

Adsorção de manganês com a utilização de casca de arroz

Caroline dos Santos Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFRJ.

Roberta Gaidzinski

Orientadora, Química Industrial, D. Sc.

Resumo

O trabalho apresenta um estudo com a utilização de casca de arroz como sorvente para tratamento de efluentes provenientes da mineração de carvão da Região sul catarinense. Os referidos efluentes possuem teor de cerca de 3,5mg/L de manganês, valor elevado de acordo com a legislação vigente (CONAMA, 2005). A casca de arroz foi escolhida para o estudo devido as suas boas características como sorvente e elevada disponibilidade na região de estudo. Foram realizados testes de sorção com o uso de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) e efluentes sintéticos com diversas concentrações e diferentes pHs. Além disso, estudos preliminares de dessorção também foram realizados. Os resultados revelaram que concentrações finais abaixo de 1,0mg/L foram obtidas com soluções sintéticas de concentração 3,5 mg/L em pH 8. Em pH 7 percentuais de retenção de Mn (II) maiores que 59% foram atingidos.

1. Introdução

A crescente industrialização e urbanização tiveram como conseqüência o aumento do despejo de resíduos no meio ambiente. Isto se tornou uma grande preocupação para os ambientalistas, visto que estes resíduos implicam na presença de substâncias altamente prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana, como os metais pesados (Naiya et. al., 2009).

A remoção dos metais de águas residuais pode ser realizada através da precipitação química, separação por membrana, troca iônica e adsorção. Estes métodos se diferem devido ao custo, complexidade e eficiência. Dentre os tratamentos citados, a adsorção apresenta-se como um método versátil, eficiente e econômico, principalmente quando combinado a adequadas técnicas de regeneração.

Rejeitos de indústrias alimentícias e da agricultura estão sendo aplicados em pesquisas como sorventes de baixo custo devido à sua alta capacidade de troca iônica, alguns desses materiais são a casca de amendoim, resíduos de banana, casca de laranja, resíduo de café, coco e casca de arroz (Naiya et. al., 2009; Shafey, 2010). A casca de arroz é constituída principalmente de proteína bruta (3%), cinza (incluindo a sílica 17%), lignina (20%), hemicelulose (25%), e celulose (35%) (Krishnani et. al., 2008), composição esta que torna o material adequado para fixação de cátions metálicos devido à presença de grupamentos cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis e aldeídos nessas estruturas.

A produção brasileira de arroz no primeiro semestre de 2009 foi estimada em cerca de 12,6 milhões de toneladas, sendo a Região Sul responsável por mais de 60% desta produção (IBGE, 2009). A casca de arroz é um subproduto da produção de arroz e representa cerca de 23% do peso bruto deste cereal. Este material foi escolhido como sorvente devido a sua elevada disponibilidade na região de estudo. Além disso, a casca de arroz

possui boa estabilidade química, insolubilidade em água, estrutura granular e alta resistência mecânica (Akhtar et al., 2010), características favoráveis para o processo de adsorção.

A disposição do material sorvente após a sorção do metal torna-se um novo problema ambiental. A extração do metal retido no sorvente pode ser feita de diferentes modos, dentre eles a eluição, incineração e pirólise. A eluição é um método bastante atrativo, pois permite, ao final do processo, a recuperação do metal e a reutilização da biomassa. Os biosorventes catiônicos podem ser regenerados com a passagem de um ácido que provoca a troca iônica e a consequente liberação do metal adsorvido (Chockalingam & Subramanian, 2006; Pino, 2009).

Os efluentes provenientes da mineração da Região Carbonífera Sul Catarinense, mesmo após um tratamento inicial por precipitação, apresentam um teor de aproximadamente 3,5mg/L de Mn(II) considerado elevado frente a resolução nº 357 da CONAMA que determina o limite máximo de 1,0 mg/L. O presente trabalho possui a finalidade de estudar a utilização de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) como sorvente de íons Mn(II). Inicialmente, os estudos estão sendo realizados com efluentes sintéticos. Em uma próxima fase serão realizados ensaios em coluna com a utilização da casca de arroz bruta e o efluente real da região.

2. Procedimento Experimental

2.1 Materiais e reagentes químicos

A casca de arroz é proveniente da Região de Criciúma – SC. A casca de arroz sofreu um processo de quarteamento (com um quarteador Jones), seguido de lavagem e secagem em estufa a 60°C durante o período de 24 horas. A classificação granulométrica da casca de arroz foi realizada por peneiramento a seco com a utilização da seguinte série de peneiras: 10, 20, 35, 65, 100, 200 e 325 (mesh Tyler).

Todos os reagentes utilizados no trabalho apresentaram grau analítico e as soluções foram preparadas com a utilização de água destilada. As soluções sintéticas de Mn(II) de concentrações 3,5, 10, 20, 50, 80, 100 e 120 mg/L foram preparadas utilizando sulfato de manganês mono hidratado (Vetec Química Fina Ltda). Hidróxido de sódio em micropérolas (Vetec Química Fina Ltda) foi utilizado para preparação de solução NaOH 1 e 0,1mol/L para ajuste de pH. Soluções ácidas de concentração 0,1 e 0,5mol/L foram preparadas para os ensaios de dessorção de manganês com a utilização de ácido nítrico 65% e ácido clorídrico 37% (ambos da Vetec Química Fina Ltda).

2.2 Ensaios de sorção

Resultados obtidos em trabalhos anteriores (Pinheiro & Gaidzinski, 2007; Pinheiro & Gaidzinski, 2009) para os testes de sorção com a casca de arroz revelaram parâmetros ótimos como tempo de contato entre a solução e o material sorvente e relação massa de sorvente/volume de solução. Esses parâmetros foram utilizados nos testes realizados neste trabalho. Além disso, uma maior eficiência na retenção de manganês foi observada em pH's acima de 6. Por isso, os ensaios de sorção neste trabalho foram realizados em pH 6, 7 e 8 e, para nível de comparação dos resultados, soluções sem ajuste de pH também foram utilizadas (pH = 5).

Um volume de 50mL de soluções sintéticas de Mn (II) com concentrações de 3,5, 10, 20, 50, 80, 100 e 120mg/L foram adicionados a erlenmeyers contendo cerca de 5g de casca de arroz bruta. Eles foram submetidos à agitação (velocidade de 160rpm) com a utilização de um agitador tipo Shaker (marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital) durante o período de 2 horas. Todos os testes foram realizados em triplicata e simultaneamente com testes em branco – ensaio com casca de arroz e água destilada. Após a agitação, as soluções foram filtradas com a utilização de membranas de 45µm de poro. A análise do teor de manganês contido no filtrado foi realizada através da técnica de absorção atômica.

A concentração do metal retido no sorvente (q_e em mg/g) foi calculado usando a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

onde q_e é a quantidade de metal adsorvido por unidade de peso do sorvente, C_0 e C_e são, respectivamente, as concentrações inicial e final (equilíbrio)(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; Krishnani et. al. 2008).

2.3 Ensaio de Dessorção

Inicialmente foram realizados ensaios de sorção com a utilização de solução sintética de concentração 100 mg/L. Os ensaios seguiram o procedimento descrito no item anterior. Após a filtração das amostras, a casca de arroz utilizada sofreu um processo de secagem em estufa a 60°C durante 24 horas.

Para os ensaios de dessorção, foram pesadas 4g desta casca de arroz seca em um erlenmeyer e adicionado um volume de 100mL de solução ácida - ácido nítrico ou ácido clorídrico. Cada solução ácida foi testada nas concentrações de 0,1 e 0,5 M (Chockalingam & Subramanian, 2006; Pino, 2009). Estas misturas foram submetidas à agitação de 160rpm com a utilização de um agitador tipo shaker (marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital) durante 2 horas. Todos os testes foram realizados em triplicata e simultaneamente com testes em branco – ensaios com casca de arroz e água destilada. Após a agitação, as amostras foram filtradas com a utilização de membranas de 45µm de poro e o teor de manganês da solução filtrada foi analisado por absorção atômica.

3. Resultados

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise granulométrica da casca de arroz bruta.

3.1. Ensaio de Sorção

A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração final (mg/L) de Mn(II) em solução e porcentagem de Mn(II) retido na casca de arroz após a realização dos ensaios de sorção.

Tabela 1 – Distribuição granulométrica da casca de arroz por peneiramento a seco

Abertura da peneira (mesh Tyler)	Abertura da peneira (mm)	Passante acumulado (%)	Retido (%)
10	1,651	36,12	63,88
20	0,833	90,05	9,95
35	0,417	97,18	2,82
65	0,208	98,78	1,22
100	0,147	99,26	0,74
200	0,074	99,54	0,46
325	0,045	99,76	0,24

Tabela 2 - Concentração final (mg/L) de Mn(II) em solução e Mn retido (%) com a utilização da casca de arroz bruta e solução sintética em pH 6, pH 7, pH 8 e sem ajuste de pH

C ₀ (mg/L)	sem ajuste pH		pH 6		pH 7		pH 8	
	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)
3,5	1,80	46,27	1,87	44,28	1,4	59,42	0,69	79,46
10	3,71	62,04	3,73	62,10	3,5	64,47	1,51	84,17
20	8,40	58,82	4,90	74,48	2,5	87,80	1,35	92,26
50	15,93	66,70	15,90	69,04	7,0	89,91	3,48	93,06
80	29,50	59,31	20,35	71,98	-	-	4,52	94,10
100	40,18	57,73	37,86	61,93	-	-	8,55	91,28
120	56,78	52,13	30,87	75,08	21,4	82,41	10,93	90,45

Ao analisar a Tabela 2 concluímos que a adsorção de manganês aumenta com o aumento de pH. O pH influencia a especiação química dos íons Mn(II) e a ionização dos grupos funcionais que constituem o sorvente. Além disso, os prótons competem pelos sítios de sorção (Naiya et. al., 2009). Como a casca de arroz é constituída basicamente por lignina, celulose e hemicelulose, e estas estruturas, por sua vez, são compostas por ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois, tem-se que esses grupos funcionais agem na sorção dos metais complexando-os (Krishnani et. al., 2008). O aumento de pH provoca a desprotonação desses grupos, aumentando a carga superficial negativa do sorvente. Esta carga provoca a atração eletrostática dos cátions Mn(II), favorecendo assim a adsorção (Naiya et. al., 2009). Em pH's muito ácidos, os prótons competem pelos sítios de adsorção na superfície do sorvente com os íons Mn(II) livres, desfavorecendo a adsorção de manganês (Krishnani et. al., 2008; Naiya et. al., 2009). Entretanto, com o aumento do pH pode ocorrer a precipitação do Mn(II) na forma de óxido ou hidróxido, diminuindo a concentração de manganês livre para ser adsorvido, prejudicando assim a análise do processo de adsorção (Carvalho et. al., 2009; El-Shafey, 2010).

Os resultados dos testes com a casca de arroz bruta em pH 8 revelaram, após a sorção, as menores concentrações finais e os maiores percentuais de retenção de Mn(II). O teor máximo de Mn(II) de 1,0mg/L, permitido para o lançamento do efluente no meio ambiente, foi alcançado em pH 8 e concentração inicial de 3,5mg/L. Após sofrer tratamento inicial de precipitação química, o efluente real da região de estudo apresenta pH de aproximadamente 7. Como os testes em pH 7 também apresentaram resultados satisfatórios, ensaios posteriores em colunas serão realizados nesta faixa de pH. Neste caso, não será necessário nenhum ajuste adicional do pH do efluente.

A Figura 1 apresenta a isoterma de adsorção do manganês com a casca de arroz bruta para os pHs 6, 7, 8 e sem ajuste. Observa-se que maiores quantidades de Mn(II) adsorvido ocorrem em pH 7 e 8.

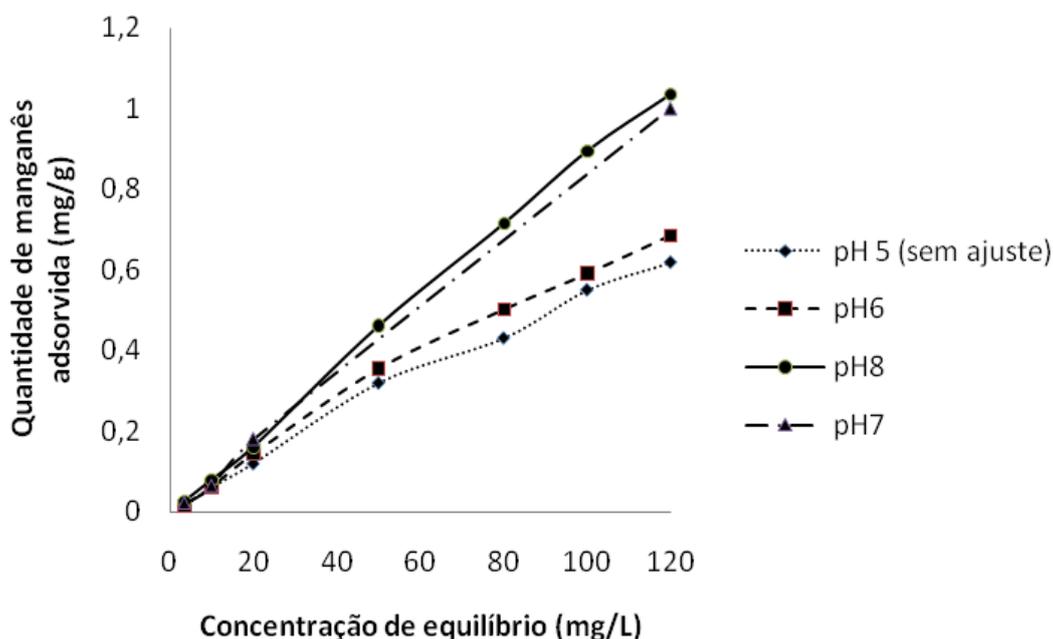


Figura 1: Isoterma de adsorção de Mn²⁺.

3.2. Ensaio de Dessorção

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos após a dessorção do Mn(II) da casca de arroz com a utilização de HCl e HNO₃ nas concentrações de 0,1 e 0,5M. Os experimentos preliminares de dessorção utilizando soluções ácidas com concentrações 0,1 M resultaram em percentuais de dessorção máximos de cerca de 34%. O segundo ciclo de dessorção apresentou valores insignificantes de extração. Entretanto, ao aumentarmos a concentração das soluções ácidas para 0,5 M, as porcentagens de dessorção aumentaram significativamente atingindo a faixa de 50%. Estudos complementares serão realizados a fim de se aprofundar o estudo da técnica de dessorção e torná-la mais eficaz.

Tabela 3 - Concentração de Mn(II) em solução (mg/L) e percentual de Mn(II) após a dessorção.

Agente dessorção	Concentração	Dessorção (mg/L)	Dessorção (%)	Dessorção (mg/L)	2ª dessorção (%)
HCl	0,1 M	31,03	34,75	0,80	1,30%
	0,5 M	33,60	52,37	-	-
HNO ₃	0,1 M	29,68	33,23	0,13	0,21%
	0,5 M	33,90	52,84	-	-

4. Conclusões

Os resultados dos testes com a utilização da casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) descritos neste trabalho para adsorção de manganês em solução mostraram-se satisfatórios. Em pH 8, com a concentração inicial de 3,5mg/L (concentração aproximada do efluente real), conseguimos atingir uma concentração final abaixo da determinada pela legislação. Além disso, em pH 7 (pH aproximado do efluente real após sofrer tratamento químico inicial), foram observados valores elevados de manganês retido na casca de arroz e porcentagens de retenção superiores a 59%. A utilização da casca de arroz bruta poderá conferir um menor custo ao processo devido ao fato de não ser necessário nenhum tipo de tratamento inicial neste material.

Os ensaios de dessorção preliminares realizados com a utilização de soluções ácidas com concentração 0,1M mostraram baixa eficiência na extração de manganês. Entretanto, com a utilização de soluções ácidas com concentração 0,5M, aproximadamente 50% do manganês adsorvido foi extraído. Um aprofundamento neste estudo deve ser realizado posteriormente para a otimização do procedimento.

Após a conclusão de que o material sorvente possui potencial para uso em tratamentos de efluentes, a pesquisa avança para a realização de ensaios em colunas com a utilização da casca de arroz bruta.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro à realização deste estudo e ao Laboratório da Coordenação de Análises Ambientais do CETEM pela realização das análises químicas.

6. Referências Bibliográficas

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

CARVALHO, G. X., AGUIAR, A. O., LADEIRA, A. C. Q. Estudo da remoção do manganês de efluentes líquidos por precipitação. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 23, 2009, Gramado - RS, Brasil. Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Volume 2, p. 49-56.

CHOCKALINGAM, E., SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. **Chemosphere**, v. 62, p. 699-708, 2006.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução no. 357 de 17/03/2005.

EL-SHAFFEY, E. I. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p.319-327, 2010.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Lavoura, 2009. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 22 jun. 2010.

KRISHNANI, K.K, MENG, X., CHRISTODULATOS, C., BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from Rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p.1222-1234, 2008.

MOHAN, D., CHANDER, S. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite – a low cost sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 137, p.1545-1553, 2006

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

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

PINHEIRO, A. P.; GAIDZINSKI, R. Estudo do tratamento alternativo de efluentes com a utilização de casca de arroz. Anais da XVII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2009. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM, 2009, p. 61-67.

PINO, G. A. H. **Biossorção de cádmio por *Cocos nucifera*: Estudos em regime batelada e contínuo**. 2009. 108p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).