

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA EM PORTO ALEGRE
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA**

VANESSA SCHWARSTZHaupt GAMBOA

**EMPREGO DA CASCA DE ARROZ E DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO
ADSORVENTES APLICADOS À REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

**PORTO ALEGRE
2019**

VANESSA SCHWARSTZHaupt GAMBOA

**EMPREGO DA CASCA DE ARROZ E DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO
ADSORVENTES APLICADOS À REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Co-Orientadora: Dra. Lilian Raquel Hickert

PORTO ALEGRE

2019

Catálogo de Publicação na Fonte

G192e Gamboa, Vanessa Schwarstzhaupt.

Emprego da casca de arroz e da cinza da casca de arroz como adsorventes aplicados à remoção de cromo hexavalente. / Vanessa Schwarstzhaupt Gamboa. – Porto Alegre, 2019.

66 f.

Orientadora: Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Coorientadora: Dra. Lilian Raquel Hickert

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso Superior em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Porto Alegre, 2019.

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Carina Lima CRB10/1905..

VANESSA SCHWARSTZHaupt GAMBOA

**EMPREGO DA CASCA DE ARROZ E DA CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO
ADSORVENTES APLICADOS À REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Co-Orientadora: Dra. Lilian Raquel Hickert

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Dra. Lúcia Allebrandt da Silva Ries
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Co-Orientadora: Dra. Lilian Raquel Hickert
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Dr. Marçal José Rodrigues Pires
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Dr. Edilson Valmir Benvenutti
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pela força diária para não desistir dos meus sonhos.

A minha família (mãe, pai e avó) por fornecer todo amor e estrutura necessária para me fazer seguir em frente. Obrigada por nunca medirem esforços para que tudo desse certo. Sem vocês nada teria sido possível.

À Profa. Lúcia Ries por toda dedicação empregada, pelos incentivos e pela amizade que construímos ao longo dessa caminhada. Obrigada pelos “puxões de orelha”, pelos momentos felizes que passamos juntas e por ter encarado essa “maratona” lado a lado comigo.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Éder Júlio Kinast por toda paciência e ajuda para realização dos ajustes e análises de DRX empregadas nesse trabalho. Pela amizade construída e pelas ótimas risadas nas aulas de modelagem.

Ao Sr. Otelo José Machado, técnico do Instituto de Física da UFRGS, pela realização, de forma incrivelmente rápida, das análises de difração de raios X.

Ao Prof. Edilson Valmir Benvenuto por auxiliar nas análises de BET e microporos realizadas neste trabalho.

Ao Químico Julio Cesar P. Vaghetti, do Laboratório de Análises Térmicas, pelas análises de IR e por todo engajamento na busca pelo KBr.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise pelo uso do MEV.

Ao Professor Dr. Marçal Pires pelos ensinamentos e dicas para o andamento desse trabalho.

À Professora Lilian Hickert pela compreensão e amizade.

Aos funcionários Ângelo e Nara da empresa Cooperja por cederem a casca de arroz e a cinza da casca de arroz utilizada nesse trabalho.

Às bolsistas de IC Joana e Giovanna pelo companheirismo e por toda ajuda no laboratório.

Agradeço a Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS) por ter fornecido a estrutura necessária para realização deste TCC

Ao Augusto Blauth pela compreensão nos momentos que não me fiz presente em Ivoti. Obrigada pela ajuda com a coleta das biomassas e pela positividade transmitida ao longo desse trabalho.

A amiga Camila Chain pelos diálogos construtivos, cumplicidade e companhia de laboratório (com dancinha).

Aos meus amigos Marina Bueno, Samuel Puhl e Karen Barbosa por todo o carinho e momentos especiais juntos.

Ao Rodrigo Sardagna e Luiza Aleixo pela amizade, risadas e estudos em grupo. À Luiza, também, pela ajuda no laboratório.

À minha amiga Rafaella Couto pelos ótimos momentos vividos juntas.

À Louise Thomé por toda ajuda nas disciplinas.

À Vanessa Schmith pelo companheirismo nas noites de quinta-feira no laboratório. Nunca vi uma Vanessa tão igual a mim.

A todos os Professores que tiveram comigo ao longo dessa caminhada.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram durante o período acadêmico, fazendo com que esse momento se tornasse real e especial.

RESUMO

Questões ambientais e energéticas têm alavancado a intensa busca por alternativas capazes de agregar valor aos resíduos agroindustriais. O Brasil está entre os dez maiores produtores de arroz no mundo e o Rio Grande do Sul apresenta parcela significativa de contribuição para isso. Além disso, o arroz parboilizado representa mais de 20% do arroz industrializado no país. Portanto, em função da elevada produtividade, a casca de arroz e seus subprodutos, como a cinza, se tornam resíduos abundantes, de baixo custo e disponíveis para uso, no qual, têm sido o enfoque de muitas pesquisas atuais para produção de adsorventes. O desenvolvimento econômico e industrial, paralelamente, com o crescimento populacional tem sido responsável pelo aumento da poluição ambiental. Metais pesados, como o cromo, são alvos de grande preocupação por parte das indústrias e órgãos ambientais, em virtude da elevada toxicidade apresentada ao meio ambiente e seres vivos. Compostos a base de Cr(VI), além de tóxicos, são bioacumulativos e não biodegradáveis, mesmo em baixas concentrações. Diversas tecnologias podem ser empregadas para sua remoção. Contudo, todas apresentam limitações quanto a eficiência na remoção de quantidades traço, tornando-se muito dispendiosas. Nesse sentido uma proposta que vem encontrando grande campo de aplicação é a adsorção empregando materiais lignocelulósicos, oriundos de resíduos agroindustriais, em virtude do baixo custo e da qualidade apresentada pelos efluentes por eles tratados. Nesse sentido, esse trabalho propôs o emprego da casca de arroz parboilizado e da cinza produzida a partir dessa casca, ambos submetidos ou não ao tratamento ácido prévio. Avaliou-se a influência da quantidade de adsorvente, a influência do pH, a quantidade de adsorvato e o tempo de contato. Os dados foram examinados frente a isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. Dentre os adsorventes utilizados, a cinza da casca de arroz ácida (CCAH+) apresentou melhores resultados de remoção de cromo hexavalente. Os adsorventes submetidos ao tratamento ácido apresentaram aumento significativo na capacidade de remoção. Para a CCAH+, as caracterizações morfológicas, químicas e estruturais como o MEV, isoterma BET e DRX demonstraram apresentar grau de heterogeneidade considerável, tendência a amorficidade, baixa área superficial e a presença de microporos. Nos ensaios de adsorção, observa-se, de forma geral, que o aumento da quantidade de adsorvente potencializa a remoção de cromo do sistema. Para todos os adsorventes existe uma maior tendência de remoção de cromo em baixos pHs, verificando-se que os melhores resultados são obtidos em pH 1. Especialmente para CCAH+, também observa-se valores significativos de remoção em pH 5 e 7. O acréscimo na concentração inicial de Cr(VI) evidenciou a necessidade de maiores tempos de interação entre adsorvente-adsorvato para estabelecimento do equilíbrio. Apesar de ambas isotermas se mostrarem eficientes para descrição do processo de adsorção de cromo, a isoterma de Freundlich apresentou maior R_{adj}^2 para uso de CCAH+ como adsorvente.

Palavras-chave: Cromo hexavalente. Resíduo agroindustrial. Adsorção. Casca de arroz. Cinza da casca de arroz.

ABSTRACT

Environmental and energy issues have increased the intense search for alternatives capable of adding value to agro-industrial waste. Brazil is among the ten largest rice producers in the world and Rio Grande do Sul has a significant contribution to this. In addition, parboiled rice accounts for more than 20% of the country's processed rice. Therefore, due to high productivity, rice husk and its by-products, such as ash, become abundant, low-cost and available-for-use waste, in which the focus has been on many current research for the production of adsorbents. Economic and industrial development, in parallel with population growth, have been responsible for increasing environmental pollution. Heavy metals, such as chromium, are of great concern to industries and environmental agencies because of their high toxicity to the environment and to living things. In addition to being toxic, Cr (VI) compounds are bioaccumulative and non-biodegradable, even at low concentrations. Several technologies can be employed for their removal. However, all of them have limitations on the efficiency of trace amount removal, making them very costly. In this sense, a proposal that has been found in a large field of application is the adsorption using lignocellulosic materials, derived from agroindustrial residues, due to the low cost and the quality presented by the effluents they treat. In this sense, this work proposed the use of the parboiled rice husk and the ash produced from this bark, both submitted or not to the previous acid treatment. The influence of the amount of adsorbent, the influence of the pH, the amount of adsorbate and the time of contact were evaluated. The data were examined against the adsorption isotherm of Langmuir and Freundlich. Among the adsorbents used, the rice hull ash with acid treatment (CCA^{H+}) presented better hexavalent chromium removal results. The adsorbents submitted to the acid treatment showed a significant increase in the removal capacity. For the CCA^{H+}, the morphological, chemical and structural characterizations such as SEM, isotherm BET and XRD showed a degree of considerable heterogeneity, tendency to amorphousness, low surface area and presence of micropores. In the adsorption tests, it is generally observed that the increase of the adsorbent amount increases the removal of chromium from the system. For all adsorbents there is a higher tendency for chromium removal at low pHs, and the best results are obtained at pH 1. Especially for CCA^{H+}, significant removal values at pH 5 and 7 are also observed. The increase in the initial Cr (VI) concentration evidenced the need for longer interaction times between adsorbent adsorbate for the establishment of balance. Despite the fact that both isotherms are efficient for the description of the chromium adsorption process, the Freundlich isotherm presented higher for the use of CCA^{H+} as an adsorbent.

Key-words: Hexavalent chromium. Agroindustrial waste. Adsorption. Rice husk. Rice husk ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção de arroz em 2018, em toneladas.	7
Figura 2-	Constituição do arroz em vistas de processamento.....	8
Figura 3-	Estrutura da biomassa lignocelulósica.	9
Figura 4-	Etapas do processo de parboilização por vapor (autoclave).....	10
Figura 5-	Etapas para obtenção do arroz branco e do arroz parboilizado.....	11
Figura 6 -	Possíveis usos da Casca de Arroz (CA).	12
Figura 7-	Veiculação de cromo no ambiente.	17
Figura 8-	Resumo da metodologia aplicada neste trabalho.	26
Figura 9 -	Incubadora SHAKER a 25°C e 180rpm.	30
Figura 10 -	Erlenmeyers dipostos em shaker.	30
Figura 11-	Espectrofotômetro empregado na quantificação de cromo.	31
Figura 12-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a casca de arroz (CA).....	33
Figura 13-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a cinza da casca de arroz (CCA).....	34
Figura 14-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a casca de arroz submetida a tratamento ácido (CAH+).....	34
Figura 15-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a cinza da casca de arroz submetida a tratamento ácido (CCA+).....	35
Figura 16-	Difratograma bruto de Raios X bruto referente à CA.	36
Figura 17-	Difratograma bruto de Raios X referente à CAH+.....	37
Figura 18-	Difratograma bruto de Raios X referente à CCA.	37
Figura 19-	Difratograma bruto de Raios X referente à CCAH+.	38
Figura 20-	Perfil de difração obtido pelo Refinamento Rietveld a partir dos dados gerados no difratograma bruto do adsorvente CCA.	39
Figura 21-	Perfil de difração obtido pelo Refinamento Rietveld a partir dos dados gerados no difratograma bruto do adsorvente CCAH+.	40
Figura 22-	Estrutura cristalina dos adsorventes CCA e CCAH+.	40
Figura 23-	Isotermas de adsorção e dessorção obtidas pela isoterma de BET. ..	42
Figura 24-	Método DFT para análise da distribuição do tamanho de microporos.	43
Figura 25-	Método Horvath Kawazoe para análise da distribuição do tamanho de microporos.	44

Figura 26-	Eficiência de adsorção da CA e da CCA para diferentes dosagens de adsorventes.....	45
Figura 27-	Eficiência de adsorção da CAH ⁺ e da CCAH ⁺ para diferentes dosagens de adsorvente	45
Figura 28-	Efeito do pH para casca de arroz – CA.....	47
Figura 29-	Efeito do pH para a cinza da casca de arroz – CCA.....	47
Figura 30-	Efeito do pH para a casca de arroz ácida – CAH ⁺	48
Figura 31-	Efeito do pH para cinza da casca de arroz ácida – CCAH ⁺	48
Figura 32-	Distribuição relativa das espécies de Cr(VI) em solução conforme concentração e pH.	49
Figura 33-	Curvas ajustadas para eficiência de remoção dos adsorventes em pH1	50
Figura 34-	Concentração inicial de cromo para de 1g de adsorvente CCAH ⁺	51
Figura 35-	Concentração inicial de cromo para o emprego de 3g de CCAH ⁺	51
Figura 36-	Variação da concentração de equilíbrio (C _e) em função da concentração de adsorvato	52
Figura 37-	Estimativa do tempo de interação para atingir o equilíbrio de adsorção. 1,0 g de adsorvente e 20 mg.L ⁻¹ de cromo.....	54
Figura 38 -	Estimativa do tempo de interação para atingir o equilíbrio de adsorção. 1,0 g de adsorvente e 45 mg.L ⁻¹ de cromo.....	54
Figura 39-	Isoterma de Langmuir para a adsorção de cromo em CCAH ⁺	56
Figura 40-	Isoterma de Freunlich para a adsorção do cromo em CCAH ⁺	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas.	9
Tabela 2- Composição típica da CCA em óxidos.	13
Tabela 3- Grau de cristalinidade apresentado em cada adsorvente	39
Tabela 4- Área superficial dos adsorventes estudados determinada pela isoterma de BET.	43
Tabela 5 - R_{adj}^2 e o parâmetro “b” para ajuste dos dados de pH 1.....	50
Tabela 6- Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de cromo em CCAH+	56
Tabela 7- O fator de separação (R_L)	56
Tabela 8- Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção de cromo.....	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Possíveis alternativas tecnológicas para a CCA.	14
Quadro 2- Diretriz 002/2011 para gerenciamento de CC e CCA.....	15
Quadro 3 - Principais fatores que influenciam o processo de adsorção.....	19

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
CA	Casca de arroz
CCA	Cinza da casca de arroz
CAH+	Casca de arroz submetida ao tratamento ácido
CCAH+	Cinza da casca de arroz submetida ao tratamento ácido
CMM	Centro de microscopia e microanálise
DFT	Teoria da Densidade Funcional
DRX	Difração de Raios X
IR	Espectroscopia no infravermelho
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV/Vis	Radiação ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
g	Gramma
mg	Miligramma
kg	Quilogramma
L	Litro
mL	Mililitro
cm	Centímetro
µm	Micrômetro
nm	Nanômetro
D	Diâmetro
V	Volume
MW	Megawatt
Cr(III)	Cromo trivalente
Cr (VI)	Cromo hexavalente
°C	Graus Celsius
θ	Ângulo de difração
rpm	Rotações por minuto
atm	Atmosfera
H	Hora
p/p0	Pressão relativas
R ² _{adj}	Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
1.1	PRODUÇÃO DE ARROZ	7
1.1.1	O grão	8
1.1.2	Parboilização	10
1.1.3	Beneficiamento do arroz colhido	11
1.1.3.1	<i>Casca de Arroz (CA)</i>	12
1.1.3.2	<i>Cinzas da Casca de Arroz (CCA)</i>	13
1.1.4	Meio Ambiente: Gestão dos Resíduos de CA e CCA	14
1.2	POLUENTES AMBIENTAIS	15
1.2.1	Cromo	16
1.3	ADSORÇÃO	19
1.3.1	Isotermas de adsorção	21
1.3.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	22
1.3.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	23
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	METODOLOGIA	26
3.1	MATERIAIS	27
3.2	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	27
3.2.1	CA e CCA	27
3.2.2	CAH⁺ e CCAH⁺	27
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	28
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)	28
3.3.3	Espectroscopia no infravermelho (IR)	28
3.3.4	Análise superficial pela isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET)	29

3.4	ESTUDO DA ADSORÇÃO	29
3.4.1	Preparação da solução de dicromato de potássio	29
3.4.2	Ensaio de adsorção.....	29
3.4.2.1	<i>Efeito da dosagem de adsorvente.....</i>	<i>31</i>
3.4.2.2	<i>Efeito do pH da solução</i>	<i>31</i>
3.4.2.3	<i>Efeito da concentração inicial de cromo</i>	<i>32</i>
3.4.2.4	<i>Efeito do tempo de interação.....</i>	<i>32</i>
3.4.3	Estudo de isothermas de adsorção	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	33
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.1.2	Difração de raios X (DRX).....	36
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho (IR).....	41
4.1.4	Análise superficial pela isoterma de BET	41
4.2	ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO	44
4.2.1	Efeito da dosagem de adsorvente	44
4.2.2	Efeito do pH	46
4.2.3	Efeito da concentração inicial de cromo	50
4.2.4	Efeito do tempo de interação	52
4.3	ISOTHERMAS DE ADSORÇÃO	55
4.3.1	Isoterma de Langmuir	55
4.3.2	Isoterma de Freundlich	57
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

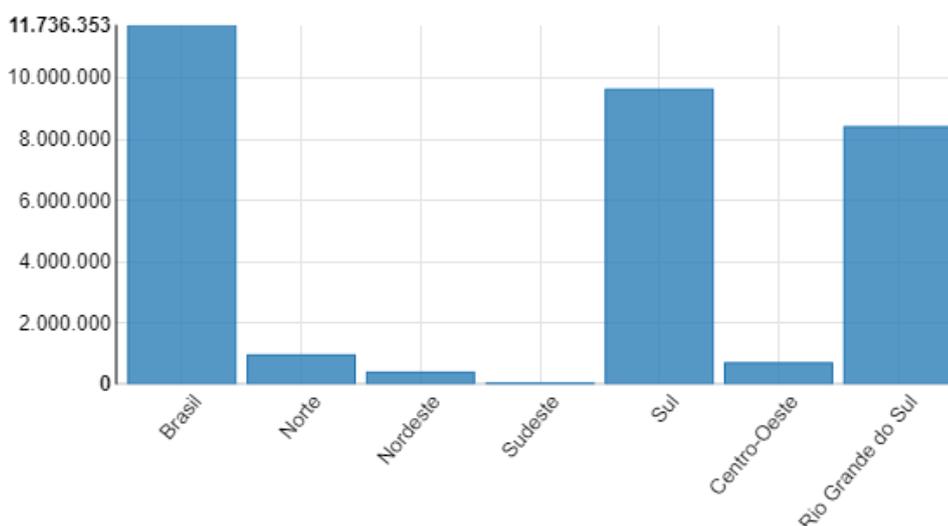
Questões ambientais e energéticas têm alavancado a intensa busca por alternativas capazes de agregar valor aos resíduos agroindustriais. Nesse contexto, a casca de arroz e seus subprodutos têm enfoque de muitas pesquisas atuais para produção de adsorventes de baixo custo. Desta forma, para maior clareza dos temas abordados, essa introdução encontra-se dividida em três subitens: Produção de arroz, poluentes ambientais e adsorção.

1.1 PRODUÇÃO DE ARROZ

O Brasil, conforme dados da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação¹, está entre os dez maiores produtores de arroz no mundo, estando em sua frente alguns países orientais como, por exemplo, China e Índia, cuja a base alimentícia está baseada nesse grão.

Em 2016, o Brasil produziu cerca de 10.622.189 toneladas de arroz, crescendo a produção, em 2018, para 11.736.353 toneladas. Desta fração, em 2018, a região sul representou 9.626.198 toneladas do total produzido no país e o Rio Grande do Sul representou cerca de 8.401.785 toneladas de arroz, demonstrando, portanto, sua significativa importância no mercado agroindustrial de rizicultura², conforme ilustrado na figura 1.

Figura 1 - Produção de arroz em 2018, em toneladas.



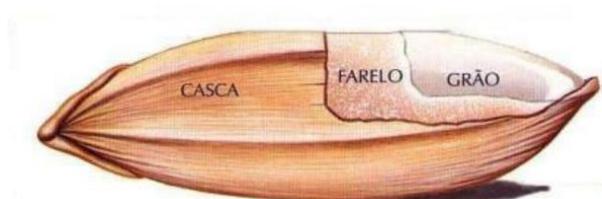
Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística².

A análise do rendimento médio da produção por área de plantação também é de suma relevância para aumento da produtividade. Em 2018, o rendimento de arroz (em casca) em quilograma por hectare no Rio Grande do Sul foi de 7.870 kg, enquanto que milho apresentou valores médios de 6.552 kg, a soja 3.104 kg e o trigo 2.469 kg³. Sendo assim, o cultivo de arroz no Rio Grande do Sul, tornou-se um nicho promissor pela alta rentabilidade de produção.

1.1.1 O grão

A espécie *Oryza sativa* é uma monocotiledônea da família das *Poaceae*. Existem diferentes classificações quanto as possíveis divisões do grão de arroz, conforme a complexidade desejada. Para avaliar o processamento do arroz, da colheita até o consumo, costuma-se dividi-lo em casca, farelo e grão, conforme figura 2⁴.

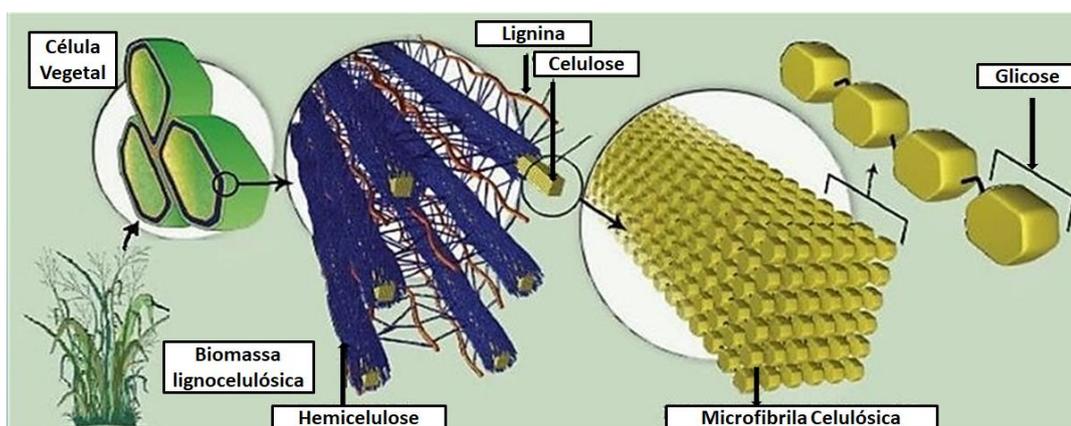
Figura 2- Constituição do arroz em vistas de processamento.



Fonte: Nitzke e Biedrzycki⁴.

O grão de arroz e seus subprodutos são considerados biomassas lignocelulósicas. De forma geral, esse tipo de biomassa é constituído basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose representa cerca de 40-60%, a hemicelulose 20-40% e a lignina 10-15% da biomassa seca⁵. Sua constituição pode ser visualizada de forma simplificada na figura 3.

Figura 3- Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*⁶.

A celulose é um homopolímero ordenado de celobiose e, portanto, fonte de hexoses. Sua estrutura apresenta rigidez e longas ligações glicosídicas β 1-4. A hemicelulose apresenta-se como um heteropolímero menor, ramificado e com a possibilidade de diferentes tipos de açúcares em sua estrutura, como xilose, arabinose, manose, galactose e glicose, fontes de pentoses e hexoses⁶⁻⁷. Diferente dos demais, a lignina é caracterizada como uma substância polifenólica⁵.

Os impasses envolvidos na utilização de biomassas lignocelulósicas para obtenção de processos e produtos se referem à recalcitrância de suas estruturas e/ou à inconstância de sua composição química (tabela 1), que variam de acordo com o cultivo e condições edafoclimáticas⁶⁻⁸.

Tabela 1- Composição química de diferentes biomassas lignocelulósicas.

Biomassa Lignocelulósica (%)	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Ref.
Casca de arroz	32,0-47,0	19,0-27,0	5,0-24,0	A
Casca de arroz	43,5	22,0	17,2	B
Casca de arroz	34,0	13,0	20	C
Palha de arroz	30	50	15	D

Ref- Referências

Fonte: Autora (2019) com dados de: a- Harun e Geok⁹; b-Ferreira¹⁰; c-Hickert¹¹; d-Santos *et al.*⁶.

1.1.2 Parboilização

O arroz parboilizado representa mais de 20% do arroz industrializado no Brasil. A incorporação desse tipo de grão na dieta dos brasileiros, acarreta, por consequência, no aumento de sua produção e, unida a ela, da quantidade de resíduos provenientes da agroindústria de rizicultura¹².

O processo de parboilização do arroz por vapor (autoclave) consiste em um tratamento hidrotérmico (chamado também de pré-cozimento) aplicado sobre o arroz em casca, visando, transferir para o endosperma parcelas de sais minerais e vitaminas hidrossolúveis contidas no tegumento do embrião. As etapas do processo estão descritas na figura 4¹³⁻¹⁴.

Figura 4- Etapas do processo de parboilização por vapor (autoclave).



Fonte: Autora (2019) com dados de Pagé¹³.

O encharcamento é o estágio que acarreta na umectação dos grânulos de amido. Essa etapa é realizada com água aquecida na faixa de 60 a 70°C durante 6 a 9 horas. O objetivo principal é aumentar o teor de umidade do grão para 30 à 33%. Esse passo é fundamental para o início da etapa seguinte de gelatinização¹³.

Na gelatinização ocorre o aquecimento em recipiente fechado (autoclave) com controle de temperatura, pressão de vapor e tempo, que são fatores condicionantes da qualidade do produto final. Geralmente, o vapor saturado apresenta pressões de 0,3 a 1 kg/cm², temperatura de 105 a 120°C e o tempo utilizado varia de 15 a 25 minutos¹³.

A secagem tem como objetivo reduzir o conteúdo de umidade a intervalos de 18 a 20%, sendo condição necessária para prosseguimento das etapas seguintes referentes ao beneficiamento industrial¹³.

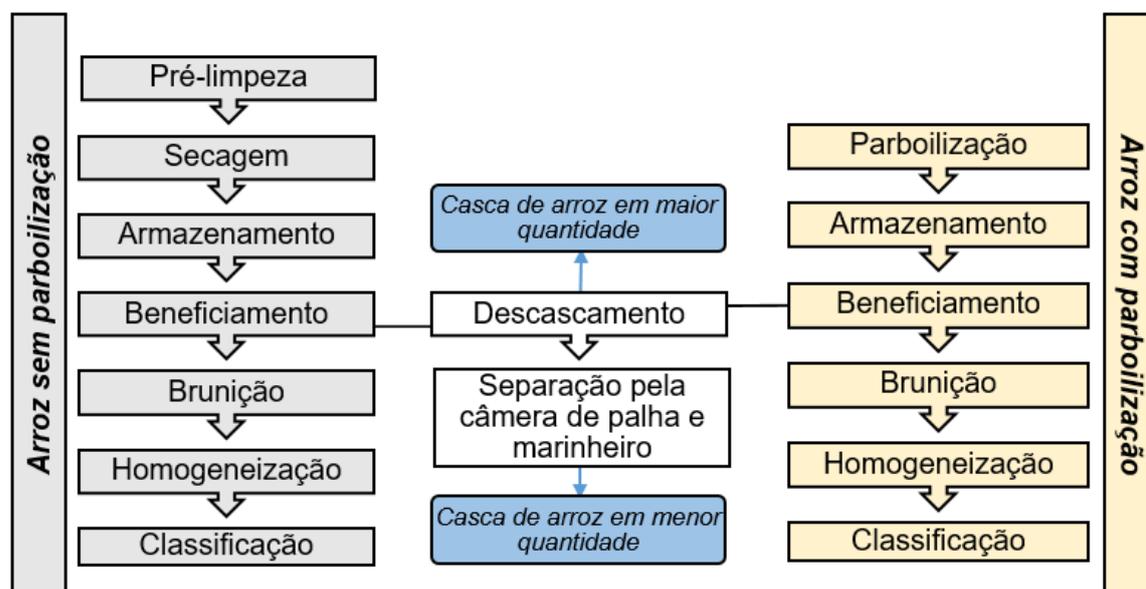
O processo de parboilização aumenta a resistência do grão ao processo de beneficiamento, diminuindo o número de sementes danificadas. Além disso, proporciona que o grão mantenha quantidades consideráveis de compostos importantes do ponto de vista nutricional. Torna, também, o grão menos susceptível

ao ataque de microrganismos, devido ao efeito da pasteurização enzimática e microbiológica¹³⁻¹⁴.

1.1.3 Beneficiamento do arroz colhido

O beneficiamento do arroz é um processo que objetiva seu preparo para consumo. Esse processo de beneficiamento remove o grão do interior de sua casca através de máquinas que realizam movimentos de torção por meio de roletes de borracha, que giram em sentidos opostos e em velocidades diferentes. Se ainda houverem resíduos de casca e materiais indesejáveis nos grãos, as etapas da câmara de palha e de marinheiros conseguem separar de forma mais minuciosa e melhorar a qualidade do arroz final¹⁴. A figura 5 representa o processo de beneficiamento considerando o arroz branco e o arroz parboilizado.

Figura 5- Etapas para obtenção do arroz branco e do arroz parboilizado.



Fonte: Autora (2019) com dados de Eifert¹⁴⁻¹⁵.

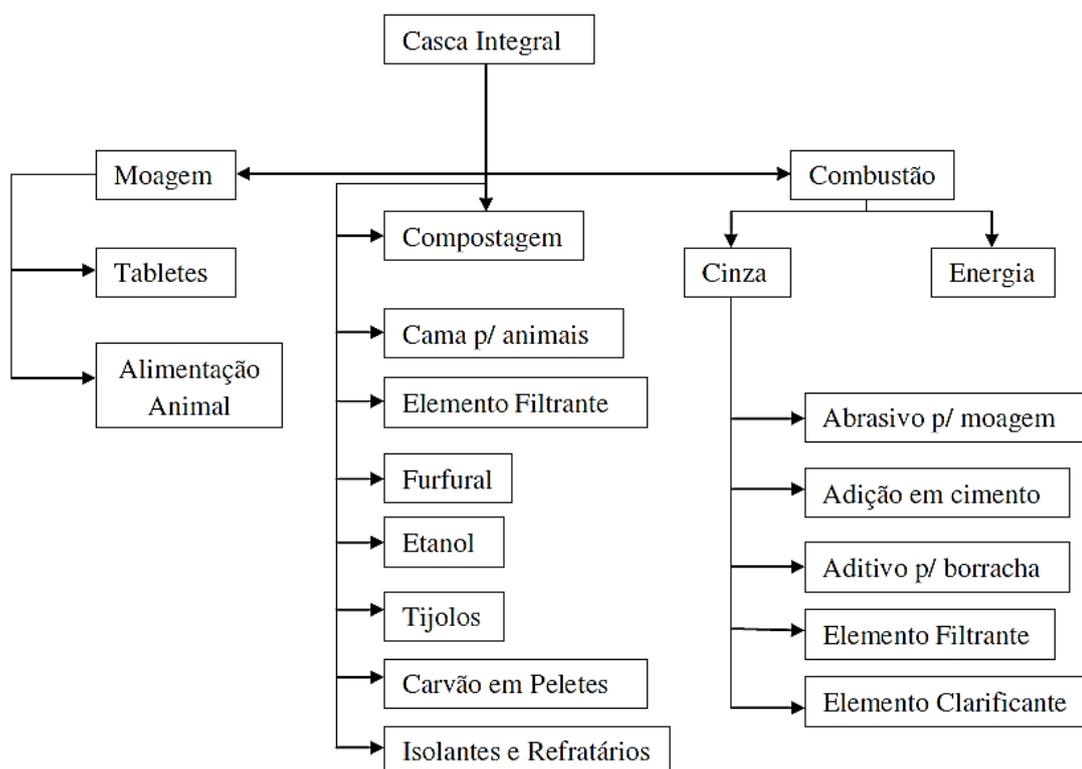
As etapas seguintes de brunição e homogeneização consistem em utilizar máquinas compostas por pedras abrasivas que retiram e separam o farelo do grão de arroz. A classificação remete a separação dos grãos em diferentes tamanhos, indicando, pela quantidade de grãos quebrados o preço de comercialização final, ou

seja, quanto menor o número de sementes avariadas, maior o valor agregado ao produto¹⁴⁻¹⁵.

1.1.3.1 Casca de Arroz (CA)

A CA é um resíduo agroindustrial lignocelulósico e, portanto, de origem renovável. No Rio Grande do Sul, devido sua elevada produtividade, esse resíduo é abundante, de baixo custo e disponível para uso. Estima-se pela literatura que a CA represente cerca de 20-23% do peso total do grão, sendo uma parcela significativa de material que necessita de um destino final ambientalmente correto¹⁶⁻¹⁹.

Figura 6 - Possíveis usos da Casca de Arroz (CA).



Fonte: Silva¹⁹.

Apesar das possíveis aplicabilidades, conforme figura 6, o principal uso da CA tem sido em processos térmicos (combustão) para geração de energia. De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica²⁰ existem apenas quatro usinas termoeletricas abastecidas por CA, com geração de cerca de 21MW. Entretanto, a maior fração de queima da CA ocorre na própria área de processo de secagem e parboilização dos grãos¹⁵. Pesquisas realizadas por Pouey²¹ remetem que a queima

por produtores ocorre majoritariamente durante a safra, período de cerca de três meses, sendo 27% da CA queimada e 73% descartada. Sendo assim, devido aos elevados volumes de produção de CA e pela sua lenta decomposição no meio ambiente (devido à presença de silício) torna-se necessária a busca de alternativas viáveis e capazes de agregar valor a esse resíduo.

1.1.3.2 Cinzas da Casca de Arroz (CCA)

Quando a CA é utilizada em processos de combustão e calcinação, o produto resultante é a CCA, uma mistura de óxidos na qual a sílica é a majoritária, na forma amorfa ou cristalina, conforme tabela 2. A baixa densidade da CCA a torna nociva ao meio ambiente, uma vez que pode ser rapidamente dispersa em grandes áreas de solos e rios.

Tabela 2- Composição típica da CCA em óxidos.

Composição típica da CCA em óxidos (% em peso)									
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	Ref.
91,26	0,94	0,37	Nd	0,88	2,15	Nd	Nd	Nd	A
93,11	0,92	0,40	Nd	0,85	0,52	0,12	1,12	Nd	B
91,78	0,60	0,34	Nd	0,52	0,50	0,11	1,30	Nd	C
72,10	0,30	0,15	0,15	0,70	0,43	0,50	0,72	0,60	D
85,06	0,339	Nd	0,062	0,331	0,57	Nd	2,09	0,557	E
85,81	0,06	0,05	0,169	0,46	0,51	0,11	1,7	0,624	E

Nd-Não divulgado. Ref-Referências.

Fonte: Autora (2019) com dados de: a-Salas, Gómez e Veras ²²; b-Guedert ²³; c-Farias ²⁴; d-Della²⁵; e-Pouey²¹.

A fim de agregar valor a esse resíduo com alto teor de sílica e com potencial de adsorção, muitos estudos referentes à CCA estão em andamento ou já foram relatados na literatura conforme Foletto²⁶. As principais alternativas tecnológicas para esse resíduo estão descritas no quadro 1.

Quadro 1- Possíveis alternativas tecnológicas para a CCA.

Alternativas para a CCA:
Produção de carbeto de silício (SiC)
Produção de sílica pura
Utilização da cinza como carga em polímeros
Produção de cimento e uso em concreto
Uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos
Produção de diferentes tipos de silicatos
Síntese de zeólitas
Uso de cinzas como adsorventes

Fonte: Autora (2019) com dados de Foletto²⁶.

Chen *et al.*²⁷ afirma que a CCA é um efetivo adsorvente para purificação de águas e que a adsorção é uma tecnologia eficiente e de relativo baixo custo, que tem atraído muito interesse científico nas últimas décadas. Além disso, a CCA é insolúvel em água e apresenta uma boa estabilidade química, se apresentando como um bom material adsorvente para tratamento de metais pesados em efluentes²⁸.

1.1.4 Meio Ambiente: Gestão dos Resíduos de CA e CCA

A elevada produtividade de arroz gera altos volumes de resíduos identificados como CA e CCA. Segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM)²⁹, esses resíduos, por se tratarem de fontes de poluição, devem ser gerenciados adequadamente para não impactar na saúde pública e no meio ambiente. Nesse sentido, a FEPAM²⁹ instituiu a diretriz técnica número 002/2011, aplicada à gestão e destinação final de resíduos de CA e CCA. Dentre as possibilidades de correto gerenciamento estão listadas oito alternativas conforme quadro 2.

Quadro 2- Diretriz 002/2011 para gerenciamento de CC e CCA.

Diretriz 002/2011 para gerenciamento da CC e CCA	
1	• Instalação de um armazenamento temporário para posterior destinação final
2	• Utilização de CA no próprio processo industrial, como combustível em equipamentos de queima (fornalhas ou caldeiras)
3	• Destinação da CC ou as CCA para terceiros, para utilização como combustível, incorporação em solo agrícola, co-processamento em fornos de clínquer, ou para disposição final em aterros/centrais de resíduos
4	• Instalação de um aterro próprio para disposição final de resíduos de CA e CCA
5	• Instalação de uma unidade de compostagem para o resíduo de CA
6	• Incorporação em solo agrícola da CA ou CCA
7	• Destinação da CC ou as CCA para unidades licenciadas de terceiros, a serem utilizadas como carga ou matéria-prima em outros processos
8	• Propor novas tecnologias para a utilização dos resíduos

Fonte: Autora (2019) com dados de FEPAM²⁹.

É importante salientar que a própria diretriz preconiza a busca de inovações para o uso. A dificuldade de gerenciar esses resíduos abre espaço para estudos envolvendo novas tecnologias, como a produção de adsorventes de baixo custo provenientes da CA e CCA.

1.2 POLUENTES AMBIENTAIS

O desenvolvimento econômico e industrial, paralelamente, com o aumento do crescimento populacional tem sido responsável pelo aumento da poluição ambiental. As indústrias são responsáveis por milhões de toneladas de rejeitos (sólidos, líquidos e gasosos), oriundos de seus processos produtivos, que quando dispostos de forma irregular, são capazes de causar graves problemas toxicológicos nos organismos expostos e danos irreversíveis ao meio ambiente. Visto isso, nos últimos anos, observa-se uma crescente preocupação da sociedade com a preservação do meio

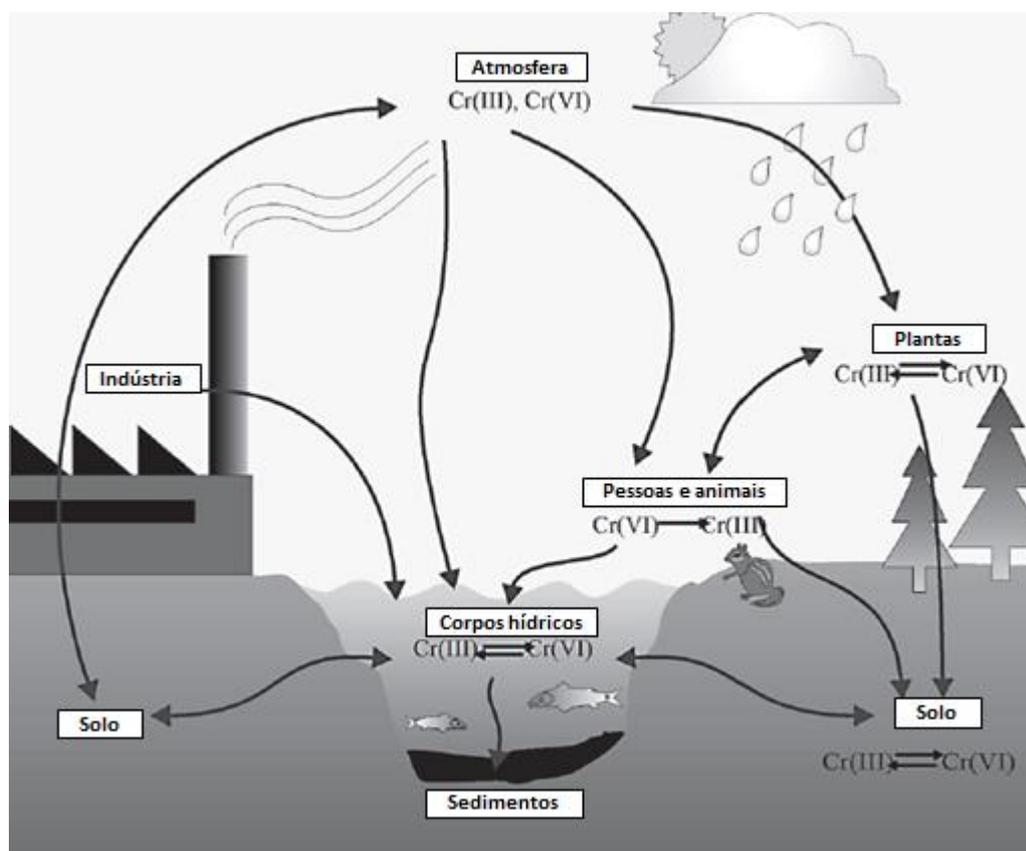
ambiente, onde as indústrias vêm tratando seus efluentes visando atender a legislação vigente, assim como também, assegurando uma boa imagem perante a sociedade.

Os metais pesados são alvo de maior preocupação ambiental, por serem bioacumulativos e não biodegradáveis, mesmo em baixas concentrações³⁰⁻³¹. Diante disso, órgãos ambientais têm estabelecido políticas cada vez mais severas para cumprimento de padrões de concentração desses compostos em efluentes. Nesse sentido, estudos vêm sendo realizados objetivando a redução na geração, assim como, métodos de remoção desses compostos, viáveis do ponto de vista operacional e econômico³².

1.2.1 Cromo

Os metais pesados, especialmente o cromo, configuram como um dos maiores problemas ambientais, a nível mundial, das últimas décadas. O cromo é um metal de transição que pode existir em diferentes estados de oxidação, sendo que, em sistemas aquosos, as espécies trivalente [Cr(III)] e hexavalente [Cr(VI)] são as mais estáveis e abundantes. Observa-se que em ecossistemas aquáticos, com elevada concentração de oxigênio dissolvido, Cr(VI) é a espécie termodinamicamente mais estável, e portanto, a mais abundante. Reações de interconversão entre ambas as espécies ocorrem naturalmente no meio ambiente, e dependendo das condições redox apresentadas (oxigênio dissolvido, pH, matéria orgânica, entre outros), uma espécie predomina sobre a outra³¹. Em estudos ambientais é muito importante a diferenciação entre ambas as espécies, devido a elevada toxicidade apresentada pelo Cr(VI) em relação ao Cr(III). Sabe-se que o Cr(VI) é cerca de de 100 a 1000 vezes mais tóxico do que a espécie trivalente^{31-33,34-36}. A figura 7 demonstra a veiculação do cromo no meio ambiente.

Figura 7- Veiculação de cromo no ambiente.



Fonte: Adaptado de Bielicka, Bojanowska e Wisniewski³³.

Ensaio de genotoxicidade têm demonstrado que a espécie hexavalente apresenta efeitos mutagênicos e carcinogênicos nos organismos vivos. Tais efeitos estão associados ao elevado poder oxidante da espécie, à grande facilidade apresentada em difundir através da membrana celular e à maior capacidade de interagir com o DNA das células dos organismos vivos³³⁻³⁵. Aguiar, Novaes e Guarino³⁷ relatam a interação do cromo hexavalente com enzimas do corpo humano, mostrando a ação inibitória que essa espécie apresenta em relação ao transporte de algumas substâncias primordiais ao funcionamento do organismo humano. Em mulheres grávidas, a exposição ao cromo, acarreta problemas para o feto, devido à alta permeabilidade que apresenta na placenta³⁷⁻³⁸.

O Cr(VI) está geralmente associado à contaminação antropogênica, oriunda, de processos industriais, tais como indústrias de curtume, de eletrodeposição, metalúrgicas, têxteis, petroquímica, de fertilizantes e produtos químicos, vidro-cerâmicas, de produção de tintas, pigmentos, vernizes e preservantes de madeira,

entre outras^{34,38-40}. Cuidados especiais são necessários tanto na manipulação, durante o processo industrial, quanto no tratamento dos resíduos gerados³⁸.

Resíduos industriais são potenciais fontes de contaminação ambiental, quando não convenientemente tratados ou quando abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo em lixões a céu aberto, podendo, facilmente, atingir o lençol freático e os oceanos, comprometendo as fontes de abastecimento de água^{31,39,41}.

Os órgãos de proteção ambiental passaram a exigir que as indústrias efetuem o tratamento de seus efluentes para remoção de ambas as espécies de cromo, antes do despejo desses em cursos de água naturais. O Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA)⁴² estipula no Rio Grande do Sul que efluentes líquidos somente podem ser dispostos em corpos de água com teores de cromo hexavalente e total de, respectivamente, 0,1 e 0,5mg/L. Atualmente, existem diferentes métodos para remoção de metais pesados em efluentes industriais. Os principais envolvem a precipitação química, a troca iônica e métodos eletroquímicos, cada um, apresentando vantagens e desvantagens. Outros métodos incluem separação por membrana, osmose, osmose reversa, diálise, eletrodialise e biorremediação³⁷. Contudo, o contínuo aumento na variedade e na concentração de espécies químicas em cursos e reservas de água, acaba reduzindo a eficiência dos métodos empregados. Além disso, esses métodos, quando aplicados na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações (inferiores a 10 mg/L), são frequentemente ineficientes e muito dispendiosos.

Dessa forma, a inovação tecnológica no tratamento de efluentes industriais, contendo tais contaminantes, é de fundamental importância. Atualmente, pesquisas vêm sendo realizadas, com considerável êxito, empregando carvão ativado e vários outros adsorventes lignocelulósicos oriundos de resíduos agroindustriais, em função de sua disponibilidade e baixo custo^{31-32,36}.

A CCA e a CA, devido à elevada concentração de sílica, têm sido largamente empregadas em processos de adsorção para remoção de muitos poluentes, orgânicos e inorgânicos. Chaves *et al.*⁴³, usando CCA alcançou valores superiores a 95% de adsorção de zinco. Muitos outros estudos têm sido citados na literatura envolvendo a adsorção de cromo hexavalente³², cobalto⁴⁴, níquel⁴⁴, dentre outros, alcançando valores significativos de remoção.

1.3 ADSORÇÃO

A contaminação química das águas por compostos de elevada toxicidade desencadeou a necessidade de desenvolver novas tecnologias de remoção desses poluentes, que apresentam resistência à remoção por métodos de tratamento tradicionais⁴⁵. Nesse contexto, a adsorção ganha enfoque devido à simplicidade e eficiência apresentadas na remoção de muitos compostos orgânicos e inorgânicos presentes em corpos hídricos.

Segundo Nascimento *et al.*⁴⁵:

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos.

A adsorção pode ser influenciada por diversos fatores, sendo os principais, descritos no quadro 3.

Quadro 3 - Principais fatores que influenciam o processo de adsorção.

Fator	Influência
Propriedades do Adsorvente	Área superficial específica, porosidade, volume específico de poro, distribuição do tamanho de poros e natureza e concentração dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente são os fatores de maior relevância ⁴⁵ .
Propriedades do Adsorvato	Tamanho da molécula/íon (raio atômico/iônico), sua especiação em função do pH do meio e polaridade são os fatores de maior relevância ⁴⁵ .
Temperatura	Afeta a constante de velocidade de adsorção e pode provocar aumento na taxa de difusão do adsorvato. Afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato e promove a desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas/íons maiores do adsorvato ⁴⁵ .

<i>pH</i>	Determina a especiação do adsorvato e a carga superficial do adsorvente, governando, desse modo, as interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente.
<i>Tempo</i>	Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

Fonte: Autora (2019)

Segundo Atkins e Paula⁴⁶, a adsorção de espécies pode ocorrer por fisiossorção ou quimiossorção. A fisiossorção é representada por interações fracas do tipo *Van de Waals*, entre o adsorvato e o adsorvente. Nesse processo, a molécula/íon do adsorvato mantém sua identidade, pois não ocorrem reações químicas, podendo sofrer deformações ao se aproximar da superfície do adsorvente. Por outro lado, a quimiossorção engloba o princípio que as moléculas/íons do adsorvato estão unidas à superfície do adsorvente através de ligações químicas, geralmente covalentes, se acomodando em sítios que proporcionam o maior número de interações com a superfície do substrato.

As principais características desejadas para um adsorvente, segundo Kieling³², são: elevada capacidade de adsorção, seletividade pela molécula/íon de interesse, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. De forma geral, é raro encontrar um adsorvente que atenda a todos esses quesitos, sendo necessário avaliar o interesse e a capacidade econômica a ser investida.

A biossorção é o processo no qual sólidos de origem natural são empregados para reter moléculas/íons e pode ser considerado como um processo alternativo, bastante promissor, para o tratamento de efluentes industriais, devido ao seu baixo custo, simplicidade e elevada capacidade de remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em quantidade traço em grandes volumes de efluentes líquidos e gasosos⁴⁷. Dessa forma, a adsorção pode ser considerada um método de “polimento de efluentes”, capaz de adequá-los para o lançamento em um corpo receptor.

Muitos estudos têm empregado pré-tratamentos térmicos e/ou químicos em biossorventes a fim de aumentar a seletividade e a capacidade de adsorção. Chaves⁴⁸ Nesse contexto a lixiviação ácida, básica ou com solventes orgânicos têm sido amplamente empregada na literatura, sendo o uso de ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico os mais empregados^{26,48-50}. Fernandes *et al*⁴⁹ em seus estudos,

aplicaram diferentes ácidos na CCA juntamente ao tratamento térmico, constatando que tal metodologia possibilita a remoção de impurezas e, por consequência, o aumento do teor de pureza de sílica amorfa. Segundo Carvalho⁵⁰, a lixiviação ácida pode estar associada a maior modificação morfológica dos adsorventes. Apesar dos resultados efetivos obtidos pela modificação das características dos adsorventes, a maioria dos estudos são realizados a nível laboratorial, sendo necessário estudos prévios da viabilidade técnico-econômica quando transpostos para escala industrial⁴⁸. Uma alternativa para viabilidade da casca de arroz seria o uso dos resíduos provenientes da produção de bioetanol de segunda geração a partir desse resíduo previamente submetidos a hidrólise ácida¹¹.

1.3.1 Isotermas de adsorção

O processo de adsorção pode ser avaliado frente a sua efetividade empregando isotermas de adsorção. Assim, é comum expressar graficamente a quantidade de material adsorvido por quantidade de adsorvente (q), em função da concentração final de adsorvato na solução^{45,51}. Tais gráficos, em dada temperatura, podem apresentar-se de várias formas, fornecendo dados importantes para definição da melhor isoterma de adsorção. A quantidade de adsorvato por unidade de massa do material adsorvente (q) e a eficiência de remoção ($R\%$) podem ser calculados, respectivamente, pelas equações 1 e 2^{45,52}.

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

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

C_0 - Concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1});

C_t - Concentração em determinado tempo t (mg.L^{-1});

C_e - Concentração final de adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg.L^{-1});

V - Volume da batelada (L);

m - massa do material adsorvente (g).

Os principais modelos matemáticos utilizados para ajuste de dados em condição de equilíbrio são as isoterma de Langmuir e Freundlich. Entretanto, a literatura também reporta, com menor frequência, o uso de isotermas de Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich⁴⁵. A isoterma BET é amplamente empregada como ensaio para determinação da análise superficial^{45,51}.

1.3.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais usado para descrição do processo de adsorção, pois possui a capacidade de estimar a capacidade máxima de adsorção do material⁵¹. Esse modelo pressupõe que exista um número definido de sítios com energia equivalente e que as moléculas não interajam entre si. Pressupõe que a adsorção ocorre em uma monocamada, em uma superfície uniforme, e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida^{45,51}. A isoterma de Langmuir é descrita pela equação 3.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Onde:

q - quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_{max} - capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L - constante de interação adsorvato/adsorvente ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e - concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

O valor de $q_{\text{máx}}$ representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície e quando o valor de $q = q_{\text{máx}}$ assume-se que todos os sítios disponíveis foram preenchidos, ou seja, a cobertura completa foi atingida. Já a constante K_L está vinculada à energia livre de adsorção, que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato⁴⁵.

Um indicativo muito usado para o processo de adsorção é o valor de R_L (fator de separação), calculado a partir dos parâmetros obtidos pela equação de Langmuir, e capaz de apontar se o processo é favorável ou desfavorável. A adsorção é favorável quando $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, o soluto prefere permanecer na fase líquida em

detrimento da fase sólida⁴⁶. $R_L = 1$ corresponde à faixa na qual a isoterma é linear, e quando $R_L = 0$ diz-se que a adsorção é irreversível. O fator R_L é calculado pela equação 4.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Onde:

R_L - Intensidade de adsorção;

K_L - constante de interação adsorvato/adsorvente ($L \cdot mg^{-1}$);

C_0 - Concentração inicial de adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$);

1.3.2.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich equaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução através de um modelo que apresenta características empíricas, podendo ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas^{45,51}.

Esse modelo considera que a superfície do adsorvente (fase sólida) é heterogênea e que os sítios de adsorção apresentam diferentes distribuições de energia. Ou seja, admite-se que os sítios se distribuem de forma logarítmica e que, portanto, a ligação do soluto (adsorvato) à superfície da fase sólida se dá mais fortemente em alguns sítios do que em outros^{45,51}. A isoterma de Freundlich é descrita pela equação 5.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Sendo:

q_e - quantidade de soluto adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$);

C_e - concentração de equilíbrio do soluto na solução ($mg \cdot g^{-1}$);

$1/n$ - constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

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

Diferentemente de Langmuir, Freundlich não impõe a necessidade de formação de uma monocamada completa à medida que C_e aumenta. A favorabilidade da isoterma de Freundlich é avaliada através do valor da constante n , de forma que: valores de $n > 1$ indicam que a interação entre adsorvato e adsorvente é favorável; para valores de $n = 1$, tem-se uma adsorção linear^{45,51}, e para valores de $n < 1$, a isoterma apresenta a forma côncava e é considerada desfavorável. Sendo assim, n está relacionado com a intensidade de adsorção entre adsorvente e adsorvato, sendo que valores de n maiores do que 1 remontam à efetividade do processo de adsorção. Ainda, segundo Nascimento *et al.*⁴⁵, Freundlich não descreve com eficiência dados de equilíbrio de adsorção quando se utiliza faixas elevadas de concentração.

2 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho se dividem em gerais e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar a casca de arroz e a cinza de casca de arroz, com e sem tratamento ácido, como adsorventes de baixo custo para remoção de cromo hexavalente em soluções aquosas diluídas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Caracterizar morfológica, química e estruturalmente os adsorventes utilizados, empregando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, difração de raios x, área superficial pela isoterma BET e porosidade pelos métodos DFT e Horvath- Kawazoe.
- b) Empregar a casca de arroz e a cinza de casca de arroz, com e sem tratamento ácido, como adsorventes para a remoção de cromo hexavalente;
- c) Avaliar a influência de diferentes condições sobre a eficiência no processo de remoção de cromo hexavalente em soluções aquosas diluídas, tais como: tempo de interação, pH da solução, concentração inicial de cromo e dosagem dos diferentes adsorventes;
- d) Avaliar o processo de adsorção de Cr (VI) pelos diferentes adsorventes estudados em relação às isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.1 MATERIAIS

A CA parboilizado e a CCA, proveniente da queima da CA parboilizado, foram cedidas pela Cooperativa Agroindustrial Cooperja, localizada na cidade de Santo Antônio da Patrulha, estado do Rio Grande do Sul. De acordo com dados fornecidos pela empresa, a queima da casca de arroz ocorre em um intervalo de tempo médio de 5 segundos, numa faixa de temperatura compreendida entre 600 e 800°C. A remoção das cinzas da fornalha ocorre por lavagem a cada três horas.

Todos os reagentes utilizados nesse experimento apresentam grau de pureza analítico. Água destilada foi empregada em todas as soluções utilizadas.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

A preparação dos adsorventes CA, CCA, CAH⁺ e CCAH⁺ foi realizada conforme subitens abaixo descritos.

3.2.1 CA e CCA

Para preparação das amostras de CA e CCA foi realizada moagem em liquidificador com posterior peneiramento para obtenção de material adsorvente apresentando tamanho de partícula com *mesh* 28. Na sequência, os adsorventes foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas.

3.2.2 CAH⁺ e CCAH⁺

Para preparação das amostras de CAH⁺ e CCAH⁺ foi realizada moagem em liquidificador com posterior peneiramento para obtenção de material adsorvente apresentando tamanho de partícula com *mesh* 28. Na sequência, os adsorventes foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas. Frações de ambos os adsorventes foram submetidas a tratamento com ácido sulfúrico (1 % m/v), realizado em autoclave a 121 °C e 1 atm por 60 minutos, com relação sólido/líquido (1:10). Em seguida, os adsorventes foram filtrados e lavados com água destilada até pH neutro e, posteriormente, secos em estufa a 105°C por 24 horas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram submetidos às caracterizações descritas nos subitens abaixo.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para determinação da morfologia, os diferentes adsorventes foram submetidos à análise em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM 6060), sendo previamente secos e metalizados em suportes (*stubs*) com uma fina camada de ouro. A análise foi realizada no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Para caracterização da estrutura cristalina, os adsorventes foram analisados em um difratômetro (SIEMENS D500), com 2θ variando de 10° a 100° , passo de $0,05^\circ$, e tempo de contagem de 1 segundo. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Difractometria de Raios x, no Instituto de Física da UFRGS. Foram aplicadas aos difratogramas o “Refinamento Rietveld” ou “Refinamento Estrutural” utilizando os programas FullProf e WinPLOTR da FullProf Suite ⁵⁴⁻⁵⁶.

3.3.3 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Para identificação dos grupos funcionais de superfície foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho (IR) para os diferentes adsorventes estudados, na região de infravermelho (faixa de 400 a 4000) cm^{-1} , em pastilhas de KBr, empregando dois equipamentos: IR SHIMADZU (Prestige-21) da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS e o IR NICOLET 6700 do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS.

3.3.4 Análise superficial pela isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A área superficial e a distribuição de tamanho de poro foram estimadas baseadas nas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio em um equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. As amostras foram previamente aquecidas a 120 °C, sob vácuo, por 12h. As áreas específicas foram estimadas usando a isoterma BET (Brunauer, Emmett eTeller) e a distribuição de tamanho dos microporos foi obtida empregando os métodos DFT (Density Functional Theory) e Horvath-Kawazoe. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Sólidos e Superfícies, no Instituto de Química da UFRGS.

3.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção estão divididos nos seguintes tópicos.

3.4.1 Preparação da solução de dicromato de potássio

A solução estoque de cromo foi preparada com concentração de 200mg/L a partir de 0,5658g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em 1000 mL de solução. A partir dessa solução estoque foram realizadas diluições conforme concentrações desejadas. Todas as soluções de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) foram submetidas a ajustes de pH utilizando soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, preparadas na proporção de 1:1.

3.4.2 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados, em duplicata, com o uso de incubadora SHAKER refrigerada (Solab, SL-223), onde foram dispostos erlenmeyers em agitação de 180rpm e 25°C, conforme figuras 9 e 10. Nestas condições, avaliou-se o efeito da dosagem de adsorvente, pH da solução, concentração inicial de adsorvato e tempo de interação.

Figura 9 - Incubadora SHAKER a 25°C e 180rpm.



Fonte: Autora (2019).

Figura 10 - Erlenmeyers dipostos em shaker.



Fonte: Autora (2019)

O método espectrofotométrico foi escolhido para análise de cromo devido à facilidade e praticidade de uso e quantificação. Utilizou-se o espectrofotômetro (Perkin-Elmer, modelo LAMBDA™ 265 UV/Vis), conforme figura 11, e cubetas de

quartzo para leitura no comprimento de onda de 540nm. A metodologia utilizada para quantificação do cromo hexavalente baseia-se na reação difenilcarbazida em meio ácido, obtendo soluções de coloração vermelho violeta. A metodologia está disponível no *Standard Methods* (APHA⁵⁷) com denominação de 3500-Cr D (método colorimétrico), ressaltando que esse método é exclusivo para determinação de Cr(VI). A curva de calibração apresenta R^2 de 0,99907.

Figura 11 - Espectrofotômetro empregado na quantificação de cromo.



Fonte: Autora (2019)

3.4.2.1 Efeito da dosagem de adsorvente

A influência da dosagem de adsorvente foi avaliada empregando 1,0 e 3,0 g (respectivamente 5g.L^{-1} e 15g.L^{-1}) de adsorventes, na presença de 200 mL de solução com concentração inicial de cromo de 5mg.L^{-1} e pH 3.

3.4.2.2 Efeito do pH da solução

A influência do pH da solução foi investigada nos valores de 1, 3, 5 e 7, utilizando 1,0 g de adsorvente em contato com 200 mL de solução com concentração inicial de cromo de 5mg.L^{-1} .

3.4.2.3 Efeito da concentração inicial de cromo

Empregou-se 200 mL de soluções com concentrações iniciais de 5, 20, 45, 52,5, 60, 72,5, 85 e 100 mg/L, em pH 1, em contato com 1,0 g de adsorvente. O mesmo procedimento foi empregado, também, para 3,0 g de adsorvente em soluções com concentrações iniciais de 5, 20 e 45 mg.L⁻¹, em pH 1.

3.4.2.4 Efeito do tempo de interação

O efeito do tempo de interação foi avaliado em 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 4 e 24 horas para os sistemas estudados nos itens 3.4.2.1 e 3.4.2.2. Preferiu-se, entretanto, apresentar os resultados obtidos para as concentrações iniciais de cromo de 20 e 45 mg.L⁻¹.

3.4.3 Estudo de isothermas de adsorção

Comumente, Langmuir e Freundlich são as isothermas mais utilizadas para descrição de processos de adsorção. Portanto, os dados para o equilíbrio obtido para a adsorção do cromo nos diferentes adsorventes estudados foram analisados empregando estes dois modelos, conforme descritos nos itens 1.3.2.1 e 1.3.2.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão descritos nos itens a seguir.

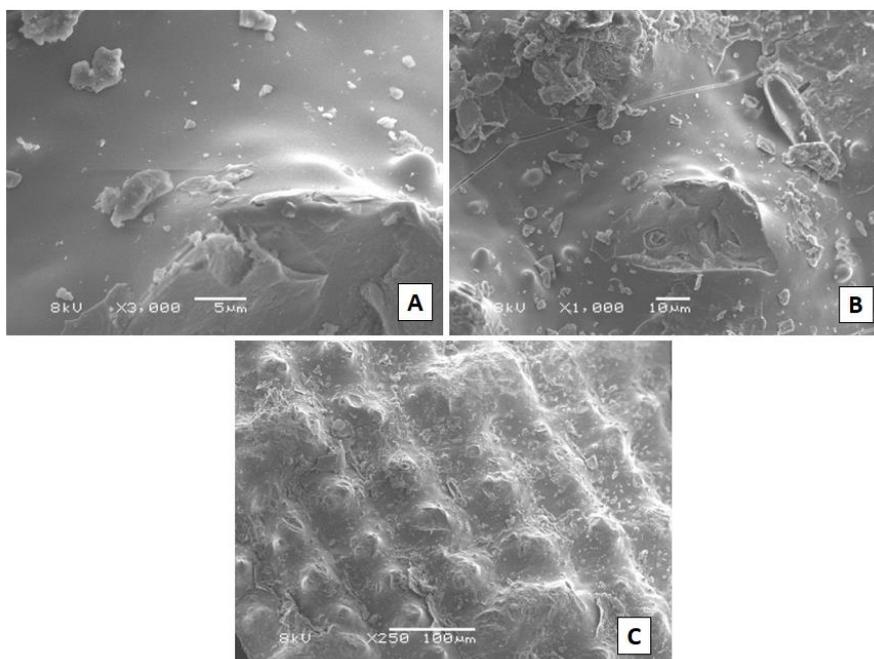
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os resultados obtidos referentes à avaliação das características dos adsorventes estudados estão apresentados nos tópicos abaixo.

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas respectivamente para a casca de arroz (CA), cinza da casca de arroz (CCA), casca de arroz submetida a tratamento ácido (CAH+) e cinza da casca de arroz submetida a tratamento ácido (CCAH+).

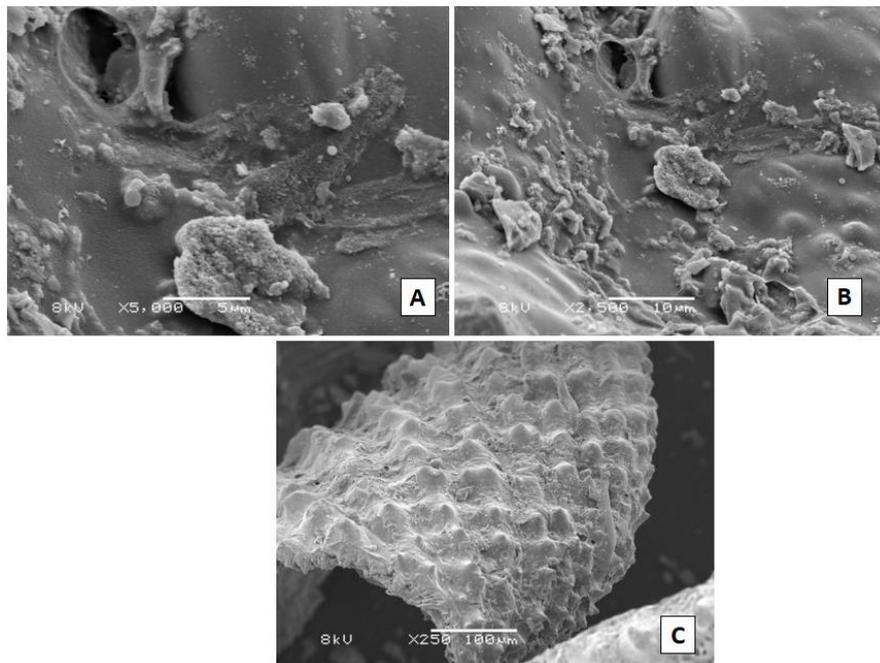
Figura 12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a casca de arroz (CA).



A) 3000x (5µm), B) 1000x (10 µm), C) 250x (100 µm).

Fonte: Autora (2019).

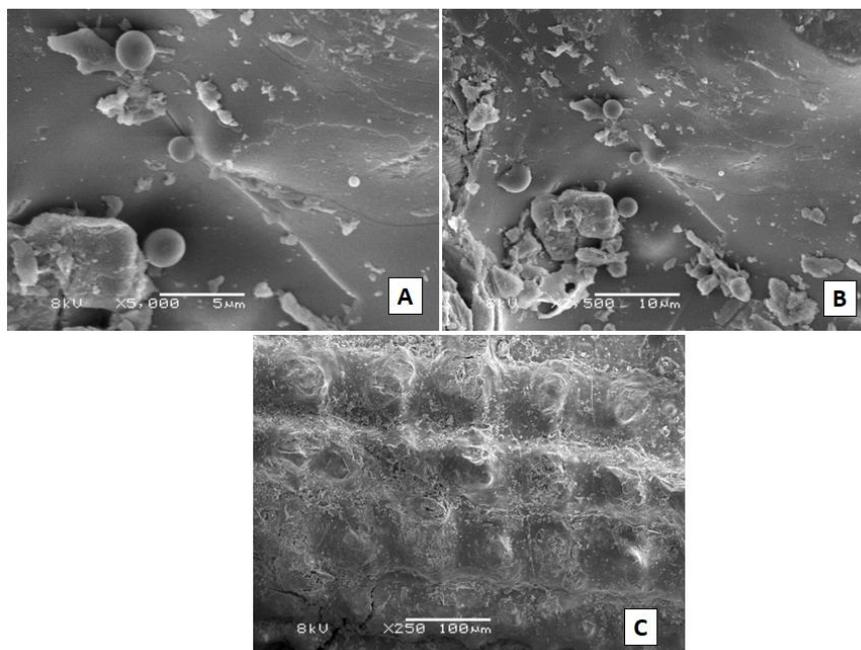
Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a cinza da casca de arroz (CCA).



A) 5000x (5μm), B) 2500x (10 μm), C) 250x (100 μm).

Fonte: Autora (2019).

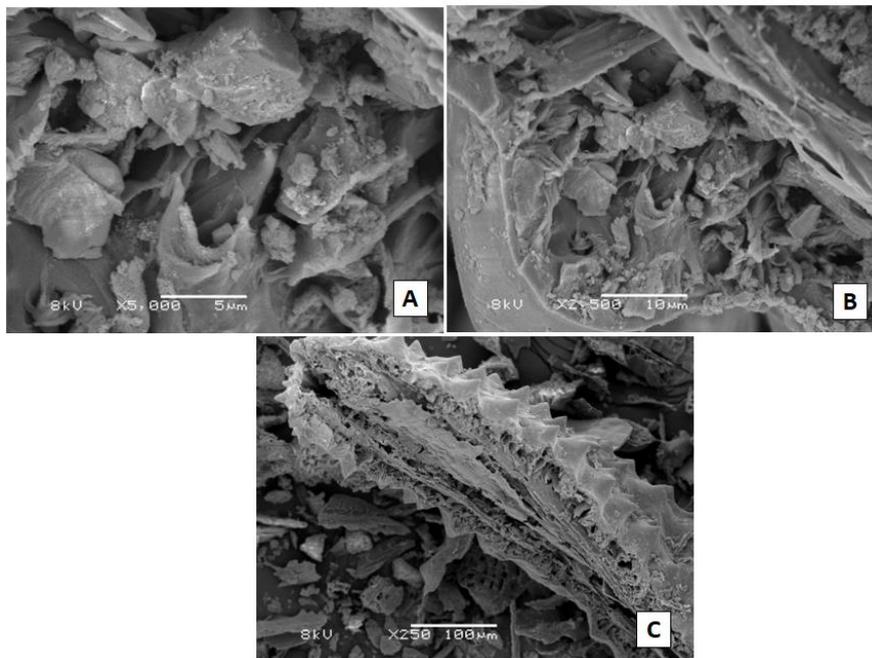
Figura 14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a casca de arroz submetida a tratamento ácido (CAH+).



A) 5000x (5μm), B) 2500x (10 μm), C) 250x (100 μm).

Fonte: Autora (2019).

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a cinza da casca de arroz submetida a tratamento ácido (CCA+).



A) 5000x (5 μ m), B) 2500x (10 μ m), C) 250x (100 μ m).

Fonte: Autora (2019).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, na magnificação de 250x (itens C), revelaram superfícies rugosas típicas da morfologia da casca de arroz, para todos os adsorventes estudados.

Em maiores magnificações, pode-se observar que a CA apresentou uma superfície contínua, densa, consideravelmente homogênea e compacta, apresentando poucas irregularidades. Quando submetida a tratamento ácido, verifica-se mudança na morfologia com aumento da irregularidade do material.

Com relação à CCA, observa-se a presença de cavidades e um aumento considerável no grau de irregularidade. A presença de materiais total ou parcialmente incombustos pode ser evidenciada. Esse material quando submetido a tratamento ácido, por sua vez, apresenta uma superfície altamente heterogênea, com uma série de cavidades de diferentes dimensões e finos poros dispostos aleatoriamente em toda a estrutura.

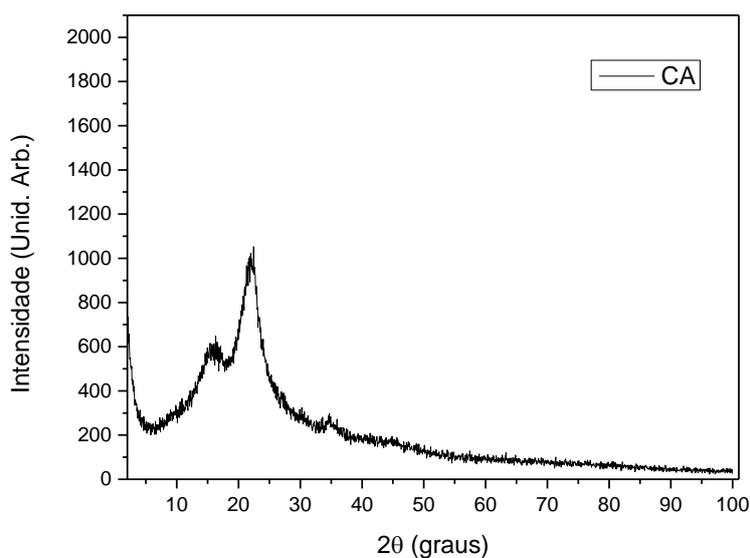
De forma geral, os materiais resultantes do tratamento ácido apresentam maior irregularidade e maior número de cavidades em suas superfícies. O aumento da heterogeneidade é decorrente da deterioração da matriz após os tratamentos térmico e químico, consequência da decomposição parcial da celulose, hemicelulose e lignina

e/ou, ainda, atribuída à oxidação e/ou evaporação dos compostos orgânicos que foram convertidos em gases durante o processo de combustão. Evidencia-se, na CCAH+, aumento do número de cavidades e poros, e níveis de desordem relevantes na superfície, sendo fatores intimamente ligados à eficiência do processo de adsorção.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

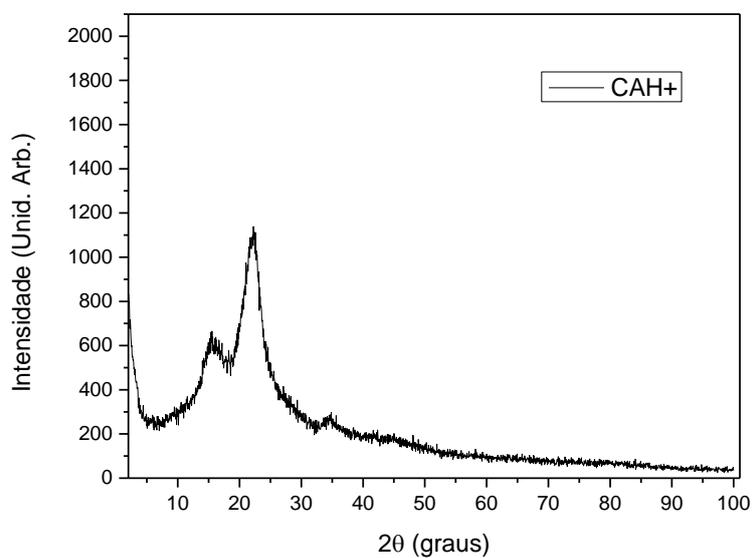
Nas figuras 16, 17, 18 e 19 são apresentados os difratogramas para os adsorventes CA, CAH+, CCA e CCAH+, respectivamente.

Figura 16- Difratograma bruto de Raios X bruto referente à CA.



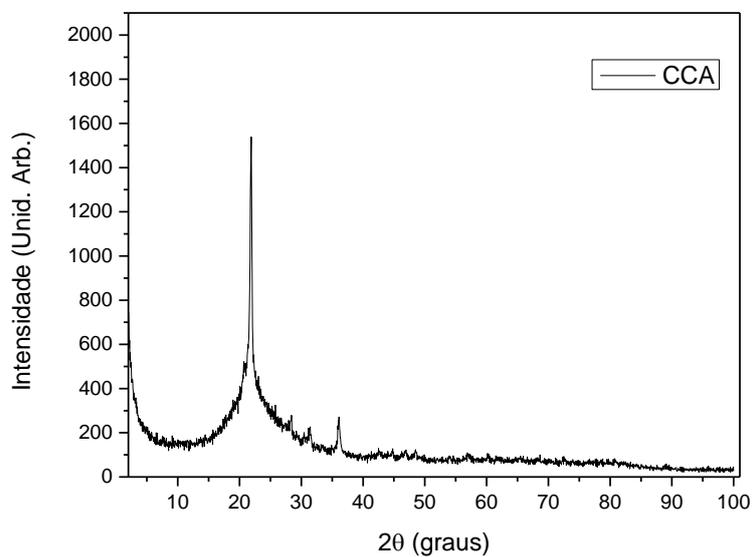
Fonte: Autora (2019).

Figura 17- Difratoograma bruto de Raios X referente à CAH+.



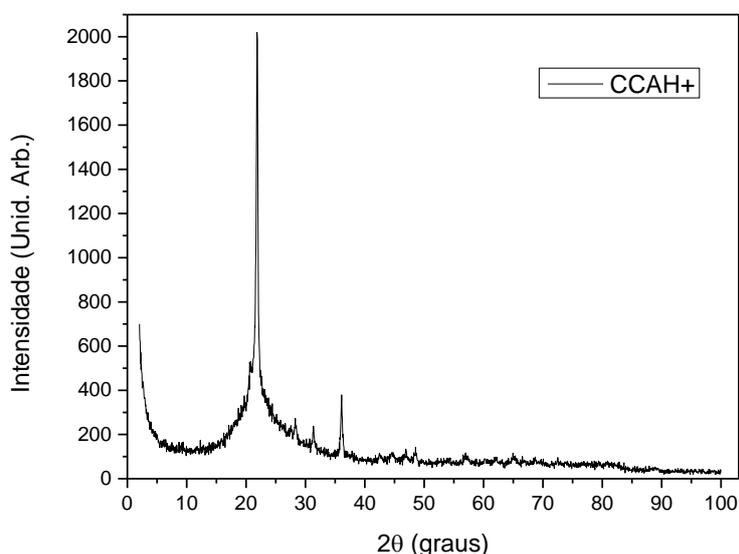
Fonte: Autora (2019).

Figura 18- Difratoograma bruto de Raios X referente à CCA.



Fonte: Autora (2019).

Figura 19- Difratoograma bruto de Raios X referente à CCAH+.



Fonte: Autora (2019).

Os difratogramas revelam, para todos os adsorventes, picos com valores próximos a 2θ de 16° ; $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$. Segundo Halal *et al.*⁵⁸ picos nessa região são característicos de materiais lignocelulósicos. Os pequenos desvios observados nos difratogramas dos adsorventes CA e CAH+ podem ser indicações de amorficidade apresentada pelos materiais.

A análise dos dados brutos foi realizada pelo Método de Refinamento de Rietveld ou refinamento dos parâmetros estruturais. O grau de cristalinidade apresentado pelos adsorventes estudados encontra-se na tabela 3, e foi determinado a partir da equação 6, onde X_A refere-se à cristalinidade do material, A_C representa a área cristalina e A_A representa a área amorfa, determinadas computacionalmente pelos dados exibidos nos difratogramas. Entretanto, o método aplicado pode apresentar elevados erros associados às análises de difração de Raios X, chegando a valores próximos de 2%. Sendo assim, pode-se concluir que o adsorvente CCAH+ apresenta uma maior fração cristalina do que o adsorvente CCA, e que os adsorventes CA e CAH+ não apresentam cristalinidade detectável⁵⁹.

$$X_A = \frac{A_C}{A_C + A_A} \quad (6)$$

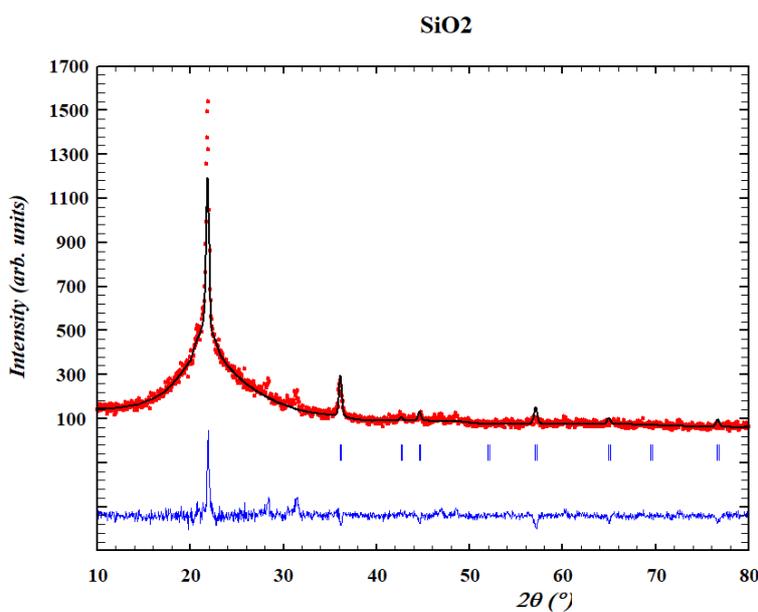
Tabela 3- Grau de cristalinidade apresentado em cada adsorvente

Amostra	Cristalinidade	Erro (%)
CAH+	2%	~ 2%
CA	3%	~ 2%
CCA	6%	~ 2%
CCA+	9%	~ 2%

Fonte: Autora (2019).

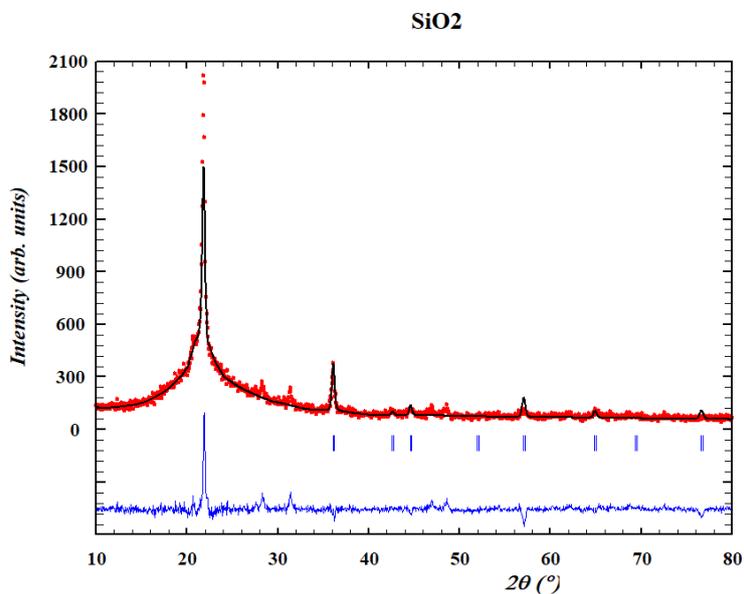
Para os adsorventes CCA e CCAH+, que apresentaram maior grau de cristalinidade, foram gerados perfis de difração obtidos pelo Refinamento Rietveld a partir dos dados apresentados nos respectivos difratogramas brutos (figuras 20 e 21). Estes perfis demonstram a presença de SiO₂ com estrutura cristalina cúbica, denominada por β -cristobalita⁶⁰. A ilustração da estrutura resultante para ambos os adsorventes (CCA e CCAH+) encontra-se na figura 22, visto que apresentaram parâmetros de rede semelhantes. As arestas obtidas para CCA e CCAH+ foram respectivamente, $7,031653 \pm 0,002236 \text{ \AA}$ e $7,033858 \pm 0,001842 \text{ \AA}$.

Figura 20- Perfil de difração obtido pelo Refinamento Rietveld a partir dos dados gerados no difratograma bruto do adsorvente CCA.



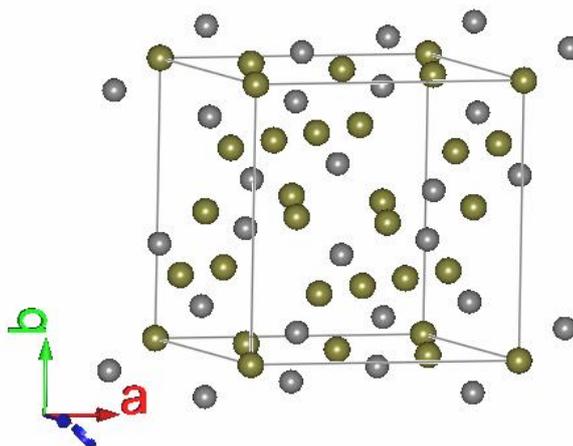
Fonte: Autora (2019).

Figura 21- Perfil de difração obtido pelo Refinamento Rietveld a partir dos dados gerados no difratograma bruto do adsorvente CCAH+.



Fonte: Autora (2019).

Figura 22- Estrutura cristalina dos adsorventes CCA e CCAH+.



Fonte: Autora (2019).

Segundo Oda⁶¹, a cristalinidade é determinada pela temperatura do processo e estruturas amorfas são obtidas em temperatura inferiores a 700°C. Para a obtenção de CCA reativas, Mehta e Monteiro⁶² propõem que a temperatura de calcinação deve

variar entre 500 °C e 700 °C. Carvalho⁶³, por sua vez, sugere que o aumento da temperatura e do tempo de residência favorecem a cristalinidade e Hasparik⁶⁴ indica a formação de sílica amorfa em temperaturas entre 550 e 700°C. Por outro lado, Payá *et al*⁶⁵ sugerem que temperaturas acima de 600°C remetem a cinzas parcialmente cristalinas.

A temperatura e o tempo de combustão afetam diretamente nas características físicas e químicas da cinza produzida. Tempos de queima consideravelmente baixos geram cinzas com maior amorficidade. A cor da cinza produzida está vinculada à presença de impurezas inorgânicas e ao carbono residual presente, isto é, quando a casca sofre combustão parcial, a cinza resultante apresentará coloração escura (preta). Quando, por outro lado, a cinza apresentar coloração acinzentada ou branca considera-se que a casca foi totalmente combusta, com completa oxidação do carbono e formação de sílica cristalina⁶⁶. No presente trabalho, a cinza utilizada apresenta coloração preta, portanto, resultante de um processo de queima parcial e com maior grau de amorficidade, conforme verificado através da análise de difração de raios X e demonstrado na tabela 3. Sabe-se que o grau de cristalinidade influencia no processo de adsorção, sendo as estruturas predominantemente amorfas as mais utilizadas para esse fim.

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho (IR)

As análises de IR não são apresentadas nesse trabalho, pois ainda se encontram em andamento. As primeiras tentativas de análises demonstraram contaminação no reagente brometo de potássio utilizado na confecção das pastilhas para realização das análises por transmitância no IR.

4.1.4 Análise superficial pela isoterma de BET

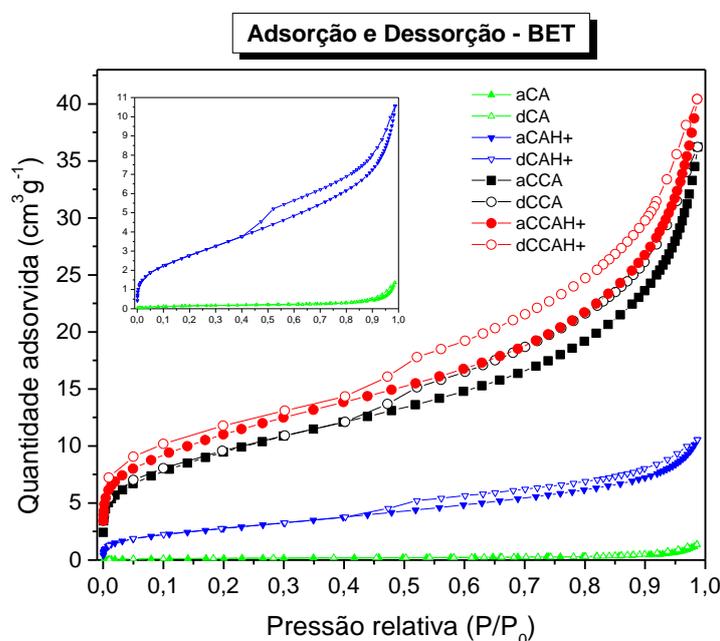
A figura 23 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os quatro adsorventes estudados. Observa-se que as isotermas apresentadas pelos adsorventes CCAH+, CAH+ e CCA apresentam duas regiões de inflexões distintas: a primeira inflexão na região de baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) e uma segunda inflexão na região de valores de pressão relativa maiores ($P/P_0 > 0,4$). De acordo com a IUPAC, a primeira região é característica de microporosidade (poros com diâmetros

menores que 2 nm) e a segunda região, característica de mesoporidade (poros com diâmetros entre 2 e 50 nm). A isoterma apresentada pelo adsorvente CA demonstra que esse material é não poroso.

A tabela 4 apresenta os valores de área superficial obtidos para os diferentes adsorventes, através da isoterma de BET. Pode-se constatar que, de forma geral, os materiais estudados apresentam baixa área superficial, com valores de 39 ± 2 , 34 ± 2 e $10 \pm 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para CCAH+, CCA e CAH+, respectivamente, e que a CA apresenta-se como material não poroso, com área superficial não significativa ($0,6 \pm 0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

As figuras 24 e 25 apresentam a distribuição do tamanho dos poros obtida através da aplicação de dois tratamentos: DFT (*Density Functional Theory*) e Horvath-Kawazoe. É possível observar que os diâmetros médios dos poros apresentados pelos adsorventes CCAH+, CAH+ e CCA estão situados na faixa de 1,2 a 1,5 nm para o primeiro tratamento, e na faixa de 0,7 a 0,9 nm para o segundo tratamento, todos abaixo de 2 nm, demonstrando, portanto, que os materiais são microporosos. Observa-se, ainda, que o adsorvente CA não apresenta porosidade significativa conforme já apresentado na tabela 4.

Figura 23- Isotermas de adsorção e dessorção obtidas pela isoterma de BET.



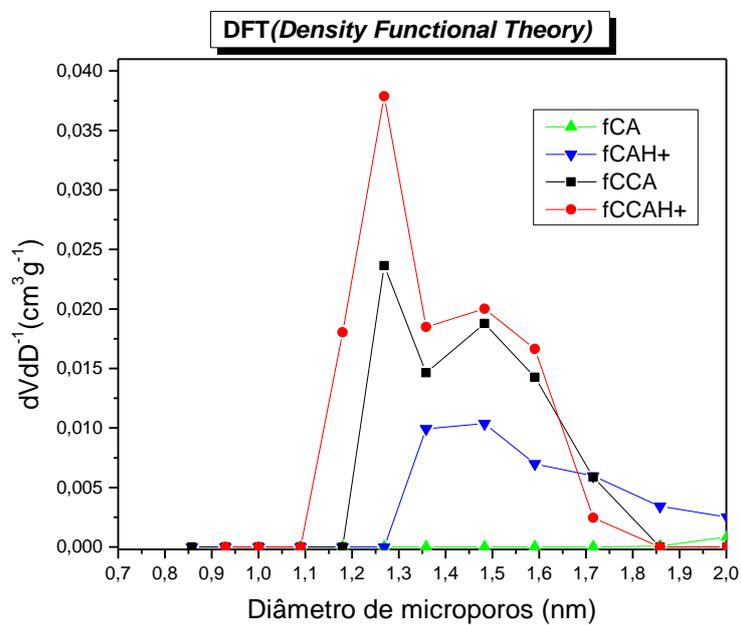
Fonte: Autora (2019).

Tabela 4 – Área superficial dos adsorventes estudados determinada pela isoterma de BET.

Amostra	Área Superficial (m^2g^{-1})
CA	$0,6 \pm 0,5$
CCA	34 ± 2
CAH+	10 ± 1
CCA H+	39 ± 2

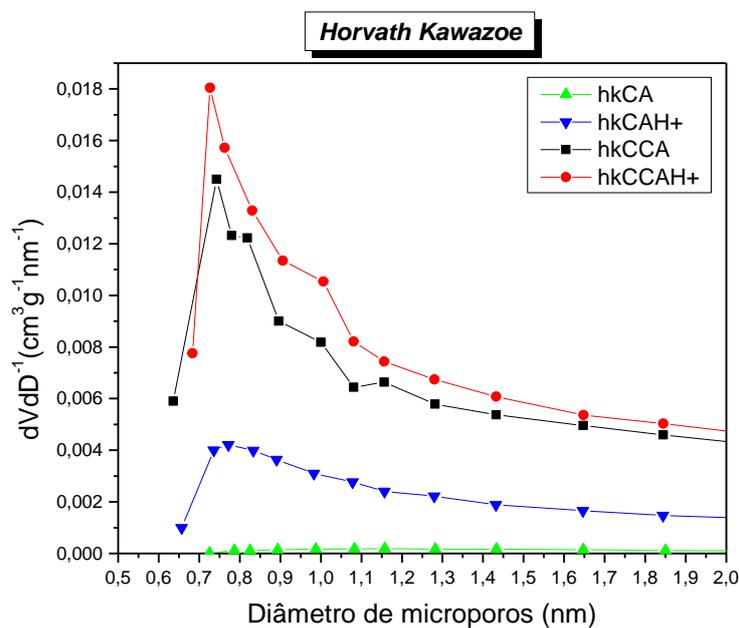
Fonte: Autora (2019).

Figura 24- Método DFT para análise da distribuição do tamanho de microporos.



Fonte: Autora (2019).

Figura 25- Método Horvath Kawazoe para análise da distribuição do tamanho de microporos.



Fonte: Autora (2019).

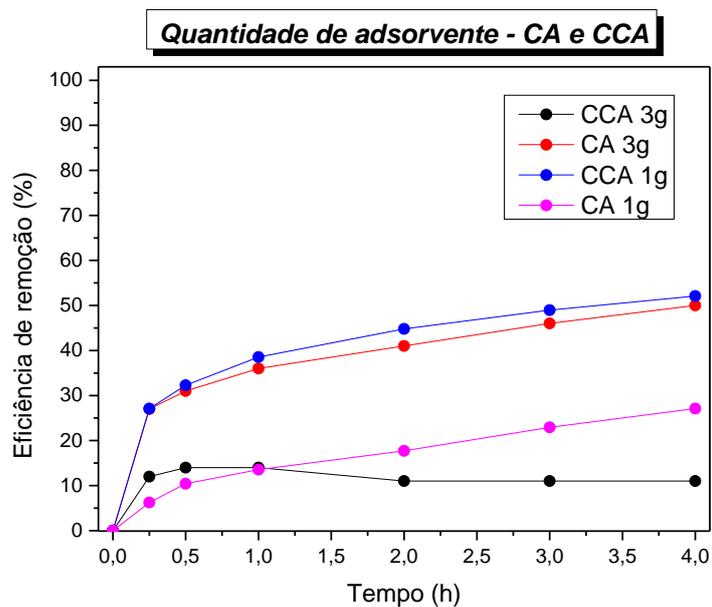
4.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CROMO

Os seguintes parâmetros foram avaliados nos ensaios de adsorção de cromo hexavalente pelos adsorventes empregados.

4.2.1 Efeito da dosagem de adsorvente

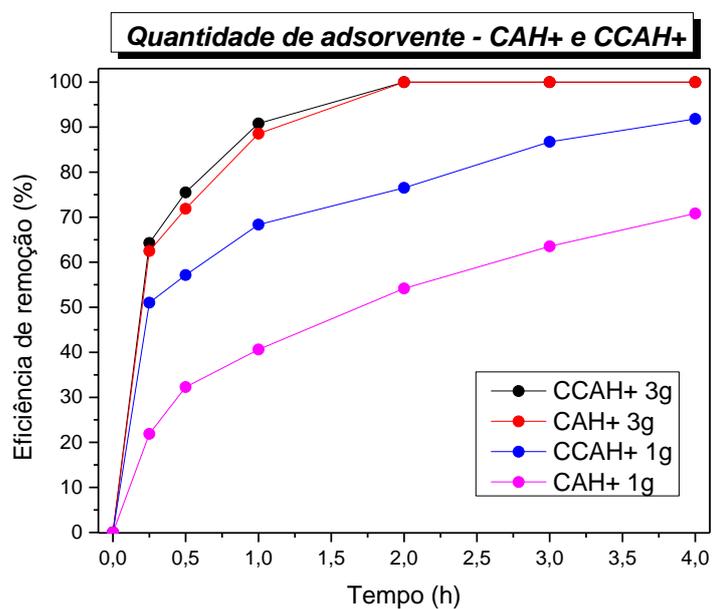
As figuras 26 e 27 apresentam o efeito da dosagem de adsorvente (para 1,0 e 3,0 g) em relação à eficiência de remoção, empregando uma concentração inicial de 5mg.L^{-1} de cromo, em pH 3. A figura 26 se aplica aos adsorventes CCA e CA (sem tratamento ácido) e a figura 27, aos adsorventes CCAH+ e CAH+ (com tratamento ácido), respectivamente.

Figura 26- Eficiência de adsorção da CA e da CCA para diferentes dosagens de adsorventes.



Fonte: Autora (2019)

Figura 27- Eficiência de adsorção da CAH+ e da CCAH+ para diferentes dosagens de adsorvente



Fonte: Autora (2019)

De forma geral, observa-se que o aumento da quantidade de adsorvente potencializa a remoção de cromo no sistema e que os adsorventes submetidos ao tratamento ácido apresentaram aumento significativo na capacidade de remoção, sendo que os adsorventes CCAH+ e CAH+ (para a dosagem de 3,0 g) apresentaram

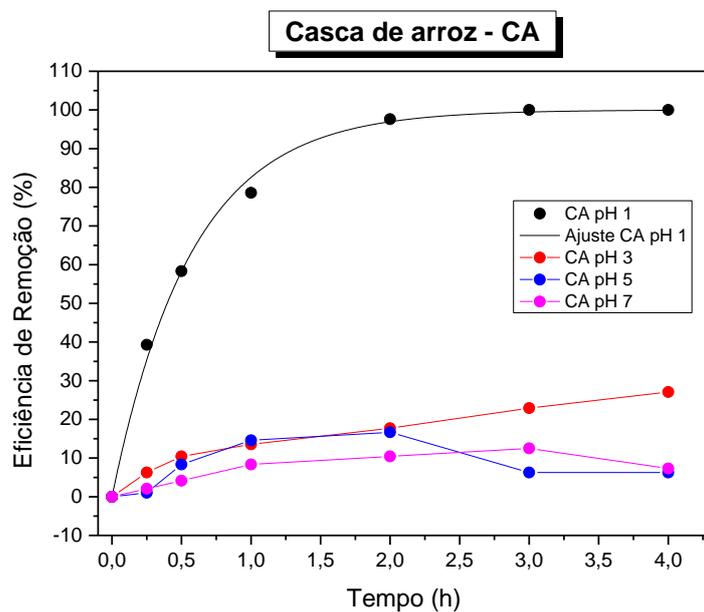
eficiência de 100%, com cerca de 2h de interação. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento da área superficial (em virtude do tratamento ácido), conforme demonstrado pelos valores de área superficial apresentados na tabela 4, e, também, provavelmente, devido à maior disponibilidade de grupos funcionais de superfície para interação com o cromo da solução (em virtude, também, do tratamento ácido). Essa última afirmação necessita ser confirmada pela análise de IR.

Diferente dos demais adsorventes, não foi evidenciada para a CCA a potencialização da remoção de cromo Cr(VI) com o aumento da dosagem de adsorvente. Tal fato pode estar relacionado, com a obstrução dos sítios ativos por conglomerados de partículas sólidas, que dificultam a interação das espécies de cromo sobre a superfície do adsorvente⁶⁷.

4.2.2 Efeito do pH

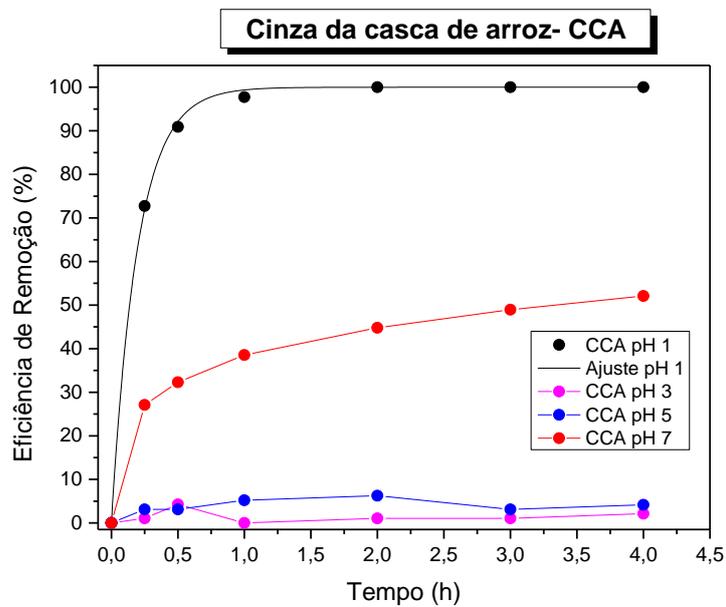
As figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam o efeito do pH em relação à eficiência de remoção de cromo para soluções com concentração inicial de 5 mg.L⁻¹ de cromo. Uma série de experimentos foram realizados utilizando 1,0 g de adsorvente CA, CCA, CAH⁺ e CCAH⁺, respectivamente. Observa-se maior tendência de remoção em baixos valores de pH, verificando-se que os melhores resultados são obtidos em pH próximo a 1, condizente com os dados reportados na literatura, que reportam o favorecimento do processo de adsorção de cromo em pH ácido³¹⁻³⁶. Segundo Srivastava, Weng e Sharma⁶⁸ e Zeljkovic *et al.*⁶⁹, a presença do íon HCrO₄⁻ é predominante em meio ácido, conforme figura 32. O efeito do pH está associado às interações que podem ocorrer entre as diferentes espécies de cromo e a carga estabelecida na superfície dos adsorventes. Segundo Altun e Kar⁷⁰, a remoção está intimamente vinculada à protonação da superfície do adsorvente, o que, por consequência resulta na elevada adsorção de cromo na forma aniônica, devido à atração eletrostática estabelecida. Ao aumentar o pH, a interação do íon HCrO₄⁻ com a superfície do adsorvente é enfraquecida pela predominância de íons OH⁻, sendo afetada pela competição dos demais íons presentes na solução, diminuindo a eficiência de adsorção.

Figura 28- Efeito do pH para casca de arroz – CA.



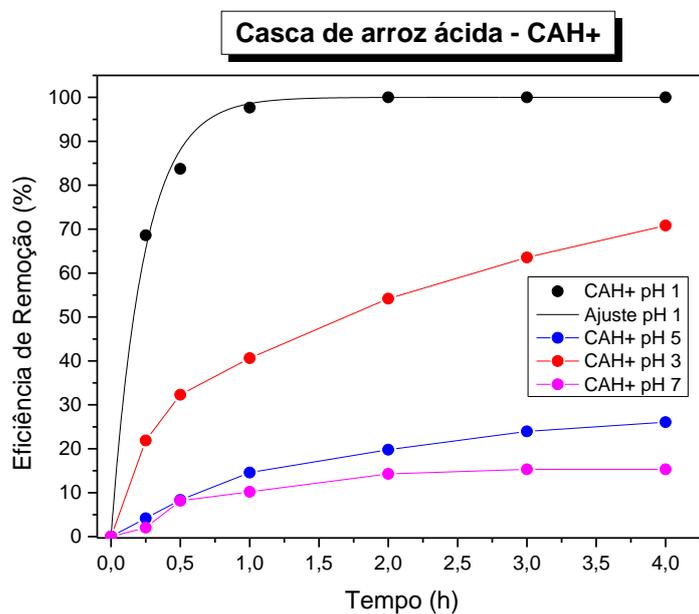
Fonte: Autora (2019).

Figura 29- Efeito do pH para a cinza da casca de arroz – CCA



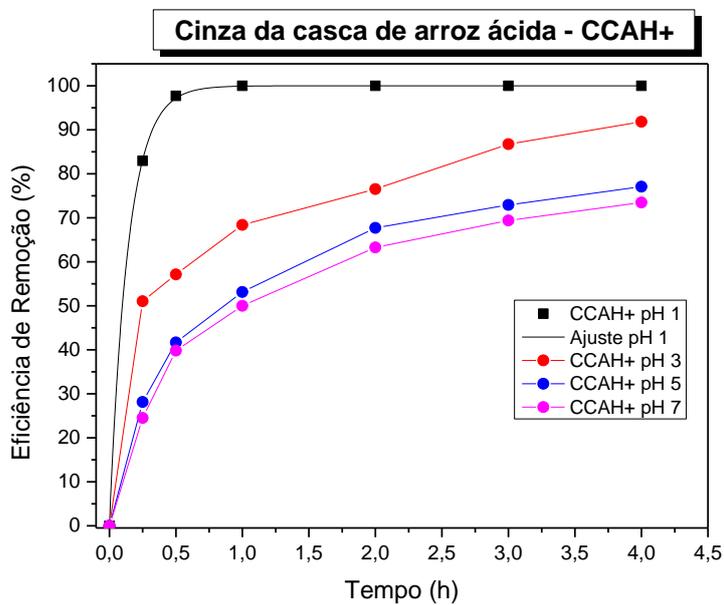
Fonte: Autora (2019).

Figura 30- Efeito do pH para a casca de arroz ácida – CAH+



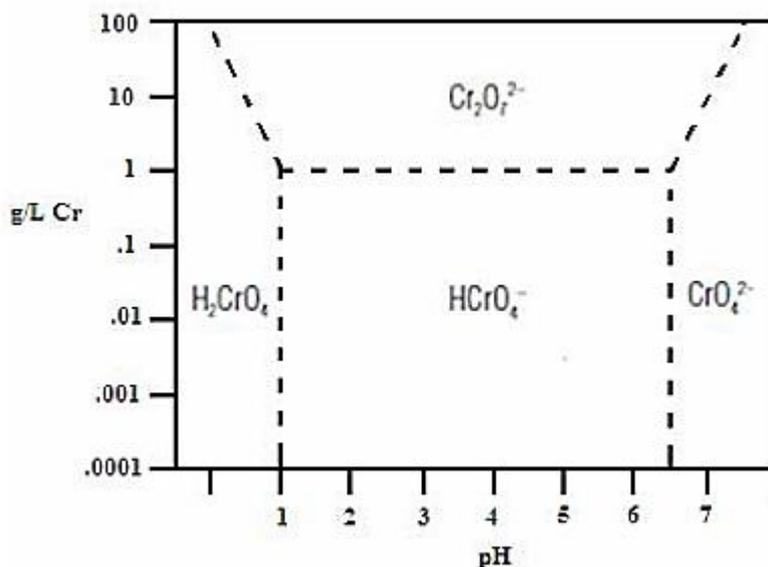
Fonte: Autora (2019).

Figura 31 - Efeito do pH para cinza da casca de arroz ácida – CCAH+



Fonte: Autora (2019)

Figura 32- Distribuição relativa das espécies de Cr(VI) em solução conforme concentração e pH.



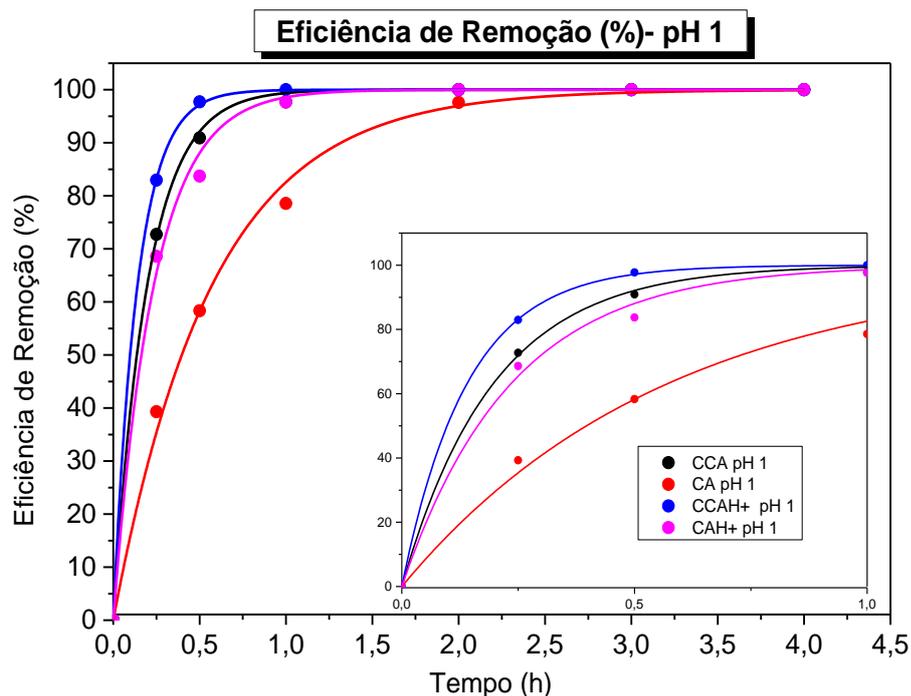
Fonte: Zeljkovic *et al.*⁶⁹

Todos os adsorventes apresentaram remoção de 100% em pH 1 em períodos inferiores duas horas, a exceção da CA, que apresentou a totalidade de remoção próximo a duas horas (97,62%). Em pH 3, CAH⁺ e CCAH⁺ apresentaram remoção de 70,83% e 91,40% em quatro horas, respectivamente. No mesmo período de tempo, em pH 5 e 7, somente a CCAH⁺ apresentou valores significativos de remoção, correspondendo, respectivamente a 77,08% e 73,47%. CA e CCA não mostraram resultados eficientes de remoção em pH 3, assim como CA, CCA e CAH⁺ não se mostraram atrativas para uso em pH 5 e 7.

A fim de avaliar o comportamento do sistema de adsorção em baixo pH, optou-se por modelar as curvas, caracterizando matematicamente a influência expressiva do pH 1 no processo de adsorção (figura 33). A partir da modelagem obteve-se a equação 7, onde y representa a porcentagem de remoção e x o tempo de interação. Tal equação apresenta apenas um parâmetro ajustável denominado “b”, que aumenta proporcionalmente com a porcentagem de adsorção, apresentada pelos diferentes adsorventes.

$$y = 100. (1 - \exp(-\frac{b}{x})) \quad (7)$$

Figura 33- Curvas ajustadas para eficiência de remoção dos adsorventes em pH 1.



Fonte: Autora (2019).

A tabela 5 descreve o R_{adj}^2 e o parâmetro “b”, para os ajustes dos dados dos adsorventes descritos na figura 32.

Tabela 5 - R_{adj}^2 e o parâmetro “b” para ajuste dos dados de pH 1.

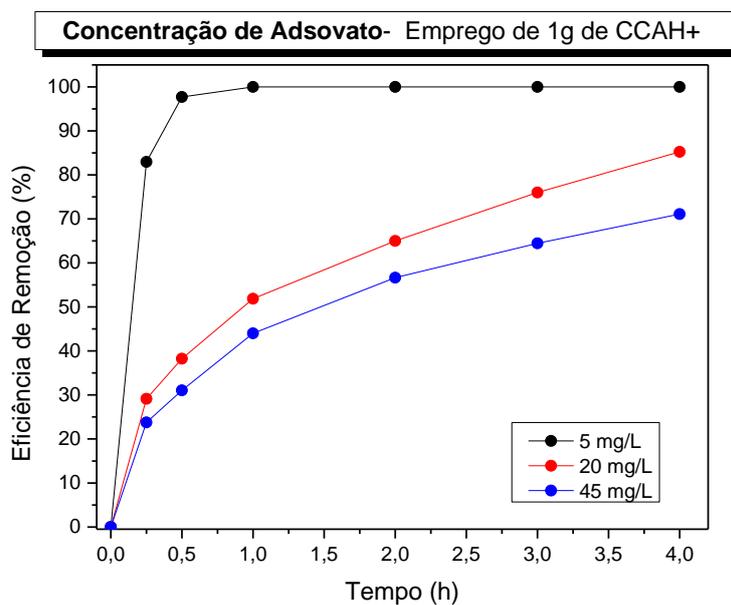
	CA	CAH+	CCA	CCAH+
R_{adj}^2	0,996	0,996	0,999	0,999
B	1,747	4,251	5,079	7,122

Fonte: Autora (2019).

4.2.3 Efeito da concentração inicial de cromo

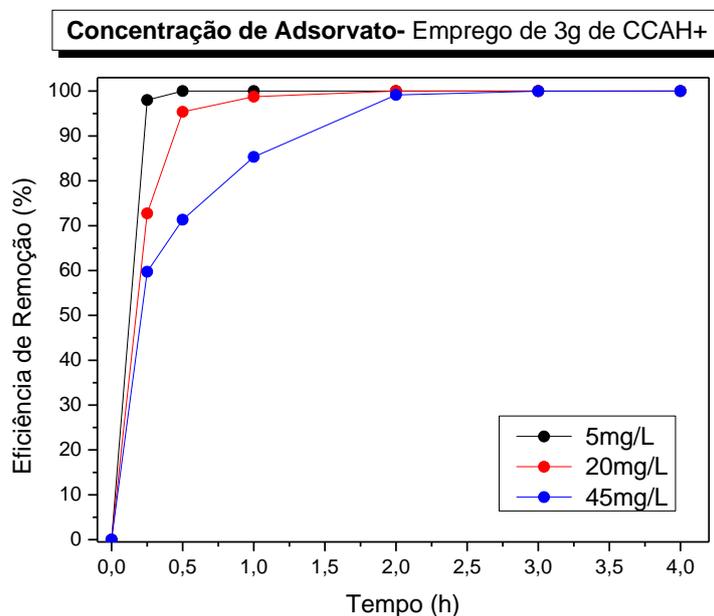
As figuras 34 e 35 apresentam o efeito da concentração inicial de cromo (5mg.L^{-1} , 20 e 45mg.L^{-1}), em pH 1, para o adsorvente CCAH+ nas dosagens de 1,0 e 3,0 g.

Figura 34- Concentração inicial de cromo para de 1g de adsorvente CCAH+



Fonte: Autora (2019).

Figura 35- Concentração inicial de cromo para o emprego de 3g de CCAH+



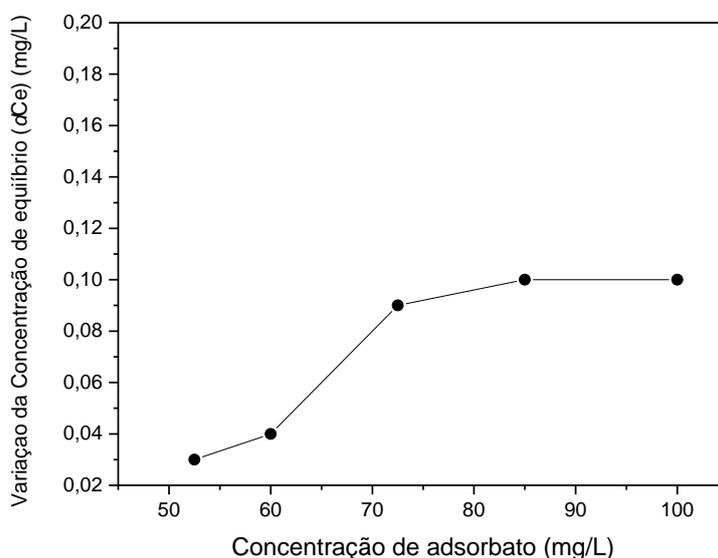
Fonte: Autora (2019)

Pode-se observar que 100 % de remoção é alcançado na concentração de 5 mg.L^{-1} de cromo, independente da dosagem de adsorvente (1,0 ou 3,0 g). Observa-se na figura 34, ainda, que a remoção de 20 mg.L^{-1} e 45 mg.L^{-1} apresentaram

respectivas eficiências de 82,25% e 71,11%, em um período de quatro horas, e 100% e 98,00% em um período de 24 horas (não ilustrado). A adição de 3,0 g de adsorvente resultou na remoção completa de todas as concentrações testadas no período de duas horas.

Para avaliar a influência da concentração de adsorbato no período de 24 horas, utilizou-se soluções com 5, 20, 45, 52,5, 60, 72,5, 85 e 100mg/L em contato com 1,0 g de adsorvente. Avaliando-se os pontos finais observa-se a tendência a constância da variação da concentração de equilíbrio entre adsorbente e adsorbato, observado na figura 36.

Figura 36- Variação da concentração de equilíbrio (C_e) em função da concentração de adsorbato



Fonte: Autora (2019)

4.2.4 Efeito do tempo de interação

O tempo ótimo de interação é um parâmetro muito significativo em termos de remoção de um poluente, estando relacionado com o custo total e a viabilidade do processo, pois o aumento no tempo do processo corresponde a maiores gastos de energia. Foram avaliados os tempos de 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 4 e, em alguns casos, de 24 horas, para todos os itens descritos em 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3.

Para todos os adsorventes, o percentual de remoção de cromo aumentou com o tempo de contato. Foram obtidas elevadas taxas de remoção para o período de 24 horas em todos os adsorventes analisados no pH 1, e remoções medianas para pH 3. Altas taxas de adsorção foram registradas para tempos iniciais, em virtude da abundância de sítios favoráveis às interações adsorvente/adsorvato.

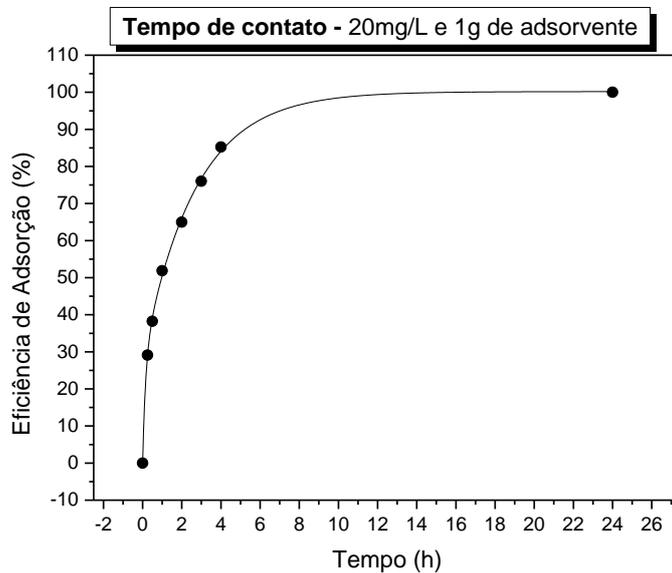
Segundo Altun e Kar⁷⁰, durante o estágio inicial de adsorção, os poucos mesoporos são saturados com os íons de cromo, e durante os estágios posteriores, a taxa de adsorção diminui em decorrência dos íons, serem difundidos para dentro dos microporos, resultando em uma maior resistência devido maior impedimento estérico, e, demandando, portanto, longos tempos de interação.

A fim de estimar o tempo para alcançar o equilíbrio do processo de adsorção, lançou-se mão de ajustes matemáticos. Devido a necessidade de um maior número de pontos, são apresentadas nas figuras 37 e 38 estimativas para determinação do tempo de equilíbrio respectivas às concentrações de 20 e 45mg.L⁻¹. Os ajustes foram realizados utilizando a equação 8, onde y e x são respectivamente porcentagem de eficiência de adsorção e tempo e t, y₀ e A referem-se a parâmetros ajustáveis

$$y = A1 * \exp\left(\frac{x}{t_1}\right) + A2 * \exp\left(\frac{x}{t_2}\right) + y_0 \quad (8)$$

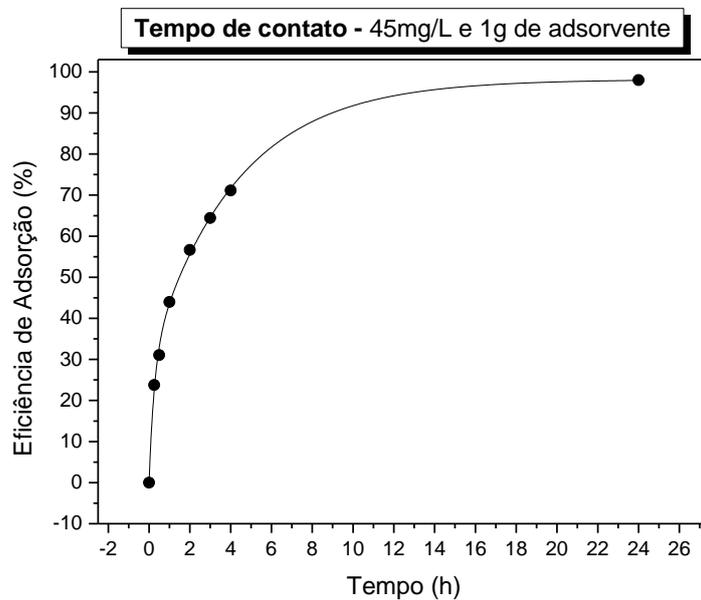
Observa-se que, para 20 mg.L⁻¹ e 97% de eficiência, pode-se prever tempos próximos do equilíbrio de 8,32 horas, e para 45 mg.L⁻¹ estima-se valores próximos a 17,22 horas.

Figura 37- Estimativa do tempo de interação para atingir o equilíbrio de adsorção. 1,0 g de adsorvente e 20 mg.L⁻¹ de cromo.



Fonte: Autora (2019)

Figura 38 - Estimativa do tempo de interação para atingir o equilíbrio de adsorção. 1,0 g de adsorvente e 45 mg.L⁻¹ de cromo.



Fonte: Autora (2019)

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

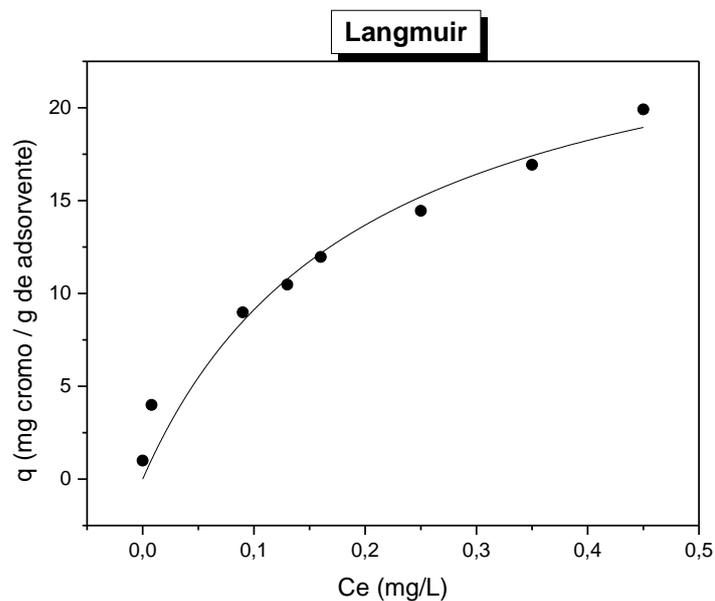
Na literatura é comum o uso da linearização para modelagem de isotermas, devido à maior simplicidade. Contudo, segundo Ho⁷¹ pode-se apresentar pequenas discordâncias entre os parâmetros obtidos para os mesmos conjuntos de dados. Ainda nesse contexto, modificar uma equação não linear para um método linear faz com que os parâmetros originais possam perder suas interpretações intrínsecas ou alterar as suas distribuições de erros. Sendo assim, o método não linear, de forma geral, mostra-se mais eficiente e preciso para a análise dos dados. Dessa forma, no presente trabalho empregou-se o método não linear para tratamento das isotermas.

A avaliação das isotermas de adsorção foi conduzida para as seguintes condições: 1,0 g do adsorvente que melhor resultado apresentou (CCAH+) em solução de pH 1 e tempo de contato de 24 horas. As duas isotermas mais populares nos estudos de adsorção são as de Langmuir e Freundlich, descritas nos tópicos abaixo. Constatou-se que ambas se mostraram eficientes para descrição do processo de adsorção de cromo empregando o adsorvente CCAH+, embora a isoterma de Freundlich tenha apresentado maior coeficiente de relação (R_{adj}^2).

4.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorções de superfície em monocamada contendo número finito de sítios de ligação, conforme descrito no item 1.3.2.1. A curva ajustada obtida com o uso da equação 3 pode ser visualizada na figura 39 e os parâmetros do ajuste (q_{max} e K_L) na tabela 6. O fator de separação (R_L) estão descritas na tabela 7. O fator R_L é um parâmetro muito utilizado em isotermas de Langmuir para avaliar se o processo é favorável ou não. Os valores de R_L obtidos nesse trabalho, situaram-se entre intervalos de $0 < R_L < 1$, portanto, obteve-se que os dados se apresentam favoráveis ao processo de adsorção.

Figura 39- Isoterma de Langmuir para a adsorção de cromo em CCAH+.



Fonte: Autora (2019).

Tabela 6- Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de cromo em CCAH+.

Isoterma de Langmuir		$R_{adj}^2=0,951$
Parâmetros		Resultado
q_{max}		27,354mg.g ⁻¹
K_L		5,004 L.mg ⁻¹

Fonte: Autora (2019).

Tabela 7- O fator de separação (R_L)

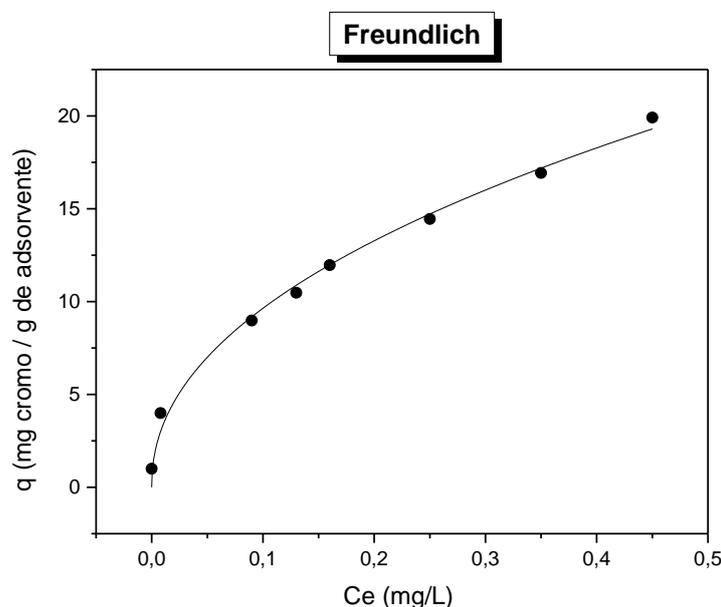
C_e	Q	R_L
0,000	1,000	0,0384
0,008	3,998	0,00989
0,090	8,982	0,00442
0,130	10,474	0,00379
0,160	11,968	0,00332
0,250	14,450	0,00275
0,350	16,930	0,00235
0,450	19,910	0,00199

Fonte: Autora (2019)

4.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich pressupõe que a adsorção se dá de forma heterogênea, em superfícies multicamadas e com distribuição logarítmica de energia dos sítios ativos, conforme descrito no item 1.3.2.2. A curva ajustada da isoterma de Freundlich é dada pela figura 40 e os parâmetros de ajuste (n e K_f) estão descritos pela tabela 8. A adsorção de Freundlich com valores de $n > 1$ indicam que o processo entre adsorvato e adsorvente se dá de forma favorável^{46,49}. Nesse estudo foi possível a obtenção de $n=2,167$, ou seja, propício a uma adsorção efetiva.

Figura 40- Isoterma de Freundlich para a adsorção do cromo em CCAH+.



Fonte: Autora (2019)

Tabela 8- Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção de cromo.

Isoterma de Freundlich	$R^2_{adj}=0,989$
Parâmetros	Resultado
K_f	$27,896 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$
N	2,167

Fonte: Autora (2019)

Observa-se na literatura maior tendência de ajuste do comportamento de adsorção da CCA à isoterma de Freundlich. Desta forma, para essa biomassa: Bhowmick *et al*⁷² utilizaram a CCA para a remoção de corantes de meios aquosos; Kermani *et al*⁷³ utilizou CCA submetidas ao tratamento térmico a 400 e a 500°C para remoção de fenol de soluções aquosas; Ahmed, Attar e Parande⁷⁴ utilizaram CCA carbonizada a 700°C para remoção de cromo hexavalente; Mendel, Kieling e Caetano⁷⁵ utilizaram CCA para remoção de cromo hexavalente em pH 2 ; e todos esses estudos obtiveram resultados satisfatórios para Freundlich, quando comparados com a isoterma de Langmuir. Os dados obtidos nesse trabalho satisfazem melhor, da mesma maneira, a isoterma de Freundlich melhor que a isoterma de Langmuir. Esse fato pode estar vinculado a possibilidade de adsorção em multicamadas e a elevada heterogeneidade da superfície desse adsorvente, consequência dos processos de moagem, tratamento ácido e térmico, como comprovado pela análise de microscopia eletrônica realizada.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi possível remover Cr(VI) de soluções aquosas diluídas, utilizando adsorventes de baixo custo. Dentre eles, o que demonstrou maior potencialidade de remoção foi a CCAH+. Para este adsorvente, as caracterizações morfológicas, químicas e estruturais como o MEV, BET e DRX demonstraram apresentam grau de heterogeneidade considerável, tendência a amorficidade, baixa área superficial e a presença de microporos.

Nos ensaios de adsorção verificou-se que, de forma geral, o aumento da quantidade de adsorvente aplicado favoreceu a remoção de Cr(VI). Todos os adsorventes submetidos ao tratamento ácido apresentaram aumento significativo na capacidade de remoção. Observou-se também, para todos os adsorventes, maior tendência de remoção em baixos valores de pH, verificando-se que os melhores resultados são obtidos em pH 1. Em pH 5 e 7, somente a CCAH+ apresentou valores significativos de remoção, correspondendo, respectivamente a 77,08% e 73,47%. O acréscimo na concentração inicial de Cr(VI) evidenciou a necessidade de maiores tempos de interação entre adsorvente-adsorvato para estabelecimento do equilíbrio.

Apesar de ambas isotermas se mostrarem eficientes para descrição do processo de adsorção de Cr(VI), a isoterma de Freundlich apresentou maior R_{adj}^2 para uso de CCAH+ como adsorvente, visto que caracteriza melhor superfícies heterogêneas e adsorções que ocorrem em multicamadas.

Sendo assim conclui-se que a remoção de Cr(VI) pelo uso de adsorventes de baixo custo empregados nesse trabalho apresentam-se como alternativa promissora para polimento de efluentes, de forma a adequá-los aos parâmetros exigidos pela legislação vigente no país. Entretanto mais estudos se tornam necessários a fim de avaliar a viabilidade técnico-econômica da transposição para escala industrial.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Dentre as perspectivas futuras estão:

- a) Realizar ensaios de IR e fluorescência sobre os adsorventes empregados;
- b) avaliar a cinética de adsorção;
- c) propor alternativas de recuperação ou finalidade para o adsorvente já utilizado.

REFERÊNCIAS

- 1 **ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO.** Produção de arroz, em casca: 10 principais produtores. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 28 nov. 2018
- 2 **INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.** Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>>. Acesso em: 30 mar. 2019.
- 3 **INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.** Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/188#resultado>>. Acesso em: 30 mar. 2019
- 4 NITZKE, Julio Alberto; BIEDRZYCKI, Aline. **Terra de arroz.** Disponível em: <http://www.ufrgs.br/alimentus1/terraearroz/grao/gr_divisao.htm>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- 5 LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J.. **BIOCOMBUSTÍVEIS.** Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 1 v.
- 6 SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012.
- 7 CHANDEL, A. K. et al. Bioconversion of Saccharum spontaneum (wild sugarcane) hemicellulosic hydrolysate into ethanol by mono and co-cultures of Pichia stipitis NCIM3498 and thermotolerant Saccharomyces cerevisiae-VS3. **New Biotechnology**, v. 28, n. 6, p.593-599, out. 2011.
- 8 EMBRAPA. Microorganismos na Produção de Biocombustíveis Líquidos. Brasília, 2013.
- 9 HARUN, S.; GEOK, S. K.. Effect of Sodium Hydroxide Pretreatment on Rice Straw Composition. **Indian Journal Of Science And Technology**, v. 9, n. 21, p.?, 17 jun. 2016.
- 10 FERREIRA, C.S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, 2005.
- 11 HICKERT, L. R. **Otimização da Hidrólise da casca de arroz (Oryza sativa) e a avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol por leveduras.** 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- 12 FONSECA, Flávia Araújo da. **Condições de encharcamento sobre a qualidade de arroz parbolizado cultivado em terras altas.** 2009. 205 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009. Disponível em: <https://ppgcta.agro.ufg.br/up/71/o/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Flavia_nov_2009.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- 13 PAGÉ (Araranguá). **Sistema de Parboilização Por Vapor (Autoclave).** Disponível em: <http://www.page.ind.br/_pdf/a269a680f5a2a95ee21c865ab106a462.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2019.

- 14 EIFERT, Eduardo da Costa; ELIAS, Moacir Cardoso; FRANCO, Daniel Fernandez. **Beneficiamento**. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok5vmke02wyiv80bhgp5pu0flzl6.html>>. Acesso em: 19 jun. 2019.
- 15 EIFERT, E. C. Secagem, Armazenamento e Beneficiamento. In: GOIÁS. JOSÉ ALEXANDRE FREITAS BARRIGOSI. **Recomendações Técnicas para a Cultura do Arroz Irrigado no Mato Grosso do Sul-Embrapa**. Góias. 2009. p. 129-134.
- 16 FONTOURA, Luísa Pritsch. **Potencial econômico e aplicações da casca de arroz no estado do Rio Grande do Sul**. 2015. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- 17 LOPES, A. de M.; LOPES, M. F. de L. Aspectos qualitativos e nutricionais do arroz. In: Encontro Técnico: "**Tecnologias para a produção de arroz no sudeste paranaense**", 1., 2008, São Geraldo do Araguaia. Anais: artigos e palestras. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2008. p. 105-110.
- 18 KAWABATA, Celso Yoji. **Aproveitamento de cinzas da queima de resíduos agroindustriais na produção de compósitos fibrosos e concreto leve para a construção rural**. 2008. Tese (Doutorado em Qualidade e Produtividade Animal) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2008. Acesso em: 2019-03-30.
- 19 SILVA, E. J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira - Sp, 2009
- 20 **AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA**. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3. ed. Brasília: Tdacomunicação, 2008. 233 p. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2018.
- 21 POUHEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 320 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006
- 22 SALAS, J.; GÓMEZ, G.; VERAS, J. Hormigones con Ceniza de Cascara de Arroz. **Informes de la Construcción**, Espanha, nov. 1986. v. 38, n. 385, p.31-41.
- 23 GUEDERT, L.O. **Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica do Aproveitamento da Cinza da Casca de Arroz como Material Pozolânico**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
- 24 FARIAS, J.A. **Cimento para alvenaria utilizando cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1990.
- 25 DELLA, V. P. et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p.1175-1179, dez. 200
- 26 FOLETTO, E.L. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p.1055-1060, dez. 2005. .

- 27 CHEN, X. et al. Adsorption of Methylene Blue by Rice Hull Ash. **Separation Science And Technology**, v. 47, n. 1, p.147-156, jan. 2012.
- 28 NGAH, W. S. Wan; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p.3935-3948, jul. 2008.
- 29 **FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUÍS ROESSLER/RS**. Diretriz técnica N°002/2011: Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da. Porto Alegre, 2011.
- 30 BURAKOV, A. E.; et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.
- 31 SILVA, Ries Lúcia Allebrandt da; SILVEIRA, Joyce Helena da. Remoção de Cr(VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal Of Development**, v. 5, n. 6, p.6477-6494, 2019.
- 32 KIELING, Amanda Gonçalves. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz com pozolanas e material adsorvente**. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2009.
- 33 BIELICKA, A., BOJANOWSHA, I., WISNIEWSKI, A. Two faces of chromium-pollutant and bioelement. **Polish Journal Environmental Studies** ed.14, 5-10, 2005.
- 34 LANGERWERF, J.S.A.; BAKKEREN, H.A., JONGEN, W.M.T. A Comparison of the Mutagenicity os Soluble Trivalent Chromium Compounds with that of Potassium Chromate. **Ecology and Environmental Safety**, v.9, 1985.
- 35 NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. Chromium in the Natural and Human Environments. **Wiley Inter-Science**, Ontario, 1988.
- 36 BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v 54, 951-967, 2004.
- 37 AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1145-1154, dez. 2002.
- 38 ASMUS, C.I.R.F. **Toxicologia de Metais Pesados: Chumbo, Cromo e Arsênio**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1999.
- 39 BRANCO, S.M. **Poluição: a Morte de Nossos Rios**. São Paulo: CETESB, 1972.
- 40 PACHECO, J.W.F. **Curtumes**. 2º ed. São Paulo: CETESB, 2005.
- 41 AHMED, I.; ATTAR, S. J.; PARANDE, M. G. Removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) from industrial wastewater by using biomass adsorbent (rice husk carbone). **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, p. 92-94, 2012.

- 42 Rio Grande do Sul (Estado). Constituição (2017). Resolução nº 355, de 13 de julho de 2017. **Resolução Consema Nº 355 /2017**. Porto Alegre, RS, 19 jul. 2019.
- 43 CHAVES, T.F. et al. USO DA CINZA DA CASCA DO ARROZ (CCA) OBTIDA DA GERAÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA COMO ADSORVENTE DE Zn(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1378-1383, jun. 2009.
- 44 PENHA, R.s. et al. Chemically Treated Rice Husk as Low-Cost Adsorbent for Metal Ions Uptake (Co²⁺ and Ni²⁺). **Revista Virtual de Química**, v. 8, p.588-604, 2016.
- 45 NASCIMENTO, R. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**, Fortaleza, 255 p., 2014
- 46 AT N. S. Peter; PAULA, Julio de. **Físico-química**. Rio de Janeiro, 10. ed. LTC, 2018.
- 47 MOHAN, D.; PITTMAN Jr., C. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, 762-811, 2006
- 48 CHAVES, Márcia Rodrigues de Moraes. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz com capacidade adsorvente de íon metálicos**. 2008. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 49 FERNANDES, Iara Janaína, et al. **Tratamento de cinza de casca de arroz por lixiviação ácida**. 2015. Disponível em: <<https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/tratamento-de-cinza-de-casca-de-arroz-por-lixivacao-acida>>. Acesso em: 23 jul. 2019.
- 50 CARVALHO, Cláudia Sofia Martins. **Tratamentos térmicos e químicos para a valorização da casca de arroz**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Técnico Lisboa, Lisboa, 2015.
- 51 PUC-RIO (Rio de Janeiro). **Adsorção em carvão ativado e outros**. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10607/10607_4.PDF>. Acesso em: 25 nov. 2018.
- 52 KHANDAKER, Shahjalal et al. Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid-modified bamboo charcoal. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p.1456-1464, abr. 2017.
- 53 SOUZA, Luana V. de et al. Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 287, p.203-210, out. 2019.
- 54 Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf. J Rodriguez-Carvajal. **Physica B: Condensed Matter**, 192 (1-2), p.55-56. 1993
- 55 WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. T Roisnel, J Rodríguez-Carvajal. **Materials Science Forum** 378 (1), 1p.18-123. 2001
- 56 RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent developments of the program. **Newsletter of the Commission for Powder Diffraction of the IUCr** 26, p.12-19. 2001
- 57 American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, EUA, 19 ed., 1995.

58 HALAL, Shanise Lisie Mello El et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p.644-653, nov. 2015.

59 KINAST E.J. **Refinamento estrutural com o método rietveld: aplicações e ensaios com o programa fullprof**. 2000. 89f. Dissertação (Mestrado em Física)- Instituto de Física- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

60 THE MATERIALS PROJECT. **SiO₂**. 2019. Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-8352/>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

61 ODA, G.A. **Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matrizes de cimento Portland**. São Carlos, 2003. (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2003. p.115

62 MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. **PINI**, São Paulo, 1994.

63 CARVALHO, C.S.M. **Tratamentos térmicos e químicos para a valorização da casca de arroz**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Técnico Lisboa, Lisboa, 2015.

64 HASPARIK;N.P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado - Efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa**. Dissertação (Mestrado). UFG, 1999.

65 PAYÁ, J. et al. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cemente and Concret Research**, v.31, p.277-231, 2001.

66 KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. Jagadish. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p.99-104, jan. 2001.

67 RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. 2016. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/143902/000998115.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

68 SRIVASTAVA, Varsha; WENG, Chih-huang; SHARMA, Yogesh C.. Application of a Thermally Modified Agrowaste Material for an Economically Viable Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions. **Journal Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste**, v. 17, n. 2, p.125-133, abr. 2013.

69 ZELJKOVIC, Sasa et al. Interaction of hexavalent chromium and BSCF perovskite in water solutions. **Zastita Materijala**, v. 56, n. 3, p.340-344, 2015.

70 ALTUN, Türkan; KAR, Yakup. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals. **New Carbon Materials**, [s.l.], v. 31, n. 5, p.501-509, out. 2016.

71 HO, Y.; OFOMAJA, A. E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 117-123, jun. 2006.

72 BHOWMICK, Arjun Chandra et al. COMPARATIVE ADSORPTION STUDY ON RICE HUSK AND RICE HUSK ASH BY USING AMARANTHUS GANGETICUS PIGMENTS AS DYE. **European Scientific Journal**, Bangladesh, v. 11, n. 21, 2015.

73 ERMANI, M. et al. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Rice Husk Ash and Activated Carbon. **Pakistan Journal Of Biological Sciences**, Iran, p.1905-1910, 2006.

74 AHMED, Ismaeel; ATTAR S. J.; PARANDE, M. G. Removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from industrial wastewater by using biomass adsorbent (rice husk carbone). **International Journal Of Advanced Engineering Research And Studies**, India, p.92-94, 2012.

75 MENDEL, T.; KIELING, A. G.; CAETANO M. O. Análise da toxicidade a partir da adsorção de cromo hexavalente com cinza de casca de arroz. **Encontro Brasileiro de Adsorção**, Porto Alegre, 2018.