

ADSORÇÃO DE MANGANÊS COM A UTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ

R. Gaidzinski, C.S. Silva, P.S.M. Soares, V. P. de Souza

Centro de Tecnologia Mineral, Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais
Av. Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ, 21941-908. e-mail: rgaidzinski@ig.com.br

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo com a utilização de casca de arroz como sorvente natural para o tratamento de efluentes provenientes da mineração de carvão. Os referidos efluentes possuem teor de aproximadamente 3,5mg/L de manganês, considerado elevado de acordo com a legislação vigente, que estabelece um limite máximo de 1,0mg/L desse metal para o lançamento no meio ambiente. A casca de arroz foi escolhida para o estudo devido às suas características como sorvente e disponibilidade próxima à região de mineração. Foram realizados testes de sorção com a utilização de casca de arroz e efluentes sintéticos nas concentrações de 3,5, 10, 20, 50, 80, 100 e 120 mg/L. Nos ensaios de sorção, a casca de arroz foi testada em diferentes condições: na forma bruta (sem nenhum tratamento prévio ou cominuição), e na forma modificada (após tratamento químico). Neste último caso, dois tipos de tratamentos químicos foram realizados, um tratamento com adição de hidróxido de sódio, e um tratamento com adição de hidrogenofosfato de dipotássio. As isotermas de adsorção de manganês foram determinadas, bem como os cálculos das constantes de adsorção de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de casca de arroz quimicamente tratadas revelaram um aumento da superfície de contato do sorvente em relação à sua forma não tratada. Os resultados demonstraram maiores eficiências de retenção de manganês com a utilização de casca de arroz quimicamente modificada em relação à casca de arroz não tratada. Em relação à casca de arroz quimicamente tratada, maiores eficiências de retenção de manganês foram obtidas para as amostras tratadas com hidrogenofosfato de dipotássio, sendo alcançadas concentrações finais de manganês abaixo de 1,0mg/L para concentrações iniciais de até 80mg/L.

PALAVRAS-CHAVE: casca de arroz; adsorção; manganês.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um aumento no número de pesquisas na área de tratamento de efluentes com a utilização de materiais adsorventes alternativos de baixo custo tem sido observada. Estes estudos revelaram que materiais lignocelulósicos, como alguns subprodutos da agricultura, têm se mostrado como bons sorventes naturais para a redução da concentração de metais dissolvidos em águas superficiais. Exemplos destes materiais são resíduos de banana, uva, café e coco, assim como as cascas de soja, maçã, amendoim e arroz (Lee *et al.*, 1998; Tarley *et al.*, 2004; Tarley e Arruda, 2004; Farinella *et al.*, 2007; Naiya *et al.*, 2009; Shafey, 2010). Devido ao seu baixo custo, estes materiais podem ser utilizados como alternativa ou complemento aos métodos de tratamento de efluentes mais comumente utilizados.

A retenção de íons metálicos nestes materiais pode ser atribuída à presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, os quais existem tanto na matriz celulósica quanto nos materiais associados com a celulose, como por exemplo, hemicelulose e lignina (Tarley *et al.*, 2004; Tarley e Arruda, 2004).

A casca de arroz resulta do processo de beneficiamento do arroz, sendo um subproduto que representa cerca de 23% do peso do arroz. Este material possui boa estabilidade química, insolubilidade em água, estrutura granular e alta resistência mecânica (Akhtar *et al.*, 2010), características favoráveis para o processo de adsorção. Além disso, o material foi escolhido como sorvente devido a sua elevada disponibilidade na região de estudo.

As características do material sorvente dependem das suas propriedades físicas e químicas. Entretanto, alguns desses materiais necessitam de ativação química para sua utilização. Diferentes métodos de tratamento químico da casca de arroz são descritos na literatura (Wong *et al.*, 2003; Kumar e Bandyopadhyay, 2006; Mohan e Sreelakshmi, 2008), os quais visam um aprimoramento das propriedades de retenção deste sorvente, por meio do aumento do número de grupos ligantes do material. Nos tratamentos químicos com a utilização de NaOH (Tarley *et al.*, 2004) e K_2HPO_4 (Mohan e Sreelakshmi, 2008), a conversão dos grupos hidroxila e carboxila presentes na estrutura em seus respectivos ânions ocorre por meio da alcalinização do meio, o que acentua o efeito de retenção iônica pelas estruturas ligantes da casca de arroz, sendo o último caso diferenciado pela implementação de grupos fosfato na matriz estrutural (Mohan e Sreelakshmi, 2008).

Os efluentes provenientes da mineração de carvão, mesmo após um tratamento inicial por precipitação, apresentam um teor de aproximadamente 3,5mg/L de Mn(II), considerado elevado de acordo com a resolução nº 357 da CONAMA que determina o limite máximo de 1,0 mg/L para o lançamento no meio ambiente. O presente trabalho possui a finalidade de estudar a utilização de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) e quimicamente tratada como sorvente de íons Mn(II) com a utilização de efluentes sintéticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização Inicial da Casca de Arroz.

A casca de arroz utilizada no trabalho sofreu um processo de quarteamento, seguido de lavagem e secagem em estufa a 60°C durante o período de 24 horas.

A análise química da casca de arroz foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de Raios X Bruker-AXS modelo S4-Explorer equipado com tubo de Rh. Para obtenção da análise química semi-quantitativa, o espectro gerado a partir da amostra foi avaliado pelo software Spectra plus v.1.6 no modo standerless method. A classificação granulométrica da casca de arroz foi realizada por peneiramento a seco com a utilização da seguinte série de peneiras: 10, 20, 35, 65, 100, 200 e 325 (mesh Tyler).

2.2. Tratamento Químico da Casca de Arroz.

O tratamento químico da casca de arroz com a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) foi realizado sob agitação constante após lavagem inicial com ácido nítrico (HNO₃) de acordo com a metodologia descrita por Tarley e Arruda (2004). O tratamento químico da casca de arroz com a utilização de fosfato ácido de dipotássio (K₂HPO₄) foi realizado segundo a metodologia descrita por Mohan e Sreelakshmi (2008).

2.3. Caracterização da Casca de Arroz Após o Tratamento Químico.

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

2.4. Ensaio de Sorção.

Um volume de 50mL de soluções sintéticas de Mn (II) com concentrações de 3,5, 10, 20, 50, 80, 100 e 120mg/L foram adicionados a erlenmeyers contendo cerca de 5g de casca de arroz bruta, os quais foram submetidos à agitação (velocidade de 160rpm) com a utilização de um agitador tipo Shaker (marca Ikalabortechnik modelo HS501 digital) durante o período de duas horas. Soluções de hidróxido de sódio nas concentrações de 1,0 e 0,1mol/L foram utilizadas para o ajuste de pH. Ensaio de sorção foram realizados inicialmente com as soluções em pH 6, 7, 8 e sem ajuste (pH 5). Todos os testes foram realizados em triplicata e simultaneamente com testes em branco (ensaio com casca de arroz e água destilada). Após a agitação, as soluções foram filtradas com a utilização de membranas de 45µm de poro. A análise do teor de manganês contido no filtrado foi realizada por meio da técnica de absorção atômica.

Os ensaios de sorção com a utilização de solução sintética e casca de arroz após o tratamento químico (com NaOH e K₂HPO₄) foram realizados nas mesmas condições descritas anteriormente em pH 8.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Inicial da Casca de Arroz.

A Tabela I apresenta os resultados da análise química por fluorescência de Raios X da casca de arroz. Os resultados revelaram que a maior parte do material (cerca de 74%) é constituída de matéria orgânica, sendo a composição restante do material constituída basicamente de sílica (SiO₂). A amostra apresentou um teor de umidade de cerca de 10,3% e perda ao fogo de 74,7%.

A Tabela II apresenta os resultados da análise granulométrica da casca de arroz bruta, obtida por peneiramento a seco.

Tabela I – Composição elementar da casca de arroz (% peso).

Óxidos	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	MgO	CoO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	WO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Conc. (%)	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,08	0,10	0,20	0,26	0,38	0,39	0,43	23,3

Tabela II. Distribuição granulométrica da casca de arroz

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

3.2. Ensaio de Sorção com a Utilização de Casca de Arroz Bruta.

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

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

C _o (mg/L)	sem ajuste pH		pH 6		pH 7		pH 8	
	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)
3,5	1,80 (0,5)	46,27	1,87 (0,2)	44,28	1,40 (0,3)	59,42	0,69 (0,4)	79,46
10	3,71 (0,3)	62,04	3,73 (0,5)	62,10	3,50 (0,5)	64,47	1,51 (0,9)	84,17
20	8,40 (0,7)	58,82	4,90 (0,8)	74,48	2,50 (0,1)	87,80	1,35 (0,4)	92,26
50	15,93 (0,9)	66,70	15,90 (0,4)	69,04	7,00 (0,2)	89,91	3,48 (1,5)	93,06
80	29,50 (0,6)	59,31	20,35 (1,2)	71,98	-	-	4,52 (1,3)	94,10
100	40,18 (1,7)	57,73	37,86 (0,1)	61,93	-	-	8,55 (0,9)	91,28
120	56,78 (1,1)	52,13	30,87 (1,4)	75,08	21,40 (1,0)	82,41	10,93 (0,5)	90,45

Desvio-padrão das medidas entre parentesis.

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

Os resultados dos testes com a casca de arroz bruta em pH 8 revelaram, após a sorção, as menores concentrações finais e os maiores percentuais de retenção de Mn(II). O teor máximo de Mn(II) de 1,0mg/L, permitido para o lançamento do efluente no meio ambiente, foi alcançado em pH 8 e concentração inicial de 3,5mg/L.

3.3. Ensaio de Sorção com a Utilização de Casca de Arroz Bruta Quimicamente Tratada em pH 8.

A Tabela IV apresenta os resultados de concentração final (mg/L) de Mn(II) em solução e porcentagem de Mn(II) retido na casca de arroz bruta e quimicamente tratada após a realização dos ensaios de sorção. Os resultados revelam maiores eficiências de retenção de manganês (II) com a utilização de casca de arroz quimicamente tratada em relação à casca de arroz não tratada. Além disso, os resultados também indicam maiores percentuais de íons manganês retidos nos ensaios de sorção com a utilização de casca de arroz quimicamente modificada com fosfato ácido de dipotássio em relação às amostras modificadas com hidróxido de sódio.

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

C _o (mg/L)	Casca bruta		Casca NaOH		Casca K ₂ PO ₄	
	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)	Ce (mg/L)	Mn retido (%)
3,5	0,69 (0,4)	79,46	0,20 (0,02)	94,58	0,22 (0,03)	94,04
10	1,51 (0,9)	84,17	0,25 (0,04)	97,37	0,19 (0,01)	98,00
20	1,35 (0,4)	86,54	0,65 (0,1)	96,48	0,69 (0,07)	96,26
50	3,48 (1,5)	93,06	4,74 (0,0)	89,88	0,83 (0,1)	98,23
80	4,52 (1,3)	94,10	5,60 (0,5)	93,25	1,11 (0,3)	98,66
100	8,55 (0,9)	91,28	5,23 (0,0)	94,56	2,23 (0,6)	97,75
120	10,93 (0,5)	90,45	6,70 (0,5)	93,96	2,87 (0,1)	97,52

Desvio-padrão das medidas entre parentesis.

3.4. Caracterização da Casca de Arroz após o Tratamento Químico.

A Figura 1 apresenta as micrografias da superfície da casca de arroz bruta obtidas por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a forma sem tratamento, alterada por fosfatação e alterada por tratamento com NaOH, respectivamente. Observa-se, de uma maneira geral, que ambos os tratamentos químicos aumentaram a rugosidade e a superfície de contato do sorvente em relação a sua forma não tratada, o que facilita a adsorção de metais.

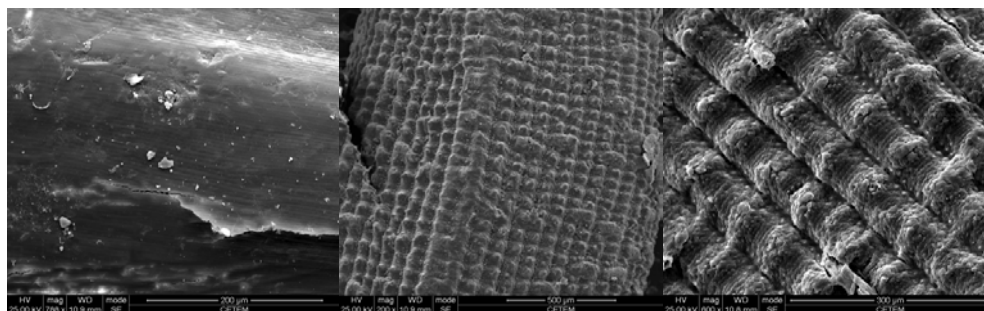


Figura 1. Fotos obtidas por MEV da casca de arroz nas formas sem tratamento, alterada por fosfatação e alterada por tratamento com NaOH (respectivamente, da esquerda para a direita).

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para analisar a adsorção de Mn^{+2} no adsorvente. A isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 1:

$$1/q_e = 1/b + 1/(K'Ce) \quad (1)$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida (mg/g) e C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L). As constantes de Langmuir são representadas por b (constante relacionada com a capacidade de adsorção em monocamada) e K' (constante relacionada com a energia máxima de adsorção). A Tabela 5 apresenta as constantes de Langmuir b e K' calculadas. Os resultados revelaram que a isoterma de Langmuir representa bem a adsorção, obtendo-se coeficientes de correlação R^2 entre 0,92 e 0,98. De acordo com o parâmetro b (mg/g), a eficiência de sorção da casca de arroz pode ser dada na seqüência: casca de arroz tratada com NaOH > casca de arroz tratada com K_2HPO_4 > casca de arroz natural.

A isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 2:

$$\log(q_e) = \log b + m \log C_e \quad (2)$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida (mg/g) e C_e a concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L). As constantes de Freundlich são representadas por b (constante relacionada com a capacidade de adsorção) e m (constante relacionada com a intensidade de adsorção). Uma

característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa por uma constante dimensional denominada como parâmetro de equilíbrio (R_L) (Equação 3):

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

Onde C_0 representa a maior concentração inicial do metal (mg/L) e K' a constante de Langmuir. Valores de R_L entre 0 e 1 indica uma adsorção favorável. O valor $1/m > 1$ representa o mesmo papel na isoterma de Freundlich. A Tabela 6 apresenta as constantes de Freundlich calculadas denominadas como b e m. A isoterma de Freundlich representa bem o comportamento da adsorção, com coeficientes R^2 entre 0,93 e 0,94. No entanto, o valor $1/m < 1$ (0,71) obtido para a casca bruta indica uma adsorção não favorável. A Tabela V apresenta as constantes de Langmuir e Freundlich calculadas para os ensaios de sorção.

Tabela V. Constantes de Langmuir e Freundlich para o Mn^{+2}

Langmuir	Casca bruta	Casca NaOH	Casca fosfatada
b (mg/g)	0,25	3,43	0,94
K' (L/mg)	0,14	0,06	0,68
R^2	0,98	0,92	0,94
R_L	0,057	0,13	0,012
Freundlich	Casca bruta	Casca NaOH	Casca fosfatada
b	0,052	1,90	0,44
m	1,40	0,83	0,91
R^2	0,94	0,94	0,93
1/m	0,71	1,21	1,09

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no trabalho permitem concluir que a casca de arroz possui grande potencial para utilização como material sorvente natural para o tratamento de efluentes provenientes da mineração. Os resultados dos ensaios de sorção com a utilização de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento ou cominuição prévia) apresentaram maiores eficiências de retenção de manganês (II) com o aumento do pH. Em pH 8, retenções deste metal acima de 79% foram observadas.

Com a utilização de casca de arroz quimicamente tratada, os resultados dos ensaios de sorção em pH 8 apresentaram maiores eficiências de retenção de manganês em relação à casca de arroz não tratada. Além disso, nestas condições, maiores eficiências de retenção de manganês foram obtidas para as amostras tratadas com hidrogenofosfato de dipotássio em relação às amostras tratadas com hidróxido de sódio, sendo alcançadas concentrações finais de manganês abaixo de 1,0mg/L para concentrações iniciais de até 50mg/L. Esta maior retenção de íons manganês na casca de arroz após o tratamento com hidrogenofosfato de dipotássio pode ser explicada pela presença de íons fosfato na estrutura da matriz celulósica, que devido à sua elevada carga iônica, possui um elevado poder de atração dos íons metálicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akhtar, M., Igbal, S., Kausar, A., Bhangar, M. I., Shaheen, M. A. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, p.149-155, 2010.

Carvalho, G. X., Aguiar, A. O., Ladeira, A. C. Q. Estudo da remoção do manganês de efluentes líquidos por precipitação. *Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, v.2, p.49-56, Gramado, Brasil, 2009.
Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n. 357 de 17/03/2005.

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

Farinella, N.V., Matos, G.D., Arruda, M.A.Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*, 98, p.1940-1946, 2007.

Krishnani, K.K, Meng, X., Christodulatos, C., Boddu, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from Rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153, p.1222-1234, 2008.

Kumar, U., Bandyopadhyay, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97, p.104-109, 2006.

Lee, S.H., Jung, C.H., Chung, H., Lee, M.Y., Yang, J.W. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Process Biochemistry*, 33, p.205-211, 1998.

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

Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., Das, S.K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 163, p.1254-1264, 2009.

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

Tarley, C.R.T., Arruda, M.A.Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54, p. 987-995, 2004.

Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochemistry*, 39, p.437-445, 2003.