNDICE G

Adsorção dos íons, Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de arroz AF em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Cu²⁺	$4,16 \times 10^{-3}$	0,1003	$3,47 \times 10^{-3}$	0,1372
	$6,24 \times 10^{-3}$	0,1004	$5,53 \times 10^{-3}$	0,1405
	$8,32 \times 10^{-3}$	0,1003	$7,64 \times 10^{-3}$	0,1340
	$1,04 \times 10^{-2}$	0,1006	$9,25 \times 10^{-3}$	0,2270
	$2,08 \times 10^{-2}$	0,1001	$1,93 \times 10^{-2}$	0,2955
	$3,16 \times 10^{-2}$	0,1005	$2,90 \times 10^{-2}$	0,4215
	$4,16 \times 10^{-2}$	0,1005	$3,88 \times 10^{-2}$	0,5486
	$5,20 \times 10^{-2}$	0,1005	$4,85 \times 10^{-2}$	0,6858
	$6,24 \times 10^{-2}$	0,1006	$5,90 \times 10^{-2}$	0,7021
Zn²⁺	$5,94 \times 10^{-3}$	0,1001	$5,54 \times 10^{-3}$	0,0799
	$9,90 \times 10^{-3}$	0,1002	$9,50 \times 10^{-3}$	0,0798
	$2,97 \times 10^{-2}$	0,1004	$2,90 \times 10^{-2}$	0,1394
	$3,96 \times 10^{-2}$	0,1002	$2,88 \times 10^{-2}$	0,1596
	$4,95 \times 10^{-2}$	0,1003	$4,85 \times 10^{-2}$	0,1974
	$5,94 \times 10^{-2}$	0,1003	$5,84 \times 10^{-2}$	0,1994
	$7,92 \times 10^{-2}$	0,1001	$7,82 \times 10^{-2}$	0,1978
	$9,90 \times 10^{-2}$	0,1007	$9,80 \times 10^{-2}$	0,1986

APÊNDICE H

Adsorção dos íons, Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz AF em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Co²⁺	$1,200 \times 10^{-3}$	0,1009	$1,000 \times 10^{-3}$	0,0396
	$6,000 \times 10^{-3}$	0,1008	$5,000 \times 10^{-3}$	0,1984
	$1,200 \times 10^{-2}$	0,1004	$1,000 \times 10^{-2}$	0,3984
	$1,800 \times 10^{-2}$	0,1004	$1,520 \times 10^{-2}$	0,5577
	$6,000 \times 10^{-2}$	0,1001	$5,600 \times 10^{-2}$	0,7992
	$9,600 \times 10^{-2}$	0,1006	$9,200 \times 10^{-2}$	0,7952
Ni²⁺	$1,000 \times 10^{-3}$	0,1006	$8,000 \times 10^{-4}$	0,0397
	$5,000 \times 10^{-3}$	0,1000	$4,800 \times 10^{-3}$	0,0400
	$1,000 \times 10^{-2}$	0,1001	$8,200 \times 10^{-3}$	0,3596
	$1,500 \times 10^{-2}$	0,1004	$1,320 \times 10^{-2}$	0,3585
	$2,500 \times 10^{-2}$	0,1008	$2,160 \times 10^{-2}$	0,6746
	$4,000 \times 10^{-2}$	0,1006	$3,680 \times 10^{-2}$	0,6361
	$6,000 \times 10^{-2}$	0,1001	$5,640 \times 10^{-2}$	0,7192
	$8,160 \times 10^{-2}$	0,1004	$7,800 \times 10^{-2}$	0,7171

APÊNDICE I

Adsorção dos íons, Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de arroz AFU em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Cu²⁺	$1,45 \times 10^{-3}$	0,1005	$1,42 \times 10^{-3}$	0,0059
	$7,75 \times 10^{-3}$	0,1001	$7,10 \times 10^{-3}$	0,1298
	$1,57 \times 10^{-2}$	0,1009	$1,42 \times 10^{-2}$	0,2973
	$2,13 \times 10^{-2}$	0,1002	$1,94 \times 10^{-2}$	0,3792
	$3,55 \times 10^{-2}$	0,1006	$3,09 \times 10^{-2}$	0,9145
	$5,68 \times 10^{-2}$	0,1005	$5,08 \times 10^{-2}$	1,1940
	$1,13 \times 10^{-1}$	0,1004	$1,07 \times 10^{-1}$	1,1952
Zn²⁺	$1,00 \times 10^{-3}$	0,1007	$9,53 \times 10^{-4}$	0,0093
	$5,30 \times 10^{-3}$	0,1002	$5,00 \times 10^{-3}$	0,0598
	$1,12 \times 10^{-2}$	0,1002	$1,00 \times 10^{-2}$	0,2395
	$1,84 \times 10^{-2}$	0,1007	$1,50 \times 10^{-2}$	0,6752
	$2,42 \times 10^{-2}$	0,1002	$2,00 \times 10^{-2}$	0,8383
	$2,87 \times 10^{-2}$	0,1002	$2,50 \times 10^{-2}$	0,7385
	$4,58 \times 10^{-2}$	0,1000	$4,00 \times 10^{-2}$	1,1600
	$6,00 \times 10^{-2}$	0,1002	$5,10 \times 10^{-2}$	1,7960

APÊNDICE J

Adsorção dos íons, Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz AFU em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Co²⁺	$1,47 \times 10^{-3}$	0,1001	$1,02 \times 10^{-3}$	0,0899
	$7,37 \times 10^{-3}$	0,1002	$5,63 \times 10^{-3}$	0,3473
	$1,47 \times 10^{-2}$	0,1007	$1,20 \times 10^{-2}$	0,5362
	$2,21 \times 10^{-2}$	0,1001	$1,84 \times 10^{-2}$	0,7392
	$2,94 \times 10^{-2}$	0,1005	$2,46 \times 10^{-2}$	0,9552
	$3,68 \times 10^{-2}$	0,1008	$3,14 \times 10^{-2}$	1,0714
	$5,89 \times 10^{-2}$	0,1002	$5,15 \times 10^{-2}$	1,4770
	$7,37 \times 10^{-2}$	0,1004	$6,51 \times 10^{-2}$	1,7131
	$1,17 \times 10^{-1}$	0,1006	$1,09 \times 10^{-1}$	1,5904
Ni²⁺	$1,97 \times 10^{-3}$	0,1002	$1,78 \times 10^{-3}$	0,0379
	$9,85 \times 10^{-3}$	0,1008	$9,61 \times 10^{-3}$	0,0476
	$3,08 \times 10^{-2}$	0,1004	$2,95 \times 10^{-2}$	0,2589
	$4,92 \times 10^{-2}$	0,1001	$4,82 \times 10^{-2}$	0,1998
	$7,88 \times 10^{-2}$	0,1004	$7,63 \times 10^{-2}$	0,4980
	$9,85 \times 10^{-2}$	0,1001	$9,59 \times 10^{-2}$	0,5194
	$1,18 \times 10^{-1}$	0,1005	$1,13 \times 10^{-1}$	0,9552

APÊNDICE K

Adsorção dos íons, Cu^{2+} e Zn^{2+} em casca de arroz MP em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Cu²⁺	$1,13 \times 10^{-3}$	0,1002	$8,64 \times 10^{-4}$	0,0546
	$5,69 \times 10^{-3}$	0,1004	$4,99 \times 10^{-3}$	0,1394
	$1,13 \times 10^{-2}$	0,1007	$1,04 \times 10^{-2}$	0,1787
	$1,70 \times 10^{-2}$	0,1008	$1,61 \times 10^{-2}$	0,1785
	$5,79 \times 10^{-2}$	0,1005	$5,69 \times 10^{-2}$	0,1990
	$1,13 \times 10^{-1}$	0,1005	$1,12 \times 10^{-1}$	0,2388
Zn²⁺	$1,20 \times 10^{-3}$	0,1004	$8,51 \times 10^{-4}$	0,0709
	$6,03 \times 10^{-3}$	0,1004	$4,29 \times 10^{-3}$	0,3476
	$1,20 \times 10^{-2}$	0,1002	$9,80 \times 10^{-3}$	0,4530
	$1,81 \times 10^{-2}$	0,1004	$1,44 \times 10^{-2}$	0,7380
	$3,01 \times 10^{-2}$	0,1008	$2,37 \times 10^{-2}$	1,2847
	$4,82 \times 10^{-2}$	0,1007	$3,94 \times 10^{-2}$	1,7636
	$7,24 \times 10^{-2}$	0,1003	$6,46 \times 10^{-2}$	1,5593

APÊNDICE L

Adsorção dos íons, Co^{2+} e Ni^{2+} em casca de arroz MP em função da concentração inicial do metal em solução, com tempo de contato de 60 min. A massa relatada é a do adsorvente, C_i é a concentração inicial; C_{eq} é a concentração no equilíbrio e Γ é a quantidade de íon adsorvidag⁻¹ do adsorvente.

	C_i (molL^{-1})	Massa(g)	C_{eq} (molL^{-1})	Γ (mmolg^{-1})
Co²⁺	$1,17 \times 10^{-3}$	0,1001	$1,03 \times 10^{-3}$	0,0279
	$5,85 \times 10^{-3}$	0,1007	$5,36 \times 10^{-3}$	0,0973
	$1,17 \times 10^{-2}$	0,1001	$1,07 \times 10^{-2}$	0,1998
	$1,75 \times 10^{-2}$	0,1000	$1,62 \times 10^{-2}$	0,2600
	$2,34 \times 10^{-2}$	0,1008	$2,13 \times 10^{-2}$	0,4166
	$2,92 \times 10^{-2}$	0,1001	$2,71 \times 10^{-2}$	0,4195
	$5,85 \times 10^{-2}$	0,1001	$5,55 \times 10^{-2}$	0,5994
	$7,02 \times 10^{-2}$	0,1002	$6,65 \times 10^{-2}$	0,7385
Ni²⁺	$1,10 \times 10^{-3}$	0,1005	$9,13 \times 10^{-4}$	0,0386
	$5,53 \times 10^{-3}$	0,1004	$4,94 \times 10^{-3}$	0,1175
	$1,10 \times 10^{-2}$	0,1003	$1,02 \times 10^{-2}$	0,1595
	$1,66 \times 10^{-2}$	0,1003	$1,57 \times 10^{-2}$	0,1794
	$2,21 \times 10^{-2}$	0,1005	$2,12 \times 10^{-2}$	0,1791
	$2,76 \times 10^{-2}$	0,1007	$2,70 \times 10^{-2}$	0,1191
	$4,42 \times 10^{-2}$	0,1001	$4,13 \times 10^{-2}$	0,5794
	$5,53 \times 10^{-2}$	0,1007	$5,22 \times 10^{-2}$	0,6156
	$6,64 \times 10^{-2}$	0,1004	$6,33 \times 10^{-2}$	0,6175
	$8,85 \times 10^{-2}$	0,1005	$8,43 \times 10^{-2}$	0,8358
	$1,10 \times 10^{-1}$	0,1003	$1,06 \times 10^{-1}$	0,9172

APÊNDICE M

Os ajustes lineares de Langmuir e Freundlich para os metais e sólidos estudados estão mostrados a seguir.

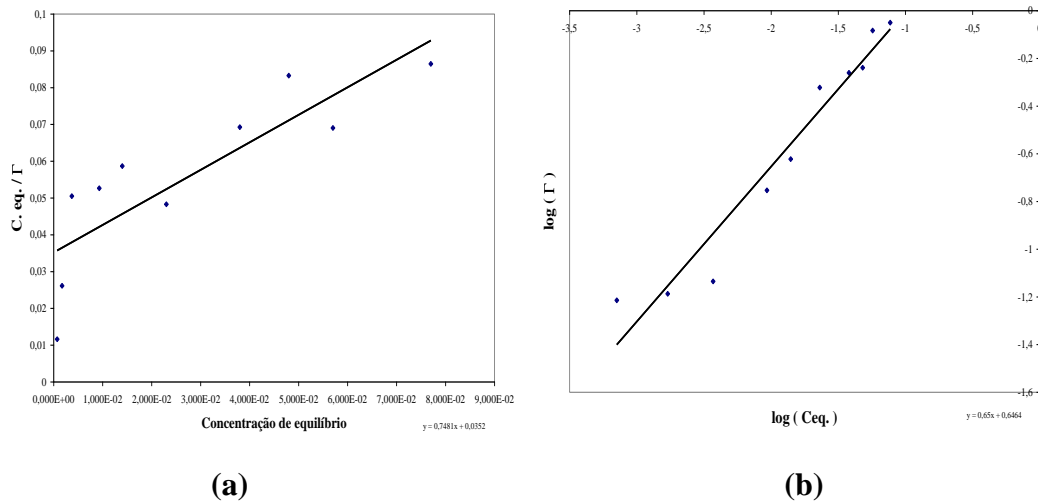


Figura 1: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Cu^{2+} com a casca de arroz IN: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

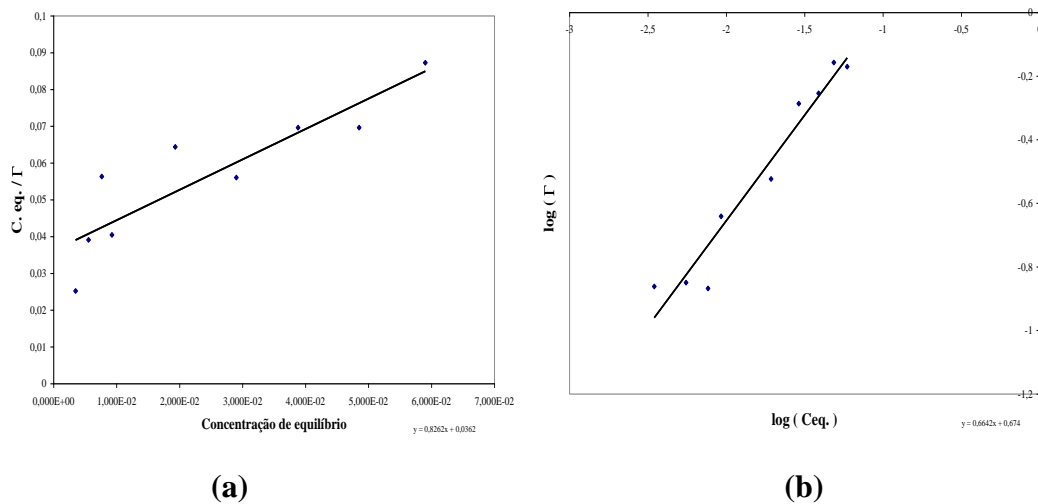
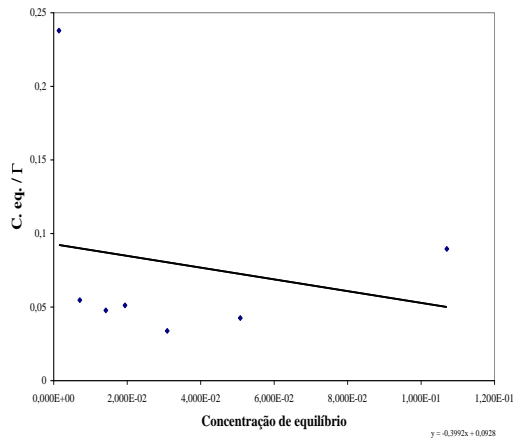
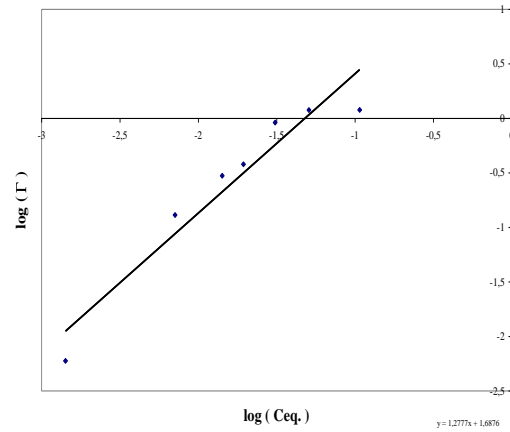


Figura 2: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Cu^{2+} com a casca de arroz AF: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

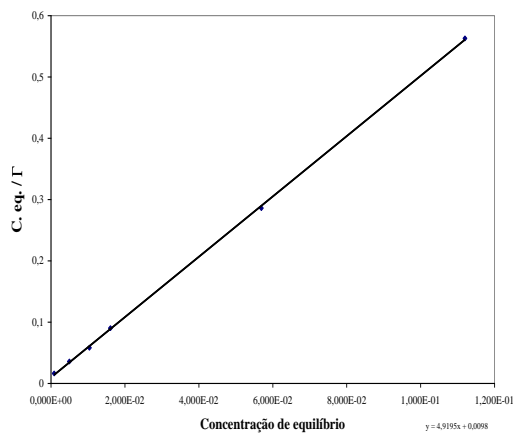


(a)

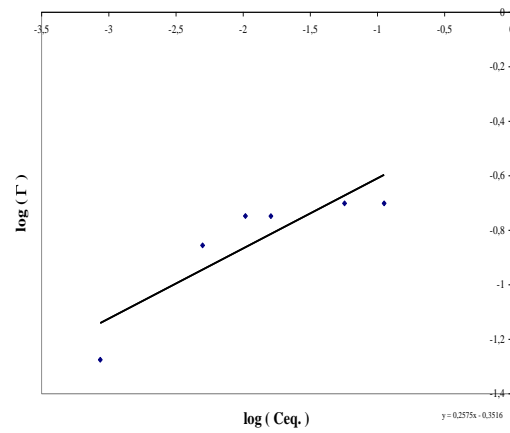


(b)

Figura 3: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Cu^{2+} com a casca de arroz AFU: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

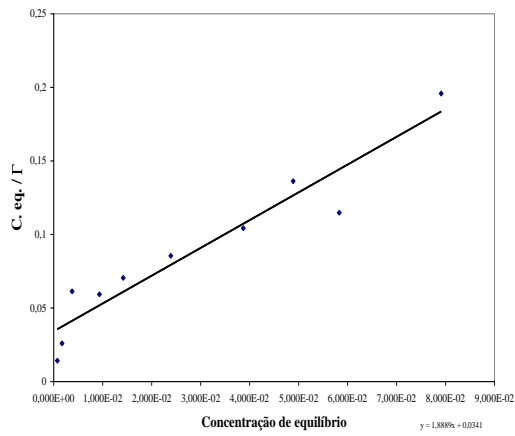


(a)

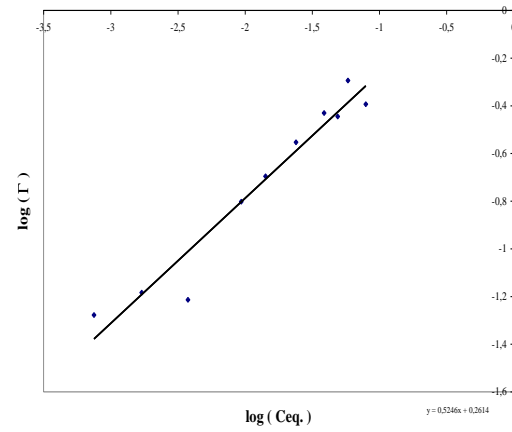


(b)

Figura 4: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Cu^{2+} com a casca de arroz MP: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

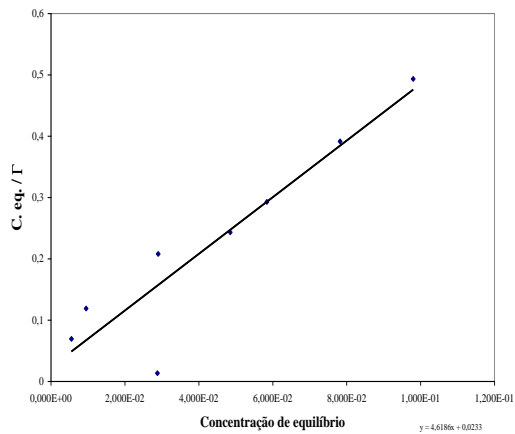


(a)

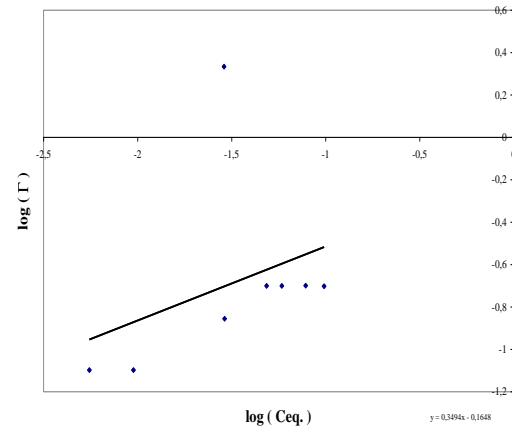


(b)

Figura 5: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Zn²⁺ com a casca de arroz IN: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

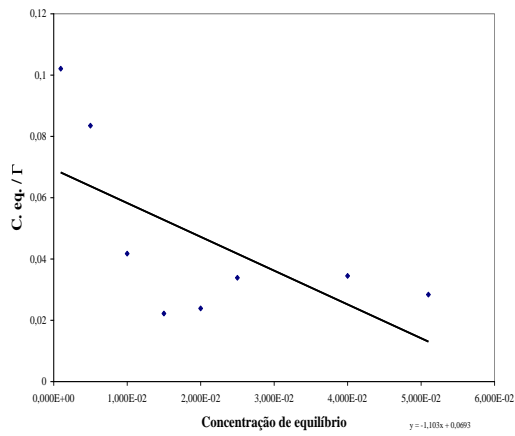


(a)

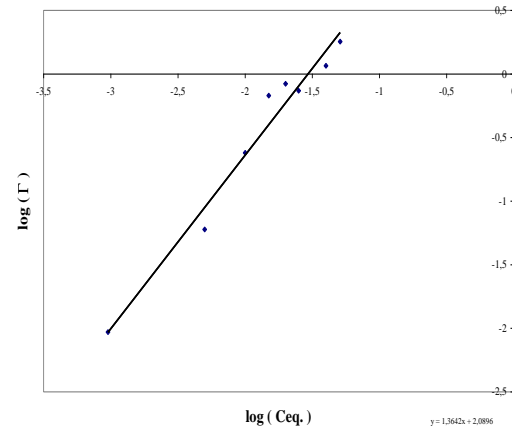


(b)

Figura 6: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Zn²⁺ com a casca de arroz AF: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

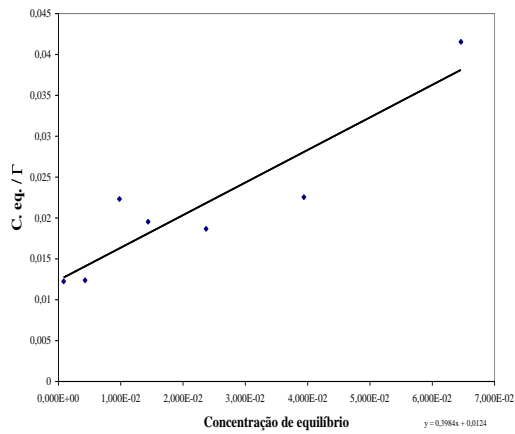


(a)

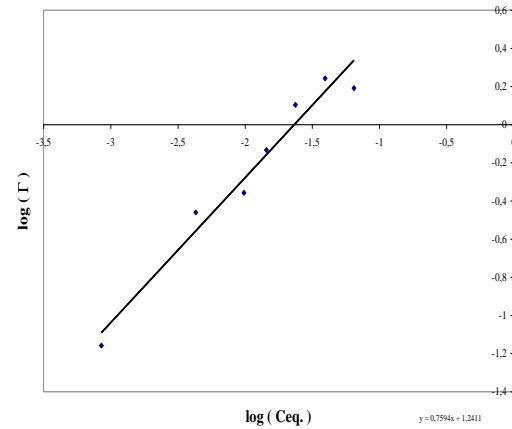


(b)

Figura 7: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Zn^{2+} com a casca de arroz AFU: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

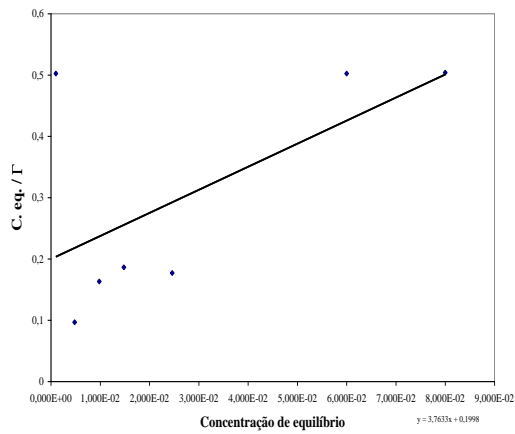


(a)

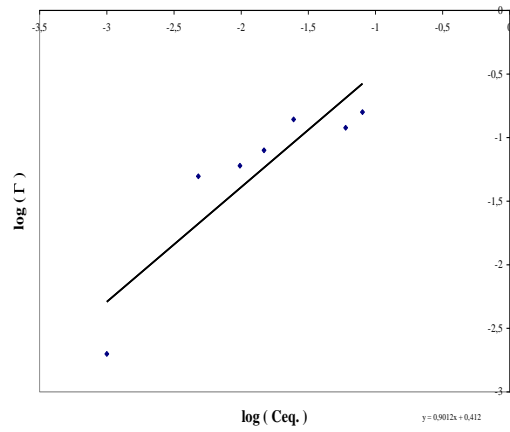


(b)

Figura 8: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Zn^{2+} com a casca de arroz MP: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

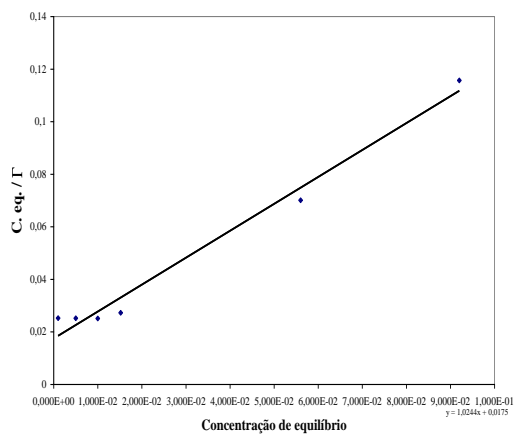


(a)

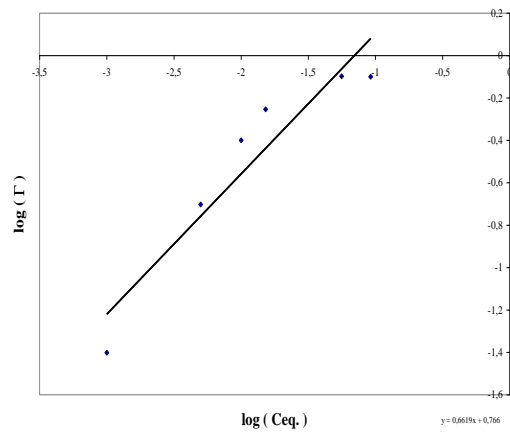


(b)

Figura 9: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Co^{2+} com a casca de arroz IN: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

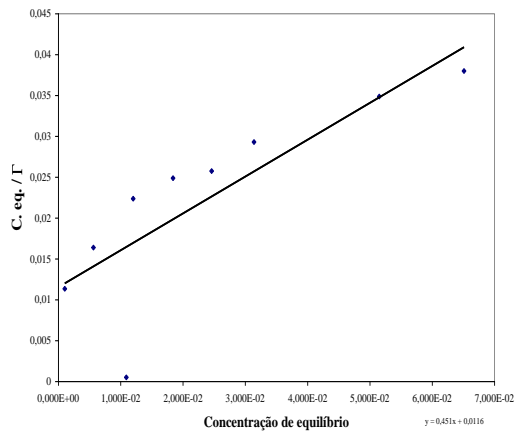


(a)

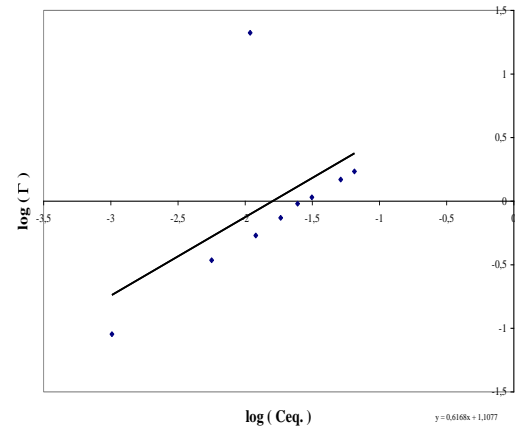


(b)

Figura 10: Ajuste das isothermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Co^{2+} com a casca de arroz AF: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

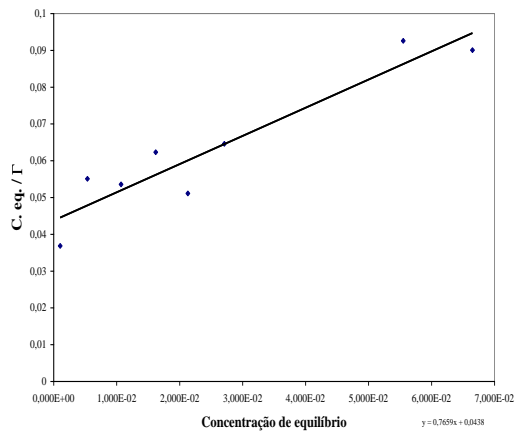


(a)

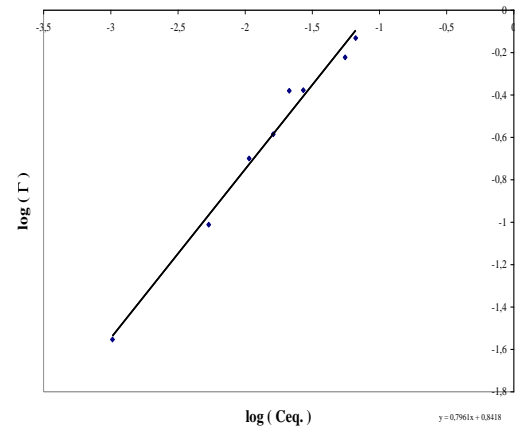


(b)

Figura 11: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Co^{2+} com a casca de arroz AFU: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

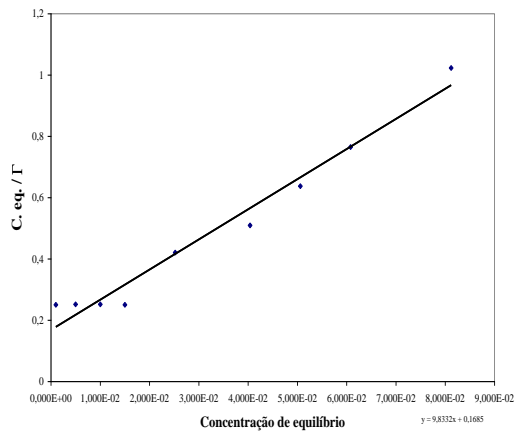


(a)

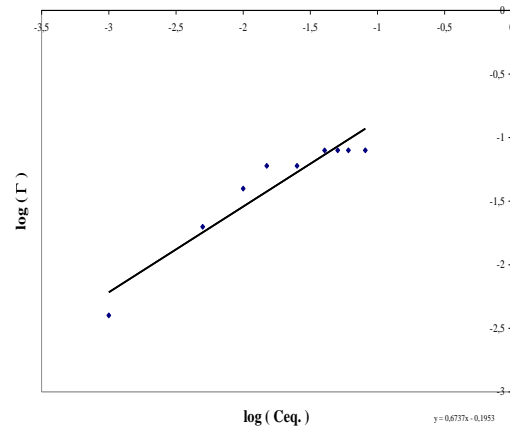


(b)

Figura 12: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Co^{2+} com a casca de arroz MP: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

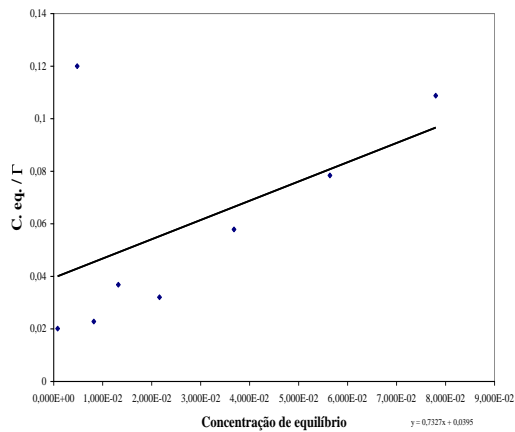


(a)

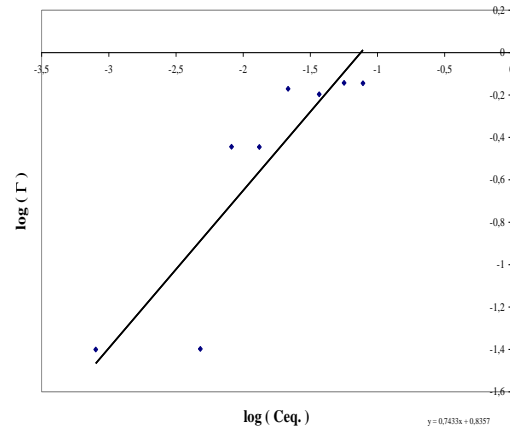


(b)

Figura 13: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Ni^{2+} com a casca de arroz IN: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

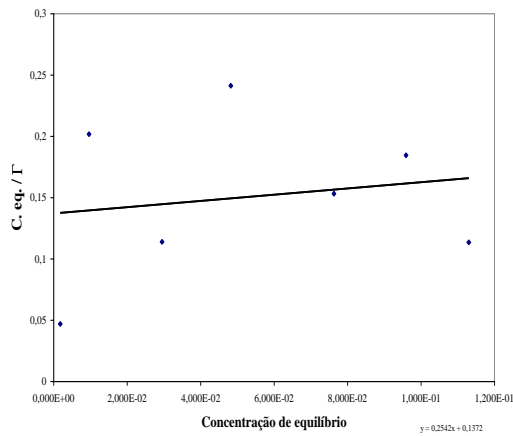


(a)

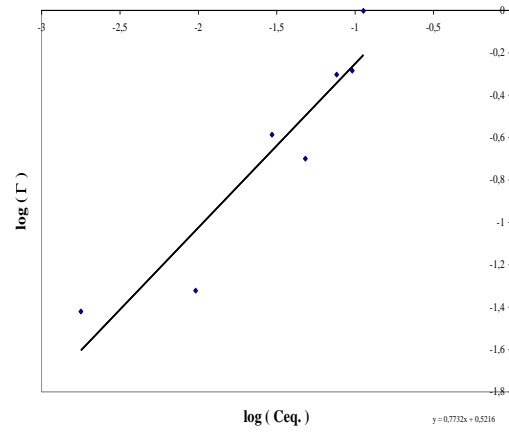


(b)

Figura 14: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Ni^{2+} com a casca de arroz AF: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

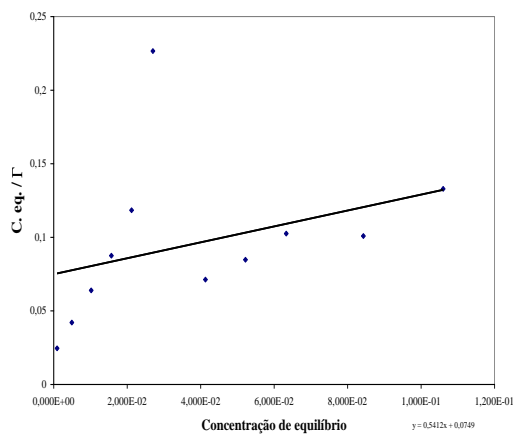


(a)

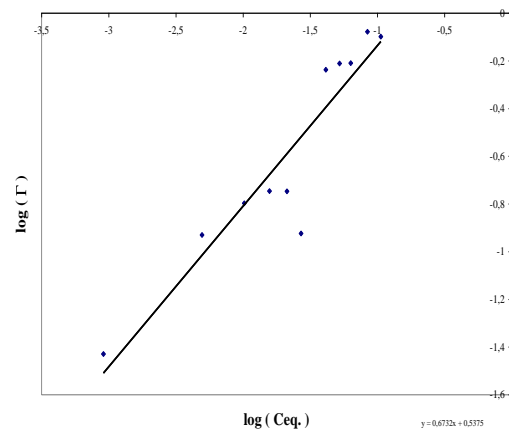


(b)

Figura 15: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Ni^{2+} com a casca de arroz AFU: (a) Langmuir; (b) Freundlich.



(a)



(b)

Figura 16: Ajuste das isotermas de interação aos modelos de adsorção do cátion Ni^{2+} com a casca de arroz MP: (a) Langmuir; (b) Freundlich.

ANEXO

ANEXO I

Métodos de caracterização físico-química da casca de arroz

Os procedimentos descritos a seguir seguiram as normas adotadas pelo Instituto Adolfo Lutz.

1. Determinação do teor de umidade

Pesou-se cerca de 1,0 g da amostra finamente pulverizada em cápsula de porcelana previamente tarada e colocou-se em estufa a 110 °C por 4 horas. Retirou-se, colocou-se em dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se. Determinou-se a umidade pela equação 1:

$$\% U = \frac{P_p}{P_a} \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

2. Determinação do teor de cinzas

Retirou-se a umidade do cadinho de porcelana, colocando na mufla a 600 °C pesou-se já isento de umidade, anotando o valor e tarando-o. Acrescentaram-se 2,0 g da amostra e levou-se a mufla a 600 °C por 4 horas. Após este tempo, retirou-se e colocou-se no dessecador, deixando esfriar. Pesou-se o cadinho com amostra seca. Calculou-se o teor de cinzas pela equação 2:

$$\% C = \frac{P_c}{P_a} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

3. Determinação do teor de fibras

Para a determinação do teor de fibras 2 g da amostra foram pesadas e desengorduradas com 4 porções de 20 mL de éter de petróleo, desprezando-se o éter. Em seguida, secou-se em

estufa a 110 °C por 1 h. Transferiu-se o resíduo para um balão de fundo chato, adicionaram-se 200 mL de solução de NaOH 0,313 mol L⁻¹ e algumas gotas de solução antiespumante. Digeriu-se sob refluxo por 30 min. Filtrou-se quantitativamente em cadinho sinterizado usando munil (tecido) 77 HD como filtro. Lavou-se o resíduo com água destilada quente até completa neutralização. Passou-se o resíduo quantitativamente para o balão, adicionaram-se 200 mL de H₂SO₄ 0,255 molL⁻¹ e algumas gotas de solução antiespumante. Digeriu-se com refluxo por 30 min. Filtrou-se novamente em cadinho sinterizado, utilizando água destilada quente para a lavagem. Transferiu-se o resíduo para um cadinho de porcelana, lavando com 2 porções de 20 mL de acetona. Colocou-se em estufa a 105 °C por 4 horas, deixou-se esfriar em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Queimou-se em forno mufla a 600 °C por 6 horas, deixou-se em dessecador por 20 min e pesou-se. Determinou-se o teor pela equação 3:

$$\% F = \frac{P_p}{P_a} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

4. Determinação do teor de proteínas

Método de Kjeldahl

1ª Etapa - Pesagem da amostra

Pesou-se aproximadamente 0,1 g da amostra.

2ª Etapa - Digestão da amostra (mineralização)

A amostra sólida foi envolvida em papel próprio (isento de nitrogênio) e colocada no tubo digestor juntamente com 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e 0,5 g dos catalisadores selênio e sulfato de potássio. Levou-se o tubo ao digestor por 2 h à temperatura de 360 °C, até obtenção de coloração clara.

3ª Etapa - Destilação

Ao tubo digestor depois de resfriado, adicionaram-se 1 mL de água destilada e 22 gotas do indicador fenolftaleína a 1 % e acoplou ao aparelho de destilação, contendo 15 mL de solução de hidróxido de sódio 40 %. Em um erlenmeyer adicionaram-se 25 mL de ácido

clorídrico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, e uma mistura de indicador (5 gotas de vermelho de metila 0,2 % e 1 gota de azul de metileno 1 %) onde será recebido o destilado.

4ª Etapa - Titulação

A mistura destilada foi titulada com hidróxido de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e a percentagem de proteína encontrada foram calculadas pela equação 4 e 5:

$$\% N = \frac{V_n}{P_a} \times 0,028 \quad (\text{Eq.4})$$

$$\% P = \% N \times 5,75 \quad (\text{Eq.5})$$

Sendo que:

0,028 = miliequivalente grama de N_2

5,75 = fator de proteína vegetal

5. Determinação do teor de amido

Pesaram-se 5 g da amostra, passou-se para um erlenmeyer de 250 mL, juntou-se 100 mL de água destilada e 5 mL de ácido clorídrico concentrado. Cobriu-se com um tampão de algodão e colocou-se na autoclave por 30 min e a pressão de 1 atm.

Deixou-se esfriar, passou-se para um balão de 500 mL e jogou-se 3 gotas de fenolftaleína, juntou-se 6 mL de NaOH 40 % , a fim de neutralizá-lo, completou-se o volume com água destilada, agitando bem. Filtrou-se e colocou-se o líquido na bureta (glicose).

Mediram-se 5 ml de soluções de Felhing A e B, juntaram-se 40 mL de água destilada e levou-se a fervura por um minuto. Em seguida titulou-se (a quente), com a solução de glicose até coloração vermelho brilhante (vermelho tijolo); neste ponto fechou-se a bureta, adicionaram-se 3 gotas de azul de metileno a 1 % e continuou-se a titulação até vermelho brilhante. Calculou-se a percentagem de amido de acordo com a equação 6, 7 e 8:

$$G = \frac{V_t}{V_g} \times 0,05 \quad (\text{Eq.6})$$

$$(\text{Eq.7})$$

$$\% G = \frac{G}{P_a} \times 100$$

$$(\text{Eq.8})$$

$$\% A = \% G \times 0,9$$

Sendo que:

0,05 = título de Fehling

0,9 = fator de conversão da glicose em amido

6. Determinação do teor de lipídios

Pesaram-se 5,00 g da amostra em cartucho de extração e colocou-se dentro do extrator de Soxhlet, aclopou-se a um balão de 250 mL com aproximadamente 150 mL de hexano e levou-se ao refluxo por 4 horas, após este tempo deixou-se na estufa por 30 min, em seguida no dessecador por 20 min, deixando esfriar. Calculou-se a percentagem de lipídios usando a equação 9:

$$\% L = \frac{P_c}{P_a} \times 100 \quad (\text{Eq.9})$$

7. Determinação do teor de carboidratos

O teor de carboidratos encontrado na casca de arroz foi determinado pela equação 10:

$$\% \text{ carboidrato} : 100 - \left(U\% + C\% + L\% + P\% - F\% \right) \quad (\text{Eq.10})$$