

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA SÍLICA DERIVADA DA CASCA DE ARROZ UTILIZANDO O CORANTE AZUL DE METILENO

Cláudia Aparecida Fernandes Pereira*, Anna Labelle Alves Côrrea², Larissa Bicalho Pimenta³, Jhonatan Tangerina Claro⁴, João Paulo Silva Fernandes⁵

* Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros (FACIT) - claudiafernandeseq@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho avaliou a eficiência do processo de adsorção usando sílica proveniente da casca de arroz na remoção de corante em efluente aquoso simulado. Os resultados sugeriram que o equilíbrio de adsorção seguiu o modelo de Freundlich. O método de adsorção é uma operação de transferência de massa bastante eficaz e versátil, que vem sendo empregada no tratamento de efluentes industriais. A sílica foi obtida por lixiviação ácida da casca do arroz, usando uma solução de ácido clorídrico, seguida de tratamento térmico em autoclave. Após o tratamento, realizou-se calcinação e trituração. Foram realizadas as caracterizações de composição química via raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX). Após a extração, foi obtida cerca de 99,20% de sílica nas amostras de fase predominantemente amorfa. Nos experimentos da adsorção foram utilizados diferentes concentrações do corante. Em seguida, foram feitos estudos para as isotermas de equilíbrio. Na remoção do corante a sílica mostrou-se favorável; apresentou valores satisfatórios, tendendo a uma adsorção de caráter químico e o modelo de Freundlich adequou-se aos dados obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: *sílica*, adsorção, efluentes, isotermas.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido focalizados na investigação de métodos que sejam capazes de remover poluentes de soluções aquosas. Apesar de estarmos em uma época de alta tecnologia e as estações de tratamento de águas residuais terem evoluído no sentido de serem mais eficientes na remoção dos poluentes, alguns micros poluentes, como os compostos farmacêuticos, pesticidas e tensoativos, apresentam ainda uma resistência significativa aos tratamentos implementados nesses equipamentos. Como forma de tentar remover esses poluentes dos efluentes aquosos, os processos de adsorção tem se destacado dentro deste contexto, principalmente devido à possibilidade de se usarem materiais de baixo custo e ambientalmente sustentáveis para a produção de adsorventes com eficácia comparável ou superior aos carvões ativados utilizados comercialmente (Costa et al., 2018).

A adsorção consiste na retenção de um soluto (adsorvato) presente na fase fluída (gasoso, vapor ou líquido) por uma superfície sólida porosa (adsorvente). Esses sólidos podem ser de origem vegetal, animal ou sintético, tendo como exemplos, a fibra de coco, fibra de buri, bagaço-de-cana, ossos bovino, cascas de frutas e carvão ativado. Uma das alternativas que têm se mostrado promissora é, justamente, a utilização da sílica proveniente da casca do arroz, como adsorvente de efluentes industriais, com o intuito de minimizar os impactos ambientais. O arroz, *Oryza sativa*, é um cereal que possui baixo valor nutricional, muito produzido e consumido mundialmente, caracterizando-se como o principal alimento para mais da metade da população mundial. O processo de beneficiamento desse grão gera elevadas quantidades de resíduos agroindustriais, como o farelo e a casca do arroz (Lorenzetti et al., 2012).

A casca do arroz apresenta uma alta capacidade energética, baixa densidade e peso específico. Entretanto, sua forma original permanece ileso por um longo período de tempo, com isso a sua biodegradabilidade é bastante lenta. Ao submeter à casca do arroz à combustão é gerado um novo resíduo, a cinza da casca de arroz, que é um subproduto sólido da agroindústria de geração de energia apropriado à reciclagem. Esse rejeito pode ser usado na síntese de materiais mesoporosos de alto teor de pureza como a sílica. A sílica é um material inorgânico encontrado na estrutura vegetal da casca do arroz e apresenta grande poder adsorvente. No presente estudo foi proposto analisar a extração da sílica proveniente da casca de arroz e a sua capacidade de adsorção do corante azul de metileno em solução e em amostra de efluente industrial. Para comparar o comportamento do adsorvente empregado com diferentes adsorvatos (contaminantes) descreveu-se o equilíbrio de adsorção e observou o ajuste do modelo proposto por Freundlich.

OBJETIVO

Avaliar a capacidade de adsorção da sílica, extraída da casca de arroz, em efluente sintético preparado com o corante azul de metileno e em efluente industrial têxtil, e verificar a adequação de modelo de isotermas de adsorção.

METODOLOGIA

Preparo do adsorvente

O adsorvente utilizado neste processo foi a sílica extraída da casca de arroz. Essa extração foi realizada em duas etapas: lavagem do resíduo em meio ácido (lixiviação ácida) e a calcinação. A lixiviação ácida foi realizada utilizando ácido clorídrico 10% (v/v), na proporção de 1:9 (m/v) casca de arroz:ácido, em autoclave por 1 hora, a pressão constante de 1,5 kgf/cm² e temperatura de 121°C. Posteriormente, as cascas foram lavadas com água corrente até a total neutralização, sendo a última lavagem com água mili-Q, secas em estufa, e calcinadas em forno mufla por 4 horas 650°C.

Caracterização da Sílica

A caracterização da sílica foi realizada através de ensaios para determinação de sua composição química via raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Preparo da Solução de Corante Azul de Metileno

Preparou-se uma solução padrão de corante azul de metileno na concentração de 1000 mg L⁻¹ e, a partir desta, procedeu-se com a construção da curva-padrão analítica, no comprimento de onda de 665, com as concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mgL⁻¹. Além disso, foram preparadas soluções de 100, 200, 300, 400 e 500 mgL⁻¹ para o ensaio de isoterma.

Isotermas da Adsorção

Para avaliar a eficiência da sílica na adsorção do corante, foram preparadas soluções de azul de metileno nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 mgL⁻¹. Transferiu-se 30 mL de cada solução para erlenmeyers de 125 mL e adicionou-se 1,5 g de sílica em cada. As soluções foram transferidos para o agitador Shaker com agitação de 200 rpm e temperatura de 30°C, por 2 horas. Logo em sequência, as amostras foram retiradas e filtradas. Com o sobrenadante realizou-se leitura em espectrofotômetro para a determinação da concentração de adsorvato na fase aquosa (concentração de equilíbrio). Essa etapa também foi realizada utilizando o efluente têxtil, porém as concentrações utilizadas foram de 20, 40, 60, 80, 100%; o tempo de contato foi de 30 minutos e o comprimento de onda para leitura, 346nm. Esse comprimento de onda foi determinado a partir da leitura do efluente em sua maior concentração possível em diversos comprimentos de onda, onde foi escolhido o que apresentou o maior resultado de absorbância. Os dados encontrados foram analisados seguindo o modelo de Freundlich (Equação 1).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

qe: quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹);

Ce: concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Composição Química das Amostras de Sílica

A determinação da composição química da sílica é um importante parâmetro, pois a casca de arroz possui diversas substâncias em sua estrutura, devido a fatores como a região de plantio, aos minerais presentes no solo, região, clima e pesticidas empregados (Soares, 2009). Para extração da sílica com maior nível de pureza, procedeu-se com a lixiviação ácida da casca de arroz. Esse processo promove a expansão da estrutura da casca de arroz, sendo em seguida, submetida à calcinação. A composição química das cinzas da casca de arroz é representada na Tabela 1, em que mostra o percentual dos componentes presentes na estrutura das amostras de estudo após calcinação.

Os dados da Tabela 1 mostram que as amostras apresentam o mesmo percentual de sílica. Fernandes et al. (2014), realizou procedimento semelhante, onde três distintos ácidos (cítrico, acético e oxálico) foram usados na lavagem das cascas de arroz. As amostras tratadas com os respectivos ácidos apresentaram teores em sílica em torno de 99,7%. De acordo com Chaves et al. (2009), a composição química das cinzas da casca de arroz varia em função das características do solo onde o arroz foi plantado, das condições climáticas, a qualidade do grão de arroz e teor de fertilizantes utilizados na lavoura. O óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na₂O) e trióxido de alumínio (Al₂O₃) são componentes provenientes dos

nutrientes do solo. Com relação ao óxido de potássio (K_2O) e o pentóxido de fósforo (P_2O_5) são originados dos tipos de fertilizante aplicados na plantação do grão de arroz.

Tabela 1. Composição química percentual típica em óxidos da sílica obtida a partir da extração com ácido clorídrico. Fonte: Autores

Amostras	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	MnO
S1	99,2	0,423	0,243	0,000	0,000	0,532	0,166	0,326	0,794
S2	99,2	0,456	0,343	0,000	0,000	0,000	0,222	0,000	0,893
S3	99,2	0,482	0,378	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,823

Análises Cristalográfica e Morfológica

A análise da difratometria de raios-X (DRX) foi realizada no intuito de verificar a natureza das fases do material obtido (amorfa ou cristalina). A Figura 1 apresenta um resultado oriundo do ensaio de DRX para a sílica obtida após calcinação das cascas de arroz.

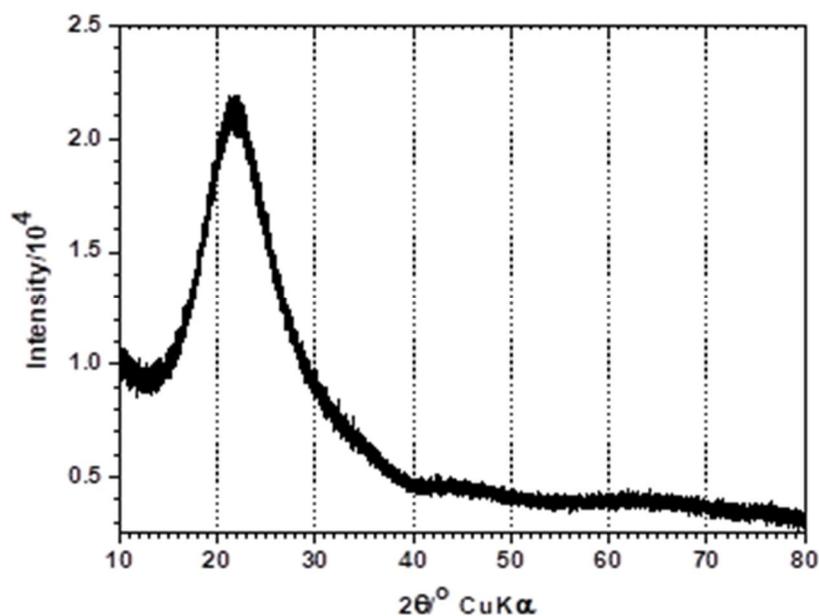


Figura 1: Difratograma de raios-X da sílica obtida a partir das cascas de arroz nos ensaios realizados. Fonte: Autores.

O processo da calcinação das cascas de arroz ocorreu na temperatura de 650°C, que associadas ao tempo de queima, provavelmente favoreceram a modificação cristalográfica da biomassa, conforme demonstrado pelo difratogramas de raios-X. A sílica obtida demonstra apresentar uma fase predominantemente amorfa. Resultados similares também foram encontrados por outros pesquisadores, onde os difratogramas característicos da fase amorfa da sílica encontram semelhanças com o resultado encontrado nesse trabalho (Della, 2001; Menezes et al., 2008).

A Figura 2 mostra os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura da sílica. Foi possível observar através dos resultados que o material obtido apresentou partículas com tamanhos distintos. Nas micrografias pode-se considerar presença de poros na estrutura da sílica. Isso se deve ao ácido clorídrico aplicado na extração da sílica, pois este se comporta como ativante, penetrando nas camadas das cascas do arroz, formando uma nova rede de ligações químicas e desobstruindo os canais antes ocupados por impurezas (Lima, 2010), como alcatrões, betuminosos, lignina, celulose, sendo formados na etapa do processo de calcinação da cascado arroz.

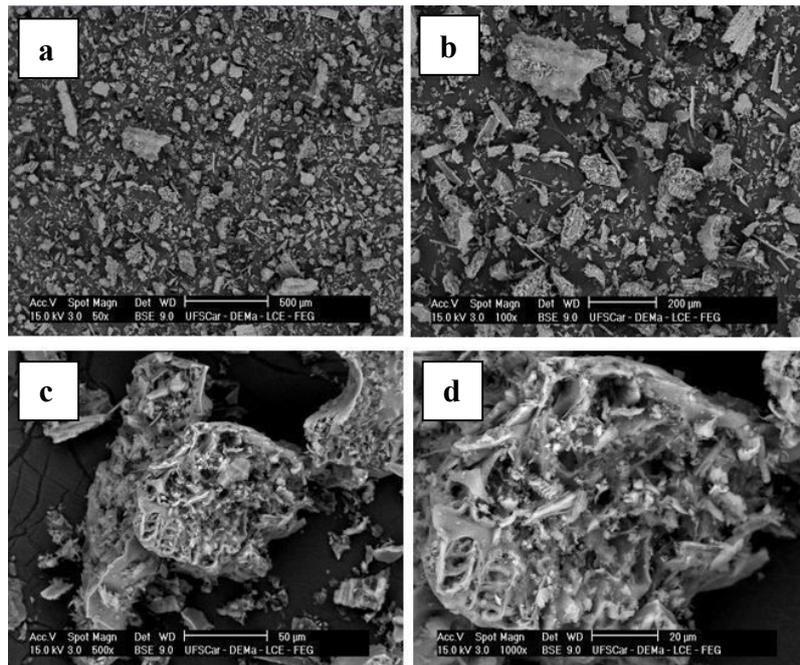


Figura 2: Micrografia da sílica em diferentes aumentos: a-50, b-100, c-500 e d-1000 vezes, respectivamente. Fonte: Autores.

Ensaio de adsorção

Para os cálculos das concentrações nas isotermas de adsorção foi necessário encontrar uma relação direta entre a concentração e a absorvância, isso foi possível através da linearização dos dados experimentais obtidos para os ensaios tanto com o efluente sintético quanto o industrial têxtil, conforme a Figura 3.

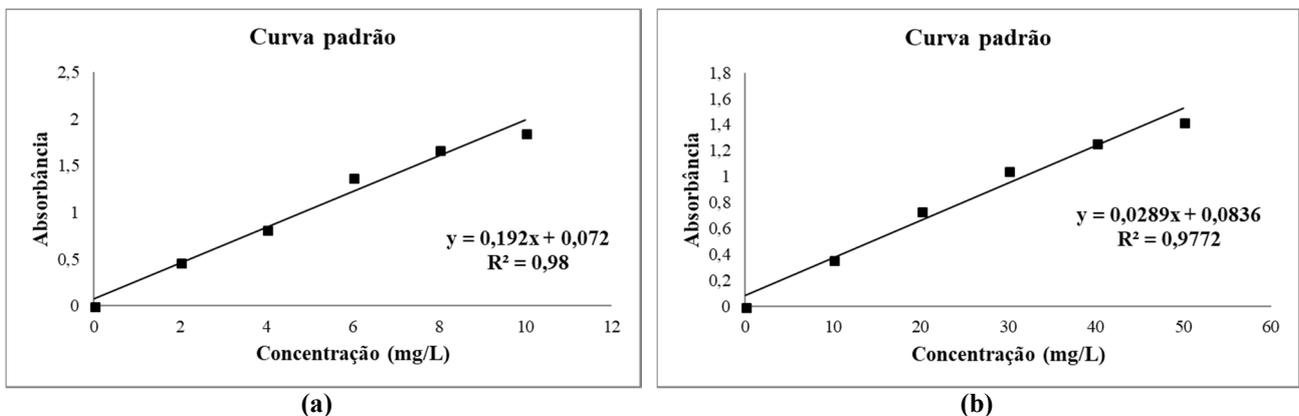


Figura 3: Curva padrão: (a) efluente sintético; (b) efluente industrial têxtil. Fonte: Autores.

Pelos coeficientes de correlação linear verifica-se que as curvas apresentaram ajustes razoáveis, sendo assim, as Equações (2) e (3) que relacionam absorvância (A) com concentração ([C]) foram utilizadas em análises posteriores.

$$A = 0,192 \cdot [C] + 0,072 \quad \text{Equação (2)}$$

$$A = 0,029 \cdot [C] + 0,084 \quad \text{Equação (3)}$$

De acordo com Nascimento et al. (2014), através de dados da capacidade de adsorção e concentração é possível verificar o formato das isotermas de adsorção e, a partir disso, fazer a classificação se é favorável ou não. Neste trabalho, o comportamento do adsorvente foi verificado para diferentes valores de concentrações (C_e) do azul de metileno (100, 200, 300, 400 e 500 mg/L) e do efluente industrial (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 mg/L). Esses dados foram obtidos utilizando a absorvância e as equações 2 e 3 para o cálculo das concentrações (C_e) e, posteriormente, essas foram empregadas na equação (1) para verificação da capacidade de adsorção (q_e). Com isso, os gráficos das isotermas para cada efluente podem ser verificado na Figura 4.

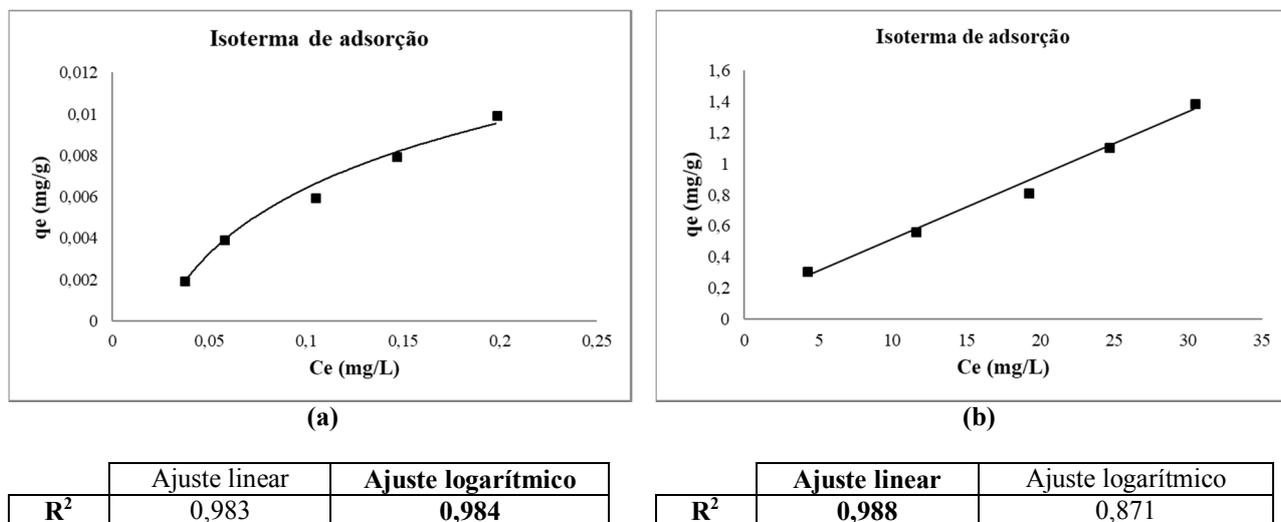


Figura 4: Formato das isothermas de adsorção: (a) efluente sintético; (b) efluente industrial têxtil. Fonte: Autores.

Mais uma vez o coeficiente de correlação linear foi empregado para análise. Na Figura 4a. onde é mostrada a isoterma para o azul de metileno verifica-se que o ajuste logarítmico foi um pouco melhor que o linear, dessa forma, ela pode ser classificada como favorável, uma vez que em baixas concentrações a capacidade da massa do efluente sintético impregnar nos sítios vazios é maior ao considerar o equilíbrio de adsorção do líquido. Já na Figura 4b., quando se analisa a curva do efluente industrial têxtil, cuja composição é de grande complexidade, constata-se que o melhor ajuste foi o linear, com isso verifica-se proporcionalidade entre a concentração e a capacidade de adsorção, denotando assim que a isoterma não é tão favorável quanto à do azul de metileno.

Para analisar os dados experimentais deste trabalho, conforme a Figura 5 utilizou-se o modelo de Freundlich para os efluentes sintético e industrial têxtil.

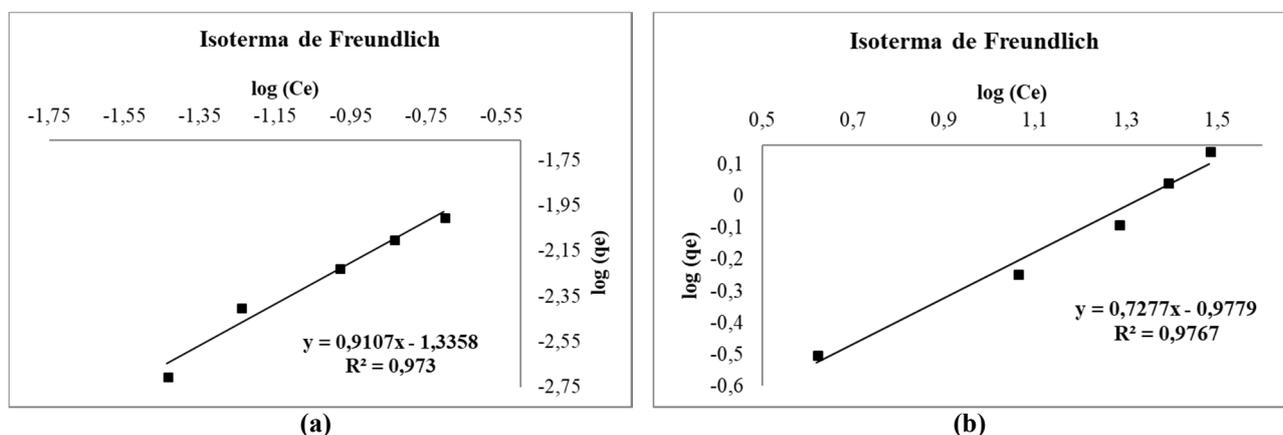


Figura 5: Modelo de isoterma de adsorção de Freundlich: (a) efluente sintético; (b) efluente industrial têxtil. Fonte: Autores.

Na Tabela 2 é possível conferir os resultados dos parâmetros de análise: constante de capacidade de adsorção de Freundlich (K_F) e constante relacionada à heterogeneidade da superfície da superfície ($1/n$). Esses dados foram calculados pelas linearizações e as interpretações dos coeficientes angulares e lineares expressas na Equação (1).

Tabela 2. Parâmetros de análise da Isoterma de Freundlich. Fonte: Autores.

Efluente	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$)	$1/n$	n
Sintético	0,0462	0,9107	1,098
Industrial têxtil	0,1052	0,7277	1,374

O valor da constante da Freundlich (K_F) diz a respeito da energia média de adsorção, dessa forma, para os dados experimentais avaliados, o efluente industrial têxtil estabelece ligações mais fortes com o adsorvente usado. Já n é o parâmetro usado para verificar o tipo de superfície, no caso de ser maior que 1, como nessa pesquisa, tem-se heterogeneidades nos sítios, com isso não foram ocupados da mesma forma. O fato do inverso de n estar entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, podemos verificar que a casca de arroz é uma fonte alternativa para a extração da sílica. A sílica obtida apresentou micrografias de partículas com tamanhos diversificados e presença de poros em sua estrutura. Os estudos das isotermas de adsorção mostraram um comportamento favorável para o efluente sintético e linear para o efluente industrial têxtil e o adsorvente apresentou melhor ajuste na isoterma de Freundlich, em ambos os casos. Os dados obtidos no estudo da isoterma nos permitem concluir que a sílica extraída da casca de arroz além de ser um resíduo natural, abundante, renovável e de baixo custo, apresenta boa capacidade de adsorção de corantes, portanto tem um futuro promissor na aplicação em processos de tratamento de efluentes em indústria têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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, 2009.
2. Della, V. P.. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**, 2001, 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
3. Fernandes, L.; Sabino, M. G.; Rossetto, H. L.. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, p. 160 - 163, 2014.
4. Lima, R. B.. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixiviação alcalina da cinza da casca do arroz**, 2010, 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
5. Menezes, R. R. et al.. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245 - 252, 2008.
6. Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, 1a. Ed., **Imprensa Universitária**: Fortaleza-Ceará, 2014.
7. Soares, A.B.. **Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de biodiesel de catalisadores de CaO e SnO₂ suportados em cinzas de casca de arroz**, 2009, 147 f.