



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

AFRANIO JACINTO DA SILVA

**USO DA CASCA DE ARROZ (*Oryza Sativa L.*) IN NATURA E MODIFICADA COMO
ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO**

POMBAL – PB
2019

USO DA CASCA DE ARROZ (*Oryza Sativa L.*) *IN NATURA* E MODIFICADA COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa M. Brandão de Oliveira

S586u Silva, Afranio Jacinto da.
Uso da casca de arroz (*Oryza Sativa* L.) in natura e modificada como adsorventes para remoção de azul de metileno / Afranio Jacinto da Silva. – Pombal, 2019.
57 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2019.

“Orientação: Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira”.
Referências.

1. Adsorvente - Produção. 2. Efluentes industriais. 3. Indústria têxtil.
4. Adsorção. I. Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. II. Título.

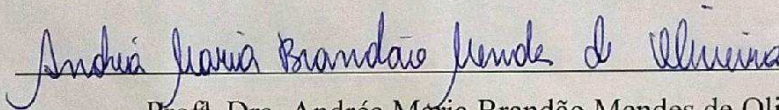
CDU 544.723.21 (043)

AFRANIO JACINTO DA SILVA

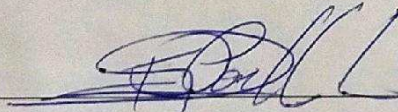
**USO DA CASCA DE ARROZ (*ORYZA SATIVA L.*) IN NATURA E
MODIFICADA COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO AZUL DE
METILENO**

Aprovado em 28 / 11 / 2019

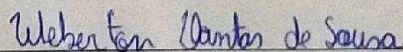
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira
Orientadora – UFCG/Campus de Pombal – PB



Msc. Luiz Fernando de Oliveira Coelho
Examinadora Interna – UFCG/Campus de Pombal - PB



Weberton Dantas de Sousa
Examinador Externo – Se. De Educação do Município de Brejo dos Santos - PB

Pombal – PB

Novembro 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por ter me sustentado, dado-me forças e a me permitir chegar até aqui.

À minha família, aos meus irmãos, por terem sempre me apoiado.

A orientação da Dr^a. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira, por todos os ensinamentos, dedicação, esforço e paciência.

A Msc. Luiz Fernando de Oliveira Coelho, por todos os ensinamentos repassados e muita paciência.

A todo o pessoal do Laboratório de Análise de Águas (LAAg), por todo apoio e ajuda, e em especial a Hevilly Formiga de Souza, Fabiana Thais de Moraes Félix e Hévila Silva dos Santos Gomes, que foram indispensáveis no meu experimento, por todos os ensinamentos e paciência.

A meu grande amigo-irmão Leônidas Canuto dos Santos por ter uma grande importância nessa caminhada.

À Banca Examinadora, por ter aceitado o convite e por sua importante contribuição a este trabalho.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram para que eu pudesse chegar até aqui.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Porcentagem de Mn (II) retido (%) com a utilização da casca de arroz	Erro! Indicador não definido.
Figura 2 - Teste de cinética em pH 8 com diferentes massas de casca de arrozErro! Indicador não definido.
Figura 3 - Elementos químicos determinados 14
Figura 4 - Após a técnica de pirólise a 700 ° C (a) para o primeiro tratamento térmico e após o segundo tratamento térmico a 1200 ° C (b) 14
Figura 5 - Caracterização físico-química da CCA e Frações 18
Figura 6 - São apresentados os resultados de remoção de cromo hexavalente para a amostra CCA moída (CCA-M) nos diferentes valores de pH estudados.	19
Figura 7 - Características dos Bioadsorventes baseados em Casca de Arroz	21
Figura 8 - Concentrações finais de cobre (ppm) em função das concentrações iniciais após contato com as Amostras CAN (casca de arroz in natura), CAM (casca de arroz modificada), CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).22
Figura 9 - Estrutura química da molécula de azul de metileno27
Figura 10 - Difratogramas da casca de arroz in natura (IN) e pré-trata com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico com ureia (AFU)31
Figura 11 - Espectros vibracionais da casca de arroz in natura (IN) e pré-trata com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico com ureia (AFU)31
Figura 12 - Isotermas de adsorção32
Figura 13 - Classificação de isotermas segundo a IUPAC32
Figura 14 - Ilustração da isoterma de Langmuir34
Figura 15 - Esquema do mecanismo de evaporação/condensação no interior do poro38
Figura 16 - Ilustração das etapas da cinética de adsorção39
Figura 17 - Desenvolvimento dos adsorventes in natura e modificado43
Figura 18 - Tempo de Equilíbrio para os biossorventes49
Figura 19 - - Determinação do pH _{PCZ}48
Figura 20 - - Influência da Temperatura50
Figura 21 - Comportamento dos biossorventes51

LISTA DE ABREVIATURAS

CCTA – Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar

HNO₃ – Ácido nítrico

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Mt – Milhões de Toneladas

pH – Potencial Hidrogeniônico

Rpm – Rotação por minutos

UACTA – Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Ambiental

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

USDA – United States Department of Agriculture

LAAg – Laboratório de Análises de Águas

CH₃COONa – Acetato de Sódio

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

KOH – Hidróxido de Potássio

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO	12
2. 1 GERAL	12
2. 2 ESPECIFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3. 1 PRODUÇÃO DE ARROZ	12
3. 2 CASCA DE ARROZ COMO RESÍDUOS	13
3. 3 APLICABILIDADE DA CASCA DE ARROZ	14
3. 4 USO DA CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE.....	17
5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA DA CASCA DE ARROZ	24
5. 1 Hemicelulose	25
5. 2 Celulose	25
5. 3 Lignina	26
5. 4 Sílica	26
6 AZUL DE METILENO	26
7 ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO	27
8 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO	28
8. 1 Área Superficial	28
8. 2 Temperatura	29
8. 3 pH e o potencial de carga zero (PZC)	29
8. 4 Propriedades do adsorvato	29
8. 5 Propriedades do Adsorvente.....	30
9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	31
10 TEORIAS DA ADSORÇÃO	33
10. 1 Modelo de Langmuir	33
10. 2 Modelo de Freundlich	35
10. 3 Modelo de BET	36
10. 4 Modelo de BJH	37
11 Equilíbrio de Adsorção	38
12 Cinética de adsorção	39
12. 1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem.....	39
12. 2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem.....	40
13. METODOLOGIA	40
13. 1 LOCAL DE ESTUDO	40
13. 2 MATERIAL E REAGENTES	40
13. 2. 1 Material	40
13.2. 2 Reagentes.....	40

13. 3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	41
13. 3. 1 Solução de Azul de Metileno	41
13. 3. 2 Elaboração dos adsorventes: <i>in natura</i> e modificado	41
13. 3. 3 Elaboração dos ativantes	43
13. 3. 3. 1 Ácido Fosfórico (H_3OH_4)	43
13. 3. 3. 2 Hidróxido de Potássio (KOH)	44
13. 3. 3. 3 Acetato de Sódio (CH_3COONa)	44
13. 3. 4 Ativação	44
13. 3. 6 Determinação do pH_{PCZ} como influência na adsorção	44
13. 3. 5 Determinação do Tempo de Equilíbrio	45
13. 3. 7 Parâmetro Temperatura como Influência na Adsorção	46
13. 3. 8 Parâmetro pH como Influência na Adsorção	46
14. 1 Determinação do pH_{PCZ} como influência na adsorção	46
14. 2 Determinação do Tempo de Equilíbrio	48
14. 3 Parâmetro Temperatura como Influência na Adsorção	49
14. 4 Parâmetro pH como Influência na Adsorção	50
15 CONCLUSÕES	51
16. REFERÊNCIAS	52

RESUMO

Tendo em vista o volume de resíduos agrícolas gerados, possuindo uma quantidade suficiente para causar impactos variados ao meio ambiente, dentre esses resíduos está a casca de arroz. O consumo de grãos de arroz no mundo para os anos de 2015/2016 foi de 2.049,8 milhões de toneladas anual. Correspondendo o Brasil com 12,6 Mt a⁻¹, representando a 9^o posição como produtor mundial. No processo de beneficiamento 20% representa a casca de arroz, ou seja, 2,52 Mt a⁻¹ somente é de cascas de arroz. Por outro lado, efluentes industriais que contenha azul de metileno, sendo este um corante orgânico, deve ser tratado para se enquadrar às leis ambientais, para não causar impactos negativos ao corpo receptor. A técnica de adsorção é usualmente mais aplicada para remoção de poluentes orgânicos e metais pesados. Por esse motivo, o presente trabalho teve por objetivo fazer uso da casca de arroz in natura e modificada a fim de avaliar qual o melhor biossorvente mais eficiente. Conclui-se que ao analisar o gasto energético e o custo benefício numa aplicação industrial, a melhor forma sob as condições estudadas é a utilização da casca de arroz *in natura*.

Palavras-chave: Resíduos, Efluente Têxtil, Adsorção.

ABSTRACT

Given the amount or volume of agricultural residues generated that are sufficient to cause variable damage to the environment, these residues are being rice husks. Consumption of rice grains in the world for 2015/2016 was 2,049.8 million tons annually. Corresponding to Brazil with 12.6 Mt a⁻¹, representing the 9th position as world producer. In the beneficiation process 20% represents rice husk, that is, 2.52 Mt a⁻¹ is only rice husks. On the other hand, industrial effluents containing methylene blue, which is an organic dye, should be treated to comply with environmental laws so as not to cause negative impacts to the receiving body. The adsorption technique is usually more applied to remove organic pollutants and heavy metals. For this reason, the present work aimed to make use of fresh and modified rice husk in order to evaluate which is the best biosorbent most efficient. It is concluded that when analyzing energy expenditure and cost benefit in an industrial application, the best way under the studied conditions is the use of fresh rice husk.

Key words: Waste, Textile Effluent, Adsorptio

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país considerado tropical, caracterizado por sua vasta extensão territorial e rico em terras férteis e florestas. Por esse motivo, na linha de produção agrícola, podendo proporcionar uma grande quantidade de alimentos que são suficientes para saciar mais de 150 milhões de pessoas ao ano. Por interesse ambiental, a geração de resíduos agrícolas deve ser levada em consideração, uma vez que a geração de resíduos agrícola, encontra-se com um potencial de degradação ambiental. Tendo em vista o volume de resíduos agrícolas gerados, possuindo uma quantidade suficiente para causar impactos variados ao meio ambiente, dentre esses resíduos está a casca de arroz, que deve ser tratada antes de seu descarte. Em vista ao seu tratamento e disposição final traz um custo financeiro para sociedade. Do ponto de vista ambiental e econômico, esse resíduo é comumente descartado em lixões, próximo a margens de rios, levando a degradação ambiental e em aterros sanitários, levando um custo financeiro à sociedade (PENHA *et al.*, 2015).

De acordo com Pinto&Medeiros (2017 *apud* USDA, 2016) para safra de 1015/2016 o consumo de grãos de arroz foi de 2.049,8 milhões de toneladas anual. Sendo o Brasil considerado como o 9º produtor mundial. Ressaltando que a casca de arroz representa 20% (AMATO, 2007 *apud* PINTO&MEDEIROS, 2017). Correspondendo o Brasil com 12,6 Mt a⁻¹(MAPA, 2013 *apud* FILHO, 2014). Segundo Diniz (2005) destaca em seu trabalho de doutorado, que segundo autores anteriores identificando o país Brasil como sendo o primeiro que a praticar o cultivar a cultura do arroz em todo continente americano. Descrevendo ainda que pelo menos na metade do século XIX, o país era considerado um grande exportador de arroz. Destacando que no processo de beneficiamento, cerca de 20% é quantificada como casca, o restante, grãos e farelo.

Segundo Sosbai (2010 *apud* SOUZA, 2012) o arroz vermelho (*Oryza Sativa* L.) considerada por ser uma cultura com grande importância alimentar para população mundial. No Brasil o arroz vermelho, sendo utilizado numa estratégia da solução, quanto a questão da segurança alimentar, pois suas características remetem à essa possibilidade, apresentando-se como umas das principais fontes de caloria para os brasileiros. Destacando-se no país com 73,5% a região Sul do Brasil, em especial os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (INSTITUTO CEPA/SC, 2010; SOSBAI, 2010 *apud* SOUZA, 2012).

Segundo Nguven *et al.*, (2013 *apud* ABAIDE *et al.*, 2019) nesse momento, no ano de 2019, várias técnicas são comumente estudas e utilizadas na remoção de poluentes em efluentes e águas, uma delas que se destaca é a adsorção por apresentar operação fácil, e requisitos de design simples. Para ativação do carvão comercial um alto custo é requerido, para isso diversas pesquisas estão cada vez mais se empenhando à procura de um adsorvente de baixo custo, que tenha como precursor, material natural, resíduos agrícolas, industriais entre outros.

O azul de metileno, sendo um corante orgânico, portanto, considerado como poluente nos cursos de água. Efluentes proveniente de indústria têxtil que contenham azul de metileno, precisam ser adequados aos parâmetros de descarga em cursos d'água. Em estudos feitos por Silva *et al.*, (2014 *apud* PONTES, 2015), estima-se que por ano são consumidos 10.000 corantes e pigmentos diferentes, representando 700000t no mundo. Sendo que o Brasil consome 26.500t.

Para a remoção de elementos contidos nos recursos hídricos, a adsorção apresenta-se como sendo uma alternativa viável e vem sendo largamente estudada por pesquisadores de todo o mundo. Com o objetivo de diminuição dos resíduos agrícolas, a casca de arroz está sendo comumente utilizada como material precursor do processo de adsorção. Levando esse subproduto ao reaproveitamento, transformando-o em carvão ativado para o processo de polimento de águas contaminadas.

No caso da destinação final, desse resíduo agrícola, que têm volume significativo, quando lançado de forma inadequada, ou seja, *in natura* no ambiente, acarretando em inúmeros impactos ambientais negativos, tanto para o meio ambiente quanto para a sociedade como um todo. Quanto ao corante orgânico Azul de Metileno, contido em sua maior fração nos efluentes de origem industrial têxtil, quando lançado de forma inadequada, também acarreta em inúmeros problemas ambientais, sendo associados ao aumento da DBO, cor, assim, prejudicando o processo de fotossíntese dos organismos clorofilados. Fazendo-o uso a casca de arroz, de forma economicamente viável e ambientalmente adequada. Tendo como forma eficiente e eficaz. Diante das informações acima, o presente trabalho tem como principal objetivo avaliar sobre o comportamento adsortivo da casca de arroz *in natura* e modificada ao Azul de Metileno em efluentes de origem industrial.

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

- Avaliar o comportamento adsorptivo da casca de arroz (*Oryza Sativa L.*) *in natura* e modificada com ácido fosfórico a 0,9%, hidróxido de potássio a 3% e acetato de sódio a 3% ao Azul de metileno.

2.2 ESPECIFICOS

- Produção do adsorvente *in natura*;
- Produção dos adsorventes modificados com ácido fosfórico a 0,9%, hidróxido de potássio a 3% e acetato de sódio a 3%
- Determinação do tempo de equilíbrio para os diferentes adsorventes;
- Avaliar a influência do tempo de contato, temperatura, concentração inicial da solução na capacidade de adsorção dos materiais utilizados como adsorventes;
- Comparar e identificar qual o adsorvente mais eficiente na remoção do Azul de Metileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE ARROZ

Em 2016 o Brasil se apresenta como o 9º maior produtor de arroz em todo o mundo. Deixando para o Estado do Rio Grande do Sul com 70,8%, sobre o total de arroz que é produzido para safra de 2016/2017, correspondendo a aproximadamente 12,3 milhões de toneladas (CONAB,2018 *apud* MURARO *et al.*, 2018).

A região Sul, em especial o Rio Grande do Sul se destaca com o maior produtor de arroz em casa no Brasil, registrando em 2011, produção de 8.940. 432 toneladas de grãos. Sendo referência no Brasil, quanto a produção de arroz, tendo um aumento significativo na sua produção, em termo de uma década, tendo para os anos de 2000-2002 safra de 5.241.216 toneladas, chegando nos anos de 2009-2011 com produção de 7.931. 132 toneladas de grãos, segundo Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul (SEPLAG, 2013 *apud* CECHIN *et al.*, 2013).

Diversos materiais provenientes do setor agrícola são gerados em todo o mundo, como restos de colheitas e lavouras, este por sua vez, são despejados de forma inadequada no meio ambiente, podendo acarretar em prejuízos ao meio pela fauna e flora. Como destinação final comumente é lançados no solo, acarretando problemas ao meio, devido as suas propriedades, dando-lhe degradabilidade baixa, cerca de 5anos para se decompor no meio ambiente (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006).

3. 2 CASCA DE ARROZ COMO RESÍDUOS

Como parte do beneficiamento desse produto, tem-se a secagem, descascamento e embalagem, resultando num subproduto do arroz, a própria casca do arroz, delegando um problema ambiental a ser gerenciado dentro das indústrias. Por sua característica de baixa intensidade calorífica, seu uso na queima para geração de calor, para secagem do arroz, esse processo se destaca como não viável. Bem como também não se recomenda para aplicação como adubo, pois esse material possui baixa deterioração no meio ambiente. (GUERRINI; TRIGUEIRO, 2004 *apud* MURARO et al., 2018).

Sendo considerado como um resíduo com potencial de causar impactos negativos ao meio ambiente, várias tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se trazer uma destinação adequada para a casca de arroz. O arroz, quando passa pelo processo de descascamento, surgindo assim a casca de arroz, daí já se é interessante trabalhar com a visão de resíduo agrícola, além do farelo, que é originado através do processo chamado brunimento, outro subproduto é chamado de quirera, que são os grãos que quebram durante o processo de beneficiamento. Então podendo assim ser gerados 3 subprodutos diferentes no beneficiamento do arroz, podendo assim trazer um olhar mais impactante a geração de resíduos potencialmente causador de poluição ambiental (LORENZETT; NEUHAUS; SCHWAB, 2012 *apud* MURARO et al., 2018).

Uma forma de tratar desse resíduo, se dá pela compostagem, através da mesma, reduz a carga orgânica poluente ao meio, ressaltando que essa técnica indireta de tratamento, é inviabilizada pela baixa degradabilidade da casca de arroz em se decompor, marcada por 5 anos. Outra forma que se ver é pela queima a céu aberto, por sua vez, essa prática é prejudicial ao meio atmosférico por apresentar poluentes através da queima, como a geração de monóxido e dióxido de carbono.

3.3 APLICABILIDADE DA CASCA DE ARROZ

A casca de arroz se destaca entre os resíduos agrícolas por apresentar importância quanto à sua composição química. Esse tipo de resíduo por apresentar composição apropriada para produção de combustível, diversas são as tecnologias empregadas nesse tipo de material, podendo assim convertê-lo em energia renovável, podendo ser por processos bioquímicos ou simplesmente termoquímicos. Podendo ser empregado dependendo da tecnologia para diversos fins, como no processo de adsorção ou na construção civil.

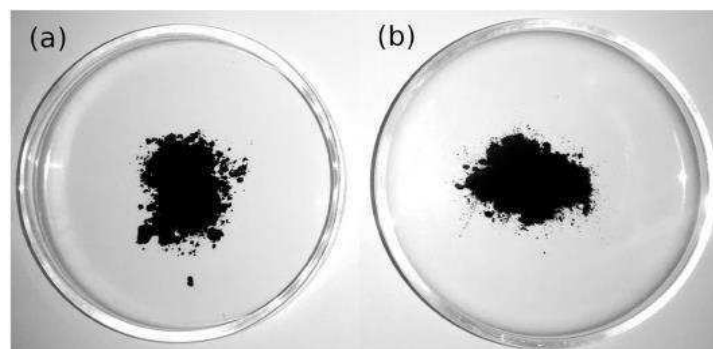
SUELEN *et al.*, (2019) propõe, em seu trabalho, caracterização do resíduo agrícola apresentada na figura abaixo.

Figura 1 - Elementos químicos determinados

Elemento	Concentração (%)
Si	81,60 ± 0,85
K	3,22 ± 0,16
Al	0,080 ± 0,007
Ca	0,80 ± 0,04
Fe	0,090 ± 0,007
Mg	0,50 ± 0,01
Mn	0,250 ± 0,003
N / D	0,14 ± 0,02
De outros	13,32

Fonte: SUELEN R *et al.*, (2019)

Figura 2 - Após a técnica de pirólise a 700 ° C (a) para o primeiro tratamento térmico e após o segundo tratamento térmico a 1200 ° C (b)



Fonte: SUELEN R *et al.*, (2019)

Segundo SUELEN R *et al.*, (2019), pode-se concluir que esse importante resíduo agrícola, a casca de arroz, apresenta que sua característica química é variável com a condição de cada tipo de solo, e que pode ser utilizado como combustível. Como a casca de arroz é um resíduo abundante e quase sem nenhum custo, existem tecnologias para transformação desse tipo de resíduo em energia renovável, através dos processos; bioquímico e termoquímico. Atualmente esse tipo de resíduo agrícola, vem sendo utilizado como adsorvente para corantes orgânicos ou na construção civil. Todavia a utilização da casca de arroz para produção de carvão e assim podê-lo utilizar na pigmentação.

Seu trabalho permitiu obter dois subprodutos através da pirólise da casca de arroz, como o bio óleo e o gás de ao valor agregado. Além disso a pirólise apresentou-se eficiente, resultando em cinzas de casca de arroz com alta qualidade como nanopartículas de SiO₂. A composição de Si superior a 80% nas cinzas. Mesmo com altas temperaturas as nanopartículas não perderam sua cor, o que contribui na substituição do negro de fumo para pigmentação. Mostrando que é possível obter um material para pigmentação não tóxico através das cinzas das cascas de arroz e ainda apresentando diversos segmentos nas indústrias de materiais.

A casca de arroz pode ser queimada para geração de energia, e apresenta uma alternativa que pode ser praticável do ponto de vista econômico, pois apresenta-se abundante em todo o território brasileiro, do ponto de vista tecnológico, pois existem tecnologias para a conversão, e ético no sentido ecológico, pois todo CO₂ que é produzido com a queima da casca de arroz, voltará para o ciclo do carbono na biosfera terrestre. Quando queimada as cinzas representam 18%, esta por sua vez apresenta-se com teor maior que 92% de sílica, isso a deixa com valor econômico, fazendo desta uma matéria prima valiosa que é aproveitada na construção civil, indústria química, cerâmica, fabricação de células fotovoltaica, entre outros usos (FOLETTTO, 2005).

A fim da substituição de outros tipos de materiais utilizados para fabricação da borracha natural, a casca de arroz tem propriedade que dá a borracha natural melhores propriedades mecânica de tensão, alongação, dureza, promovendo um melhor desempenho ao material. Isso porque remete a carga de reforço no

composto da borracha natural. Em um outro trabalho, observou-se o aumento da resistência à tração, alongação e dureza, entretanto um decaimento na densidade. Considerando da utilização no aumento do teor de cinzas de casca de arroz, com o mesmo propósito do trabalho citado acima, ou seja, como carga, numa blenda polimérica, constituída por polietileno de baixa densidade e borracha natural (FOLETTO *et al.*, 2005).

No Brasil, aproximadamente 12 milhões de toneladas segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, só para o ano de 2013. Isso implica dizer que o país, encontra-se com um potencial bastante bom para a cultura do arroz. Sua biomassa serve para produção de energia, porém se recomenda que o produto para esse fim seja sustentável, ou seja, não agride ao meio ambiente. Por esse motivo, a utilização da casca de arroz para esse fim seja uma solução viável (ORTIZ, 2015 *apud* LUZZIETTI *et al.*, 2012). No município de Turvo-SC, a fim de reduzir seu desperdício, buscando uma maneira viável da utilização desse material, como objetivo da pesquisa, .

Segundo CONAB (2012 *apud* LUZZIETTI *et al.*, 2012) no município de Turvo no Estado de Santa Catarina são plantados 9 mil hectares. Mostrando que apesar das dificuldades que o setor encontra, vem crescendo constantemente, por ser um setor que serve de sobrevivência para humanidade. Para mais da metade da população, o arroz é considerado como um dos cereais mais consumidos no mundo. Em países em desenvolvimento esse produto tem maior importância, como é o caso do Brasil. De acordo com Moraes (2011 *apud* LUZZIETTI *et al.*, 2012) a casca de arroz, pode apresentar em até seis vezes mais sílica do que em qualquer outro tipo de cereal, esse composto químico, apresenta por sua vez uma versatilidade bastante empregada, podendo ser produzido a partir dele, borrachas, chips eletrônicos ou cimento.

Bergqvist *et al.* (2008 *apud* LUZZIETTI *et al.*, 2012) aponta que de uma maneira econômica a casca de arroz atende muito bem a demanda de energia dentro da indústria de moagem de arroz, podendo gerar eletricidade, economizando eletricidade ou na forma de calor, aquecer as caldeiras. LUZZIETTI *et al.*, 2012 aborda em seu trabalho, tendo como utilização para metodologia e aquisição dos dados, uma pesquisa de campo e bibliográfica para investigação. Utilizando a abordagem qualitativa para análise dos dados. Sendo oito empresas que possuem cadastro na prefeitura do município de Turvo - SC. Porém apenas seis empresas

puderam ser entrevistadas. Tendo como destinação final da casca de arroz, 50%, afirmaram que utilizam dentro das empresas, evitando assim o desperdício. E 33,33% na utilização na geração de energia. Dentre os engenhos entrevistados, 66,7% faz uma destinação final para o aquecimento da água nas caldeiras e secagem do arroz, enquanto 50% deles, utilização para gerar energia.

A importância ambiental quanto a destinação adequada dos resíduos que as empresas tem é vista ciente, porém a forma de gerenciamento e metas são diferentes dentre as empresas. A composição e utilização são essenciais para o engenho poder inferir dentro de sua realidade local, ou seja, dentro do engenhado. Informações que auxiliam na economia com gás, lenha, no caso da parboilização, petróleo, aquecimento da água e secagem de grãos. Nesse estudo feito, tendo como objetivo analisar a possibilidade da utilização da casca de arroz na produção de bioenergia, 100% sobre o beneficiamento do arroz, pode ser sim, gerado energia a partir da casca de arroz, bem como sua aceitação sobre a informação. No entanto 33,33% dos engenhos afirmam através dos dados qualitativos, que não conseguiriam se adaptar na utilização da casca de arroz como fonte de energia, deixando apenas 66,67% aptos à mudança.

3. 4 USO DA CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE

Para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais e agrícola, bem como poder ter uma redução desses. Atualmente existe uma certa intensificação nessa visão de redução da geração de resíduos. Com isso investimentos feitos em tecnologias para transformar resíduos em matéria-prima estão cada vez mais evidenciados. Do ponto de vista do aproveitamento, as cascas provenientes do processo de beneficiamento do arroz, sendo composta basicamente de sílica, apresenta uma boa resposta ao processo de adsorção. Mediante a queima da casca de arroz. As cinzas da casca do arroz, apresenta-se como um material não homogêneo, para potencializar o material, faz-se necessário a técnica de separação dos resíduos, que compreende no gerenciamento dos resíduos sólidos industriais, para melhor reciclagem do material. Aplicando essa técnica, observou-se que as cinzas da casca de arroz, com ensaios de Cr (VI). Tendo como resposta esse procedimento apresenta importante papel, pois remove impurezas e contaminantes presentes na amostra, que possivelmente prejudiquem a eficiência do adsorvente.

Segundo Baroni *et al.* (2005 *apud* KIELING; MORAES; BREHM, 2009) a busca por adsorvente vem sendo intensificada pelas indústrias, a fim de melhorar as condições de lançamento de seus efluentes. Metais pesados conditos em efluentes, que são compostos tóxicos para o meio ambiente, presentes em efluentes, provindo de indústrias de curtumes, fundição, microeletrônica, têxteis, fertilizantes, indústria de mineração e pesticidas. E que um problema crescente é justamente a contaminação em águas por metais pesados, a contaminação é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, por motivos de alta toxicidade e pela não biodegradabilidade dessas espécies, mesmo sendo em baixa concentração. Em efluentes os mais encontrados assim como no meio ambiente são íons cromo trivalente e o hexavalente, este último não pode de forma alguma ser lançado nos corpos hídricos, pois tem ação cancerígena de comprovação científica.

Segundo ainda a autora citada acima, em seu trabalho de dissertação, tendo como foco principal na redução de resíduos agrícola, em especial a casca de arroz, trazendo como reciclagem desse material, transformando-o em um co-produto viável tecnicamente e ambientalmente para empresas geradoras. Desta forma promovendo assim um menor custo quanto à disposição final desse material. Tendo como utilização das cinzas da casca de arroz como precursor na remoção de cromo hexavalente. Tendo como foco principal, ou seja, objetiva avaliar a potencialidade de aproveitamento de cinza de casca de arroz (CCA) na remoção de cromo hexavalente. Tendo como materiais e métodos dividida em cinco etapas; 1 obtenção das cinzas da casca de arroz; 2. Segregação; 3. Moagem. 4. Caracterização físico-química e 5. Ensaio de adsorção. A fim de avaliar se a segregação influencia na eficiência quanto a remoção do cromo hexavalente.

Figura 3 - Caraterização físico-química da CCA e Frações.

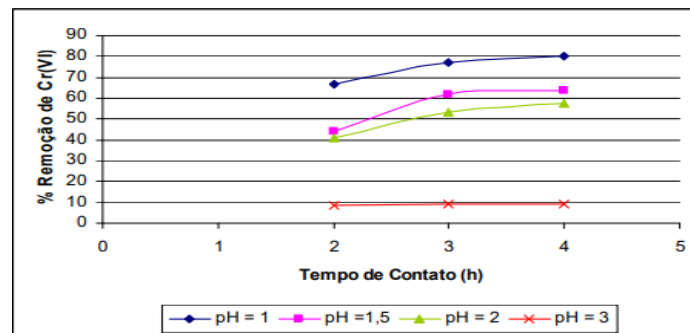
	CCA	Fração A	Fração B	Fração C
Sílica (%) ¹	90,58	82,07	88,23	92,02
Perda ao Fogo (%) ¹	7,65	19,08	10,71	5,77
Outros constituintes (%) ¹	1,86	1,89	1,91	2,23
Diâmetro Médio da partícula(µm) ²	5,83	5,39	4,52	6,17
Área Superficial específica (m ² /kg) ²	26610	26530	33110	20970

Fonte: KIELING; MORAES; BREHM, 2009

Pode-se observar na tabela 1 acima proposta por Kieling; Moraes; Brehm, (2009), que quanto maior a porcentagem de sílica, menor a perda ao fogo quanto a

fração segregada. Observação após análise, que para cada fração de segregação, suas áreas e diâmetros médio de cada partícula analisada, apresenta quanto ao valor distinção entre elas, mesmo tendo o tempo de moagem igual para o material. Observando que a fração C, que está bem finamente dividida e degradada, e apresenta área superficial e diâmetro médio maior que a fração B. Levando como conclusão que a fração C tenha sido submetidas a maiores temperaturas. Após a análise morfológica das cinzas, pôde-se concluir que não acontecia de forma uniforme entre as frações A, B e C estudadas, levando a crer que todas sofriam gradiente de temperatura diferente.

Figura 4 - São apresentados os resultados de remoção de cromo hexavalente para a amostra CCA moída (CCA-M) nos diferentes valores de pH estudados.



Fonte: KIELING; MORAES; BREHM (2009)

O gráfico mostra que o aumento da remoção do cromo hexavalente, aumenta com a diminuição do pH da solução, e que em pH entre 1 e 6, existem diferentes formas de apresentação de íons cromo. Favorecendo melhor remoção do íon cromo com pH = 1, sugerindo na forma HCrO_4^- . Pode-se concluir que menor é a adsorção para as amostras que não recebiam a moagem, resultando de um maior granulometria de fração segregada. Quando a eficiência na remoção num tempo de contato com 4h, ficou sendo, 61 para fração B, 43% para fração A, apresentando pior eficiência e como semelhantes a fração C e CCA com 67% e 66% respectivamente.

Pode-se assim então concluir que as amostra moídas tinham uma melhor eficiência quanto a remoção do cromo hexavalente. E que a adsorção quanto ao cromo hexavalente é dependente da granulometria da fração segregada. Então quanto maior for a granulometria, menor será o efeito de adsorção ao cromo hexavalente (KIELING; MORAES; BREHM, 2009).

Os resíduos que são gerados nas atividades da agricultura e da indústria, podem apresentar metais pesados. Essas atividades antropogênicas que por sua vez resulta em elevadas quantidades de resíduo, estão cada vez mais contaminando a cadeia alimentar e o meio ambiente, portanto é uma questão de saúde pública. Nesse sentido várias tecnologias tem sido atualmente empregada a fim de converter esses resíduos em materiais de alto valor comercial. A casca de arroz tem sido estudada em diferentes pesquisas e com variadas aplicabilidades, tendo como partida a ideia de tornar esse material em um alto valor comercial, buscou-se analisa-lo no processo de adsorção para o cobre em água residuárias.

A metodologia de estudo, seguiu-se da identificação dos reagentes utilizado, um estudo preliminar, a fim de analisar as condições de preparação para que as amostras tenham melhores rendimentos. Podendo assim observar duas condições de adsorção. Condição nº 1, para a preparação do adsorvente, podem ser relacionados algumas variáveis que podem interferir no resultado, tais como fluxo do gás, taxa de aquecimento, temperatura, tempo usado na combustão e carbonização, bem como a concentração de hidróxido de sódio; condição nº 2, são variáveis associadas a parte experimental da adsorção, tais como o tempo de adsorção, bem como a massa que cada adsorvente possui.

A preparação das amostras, também seguiu da metodologia proposta, caracterização das amostras; análises de termogravimetria e termogravimetria derivada, foram feitas para análise da degradação das amostras, quanto a variação térmica; análise de calorimetria diferencial de varredura, que confere a energia que as amostras liberam ou absorvem devido a taxa de temperatura aplicada; análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (EITF), permitindo assim a determinação das alterações dos grupos funcionais químicos presentes na superfície da casca de arroz; Difração de Raios X.

Análise textural a partir de dados de adsorção/dessorção de nitrogênio, a fim de se obter as características texturais das amostras, tais como volume distribuição de poros, área superficial e específica e porosidade; análise de fluorescência de raios X, que permite quantificar em porcentagem a composição química em porcentagem da amostra; Foi feito a avaliação das amostras como adsorventes; estudado o efeito das concentrações iniciais no processo de adsorção; efeito da agitação e o tempo de contato no processo de adsorção, sendo determinado a remoção do cobre (II) a partir do contato entre o adsorvendo e adsorvato nas

amostras; Efeito da Granulometria do Adsorvente sobre o Processo de Adsorção. E por fim o efeito da temperatura sobre o processo de adsorção.

Figura 5 - Características dos Bioadsorventes baseados em Casca de Arroz



Fonte: SILVA, L. B. (2013)

A amostra *in natura* é representada na figura como (a) e identificação (Amostra CAN); (b) modificada com hidróxido de sódio (Amostra CAM); (c) após a pirólise (Amostra CAC) e (d), após a combustão, ou seja, cinza da casca de arroz (Amostra CCA). Após a análise de termogravimetria e termogravimetria derivada, pode-se observar que a amostra (a), apresentou três diferentes estágios quanto a perda de massa, com 7,8%, 42% e 31,73, para as temperaturas de 120 °C; 230 a 370 °C; 370 a 600 °C, podendo ser notado para o segundo estágio apresentando perda de massa maior. Sendo constituída com 18,48% de sílica a amostra após a pirólise. Para a análise de fluorescência de raios X, sua composição química é basicamente de oxigênio, carbono e silício para as amostras CAM, CAN e CCA. No entanto a amostra CCA apresenta com maior teor de oxigênio e sílica.

As amostras que tiveram resultados, ou seja, puderam ser analisadas foram as amostras CCA e CAC, as restantes não apresentaram poros ou por apresentarem obstrução por matérias voláteis. Como matérias tipicamente de mesoporos, a amostra CAC apresentou uma isoterma do Tipo IV. Para suas cinzas, apresentou isotermas do Tipo II, considerada sólido macroporos. Sobre a propriedade textural, área superficial, a Amostra CAC, devido ao teor de carbono ser mais elevado, pode-se apresentar com uma área superficial específica maior, comparada a Amostra

CCA. Vale ressaltar que a amostra CAC apresentou teor de carbono mais elevado e a Amostra apresentou teor de sílica mais elevado. Ainda podendo ser observado que para a Amostra CCA são observados mesoporos, enquanto para a Amostra CAC, são observados microporos.

Após 3h de contato do Cobre (II) com os materiais em estudo, pode-se avaliar a ação de adsorvente para os diferentes materiais em estudo, no entanto, pode-se analisar que apenas a casca de arroz in natura (a) se apresentou como não viável para o processo de adsorção. No entanto a casca de arroz (amostra CCA), apresentou-se como sendo a mais eficiente no poder de adsorção. E para casa de arroz carbonizada (CAC) e a casa de arroz modificada (CAM), apresentaram-se resultados semelhantes na ação como adsorvente.

Figura 6 - Concentrações finais de cobre (ppm) em função das concentrações iniciais após contato com as Amostras CAN (casca de arroz in natura), CAM (casca de arroz modificada), CAC (casca de arroz carbonizada) e CCA (cinza da casca de arroz).

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

Fonte: SILVA, B. L. (2013)

O trabalho buscou o melhor modelo de ajuste de isoterma, tais como o modelo de Langmuir, Tenkim e Freundlich. Para o modelo de Langmuir as amostras CCA > CAC > CAM, apresentam-se de forma decrescente de capacidade máxima de adsorção para o cobre. Sendo de forma geral o adsorvendo que apresentou os coeficientes de correlação mais elevados, está a cinca da casca de arroz, pode-se assim inferir que este apresenta sítios mais homogêneos. Por se apresentar com composição química basicamente de sílica e que apresenta descrição matemática

mais simples, comparando-se aos demais materiais em estudo que possui composição química complexa.

A adsorção é uma técnica utilizada na remoção de metais pesados, com isso no trabalho de dissertação de Leonardo Brito da Silva, utilizando casca de arroz *in natura* e as cinzas, observou-se que a casca de arroz *in natura* não apresentou adsorção ao cobre, enquanto que a amostra com cinzas da casca de arroz apresentou eficiência na remoção ao cobre (Silva, 2013).

Por apresentar um problema na dificuldade de reutilização e alto custo do carvão ativado, procura-se alternativas por precursores de baixo custo e boa eficiência no processo adsorptivo. Na utilização da casca de arroz, por apresentar características, tais como, área superficial baixa, e para melhorar essa problemática, fez-se necessário a utilização de um tratamento supercrítico. Então como objetivo para o trabalho feito por DÖRTZBACHER (2015), teve-se a investigação da casca de arroz *in natura* e modificada com CO₂ na adsorção de cobalto, considerado como um poluente tóxico e bioacumulativo, estando frequentemente presente nos efluentes.

A metodologia proposta é dirigida em quatro etapas, preparação e obtenção do adsorbato/adsorvente, ensaios de adsorção, cinética de adsorção e equilíbrio de adsorção. Vale salientar a superfície do material, tornou-se rugosa após o tratamento via CO₂ supercrítico. A remoção de cobalto só se expressou, com o aumento do pH da solução, levando a uma diminuição da área superficial da casca de arroz, e conseqüentemente o poder de adsorção requerida, ou seja, ao aumento do pH leva a uma melhor adsorção, desde que não ocorra a precipitação do poluente, no caso em estudo, o cobalto.

O tempo de saturação conferido a casca de arroz tratado é maior, chegando em 140min, pois confere área superficial maior e maior porosidade, resultando num tempo maior da capacidade adsorptiva, enquanto que a casca de arroz *in natura*, atingiu tempo menor, em torno de 120min. E que o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentou-se como sendo o melhor na representação da cinética de adsorção. Confirmando que a casca de arroz com tratamento via CO₂ atingiu eficiência melhor na capacidade de adsorção no equilíbrio.

Portanto, pode-se concluir o beneficiamento quanto ao tratamento via CO₂, apresenta-se benéfico ao material adsorvido, interferindo num aumento da capacidade da casca de arroz na remoção de cobalto em solução aquosa. O modelo

de pseudo-segunda ordem, apresentou-se melhor para o comportamento cinético, e para os dados do equilíbrio o modelo BET, mostrou-se mais adequado. Em termos quantitativos, 121% de aumento comparando o material tratado com o material sem tratamento via CO₂ (DÖRTZBACHER et al., 2015).

As inovações apresentadas nos processos tecnológicos do setor petrolífero é de grande valia, porém, vários problemas adversos ainda apresentam bastante preocupação, os efluentes gerados do setor petrolífero, apresenta-se como complexo, os efluentes produzidos desse setor traz consigo dificuldades, quanto a degradabilidade dos compostos presentes. Dificultando assim sua reutilização ou até mesmo o descarte. No estudo feito por Martins *et al.*, (2018) sendo utilizado as cinzas da casca do arroz como material adsorvente para remoção dos compostos presentes, tais como graxas e óleo, o efluente foi sintetizado. Fazendo parte do estudo o mapeamento fatorial, para confirmação da eficiência das cinzas da casca de arroz, conferindo 98% na remoção, mostrou-se um excelente adsorvente.

O consumo dos recursos naturais vem sendo cada vez mais intensificado, reflexo desse modelo atual econômico. Resultando em variados resíduos que ao entrar em contato com a natureza, acarreta em impactos ambientais. Para evitar impactos, faz-se necessário a adequação ambiental para poder dispor adequadamente. Nos aterros sanitários há produção de chorume, uma substância com um alto potencial poluidor. E carece de ser controlada. Para um tratamento complementar desse tipo de resíduo, as cinzas da casca de arroz, é colocado em prática a fim de melhorar as condições ambientais de disposição do mesmo. Como melhor condição de tratamento do chorume através de coluna de leito fixo. Apresentando os seguintes resultados de remoção, respectivamente, demanda química de oxigênio (DQO) e cor aparente, 88,91% num tempo de ruptura de 120min e 86,64% tempo de 50min (FARIAS, 2018).

5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA DA CASCA DE ARROZ

As condições de cultura e tipo de solo, são fatores essenciais na composição da casca de arroz. Todavia se tem como compostos principais, a hemicelulose, celulose, lignina e sílica, por outro lado para o conhecimento de outros parâmetros é feito através de análises específicas, tais análises é feita para determinação do teor de cinzas, índices de umidade, percentagens de carbono, oxigênio, hidrogênio, ou qualquer outro elemento (Diniz, 2005). E sua casca sendo formada por quarto

estruturas distintas: epiderme externa; esclerênquima ou também chamada de fibra de hipoderme; célula parênquima esponjosa e por último a estrutura, epiderme interna (Souza; Mag Alhães; Persegil (2002 *apud* Nascimento *et al.*, 2015). Segundo Angel *et al.* (2009 *apud* Nascimento *et al.*, 2015) a casca de arroz apresenta em sua composição, 50% de hemicelulose e celulose, lignina com percentagem de 26% e 4% de compostos orgânicos, que são proteínas e óleos. E como material inorgânico (Al_2O_3 , K_2O , SiO_2 , Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5).

A importância da caracterização da casca de arroz, faz-se necessário, pois atrás de suas características, pode ser feita a tomada de decisão a respeito de qual (is) atividade (s) possa (m) ser feita (s) com a(s) casca de arroz, bem como nas tecnologias relacionadas. Olhando apenas para o fator temperatura. No trabalho conduzido por Fernandes *et al.* (2015) no Estado do Rio Grande do Sul, ao se fazer a análise termogravimétrica, análise esta que permite analisar a perda de massa do material submetido a uma determinada temperatura, ao qual constatou que em três intervalos, pode-se observar a perda de massa da casca de arroz. Numa temperatura variando de 176 e 442°C, houve uma expressiva perda de massa, perda essa que está diretamente ligada a queima de hemicelulose, celulose e lignina, que são os compostos voláteis do material em análise.

5. 1 Hemicelulose

Para sua exploração em potencial, ou seja, numa escala industrial. Os compostos que apresentam em sua composição a hemicelulose requer de tecnologia para sua devida remoção e aproveitamento nos processos envolvidos. Segundo Davison *et al.* (2013 *apud* SHIMIZU, 2018) hemiceluloses são polissacarídeos heterogêneos ramificados e amorfos.

5. 2 Celulose

De acordo com Guerreiro *et al.* (2016 *apud* SHIMIZU, 2018) a celulose pode ser utilizada na produção de biocombustíveis, mas também poderá esta ter aplicabilidade diversificada, podendo ser empregada na produção de fibras, indústria alimentícia, aglomerados de madeira, cosméticos, agentes gelificantes, filmes, membranas de papel, plásticos, adesivos, tintas para impressão, nano materiais e revestimentos. Zhao *et al.* (2012 *apud* SHIMIZU, 2018) um conjunto de unidades de glicose forma a celulose, e o grau de polinização é o número de unidades na cadeia

de uma molécula de celulose. Enzimas celulolíticas agem em celulosas, porém o alto grau de polimerização dificulta sua ação, deixando-a com uma estrutura mais resistente e maior.

5.3 Lignina

Seguindo uma visão de exploração desse tipo de composto, como é o caso estudado por SHIMIZU (2018) o material contendo lignina, poderá sofrer um processo de pré-tratamento para sua remoção e acessibilidade a celulose, porém esse processo requer muita energia, deixando o processo inviável, gastos econômicos significantes. Devido a isso o material poderá ser moído. Os polissacarídeos são parcialmente encapsulados por lignina, esta última é uma macromolécula complexa de compostos polifenólicos em uma estrutura tridimensional, nas paredes celulares de plantas (DAVISON *et al.*, 2013).

5.4 Sílica

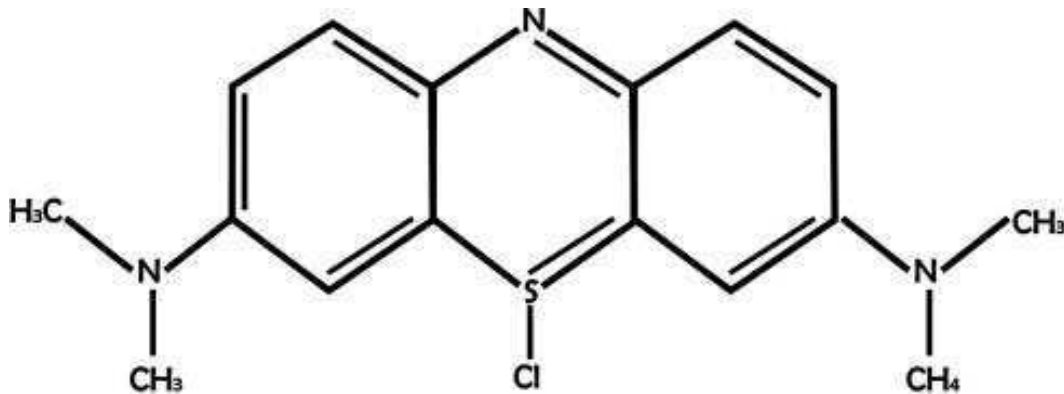
De acordo com os autores Ariffin, Buck *et al.* (2004, 2010 *apud* GOMES, FURTADO E SOUZA, 2018) existem duas formas da sílica se apresentar, na forma amorfa, resultante de ações artificiais ou naturais. Sob a forma de terras diatomáceas e biogênicas, a sílica amorfa pode ser encontrada naturalmente no meio ambiente. E também na forma cristalina, essa por sua vez é submetida a altas temperaturas, podendo chegar acima de 1723°C, sendo produzida naturalmente. Existem três diferentes formas artificiais na forma cristalina: Cristobalita, quartzo e tridimita. Já as que são artificiais, se destacam a stishovita e coesita.

6 AZUL DE METILENO

Por suas propriedades fotoquímicas, essa substância classificada como um tipo de corante orgânico, solúvel em água, catiônico. Estudos tem sido desenvolvido a fim de analisar o azul de metileno como um inativador de bactérias e vírus em células fotogalvânicas. (ARVAND *et al.*; SCRTTI *et al.*; (2003; 2006 *apud* PONTES, 2015). Possuindo uma variada aplicação. O setor de indústria têxtil faz uso desse tipo de corante para tingimento de algodão, seda e lã. Por outro lado como destaca (OLIVEIRA *et al.*, (2013 *apud* PONTES, 2015) esse tipo de corante pode causar impactos adversos ao homem, tais como tonteira, diarreia, necrose do

tecido humano, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos e ainda pode causar também batimentos acelerados do coração.

Figura 7 - Estrutura química da molécula de azul de metileno



Fonte: Hung *et al.*, (2010 *apud* PONTES, 2015)

Segundo Zeng *et al.*, (2011 *apud* PONTES, 2015) efluentes que contenham em sua composição azul de metileno, são de modo geral altamente de cores vibrantes, causando poluição hídrica grave. Esse tipo de corante é serve também como modelo no estudo de tratamento de efluentes industriais e de águas residuárias, como corante na microbiologia e como sensibilizador na área da foto oxidação de poluentes orgânicos.

No ano de 1876 o azul de metileno foi sintetizado pela primeira vez por Heinrich Caro, a base de anilina, depois esse corante foi utilizado como inativação de microrganismos por Robert Koch e Paul Ehrlich, percebendo que o azul de metileno poderia ser utilizado como anti-séptico. E que em 1890, esse corante foi introduzido como agente analgésico, por interromper as terminações nervosas e das funções das fibras.

7 ASPECTOS GERAIS DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO

Segundo NASCIMENTO *et al.*, (2014) o fenômeno de adsorção acontece pela transferência de um componente em fase líquida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida. Para melhor entendimento, seguirá de definição. Os componentes que se ligam superfície sólida são definidos **adsorbatos** ou **adsorvatos**, no entanto a fase sólida que retém o adsorvato é definida **adsorbente** ou **adsorvente**. Esse processo de remoção das moléculas a partir da superfície sólida é chamado de **dessorção**.

A diferença na concentração do seio da fase líquida e na fase sólida, favorece a forma motriz para que haja a transferência de massa, as partículas dos sólidos/solventes são normalmente empacotadas em um leito fixo, proporcionando a passagem da fase fluida até o momento de saturação, ou seja, até não ocorrer mais a transferência da massa. É interessante ressaltar que quanto maior for a superfícies do adsorvente, maior será a eficiência de adsorção, o que proporciona melhor eficiência, são sólidos que contenham partículas porosas.

Dependendo naturalmente das forças envolvidas, podem acontecer dois tipos diferentes de adsorção quanto a sua intensidade: a fisissorção, que acontece devido a forças equânime às de Van de Waalls, equivalem apenas interações fracas entre a fase fluida (adsorbato) e a interface do sólido (adsorvente). Por outro lado, quando, envolve-se a troca ou partilha de elétrons, resulta numa reação química. Como nova reação química, resulta numa ligação mais forte, se com o tipo de forças do tipo de adsorção fisissorção.

8 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Devido à combinação de forças envolvidas no processo de adsorção, nos processos físico-químicos. Dessa maneira vários são os fatores que se relacionam e tem um grau de interferência na eficiência da adsorção. Fatores esses que podem ser mencionados, tais como: **natureza do adsorvente** que incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material; **natureza do adsorbato**, polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade e os fatores para as **condições operacionais** são temperatura, pH e natureza do solvente.

8.1 Área Superficial

Tendo em vista que a adsorção é um processo ao qual acontece na superfície, ou seja, fenômeno de superfície, pode-se inferir que há proporcionalidade na intensidade da adsorção em relação a área superficial. Grande parte da superfície central não fica disponível para adsorção, isso em partículas menores, ainda a resistência à difusão é menor (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014 *apud* SEKAR *et al.*, 2004).

8. 2 Temperatura

A constante da velocidade de adsorção é interferida, devido a resposta que a reação dá quanto a temperatura. A energia cinética pode ser inferida pela mudança da temperatura, ou seja, quando acontece o aumento da temperatura, poderá ocasionar um aumento também da energia cinética, bem como também na mobilidade das espécies do adsorbato, podendo provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014 *apud* JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Podendo ocasionar também na capacidade do adsorvente em adsorver o componente, devido a interferência da solubilidade e o potencial químico do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014 *apud* Khattri e Singh, 1999). O aumento da temperatura, poderá proporcionar desobstrução nos poros dos adsorventes, proporcionando maiores retenção de moléculas maiores de componentes. (NASCIMENTO *et al.*, 2014 *apud* DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

8. 3 pH e o potencial de carga zero (PZC)

Esses dois parâmetros são importantes no processo de adsorção, pois através desses e de outros parâmetros, o material pode ser avaliado como bom ou mau precursor, quanto a adsorção. As cargas superficiais líquidas do adsorvente possuem pH, quando constatado ter pH nulo, significa dizer que se refere ao Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do adsorvente (MARIN *et al.*, 2015). Cátions são melhores adsorvidos a um pH maior que o pH_{PCZ} , por que devido a esse fator, a carga líquida da superfície do adsorvente é negativo ($pH > 10$), por outro lado, pensando nos ânions a adsorção é favorecida para pH menor que pH_{PCZ} , devido a carga líquida da superfície do adsorvente ser positiva ($pH < 4$) (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011 *apud* MARIN, P. *et al.*, 2015).

8. 4 Propriedades do adsorbato

De acordo com (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014 *apud* DOMINGUES, 2008) a taxa ao qual acontece o transporte intraparticular, depende do tamanho na espécie por esse motivo, é de extrema importância conhecer a natureza do adsorbato. Assim não deixando de lado sua polaridade, tem em vista polaridade mostra a afinidade ou falta dela a um adsorvente. Em materiais que contém lignocelulose, é interessante

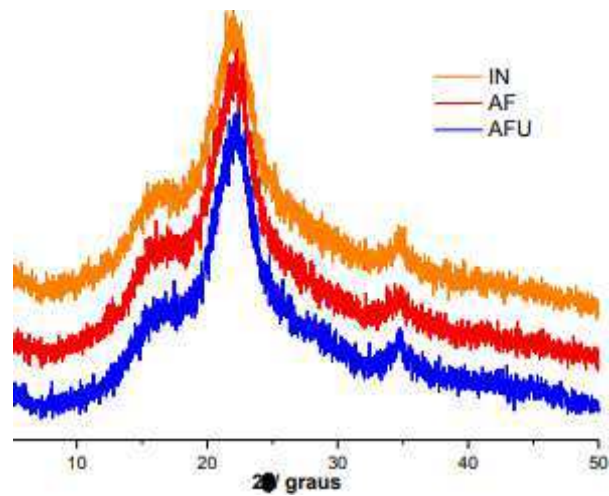
que se preste atenção com os grupos funcionais, devido a que alguns grupos ter afinidade por metais bastante conhecida, promovendo maior interação entre o íon metálico e a interface do adsorvente (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014 *apud* NGAH; HANAFIAH, 2008).

8. 5 Propriedades do Adsorvente

Segundo (NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014 *apud* DOMINGUES, 2005) parâmetros que se relacionam com o adsorvente, são essenciais quanto a capacidade e a taxa de adsorção, parâmetros esses que diz respeito da natureza físico-química de cada adsorvente, tais como, porosidade, área superficial específica, distribuição do tamanho de poros, volume específico de poros, distribuição do tamanho dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

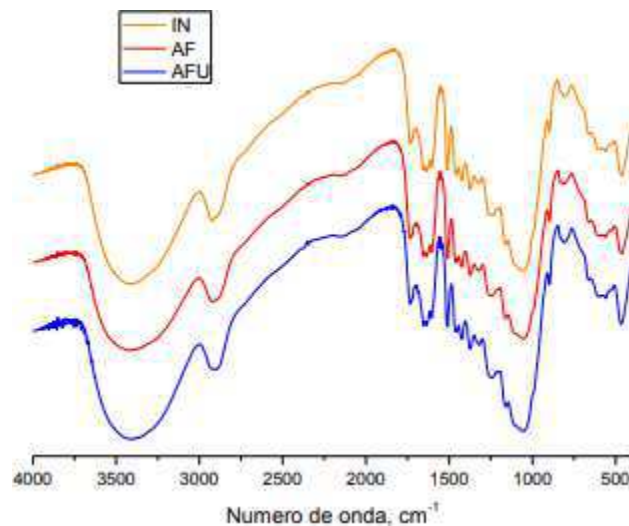
De acordo com Penha *et al.*, (2016) utilizando casca de arroz como adsorvente para remoção de íons metálicos, utilizando como ativantes ácido fosfórico e ácido fosfórico com ureia. A análise de Difractometria de Raio X (DRC), podendo observar que nenhuma mudança significativa, aconteceu com os adsorventes; matriz *in natura*, pré-tratada com ácido fosfórico (AF) e ácido fosfórico com ureia (AFU), quanto a sua estrutura, de modo a mudar significativamente na cristalinidade dos adsorventes em estudo, podendo ser indicada cristalinidade parcial, pela observação que os picos de difração para valores de 2θ , foram: $16,2^\circ$; $22,0^\circ$ e $34,6^\circ$, os quais podem ser atribuídos aos planos (101), (002) e (040) da celulose tipo II. Essa observação pode ser observada nas figuras abaixo.

Figura 8 - Difratomogramas da casca de arroz in natura (IN) e pré-trata com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico com ureia (AFU)



Fonte: Penha *et al.*, (2016)

Figura 9 - Espectros vibracionais da casca de arroz in natura (IN) e pré-trata com ácido fosfórico (AF), ácido fosfórico com ureia (AFU)



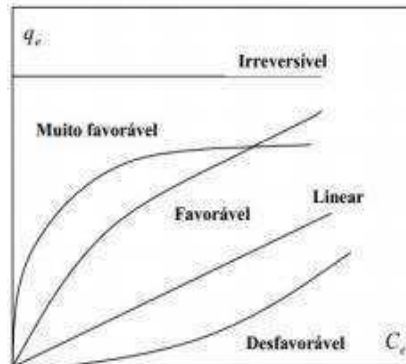
Fonte: Penha *et al.*, (2016)

9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o processo de adsorção é imprescindível que se faça a determinação das isotermas, pois pela concentração na fase fluída C_{eq} , em relação à quantidade de material adsorvido Q_e , mostra-se a relação de equilíbrio dentro do processo.

Segundo McCabe *et al.*, (1993 *apud* LESSA, M. O. 2012), mostra alguns tipos diferentes de isotermas, que serão apresentadas na figura a seguir.

Figura 10 - Isotermas de adsorção

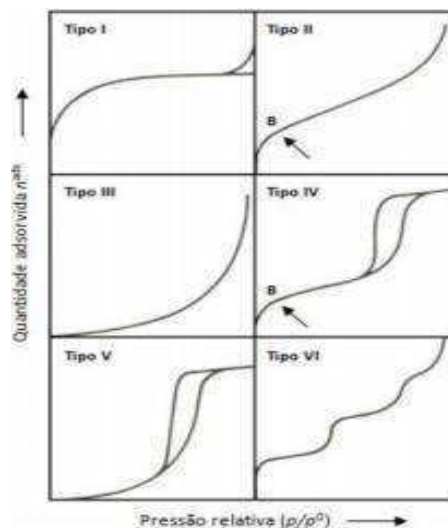


Fonte: McCabe *et al.*, (1993 *apud* LESSA, M.O. 2012)

As isotermas lineares, saindo da origem, representam a quantidade adsorvida como sendo proporcional à concentração do fluido. Por meio das baixas concentrações do soluto do fluido, apresentam-se favoráveis e representadas nas isotermas côncavas. Por não apresentação boa adsorção em baixas concentrações, são denominadas como isotermas desfavoráveis, as isotermas convexas.

Podendo ser ainda classificadas, segundo a IUPAC em seis tipos:

Figura 11 - Classificação de isotermas segundo a IUPAC



Fonte: McCabe *et al.*, (1993 *apud* LESSA, M. O. 2012).

Isoterma reversível do Tipo I, também conhecida como isoterma de Langmuir, são as isotermas reversível, correspondente a monocamada completa e baseada na

aproximação granular da adsorção limite, dando-lhe a essa correspondência. Sendo comumente em sólidos microporosos, tais como, carvão ativado, zeólitas e alguns óxidos porosos. A do Tipo II é caracterizada a partir de adsorventes não porosos ou macroporosos, em suas monocamadas a adsorção não apresentam restrição. A adsorção em multicamadas, apresentada seu o começo no ponto B (IUPAC, 1985; HINES E MADDOX, 1985 *apud* LESSA, M. O. 2012).

As isotermas reversíveis do Tipo III possuem como característica, adsorção lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas, e ainda são consideradas raras. Tipo IV e V é a condensação capilar, têm frequência em materiais com mesoporos. No Tipo IV restringe-se aos degraus da isoterma que representa a saturação de uma monocamada adsorvida, e ocorrendo em camadas, em superfície homogênea não porosa (HINES E MADDOX, 1985; IUPAC, 1985 *apud* LESSA, M. O. 2012).

10 TEORIAS DA ADSORÇÃO

Vários são os modelos que podem relacionar a eficiência do processo de adsorção, descrevendo as isotermas de adsorção e dessorção, os modelos mais conhecidos são Langmuir, de Freundlich, de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e de Barrett, Joyner, Halenda (BJH) (REIS, D. C. N. S. P; 2013). Segundo Souza *et al.*, (2007), as isotermas são equações matemáticas usadas para descrever a adsorção sem fornecer informações sobre o mecanismo das reações envolvidas. De acordo com Lessa M. O. (2012) os modelos matemáticos foram propostos para ajustar as curvas de isotermas experimentais. Segundo o referido autor, os modelos mais conhecidos e expostos na literatura são modelo de Langmuir e modelos de Freundlich, discutidos juntamente em seu trabalho com os modelos de Toth e Redlich-Peterson.

10.1 Modelo de Langmuir

Langmuir propôs pela primeira vez, relacionando a quantidade de gás adsorvido à pressão de equilíbrio, para este tipo de modelo, restringe-se apenas a monocamada. Hipoteticamente as moléculas adsorvidas movimentam-se na interface do adsorbato (solvente), ou seja, uma monocamada é formada a medida que mais moléculas são adsorvidas, favorecendo uma distribuição uniforme na interface do adsorbato. O presente autor estabelece um equilíbrio de adsorção que

estabelece igualmente velocidade de adsorção e dessorção, introduzindo o conceito dinâmico.

A equação (1) representa a expressão do Modelo de Langmuir

$$Q_e = \frac{(Q_m K_l C_e)}{(L + Q_m C_e)} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

K_l : Constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L \cdot g^{-1}$)

Q_m : Constante relacionada com a energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$)

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$)

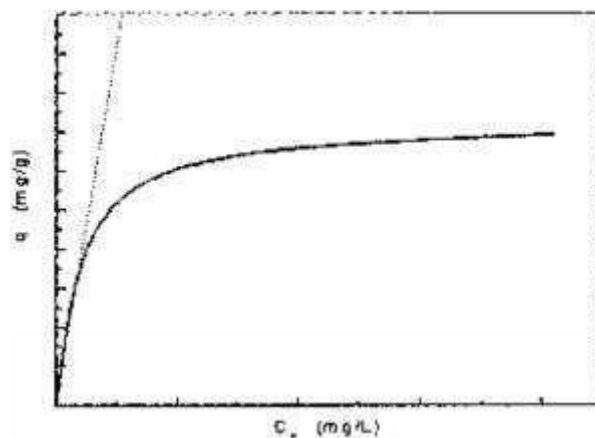
Q_e : Quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($mg \cdot g^{-1}$)

Uma transformação da equação (1) para a forma linear, permitirá que os parâmetros K_l e Q_m possam ser determinados, transformação expressa na equação (2).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m} + \frac{K_l}{Q_m} \right) C_e + \frac{1}{K_l} \quad \text{Eq. (2)}$$

Uma reta com intersecção $\frac{1}{(K_l Q_m)}$ e inclinação $\frac{1}{K_l}$, representam graficamente $\frac{C_e}{Q_e}$ em função de C_e . Como indicativo de capacidade máxima de adsorção e da energia de adsorção é utilizada a constante de Langmuir. A figura 2 traz a ilustração da isoterma de Langmuir.

Figura 12 - Ilustração da isoterma de Langmuir



Fonte: Spinelli (2005 *apud* REIS, D. C. N. S. P; 2013)

A parte que mais se aproxima da horizontalidade corresponde a concentração que chega ao nível de saturação, ou seja, a maiores valores de concentrações, indicando que a superfície do sólido, encontra-se completamente saturado com o adsorbato. Por outro lado, ao analisar a linearidade inicial da isoterma de Langmuir, indicando que há proporcionalidade de equilíbrio, por razão da que há sítios livres na superfície do adsorvente (ADAMSON, 1990 *apud* REIS, D. C. N. S. P; 2013).

10. 2 Modelo de Freundlich

Esse modelo de isoterma foi um dos primeiros que relacionou matematicamente a quantidade de matéria adsorvida com a concentração do material na solução em um modelo com aspectos empíricos. Propôs sua aplicação em sistemas com não ideais numa superfície só adsorvente heterogênea e ainda apresentam adsorção em multicamadas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

Aplicando ao modelo uma distribuição experimental para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, os mesmos possuem diferentes energias adsorptivas, considerando um sólido heterogêneo.

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_f (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Podendo ser expressa de forma linear, tomando o logaritmo de cada lado, assumindo a forma:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$\frac{1}{n}$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

O gráfico de q_e versus $\log C_e$, a partir da regressão linear, poderá fornecer uma inclinação de $\left(\frac{1}{n}\right)$ e um intercepto de $\log K_F$. Possibilitando a determinação dos parâmetros K_F e $\left(\frac{1}{n}\right)$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

É interessante salientar que com dados experimentais com valores de C_e elevados não são bem ajustados à equação, o valor de q_e pode continuar aumentando a medida que C_e aumenta. Uma observação feita é que o modelo de Freundlich não propõe nenhuma exigência quanto a cobertura ao ser aproximada de um valor constante, isso corresponde à formação de uma monocamada completa, ao passo que C_e aumenta. Os trabalhos encontrados na literatura geralmente em suas concentrações possuem faixa de concentração moderada para que possa ser feito o ajuste ao modelo de Freundlich, pois em concentrações extremamente elevadas a equação não satisfaz a previsão de dados de equilíbrio ou quando se tem uma concentração muito baixa, a expressão não se torna reduzida para forma linear (COONEY, 1999 *apud* NASCIMENTO, R. F. *et al.*, 2014).

De modo geral de 1 a 10 para a constante de Freundlich, indica que a adsorção é favorável. Mais forte é a interação entre adsorbato e adsorvendo para valores de n maior. A adsorção é de forma linear quando o valor de $\left(\frac{1}{n}\right)$ for igual a 1, mostrando que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Uma forte atração entre o adsorbato e adsorvente, ou seja, maior afinidade de adsorção, para valores de $\left(\frac{1}{n}\right)$ maior que a unidade. (DELLE-SITE, 2001 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

10.3 Modelo de BET

Com o objetivo de descrever a quantidade adsortiva física de vapores sobre os sólidos, em multicamadas, Brunauer, emmentt e Teller trabalharam no desenvolvimento de um modelo de isoterma sendo denominado de Isoterma de BET. De tal modo que para o modelo as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. A isoterma de BET é representada na seguinte equação:

$$q_e = \frac{k_b C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (K-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad \text{Eq. (5)}$$

O mesmo significado que Langmuir expressa, vale para as equações, nas variáveis q_e e K, b relaciona-se com a saturação das camadas, C_e é a concentração em equilíbrio e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”.

Organizando os termos da equação (5), pode-se adequar os dados, na seguinte forma:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{Kb} + \frac{(K-1)C_e}{Kb C_s} \quad \text{Eq. (6)}$$

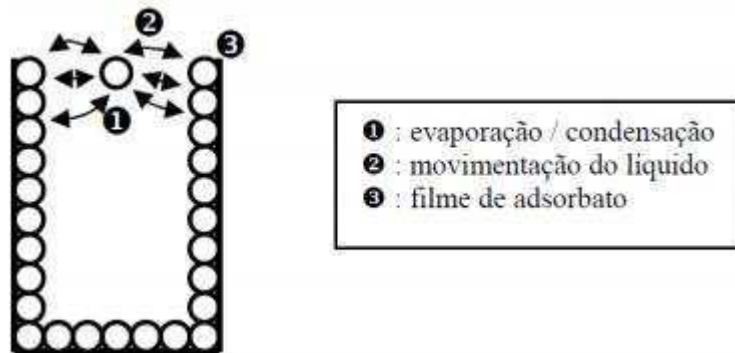
Na construção do gráfico, ao ser colocado os termos $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e}$ versus C_e / C_s , mostra-se uma reta de coeficiente linear igual a $\frac{1}{Kb}$ e seu coeficiente angular $\frac{(K-1)}{Kb}$, possibilitando a obtenção dos demais parâmetros, tais como K e b . A partir do valor máximo de C_e , estima-se o valor de C_s (RICHARDSON et al., *apud* MORAIS, 2014).

10. 4 Modelo de BJH

Do ponto de vista da teoria proposta por BJH, a distribuição do tamanho dos poros e sua respectiva área superficial são calculadas a através da histerese (BARRETT, JOYNER E HALENDA, 1951 *apud* REIS, 2013). Em meio em que a condensação capilar acontece no sólido poroso, pode-se representar a pressão relativa (P/P_0) em equilíbrio com o sólido poroso e o tamanho de seus poros. Para a obtenção dos dados é utilizado a região da dessorção da curva para realização dos cálculos, região essa que mostra a remoção do componente a ser removido. Pedese ainda que assuma todos os poros possuem formato cilíndrico.

Tendo em vista a ideia de que a condensação e evaporação do adsorbato aconteçam principalmente no interior dos poros do solvente, sendo produzida uma camada ou filme nas paredes do solvente. A seguir será mostrado um esquema dos processos envolvidos.

Figura 13 - Esquema do mecanismo de evaporação/condensação no interior do poro.



Fonte: Barrett, Joyner e Halenda, 1951 *apud* Reis, 2013

11 Equilíbrio de Adsorção

De acordo com Fernandes (2019) este parâmetro é normalmente determinado nos estudos de análises de adsorção, devido ao fato que o material adsorvível, está sendo estudado quanto ao adsorbato, ou seja, a concentração máxima que determinada solução possui em adsorbato em diferentes tempos até que se atinja uma concentração constante. Nesse momento de concentração constante de adsorbato é determinado como ponto de equilíbrio.

Os modelos de isotermas para o processo de adsorção, é relativamente simples, propondo-se a adição de um determinado adsorvente em um volume (V) de uma solução com concentração inicial conhecida (C_o) quando o ponto de equilíbrio é determinado, pode-se calcular a concentração final do soluto (adsorvente) na solução em equilíbrio (C_e) que pode ser dada em g/L ou mol/L, bem como a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) que pode ser dada em mg de adsorbato/ g de adsorvente.

A equação a seguir servirá para calcular a capacidade de adsorção.

$$q = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

Onde:

Q = Capacidade de adsorção;

C_o = Concentração inicial do adsorbato;

C_e = Concentração do adsorbato no equilíbrio;

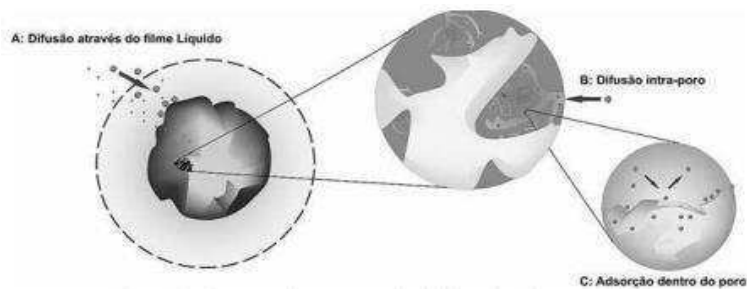
v = Volume de solução;

m = massa do adsorvente;

12 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser entendida por duas definições, pois pode-se ser proposta por diferentes processos. Pode ser conduzida pela transferência de massa externa, a qual a superfícies externas da partícula do adsorvente adsorve as moléculas, por meio de sua transferência. E pode ser pelo processo de difusão onde há uma transferência das moléculas para o interior dos poros, ocasionada pela difusão dessas moléculas para o interior dos poros. Bem como também pode ocorrer o processo de difusão na superfície, quando todas as moléculas são totalmente adsorvidas pela superfície dos poros do adsorvente. Logo, cinética de adsorção por ser definida como: taxa de adsorção do adsorbato na fase fluída em relação ao tempo de contato com o adsorvente.

Figura 14 - Ilustração das etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento et al., (2014 *apud* FERNANDES, 2019)

12.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

Considerado para a cinética da reação, é utilizada para análise da velocidade com o qual a reação ocorre. Sendo descrita na equação abaixo, apresentada por Lagergren, propondo modelos linear. (HO; MCKAY, 1998 *apud* MÓDENES *et al.*, 2009)

Sendo descrita na equação a seguir.

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$$

Onde:

K_1 = Constante de Velocidade (min⁻¹)

q_{eq} = Quantidade de metal sorvido no equilíbrio (mequiv g⁻¹)

q_t = Quantidade de metal sorvido no tempo t (mequiv g⁻¹)

12. 2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

A equação para cinética de pseudo-segunda ordem é descrita a seguir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Onde:

K_2 = constante de velocidade (mequiv g⁻¹)

13. METODOLOGIA

13. 1 LOCAL DE ESTUDO

A pesquisa seguirá caráter escala de bancada. Serão preparadas soluções de Azul de Metileno em diferentes concentrações, passando a concentração de 20ppm pelo processo de adsorção, a fim de analisar e comparar o comportamento adsorptivo do precursor *in natura* e modificado.

O estudo será executado no Laboratório de Análises de Águas - LAAg, do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar - CCTA da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, *Campus* – Pombal.

13. 2 MATERIAL E REAGENTES

Para realização do experimento, foram utilizados os seguintes material e reagentes.

13. 2. 1 Material

- Estufa;
- Bandeja;
- Jar-teste;
- Vidrarias em geral para preparo de solução.

13.2. 2 Reagentes

- Água deionizada e destilada;
- Azul de Metileno;
- Ácido fosfórico (H₃PO₄);

- Hidróxido de Potássio (KOH);
- Acetado de Sódio;
- Cloreto de Sódio;
- Ácido Clorídrico;
- Hidróxido de Sódio.

13. 3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

13. 3. 1 Solução de Azul de Metileno

O estudo será conduzido por uma solução sintetizada no próprio LAAG, numa concentração conhecida do corante orgânico Azul de Metileno, preparada com água deionizada. O reagente contendo azul de metileno com grau de pureza analítica, onde a partir de uma solução estoque de 1000 ppm, preparou-se concentrações inferiores para as concentrações da construção da curva de calibração e as de 20ppm utilizadas nos ensaios de isotermas.

13. 3. 2 Elaboração dos adsorventes: *in natura* e modificado

As cascas de arroz de nome científico *Oryza Sativa L.* foram obtidas da EMBRAPA de Pombal - PB, ao qual não se conseguiu localizar a exatidão da localidade de onde as cascas vieram, porém se pode dizer que vieram das proximidades da cidade de Pombal - PB.

Baseando-se na metodologia proposta para o trabalho de Silva (2013) as cascas de arroz *in natura*, para sua preparação inicial, passando por separação em bandeja (1), em seguida ocorreu a lavagem com água destilada quente.

A lavagem seguiu-se em um Baker com água destilada, colocada numa manta aquecedora (2), após a ebulição da água, colocou-se as cascas de arroz, deixando ferver por um tempo de 50min, após decorridos os 50min, retirou-se e em seguida, lavou-se com água destilada em abundância, na temperatura ambiente, com auxílio de uma peneira, após esse tempo de lavagem, colocou-se numa bandeja (3) e levou-se a estufa deixando por 24h numa temperatura de 35° C.

A secagem baseada na metodologia de (SILVA, 2018) apresentando posterioridade em estufa à 35° C por 24h. Após esse período como destaca Pinto & Medeiros (2017). Também citado por Schettino, (2004 *apud* SILVA, 2013) a lavagem com água corrente é de importante relevância, pois com o auxílio da mesma,

refletem nas propriedades físico-química do carvão produzido, neste trabalho, foi-se mantida a ideia, porém para os adsorventes *in natura* e modificado, ocasionando a não interferência na eficiência adsortiva do material.

O tratamento químico (4) com ácido fosfórico (H_3PO_4) tem como propósito, aumentar a qualidade do material poroso produzido, podendo ter tratamento químico e físico. Tendo como tratamento químico o Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de Potássio (KOH) e Acetato de Sódio. Tendo uma relação de 100mL de ácido fosfórico (P_3OH_4) por grama de adsorvente a ser ativado. Deixando sob agitação numa rotação de 120 rpm e 30min, depois essa mistura foi filtrada e o adsorvente foi submetido a secagem numa temperatura de 35°C por 12h.

Após a segunda secagem o material precisou ser lixiviado (5), essa lixiviação serve para retirada do ativado químico, lixiviação essa, feita com o equipamento Jar-teste numa rotação de 120 rpm por 30min, passado os 30min, verificou-se o pH da solução, terminando o procedimento ao passo em que o pH da solução estiver neutro, ou seja, pH = 7, para o presente trabalho, verificou-se que após a segunda lixiviação para os tratamentos, obteve-se pH=7. Filtrou-se a solução (6) e o adsorvente ativado, seguiu-se para estufa, passando um período de 12h numa temperatura de 35° C. Por fim armazenado o adsorvente já seco (7) em embalagem hermética (8).

Logo abaixo seguirá fotos dos passos descritos acima para melhor compreensão.

Figura 15 - Desenvolvimento dos adsorventes in natura e modificado



Fonte: Autoria própria (2019)

13. 3. 3 Elaboração dos ativantes

13. 3. 3. 1 Ácido Fosfórico (H_3OH_4)

Segundo Jaguaribe *et al.*, (2005 *apud* MORAIS, 2014) seguindo uma proporção de 1g de adsorvente para 100ml de solução. Tendo como concentração de 1,2 g. L⁻¹ de H₃PO₄. Objetivando analisar o comportamento adsortivo quanto a concentração proposta por Jaguaribe *et al.*, (2005) e Morais (2014). Então para o presente trabalho será analisando o agente ativado (H₃PO₄) numa concentração de 0,9%.

13. 3. 3. 2 Hidróxido de Potássio (KOH)

Segundo Silva (2009 *apud* MORAIS, 2014) que em seu trabalho, utilizou concentração do KOH a 3, 15 e 30%. Para o presente trabalho será utilizada numa concentração de 3%, apenas. A ativação com Hidróxido de Potássio (KOH) será na proporção de 1g do precursor por 100ml de solução de ativante.

13. 3. 3. 3 Acetato de Sódio (CH₃COONa)

Segundo a metodologia Moraes (2014) para ativação do precursor para o Acetato de Sódio, seguida numa concentração de 3, 1,5 e 0,25% a partir de uma solução estoque de acetato de sódio a 6%. No entanto para o presente trabalho utilizou-se concentração de 3% do Acetato de Sódio, seguindo uma proporção na ativação de 1g de precursor para cada 100ml de solução de agente ativante.

13. 3. 4 Ativação

Foram feitos ensaios com os ativantes; Ácido fosfórico (H₃PO₄) numa concentração de 0,9%, Hidróxido de Potássio (KOH) a 3% e Acetato de Sódio (CH₃COONa) como um sal a 3%. Testando um ÁCIDO, uma BASE e um SAL, respectivamente.

O processo de ativação, seguiu-se por meio da proporção de 100mL da solução ativante para cada 1g do material precursor (casca de arroz: *Oryza Sativa L.*). Permanecendo em contato num erlenmeyer sob agitação com rotação de 120 rpm por 30min. Após finalizada esta etapa seguiu-se para o processo de filtração, onde o material (casca de arroz *in natura* e modificado), submeteu-se à secagem a uma temperatura de 35°C por 12h para completa secagem. Feita essa etapa, seguiu-se com um precedente a lixiviação em Jar-teste numa rotação de 120 rpm durante 30min para remoção do ativante. Vale lembrar que o término da lixiviação só aconteceu, quando o pH da solução, apresentou-se neutro, ou seja, pH = 7. Observou-se que após a segunda lixiviação, já conseguiu dá essa característica, pH = 7. O material (casca de arroz *in natura* e modificado) foi colocado em estufa por mais 12h em 35°C.

13. 3. 6 Determinação do pH_{PCZ} como influência na adsorção

A determinação do pH_{PCZ}, fez-se a partir de 0,002mg das cascas de arroz limpa, colocadas em erlenmeyer de 125mL, adicionando 20ml de solução de cloreto

de sódio 0,1M, ensaios feitos em pH's de 1 a 12 por 24h, num intervalo de 1 em 1, ou seja, pH = 1, pH = 2, pH = 3, pH = 4, pH = 5, pH = 6, pH = 7, pH = 8, pH = 9, pH = 10, pH = 11 e pH = 12, para isso precisou-se manipular o pH da solução utilizando solução de NaOH de 0,1N e 0,01N como base e HCl de 0,1N e 0,01N como ácido. Colocando os ensaios em equipamento de incubadora agitadora numa rotação de 110 rpm por 24h. Vale ressaltar que, os ensaios foram realizados em duplicata, apenas com o adsorvente que não recebeu ativação química, ou seja, o adsorvente *in natura*. Passadas as 24h, verificou-se o pH da solução para construção do gráfico.

13. 3. 5 Determinação do Tempo de Equilíbrio

Após a preparação dos adsorventes, foi-se analisada a solução de Azul de Metileno a 20ppm com os adsorventes, o efeito da concentração inicial no processo de adsorção, a fim de estudar o efeito da concentração, sobre os adsorventes em estudo, bem como a agitação, temperatura, tempo de contato dos adsorventes. A determinação da concentração de Azul de Metileno remanescentes na solução se fez sua determinação através da técnica de espectrofotométrica.

As amostras com 0,5g do precursor *in natura* e modificado com ácido fosfórico a 9%, hidróxido de potássio a 3% e acetado de sódio a 3%, contendo 20ml de Azul de Metileno a 20ppm. Num erlenmeyer de 125mL, foram submetidas ao processo de agitação numa rotação de 110rpm com duração de 24h na temperatura ambiente. O tempo para determinação foi dividido em 12 intervalos, variando de 2min, 4min, 6min, 8min, 10min, 20min, 40min, 60min, 120min, 180min, 12h e 24h.

A solução de 20mL de Azul de Metileno foi submetida a 0,5g de adsorventes (*in natura* ou modificado). Passando os tempos, a solução foi imediatamente filtrada e o filtrado, submetido ao espectrofotômetro para lida de sua absorbância, podendo ser retiradas as concentrações correspondentes da curva de calibração e construção dos gráficos para o tempo de equilíbrio para cada adsorvente.

A curva de calibração foi construída a partir de soluções de azul de metileno distribuídas em 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm e 25ppm num comprimento de onda de 624nm. A partir daqui todas as outras leituras, também foram feitas no mesmo comprimento de onda.

13. 3. 7 Parâmetro Temperatura como Influência na Adsorção

Foram analisados ensaios em duplicata com três diferentes temperaturas, 30 °C, 40 °C e 50 °C. Os ensaios foram propostos com 0,5 g de adsorvente adicionando 20 ml de Azul de Metileno a 20 ppm num erlenmeyer de 125 mL, submetidos a incubadora agitadora numa rotação de 110 rpm no tempo definido no ensaio do tempo de equilíbrio. Esse tempo de melhor rendimento foi definido a partir do tempo de equilíbrio, que obteve melhor rendimento para os 3 tipos de tratamentos propostos e o *in natura*. Após decorridos tempo de contato a solução foi submetida a filtração, o filtrado lido em espectrofotômetro num comprimento de onda de 624 nm para construção do gráfico.

13. 3. 8 Parâmetro pH como Influência na Adsorção

Formam analisados os ensaios em duplicata para diferentes pH, variando do 2 ao 9. Colocou-se 0,5 g do adsorvente em 20 mL de azul de metileno a 20 ppm em erlenmeyer de 125 mL. A determinação desses ensaios que dependem da melhor eficiência de temperatura e tempo de contato, foram determinados em ensaios anteriores. Para a casca de arroz *in natura*, hidróxido de potássio, acetado de sódio e ácido fosfórico, determinaram-se as melhores eficiências, quanto a temperatura de 30 °C, 40 °C e 50 °C respectivamente. Então pode-se construir os gráficos para os diferentes adsorventes para poder analisar a influência do pH do meio, a remoção do Azul de Metileno.

14 RESULTADOS E DISCUSSÃO

14. 1 Determinação do pH_{PCZ} como influência na adsorção

O pH_{PCZ} do adsorvente corresponde a faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas dos adsorventes são nulas, ou seja, quando o adsorvente se comporta como tampão. A Figura 19 apresenta o pH_{PCZ} obtida a partir da construção do gráfico pH inicial x pH final do azul de metileno. É possível observar na faixa de pH inicial de 6 a 9 praticamente não houve variação de pH final das soluções após 24 horas.

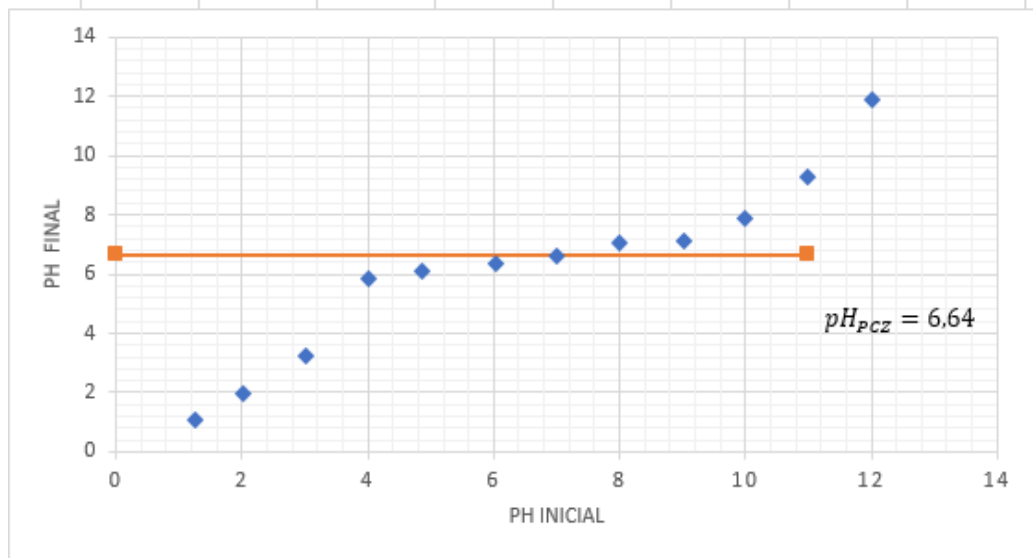
Segundo TAGLIAFERRO *et al.*, (2011 *apud* CUNHA, 2014), na faixa de pH maior que o pH_{PCZ} a adsorção de cátions é favorável, uma vez que a carga líquida da superfície do adsorvente, nesse caso, é negativa. Enquanto isso, o pH menor que

o pH_{PCZ} favorece a adsorção de ânions, pois a carga líquida do adsorvente, nessa situação, é positiva.

O comportamento apresentado está de acordo com a literatura (PEREIRA *et al.*, *apud* CUNHA, 2014; 2001; MARIN *et al.*, 2015; SILVA, 2012). O corante utilizado neste estudo possui um grupo sulfonado, responsável por seu caráter catiônico, possuindo, portanto, carga superficial positiva. De acordo com a análise do pH_{PCZ} , tem-se que em meio ácido ($\text{pH} < 5$) a superfície do adsorvente é carregada positivamente, sendo assim, segundo AIDegs *et al.* (2000 *apud* DEVASURENDRA, *et al.*, 2019) como a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH menores que 5, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante catiônico, o que explica o fato da adsorção do corante ser favorecida em pH inferior a 5.

O resultado obtido condiz com o encontrado por Martins *et al.* (2013), Fiorentin *et al.*, (2010) e Fagundes-Klen *et al.* (2012), quando pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado, bagaço de laranja e a macrófita *Salvinia Sp.*, respectivamente. Por outro lado, no estudo realizado por Berton *et al.*, (2010), que investigou a adsorção do corante Azul Reativo 5G em sistema batelada e em leito fixo utilizando como adsorvente o carvão ativado, os resultados mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável à adsorção. Além disso, na pesquisa realizada por Módenes *et al.* (2011) sobre a utilização da macrófita *Egeria Densa* na biossorção do corante Azul Reativo 5G em processo batelada as melhores condições de operação foram obtidas para pH igual a 1. Dessa forma, pode-se afirmar que a melhor condição de pH da solução, quando analisadas para o mesmo corante, depende do tipo de adsorvente empregado no processo.

Figura 16 - Determinação do pH_{PCZ}



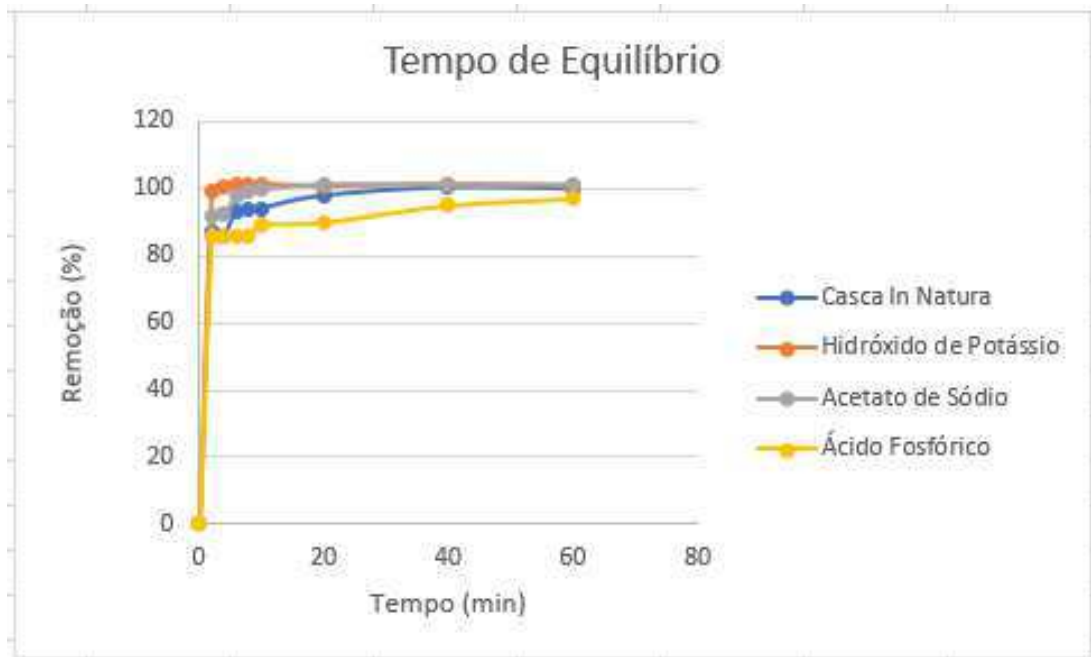
Fonte: Autoria própria (2019)

14. 2 Determinação do Tempo de Equilíbrio

O tempo de equilíbrio é realizado a fim de analisar qual o tempo em que o processo adsorptivo não apresenta variação significativa na relação adsorvente/adsorbato. A Figura 18 apresenta este tempo para a casca do arroz *in natura* e seus tratamentos.

Pode-se observar que inicialmente o processo evolui rapidamente, possivelmente devido a um processo difusivo ocorrido até uma variação não significativa aos 10 minutos, valor este que foi definido para o tempo de equilíbrio. Estes resultados são superiores aos encontrados em outros biossorventes como em Alves *et al.*, (2012) que definiu o tempo de equilíbrio em 24h, com o uso de fibra de bambu *in natura* e Ferreira *et al.*, (2018) utilizando dendê *in natura* e ativado com ácido nítrico (HNO₃), aos 120min.

Figura 17 - Tempo de Equilíbrio para os biossorventes

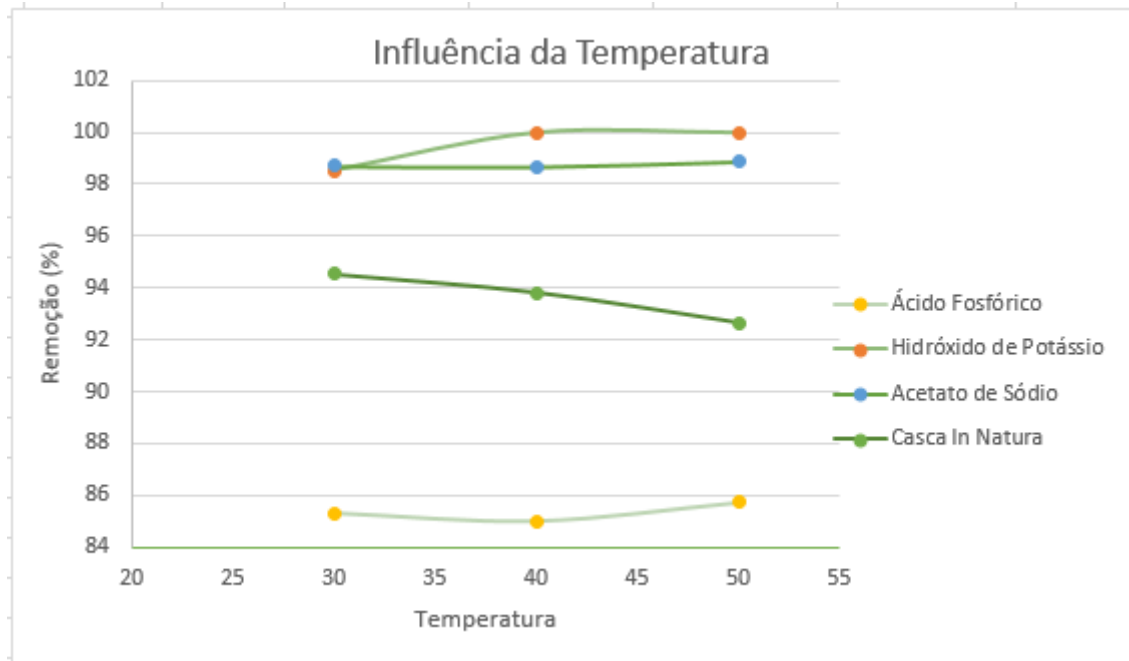


Fonte: Autoria própria (2019)

14.3 Parâmetro Temperatura como Influência na Adsorção

A temperatura é um fator importante para adsorção, influenciando no favorecimento deste processo. A Figura 16 apresenta a influência da temperatura para o biossorvente *in natura* sob os diversos tratamentos.

Pode-se observar na Figura 20, que para o biossorvente tratado com acetato apresentou um melhor resultado na temperatura de 50°C com uma taxa de remoção de 98,86%, porém na temperatura de 30°C, obteve remoção de 98,7%, e como o gasto de energia é levado em consideração, apesar de numericamente ser maior a remoção aos 50°C analisando o custo benefício, a que mais apresenta vantagem é a de 30°C. Assim como ocorreu com o arroz tratado com ácido fosfórico, com hidróxido e também o arroz *in natura* a variação entre as três temperaturas não foram significativas e na análise de dispêndio de energia e custo benefício, todas apresentaram um melhor resultado aos 30°C, por representar a temperatura ambiente do sertão.

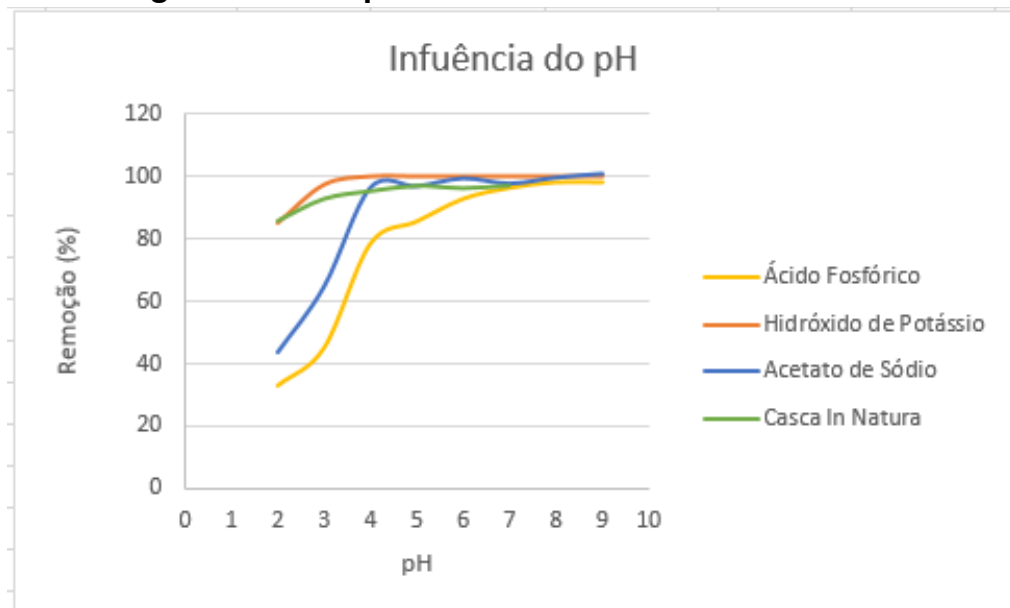
Figura 18 - Influência da Temperatura

Fonte: Autoria própria (2019)

Módenes *et al.*, (2009) utilizando macrófitas *egiria densa*, na remoção do íon zinco, obteve melhor remoção na temperatura de 30°C, com remoção de 70%. Müller *et al.*, (2016) conseguiu obter utilizando pinus e bambu, numa temperatura de 35° C, obteve maior remoção de Azul de Metileno, chegando a 47 mg.g⁻¹, 38mg.g⁻¹, respectivamente e Góes (2013 *apud* Müller *et al.*, 2016), cita que geralmente a temperatura utilizada para ensaios para remoção do Azul de Metileno, varia de 20 a 80°C, mostrando coerência aos ensaios propostos no presente trabalho, onde foram testadas, variações de temperaturas entre 30 a 50°C.

14. 4 Parâmetro pH como Influência na Adsorção

O pH é um parâmetro fundamental no processo adsorativo por provocar reações que favoreçam o processo adsorativo. A Figura 21 apresenta a isoterma de pH para o bioissorvente sob os três tratamentos. É possível observar que o bioissorvente tanto *in natura* quanto sob tratamento apresentou comportamento semelhante na região neutra (6 a 8). Possivelmente isso se deve, ao fato da forma como o bioissorvente se encontra com as composições químicas preservadas.

Figura 19 - Comportamento dos bioissorventes

Fonte: Autoria própria (2019)

Os resultados demonstrados na Figura 16 colocam a casca de arroz em situação similar a outros bioissorventes, como em Moreira (2010) na utilização de um bioissorvente natural, a casca da noqueira-pecã (*Carya illinoensis*), o pH ideal ficou em pH= 6. Ferreira *et al.*, (2018) utilizando o dendê *in natura* e modificando com ácido nítrico (HNO_3), obteve melhor remoção quanto ao poluente em estudo num pH = 2. Souza *et al.*, (2012) onde fizeram uso de casca, bagaço e casca com bagaço de laranja *in natura* e modificados com hidróxido de sódio e ácido nítrico, obtiveram aumento na remoção de Cr para o pH entre 5,0 e 6,0.

15 CONCLUSÕES

O processo de adsorção, mostrou-se ser de fácil aplicação, apresentando-se como tecnologia viável quanto a remoção de corantes como o Azul de Metileno em efluentes têxteis.

Ao analisar o gasto energético e o custo benefício numa aplicação industrial, a melhor forma sob as condições estudadas é a utilização da casca de arroz *in natura*, possivelmente devido ao fato do tratamento na metodologia proposta não atingir a estrutura da casca, preservando assim seus compostos químicos.

16. REFERÊNCIAS

ABAIDE *et al.*, Adsorption of 2–nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water. **Bioresource Technology**. Elsevier p. 25 – 35. 2019. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0960852419304730?token=F37AFA9594F39E1C6AF910E742834B857E3AD983325DF6BA00231A204A54E493463148D58E994E4260FCC020BC27123B>. Acesso em: 18 mai. 2019.

ALVES, *et al.* **APLICAÇÃO DA FIBRA DE BAMBU IN NATURA E CARVÃO ATIVADO ÓSSEO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO**. (2012) Disponível em: <http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/t155.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2019.

BERTON, A. R. *et al.*; Análise Espectrofotométrica do Azul de Metileno. 2010. Disponível em: <https://www.docsity.com/pt/analise-espectrofotometrica-do-azul-de-metileno/4776047/>. Acesso em: 20 ago. 2019.

CUNHA, B. S. **UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**. 2014. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica do Paraná. Medianeira. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4397/1/MD_COEAM_2014_2_02.pdf. 27 nov. 2019.

CECHIN, J. *et al.* O processo de reutilização da casca de arroz: um estudo de caso na empresa J. Fighera & Cia. Ltda. **REGET**. UFSM. Vol. 17, n. 17, p. 3293 – 3305. 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/287720264_O_PROCESSO_DE_REUTILIZACAO_DA_CASCA_DO_ARROZ_UM_ESTUDO_DE_CASO_NA_EMPRESA_J_FIGHERA_CIA_LTDA. Acesso em 12 dez. 2019.

DEVASURENDRA, *et al.*, Treated rice husk as a recyclable sorbent for the removal of microcystins from water. **Science of The Total Environment**. Elsevier. vol. 666, p. 1292 – 1300. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719305200>. Acesso em: 18 mai. 2019

DÖRTZBACHER, G. F. *et al.* ADSORÇÃO DE COBALTO UTILIZANDO CASCA DE ARROZ E INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO SUPERCRÍTICO. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQIC. **Anais eletrônicos**. Campinas – SP. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/300147589_ADSORCAO_DE_COBALTO_UTILIZANDO_CASCA_DE_ARROZ_E_INFLUENCIA_DO_TRATAMENTO_SUPERCRITICO. Acesso em: 02 jun. 2019.

DINIZ, J. CONVERSÃO TÉRMICA DE CASCA DE ARROZ À BAIXA TEMPERATURA: PRODUÇÃO DE BIOÓLEO E RESÍDUOS SÍLICO-CARBONOSO ADSORVENTE. Tese (Doutor em Química). Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS. 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4152/Tese%20Juraci1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 03 set. 2019.

FREITAS, F. B. A; CÂMARA, M. Y. F; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. *Blucher chemistry Proceedings*. v. 3, n. 1. 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemistryproceedings/5erq4enq/am1.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2019.

FOLETTTO, E. L. *et al.* APLICABILIDADE DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ. **Química Nova**. vol. 28, n. 6, p. 1055 -1060. 2005. Disponível em: http://arrozeirosdealegrete.com.br/arroz/docs/artigos/aplicabilidade_arroz.pdf. Acesso em: 21 mai. 2019.

FERREIRA, R. C. *et al.* Utilização de carvão ativado de dendê *in natura* e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**. Vol. 23, nº. 1. 2018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762018000100423#eq2. Acesso em 23 nov. 2019.

FARIAS, J. P. **Uso de cinza de casca de arroz ativada como meio adsorvente para o processo de pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2018. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/esa/files/2018/09/tcc-josiane.pdf>. Acesso em: 22 mai. 2019.

FERNANDES, F. V. M. **AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO COMO AGENTE ATIVANTE PARA SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO A PARTIR DO SABUGO DE MILHO**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Universidade Federal de Rural do Semiárido – UFRSA. Disponível em: http://repositorio.ufrsa.edu.br/bitstream/prefix/1567/1/FranciscoVMF_ART.pdf. Acesso em: 20 ago. 2019.

FILHO, J. A. B. A. **UTILIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM EFLUENTE PETROQUÍMICO, ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM PRESSÃO POSITIVA**. 2014. 172f. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de PósGraduação em Engenharia Civil, (Mestre em Engenharia Civil) – Universidad do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/bitstream/handle/UNISINOS/4735/BERWAN GER.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 nov. 2019.

GOMES, K. K. P. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOFOSFATO INTREGNADO COM MOLIBDÊNIO/ZINCO VISANDO A DESSULFORIZAÇÃO POR ADSORÇÃO**. Tese (Doutor em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal – RN. 2011. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15910/1/KalyaneKPG_TESE.pdf. Acesso em 02 set. 2019.

KIELING, A. G. **INFLUÊNCIA DA SEGREGAÇÃO NO DESEMPENHO DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ COMO POZOLANAS E MATERIAL ADSORVENTE**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo – RS. 2009. Disponível em: <http://biblioteca.asav.org.br/vinculos/tede/AmandaKielsingEngCivilP.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2019.

KIELING, A. G; MORAES, C. A. M; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de Arroz na remoção de Cromo Hexavalente. **Estudos Tecnológicos**. Vol. 5, n. 3, p. 351 – 362. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/314640666_Utilizacao_de_cinza_de_casca_de_arroz_na_remocao_de_cromo_hexavalente. Acesso em 21 mai. 2019.

LUZZIETTI, *et al.* **ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ NA PRODUÇÃO DE BIOENERGIA NO MUNICÍPIO DE TURVO/SC**. Disponível em: http://www.apec.unesc.net/VII_EEC/sesoes_tematicas/%C3%81rea%20%20Econ%20Rural/ESTUDO%20DA%20UTILIZA%C3%87%C3%83O%20DA%20CASCA%20DE%20ARROZ.pdf. Acesso em: 30 mai 2019.

LESSA, M. O. **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CO₂ EM ZEÓLITA 13X COM GASES SINTÉRICOS E ORIFINADOS DA PIRÓLISE DO LOGO DE ESGOTO**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal – RN. 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15836/1/MayaraOL DISSERT.pdf>. Acesso em 02 set. 2019.

MARTINS, B. F. *et al.* UTILIZAÇÃO DA CINZA DA CASCA DO ARROZ NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO. III CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATUAL E BIOCOMBUSTÍVEL – CONEPETRO. **Pôsteres**. Salvador – BA. 2018. Disponível em: http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/TRABALHO_EV104_M D1_SA113_ID504_10072018223349.pdf. Acesso em: 21 mai. 2019.

MARIN, P. *et al.* AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA, PH E GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G. **ENGEVISTA**, v. 17, n. 1, p. 59 -68, mar. 2015. Disponível em: [periodicos.uff.br > engevista > article > download](http://periodicos.uff.br/engevista/article/download). Acesso em: 18 set. 2019.

MOREIRA, D. R. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Universidade Católica do Rio Grande do Sul – RS. 2010. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>. Acesso em: 23 nov. 2019.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo de coco-da-baía (Cocosnuciferalinn) utilizando H_3Po_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes**. 2014. 70f. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2014. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/22732/1/EveraldoDantasDeMora is_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/22732/1/EveraldoDantasDeMora%20is_DISSERT.pdf). Acesso em: 09 out. 2019.

MÓDENES, A. N. *et al.* Potencial de bioissorção do zinco pela macrófita *egeria densa*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. vol. 14, n. 4, p. 465 – 470, out/dez. 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/250046495_Potencial_de_biossorcao_do_zinco_pela_macrofitas_egeria_densa. Acesso em 23 nov. 2019.

MÜLLER, L. C. *et al.* Adsorção do azul de metileno em serragem de pinus elliotti (pinus) e Drepanostachyum falcatum (bambu). **Engenharia Sanitária e Ambiental**. 1 – 9, jun. 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/329611889_Adsorcao_do_azul_de_metileno_em_serragem_de_Pinus_elliottii_pinus_e_Drepanostachyum_falcatum_bambu. Acesso em 24 nov. 2019.

MURARO, P. *et al.* APROVEITAMENTO E VALORIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ: UMA REVISÃO BIBLIOMETRICA. 2018. Vi Simpósio da Ciência do Agronegócio. Porto Alegre – RS. 2018. **Pôsteres**. Disponível em: https://www.ufrgs.br/cienagro/wp-content/uploads/2018/10/Aproveitamento-e-Valoriza%C3%A7%C3%A3o-da-Casca-de-Arroz-CA_Uma-Revis%C3%A3o-Bibliom%C3%A9trica-Caerverton-Camelos.pdf. Acesso em 10 dez. 2019.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC. 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em: 18 set. 2019.

PENHA, R. S. *et al.* Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co^{2+} e Ni^{2+}). **Virtual de Química**. Niterói – RJ, Vol. 8, n. 3, p. 588-604, jan. 2016. Disponível em: <http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/v8n3a04.pdf>. Acesso em: 18 mai. 2019.

PINHEIRO, A. C; GAIDZINSKI, R; SOUZA, V. P. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense: XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM. **Pôsteres**. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/187/1/Roberta_Gaidzinski.pdf. Acesso em: 18 mai. 2019.

PEIXOTO, E. M. A. ALUMÍNIO. **Química Nova na Escola**. Vol. 13, n. 13, mai. 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc13/13-aluminio.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2019.

PONTES, J. P. S. D. **Avaliação do tratamento eletroquímico (direto e indireto) como alternativa de degradação do corante azul de metileno**. 2015. 116f. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, (Doutor em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/20224/1/JulianaPatriciaSouzaDuartePontes_TESE.pdf. Acesso em 24 nov. 2019.

PINTO, A. C; MEDEIROS, L. D. ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE BTEX DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM COMBUSTÍVEL. 2017. 61f. Trabalho de Conclusão de Curso – TCC. Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal de do Paraná. Ponta Grossa. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8389/1/PG_COENQ_2017_2_04.pdf. Acesso em: 24 nov. 2019.

REIS, D. C. N. S. P. **IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA ÁRES SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE DO ESTEORATO DE MAGNÉSIO PARA O SETOR FARMACÊUTICO**. 2013. 71f. Monografia (Especialização). Especialização em Tecnocias Industriais Farmacêuticas. Fundação Oswaldo Cruz – FIOCRUZ. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/7720/2/25.pdf>. Acesso em: 10 set. 2019.

SUELEN R. *et al.* Black SiO₂ nanoparticles obtained by purolysis of rice husk. **Deys and Pigments**. Elsevier. Vol. 164, p. 272-278. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372081830411X>. Acesso em: 19 mai. 2019.

SILVA, G. G. *et al.* Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. 2012. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, V. 17, n. 1, p. 71 – 80. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v17n1/v17n1a11>. Acesso em 01 jun. 2019.

SILVA, L. B. **“EMPREGO DE ADSORVENTES ORIUNDOS DA CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO DE COBRE EM EFLUENTES AQUOSOS”**. 2013. 110f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (Mestre em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/19132/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20completa%20final.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2019.

SILVA, E. L. **DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE TRAÇOS DO ALUMÍNIO, USANDO UM PASSO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM FLUXO COM RESINA CATIONICA AMBERLITE IR-120**. 2000. 75f. Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Analítica - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2000. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/78259/174111.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 30 jun. 2019.

SILVA, J. E. et al; Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Virtual Química**, Joinville – SC, vol. 10, n. 5, nov. 2018. Disponível em: <http://rvq.sbg.org.br/imagebank/pdf/VicenteNoPrelo.pdf>. Acesso em 02 nov. 2019.

SOUZA, A. C. V. **Pesquisa com arroz irrigado (Oryza sativa L.) no sistema prégerminado: melhoramento genético, toxidez por ferro e brusone**. 2012. 83f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/79046/Ana%20Claudia%20Velo%20de%20Souza.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 jun. 2019.

SOUZA, *et al*. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de zinco em solos do Estado da Paraíba. **AGRÁRIA**, Recife – PE, vol. 2, n. 2, p. 123 – 127. abr – jun. 2007. Disponível em: <http://www.agraria.pro.br/ojs-2.4.6/index.php?journal=agraria&page=article&op=view&path%5B%5D=785&path%5B%5D=1507> . Acesso em 17 set. 2019.

SOUZA *et al*. Adsorção de Cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificada. **Semina: Ciência Exatas e Tecnológica**, Londrina , v. 38, p. 03-16. 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/269926836_Adsorcao_de_cromo_III_por_residuos_de_laranja_in_natura_e_quimicamente_modificados. Acesso em: 25 nov. 2019.