

# ADSORÇÃO DE MANGANÊS COM A UTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ



## **Caroline dos Santos Silva**

Aluna de Grad. de Química Industrial, 5º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM : Agosto de 2010 a julho de 2011,  
cssilva@cetem.gov.br

## **Roberta Gaidzinski**

Orientadora, Química Industrial, D.Sc.  
rgaidzinski@ig.com.br

## **1. INTRODUÇÃO**

O estado de Santa Catarina é um dos maiores produtores de carvão mineral do Brasil, entretanto esta atividade resulta em certos problemas como a disposição da drenagem ácida de minas (DAM), um efluente rico em sulfatos e metais pesados. Mesmo após sofrer um tratamento inicial por precipitação química, esses efluentes possuem cerca de 3,5mg/L de Mn(II), teores elevados frente a legislação vigente (CONAMA, 2005), que estabelece um limite máximo de 1,0 mg/L desse metal para o lançamento do efluente no meio ambiente. O trabalho apresenta um estudo sobre a utilização da casca de arroz como sorvente de íons Mn(II) com o objetivo de sua futura aplicação em processos de tratamentos alternativos de efluentes. A casca de arroz foi escolhida principalmente pela sua elevada disponibilidade na região onde decorre o problema.

## **2. OBJETIVOS**

Analisar a capacidade da casca de arroz tratada quimicamente sorver íons Mn(II) de efluentes sintéticos. Comparar a eficiência de sorção da casca de arroz quimicamente tratada em relação à casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio). Além disso, isotermas de adsorção de Mn(II) foram determinadas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Materiais e reagentes químicos**

A casca de arroz proveniente da Região de Criciúma- SC foi quarteada, em um quarteador tipo Jones, lavada e seca em estufa a uma temperatura de 60 °C durante o período de 24 horas.

Os reagentes utilizados, fabricados pela Vetec Química Fina Ltda, possuem grau analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada. Soluções de Mn(II) foram produzidas com objetivo de simular o efluente com as seguintes concentrações: 3,5; 10; 20; 50; 80; 100 e 120 mg/L. Para ajuste de pH, foram utilizadas soluções de NaOH 1M e solução de HCl 0,5M. Para os tratamentos químicos da casca de arroz bruta, foram utilizadas soluções de NaOH 0,75M, solução de HNO<sub>3</sub> 0,3M e solução de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1,0M.

### **3.2. Tratamentos Químicos**

#### **3.2.1. Tratamento com Hidróxido de sódio (NaOH).**

Cem gramas de casca de arroz bruta foram lavadas com 1L de uma solução 0,3M de HNO<sub>3</sub>. Esta mesma casca foi lavada com cerca de 0,9L de água destilada e colocada para secar a 60° C até peso constante. A massa remanescente foi tratada sob agitação constante durante 1 hora com 2L de uma solução 0,75M de NaOH, sendo posteriormente lavada duas vezes com 1L de água destilada e seca até peso constante na temperatura de 60° C (Tarley et. al., 2004).

#### **3.2.2. Tratamento com Hidrogenofosfato de dipotássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>).**

Cem gramas da casca de arroz bruta foram tratadas com 2L de uma solução 1,0M de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, misturando-a periodicamente durante 24 horas. Após, o material foi filtrado e lavado duas vezes com 1L de água destilada e, por fim, seco em uma estufa a 60°C (Mohan & Sreelakshmi, 2008).

### 3.3. Caracterização da Casca de Arroz após o Tratamento Químico.

As alterações morfológicas causadas pelos tratamentos utilizados foram analisadas por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEICA modelo S440.

### 3.4. Ensaio de sorção

Resultados de trabalhos realizados anteriormente revelaram maiores eficiências de retenção de Mn(II) com a utilização da casca de arroz em pH 8 (Pinheiro & Gaidzinski, 2007). Por isso, os ensaios de sorção descritos neste trabalho foram realizados em pH 8.

Um volume de 25mL de solução sintética de Mn(II) foram adicionados a erlenmeyers contendo 2,5g de casca de arroz tratada quimicamente. Em seguida, foram feitos os ajustes de pH destas soluções. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em um agitador tipo Shaker (modelo Hs501digital, do fabricante Ikalabortechnik) durante 2 horas com velocidade de agitação de 160 rpm. Após a agitação, as amostras foram filtradas à vácuo com utilização de membranas de 45µm de poro. A análise quantitativa do teor de manganês da solução filtrada foi realizada através da técnica de absorção atômica. Todos os testes foram realizados em triplicata e simultaneamente com testes em branco (casca de arroz e água destilada).

A concentração do metal retido no sorvente foi calculada usando a Equação 1:

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{m} \quad (1)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso do sorvente (mg/g),  $C_o$  e  $C_e$  são, respectivamente, as concentrações inicial e final (mg/L) do íon metálico em solução,  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de casca de arroz (g) (Mohan & Chander, 2006).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da Casca de Arroz após o Tratamento Químico.

A Figura 1 apresenta as micrografias da superfície da casca de arroz obtidas por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

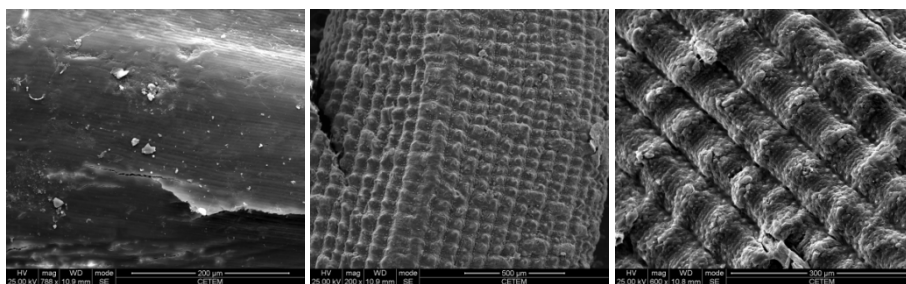


Figura 1. Fotos obtidas por MEV da casca de arroz na forma bruta, tratada com  $K_2HPO_4$  e tratada com NaOH (respectivamente, da esquerda para a direita)

De uma maneira geral, ambos os tratamentos químicos aumentaram a rugosidade e a superfície de contato do sorvente em relação a sua forma não tratada, o que facilita a adsorção de metais.

### 4.2. Ensaio de sorção

A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração final de Mn(II) em solução e porcentagem de Mn(II) retido na casca de arroz após a realização dos ensaios de sorção.

Os resultados revelaram maiores eficiências de retenção de manganês com a utilização de casca de arroz quimicamente tratada frente à utilização da casca de arroz bruta. Além disso, maiores eficiências de retenção de manganês foram obtidas para as amostras tratadas com  $K_2HPO_4$  em relação às amostras tratadas com NaOH. As amostras tratadas com  $K_2HPO_4$  conseguiram atingir o limite determinado pelo CONAMA (1,0mg/L) em uma maior faixa de concentrações iniciais.

O tratamento da casca de arroz com soluções básicas ocasiona mudanças estruturais que podem provocar o aumento da carga superficial negativa da casca de arroz otimizando a sorção dos íons Mn(II). O tratamento com  $K_2HPO_4$  possuiu maior eficiência em relação ao tratamento com NaOH, pois os íons fosfatos presentes em solução aderem a estrutura da matriz celulósica da casca de arroz, elevando sua carga negativa e, conseqüentemente, seu poder de atração dos íons Mn(II) (Mohan & Sreelakshmi, 2008; Pinheiro & Gaidzinski, 2007).

Tabela 1. Concentração final (mg/L) de Mn(II) em solução e Mn retido (%) com a utilização da casca de arroz bruta e após tratamento químico em pH 8

$C_0$ (mg/L)	Casca bruta		Casca NaOH		Casca $K_2HPO_4$	
	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)
3,5	0,69	79,46	0,20	94,58	0,22	94,04
10	1,51	84,17	0,25	97,37	0,19	98,00
20	2,52	86,54	0,65	96,48	0,69	96,26
50	3,48	93,06	4,74	89,88	0,83	98,23
80	4,52	94,10	5,60	93,25	1,11	98,66
100	8,55	91,28	5,23	94,56	2,23	97,75
120	10,93	90,45	6,70	93,96	2,87	97,52

### 4.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para analisar o processo de adsorção de Mn(II) nos diferentes adsorventes utilizados em pH 8 (Bansal et. al., 2009).

A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 2 (Bansal et. al., 2009):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade de metal adsorvida por massa de adsorvente (mg/g) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L). As constantes de Langmuir são representadas por  $Q_0$  (constante relacionada com a capacidade de adsorção em monocamada) e  $b$  (constante relacionada com a energia de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o metal). Os resultados revelaram que a isoterma de Langmuir representa bem a adsorção, obtendo-se coeficientes de correlação  $R^2$  entre 0,92 e 0,98. A Tabela 2 apresenta as constantes de Langmuir,  $Q_0$  e  $b$ , calculadas para os experimentos de adsorção realizados.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa por uma constante adimensional denominada como parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) (Equação 3) (Bansal et. al., 2009):

$$R_L = 1 / (1 + b C_0) \quad (3)$$

Onde  $C_0$  representa a maior concentração inicial do metal (mg/L) e  $b$  a constante de Langmuir. Valores de  $R_L$  entre 0 e 1 indica uma adsorção favorável, além disso, quanto maior o valor de  $R_L$ , maior será a afinidade do metal pelo adsorvente.

A isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 4 (Bansal et. al., 2009):

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade de metal adsorvida por massa de adsorvente (mg/g) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L). As constantes de Freundlich são representadas por  $K$  (constante relacionada com a capacidade de adsorção) e  $n$  (constante relacionada com a intensidade de adsorção). A isoterma de Freundlich representa bem o comportamento da adsorção, com coeficientes  $R^2$  iguais a 0,94. A Tabela 2 apresenta as constantes de Freundlich,  $K$  e  $n$ , calculadas para os experimentos de adsorção realizados. O valor de  $n$  (0,71) obtido para a casca bruta indica uma adsorção não favorável.

Tabela 2. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Mn(II) com os diferentes tipos de casca de arroz

Tipo de Casca de Arroz	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K$	$n$	$R^2$
Casca Bruta	0,25	0,14	0,059	0,98	0,05	0,71	0,94
Casca Tratada com NaOH	3,44	0,06	0,13	0,92	1,90	1,21	0,94
Casca Tratada com $K_2HPO_4$	0,95	0,68	0,013	0,95	0,44	1,10	0,94

De acordo com os resultados apresentados no trabalho pode-se concluir que a casca de arroz possui grande potencial para utilização como material sorvente natural em tratamentos de efluentes provenientes da mineração. Porém, se faz necessário um estudo mais abrangente para prever a viabilidade técnica e econômica para aplicação do processo em escala ampliada.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro, ao Laboratório da Coordenação de Análises Ambientais (COAM) do CETEM pela realização das análises químicas e a colaboradora do projeto, Marisa Nascimento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BANSAL, M., GARG, U., SINGH, D., GARG, V. K. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, 162, p. 312-320, 2009.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n. 357 de 17/03/2005.

MOHAN, S., SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, 153, p.75-82, 2008.

TARLEY, C.R.T., FERREIRA, S.L.C., ARRUDA, M.A.Z. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. **Microchemical Journal**, 77, p.163-175, 2004.

PINHEIRO, A. P.; GAIDZINSKI, R. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. In: XV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM, 2007. p. 61-67.