

## UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA CADEIA PRODUTIVA DO ARROZ COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE COBRE EM UMA SOLUÇÃO SINTÉTICA

Leonardo Voltolini<sup>1</sup>

Poliana Sander Ferreira<sup>2</sup>

Francielle Girardi Alves<sup>3</sup>

### RESUMO

A casca de arroz é um subproduto obtido nas primeiras etapas de beneficiamento do arroz. Geralmente é destinada para a geração de energia através da sua incineração, dando origem a um novo resíduo, a cinza de casca de arroz. Indústrias de diversos segmentos (processamento de metais) produzem grande quantidade de efluentes contendo teores de cobre superior à concentração permitida pela legislação, fazendo-se necessário o estudo de técnicas para a sua remoção, como a adsorção. Neste trabalho, casca de arroz tratada (CAT) e cinza da casca de arroz (CCA) foram utilizados como materiais adsorventes para a remoção de íons cobre em efluente sintético. Os espectros de infravermelho para a CAT e para a CCA sugerem a presença de celulose, lignina e hemicelulose e silicatos, respectivamente. Verificou-se que, para a CAT e CCA, a adsorção é favorecida em pHs variando entre 4 a 6, uma vez que pH superiores a 6, tende a formar precipitados insolúveis de cobre, e em pHs muito ácidos, os íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) tendem a competir com o cobre pelo sítio ativo do adsorvente. A cinética predominante ao modelo foi de pseudo-segunda ordem, e o modelo de isoterma de Langmuir. Ademais, a CAT apresentou maior percentual de remoção de cobre,  $91,59 \pm 1,93\%$ , quando utilizado  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de adsorvente.

**Palavras-chave:** Casca de arroz; Cinza da Casca de Arroz; Efluente Sintético; Íons Cobre (II); Biossorvente; Adsorção.

### ABSTRACT

**Use of by-products from the rice production chain as adsorbents for copper removal in a synthetic solution.** Rice is a by-product obtained in the first stages of rice processing. It is usually destined for energy generation through its incineration, giving rise to a new residue, the rice husk ash. On the other hand, industries in different segments produce many effluents containing contents of copper higher than the concentration allowed by legislation, being necessary to study new techniques for its removal like adsorption. In this work, treated rice husk (CAT) and rice husk ash (CCA) was used to remove copper ions in synthetic effluent by the adsorption mechanism. Therefore, the treatment of biosorbents and their characterization by infrared spectroscopy were carried out. In addition, batch studies of pH influence, adsorption kinetics and equilibrium isotherm were carried out. The infrared spectra for CAT and CCA suggest cellulose, lignin and hemicellulose and siliconates, respectively. It was found that, for CAT and CCA, adsorption is favoured at pHs varying between 4 and 6 since pH above 6 tends to form insoluble copper precipitates. At very acidic pHs, hydrogen ions (H<sup>+</sup>) tend to compete with copper for the active site

1 Escola do Mar, Ciência e Tecnologia, Universidade do vale do Itajaí - UNIVALI, Itajaí, SC, Brasil. E-mail para correspondência: [voltolini@eq.ufrj.br](mailto:voltolini@eq.ufrj.br).

2 Escola do Mar, Ciência e Tecnologia, Universidade do vale do Itajaí - UNIVALI, Itajaí, SC, Brasil.

3 Escola do Mar, Ciência e Tecnologia, Universidade do Vale do Itajaí - UNIVALI, Itajaí, SC, Brasil.

of the adsorbent. The predominant kinetics of the model were pseudo-second-order and the Langmuir isotherm model. Furthermore, CAT showed the highest percentage of copper removal,  $91.59 \pm 1.93\%$ , using  $5 \text{ g.L}^{-1}$  of adsorbent.

**Keywords:** Rice Husk; Rice Husk Ash; Synthetic Effluent; Copper (II) Ions; Biosorbent; Adsorption.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, águas residuais provenientes de indústrias como mineradoras, metalúrgicas, galvanoplastia, tinturaria, fabricação de bateria e de eletrônicos têm proporcionado o aumento da descarga de metais em corpos aquáticos (Uzunoglu e Özer, 2015; Xavier et al., 2018; Wierzba e Kłos, 2019; Wang et al., 2020). No entanto, devido à resistência a degradação e bioacumulação, traços de metais podem ser acumulados através da cadeia alimentar, resultando em problemas ao ecossistema e ameaçando a saúde humana (Girardi et al., 2014; Kumar et al., 2018; Wang et al., 2020).

O cobre, por exemplo, é um metal vastamente utilizado em diversas áreas, como nas indústrias de galvanoplastia, mineração, eletrônicos, de produção ferro e aço, fotográfica, metalúrgica, refino de petróleo e defensivos agrícolas (Demiral e Güngör, 2016; Acharya et al., 2019). Trata-se de um metal essencial à vida humana em baixas quantidades, porém é tóxico em elevadas concentrações (Acharya et al., 2019). Especialmente pela transição eletrônica entre os íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  que originam radicais livres superóxidos e hidróxidos (Kumar et al., 2018). Sua presença em altas concentrações no corpo humano pode ocasionar graves doenças no cérebro, pele, pâncreas e coração (Girardi et al., 2014). Devido a sua toxicidade, o limite de cobre para despejos de efluentes no corpo receptor é de  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  (Brasil, 2011).

Diversas tecnologias têm sido utilizadas para a remoção de metais pesados em águas e efluentes industriais. Dentre estes processos, evidencia-se a coagulação, processos eletrolíticos, precipitação química, troca iônica, separação por membranas, tratamento biológico e adsorção (Uzunoglu e Özer, 2015; Kumar et al., 2018; Xavier et al., 2018; Wierzba e Kłos, 2019). Dentre esses métodos, a adsorção é considerada uma das técnicas mais eficazes e econômicas para tal finalidade (Uzunoglu e Özer, 2015; Demiral e Güngör, 2016; Subramani e Thinakaran, 2017; Acharya et al., 2019). Com capacidade de remoção similar ao processo de troca iônica, mesmo em pHs baixos, alta salinidade e baixas concentrações de metais no efluente, com menor custo comparado as resinas de troca iônica e outros métodos (Girardi et al., 2014).

O carvão ativado é o material mais utilizado para tal finalidade devido às suas características, como elevada porosidade, área e reatividade superficial. No entanto, ele apresenta altos custos de preparação e regeneração, o que faz com que se pesquise adsorventes alternativos, que apresentem um menor custo operacional, destacando-se os biossorventes (Uzunoglu e Özer, 2015; Demiral e Güngör, 2016; Priyantha et al., 2018). Por sua vez, os biossorventes são materiais de origem biológica, em muitos casos se configuram como resíduos agrícolas (Girardi et al., 2014; Ben-Ali et al., 2017).

A biossorção ocorre devido às interações entre o íon metálico disponível em solução e os grupos funcionais presentes, como carboxila, hidroxila, carbonila, amino, fosfato e sulfidril (Priyantha et al., 2018). Podem ser citados como biossorventes já aplicados para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  de efluentes aquosos, escamas de robalo (Uzunoglu e Özer, 2015), bagaço de uva (Demiral e Güngör, 2016), macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* (Girardi et al., 2014), casca de romã (Ben-Ali et al., 2017), bagaço de cana (Xavier et

al., 2018), bagaço de malte (Wierzba e Kłos, 2019) e casca de arroz (Mimura et al., 2010; El-Moselhy et al., 2017; Acharya et al., 2019).

Por sua vez, a casca de arroz se trata de um resíduo agroindustrial abundante e de baixo custo (Priyantha et al., 2018). Apresenta em sua composição entre 70-80% de compostos orgânicos, como celulose, lignina, açúcares, entre outros, sendo sua composição remanescente composta essencialmente por sílica (El-Moselhy et al., 2017). Além do alto teor de sílica, este resíduo possui outras características interessantes para aplicação como adsorvente, como elevada porosidade, baixa densidade e elevada área superficial (Touhami et al., 2017).

No entanto, este subproduto agroindustrial geralmente é utilizado na produção de energia por meio de sua incineração, gerando um novo resíduo, a cinza da casca de arroz (CCA). A CCA representa uma excelente fonte renovável de sílica e corresponde a cerca de 20% da biomassa *in natura* (Manique et al., 2012). Ademais, apresenta insolubilidade em água, boa estabilidade química, alta resistência e estrutura granular porosa (Kieling et al., 2009). Tavlieva et al. (2015) avaliaram o potencial de remoção de Mn (II) utilizando as cinzas preta e branca proveniente da pirólise da casca de arroz, obtendo percentual de remoção de 26,62% em 480 minutos de contato, com 2,5 g.L<sup>-1</sup> de adsorvente em concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> de Mn (II). Ahmad et al. (2020) obtiveram cerca de 98% de remoção de corante azul de metileno, utilizando carvão proveniente da casca de arroz.

A partir da problemática apresentada, o objetivo deste trabalho é estudar a cinética e a isoterma de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> proveniente de soluções aquosas sintéticas de sulfato de cobre, utilizando-se casca de arroz tratada (CAT) e cinzas de casca de arroz (CCA) como biossorventes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparo dos Biossorventes

A casca de arroz utilizada foi disponibilizada por uma indústria localizada no município de Joinville – SC. Para o seu preparo, a casca foi lavada com água destilada e, em seguida, seca em estufa a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente, com base em Mimura et al. (2010), a casca de arroz passou por um processo térmico-alcálico, sendo submersa em uma solução de NaOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, a 50 °C durante 4 horas. Ao final do processo, a casca foi lavada com água destilada até a sua neutralização e seca em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 horas. Padronizou-se a sua granulometria por uma série de peneiras entre os tamanhos de 45-35 mesh. O adsorvente assim obtido é denominado CAT.

Para a produção da CCA, utilizou-se metodologia de Soares et al. (2012) com adaptações. A casca de arroz *in natura* foi lavada com água destilada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Após isto, a casca foi calcinada em forno tipo mufla à temperatura de 550 °C para remoção de matéria orgânica presente na casca. Padronizou-se a granulometria da CCA em peneiras seletivas, selecionando-se tamanhos de grãos inferiores a 60 mesh.

## Caracterização dos Adsorventes por FTIR

As amostras secas dos adsorventes foram trituradas e prensadas em mesmo recipiente com pastilhas de Kbr, e os conjuntos foram analisados em um Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21. Obtendo-se espectro de infravermelho da CAT e CCA entre os comprimentos de onda 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## Curva de Calibração

O preparo das amostras padrões e a obtenção da curva de calibração para a quantificação de cobre foram realizados segundo adaptação do método 3500-Cu C (APHA, 2012). Preparou-se uma solução padrão de cobre 20  $\text{mg.L}^{-1}$  a partir da raspagem de 20 mg de cobre metálico, adição de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  P.A. (VETEC) e, aquecimento para a dissolução do cobre, seguida da diluição com água destilada em balão volumétrico de 1 L. Em seguida, preparou-se uma solução mãe de 5  $\text{mg.L}^{-1}$  a partir da diluição da solução padrão, a qual foi empregada na construção de uma curva de calibração através de diluições para concentrações de: 0,2; 0,8; 1,5; 2,2; 2,9; 3,6 e 4,3  $\text{mg.L}^{-1}$ . Misturou-se 2 mL das soluções padrão de cobre aos seguintes reagentes: 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{HCl}$  1:1, 200  $\mu\text{L}$  de hidroxilamina 10%, 200  $\mu\text{L}$  de citrato de sódio 30% e 200  $\mu\text{L}$  de batocuproína dissulfato 1  $\text{mg.mL}^{-1}$ , respectivamente. O complexo formado foi lido no comprimento de onda de 484 nm, em espectrofotômetro Merck Spectroquant® Pharo 100 UV/Vis, utilizando-se cubeta de quartzo de 1 cm. O coeficiente de determinação obtido,  $R^2$ , foi de 0,9972.

## Preparo do Efluente Sintético

Preparou-se uma solução contendo 200  $\text{mg.L}^{-1}$  de sulfato de cobre a partir de Sulfato de Cobre Pentahidratado (SAL-R), conforme metodologia adaptada de Holanda et al. (2015). Para a quantificação de cobre na solução do efluente sintético, diluiu-se a solução na proporção 1:20, e a solução diluída foi analisada em triplicata pela curva de calibração previamente construída, obtendo-se que a concentração da solução original foi de 53,2  $\text{mg.L}^{-1}$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Influência de pH

O efeito do pH no processo de adsorção foi avaliado pelo método em batelada, à temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$  e pressão atmosférica, conforme metodologia de Holanda et al. (2015). Soluções de sulfato de cobre 200  $\text{mg.L}^{-1}$  foram preparadas nos intervalos de pH entre 3 e 6. Colocou-se 100 mg dos respectivos adsorventes (CAT e CCA) em contato com 25 mL de cada uma das soluções de sulfato de cobre durante 24 horas e sob agitação de 200 rpm.

Posteriormente, as amostras foram filtradas. O filtrado foi quantificado por espectrofotometria na região do UV-Vis, em curva de calibração previamente obtida. Sendo a quantidade de remoção do cobre definida conforme equação 1.

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo R (%), o percentual de remoção de cobre;  $C_o$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) correspondem a concentração inicial e a concentração no equilíbrio de adsorbato, respectivamente (Faria e Tonello, 2018; Jang et al., 2018).

### Cinéticas de Adsorção

O ensaio cinético foi realizado com base na metodologia de Holanda et al. (2015). Empregou-se a solução de sulfato de cobre  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  preparada em valor de pH correspondente ao máximo de adsorção, conforme determinado pelo ensaio de influência de pH, bem como, mantendo-se as mesmas condições operacionais deste. Foi avaliado o efeito de adsorção entre os tempos de contato de 5 a 240 min. Após esse processo, as amostras foram filtradas e quantificou-se as concentrações de cobre por espectrofotometria UV/Vis. Determinando-se a quantidade de cobre adsorvida  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) para cada tempo  $t$ , conforme equação 2.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Sendo  $V$  (L) o volume da amostra e  $m$  (g) a massa de adsorvente e  $C_t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração em cada instante de tempo  $t$  (Subramani e Thinakaran, 2017; Faria e Tonello, 2018; Jang et al., 2018; Wierzba e Kłós, 2019).

Para avaliar o processo cinético de adsorção foram aplicados os modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os modelos foram avaliados através dos coeficientes de determinação,  $R^2$ . As equações dos modelos encontram-se no tabela 1 (Jang et al., 2018).

### Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas seguindo mesma metodologia empregada nos ensaios cinéticos, obedecendo ao tempo de contato para o equilíbrio cinético, variando-se apenas a massa de adsorvente (25, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 mg). Manteve-se o volume (25 mL) e a concentração do adsorbato ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) constantes (Subramani e Thinakaran, 2017). As quantidades adsorvidas de cobre na condição de equilíbrio  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) foram determinadas conforme equação 3.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Sendo  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração no equilíbrio,  $V$  (L) o volume da amostra e  $m$  (g) a massa de adsorvente. Os dados experimentais foram avaliados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. As equações dos modelos encontram-se na tabela 1. O ajuste dos modelos aos dados foi avaliado através dos coeficientes de determinação,  $R^2$  (Jang et al., 2018; Priyantha et al., 2018). Em que,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_{\text{max}}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representam a quantidade de cobre adsorvida no equilíbrio, em um determinado instante e a quantidade máxima adsorvida na monocamada, respectivamente.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) são, respectivamente, constantes relacionadas à velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) corresponde a concentração de cobre no equilíbrio.  $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_T$  são constantes relacionadas ao modelo de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente.  $n_F$  é um parâmetro relacionado à extensão da energia dos sítios superficiais.  $B$  é uma constante obtida a partir da expressão  $B = RT.b^{-1}$ , sendo  $b$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

um parâmetro relacionado ao calor de adsorção,  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Enquanto  $R_L$  é o fator de separação para o modelo de Langmuir, que representa o tipo de isoterma. Segundo Pinheiro et al. (2013), valores de  $R_L$  entre 0 a 1 representam uma isoterma do tipo favorável.

**Tabela 1.** Equações representativas dos modelos cinéticos e de equilíbrio.

|           | Modelos                | Expressões matemáticas dos modelos  | Eq.  |
|-----------|------------------------|---|------|
|           | Pseudo-primeira ordem  | $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$                                     | (4)  |
| Cinéticos | Pseudo-segunda ordem   | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$                   | (5)  |
|           | Difusão intrapartícula | $q_t = t^{\frac{1}{2}}$   | (6)  |
|           |                        | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$ | (7)  |
|           | Langmuir               | $R_L = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100$                                     | (8)  |
| Isotermas | Freundlich             | $q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$   | (9)  |
|           | Temkin                 | $q_e = B \cdot \ln(K_T) + B \cdot \ln(C_e)$                                   | (10) |

### Análise Estatística

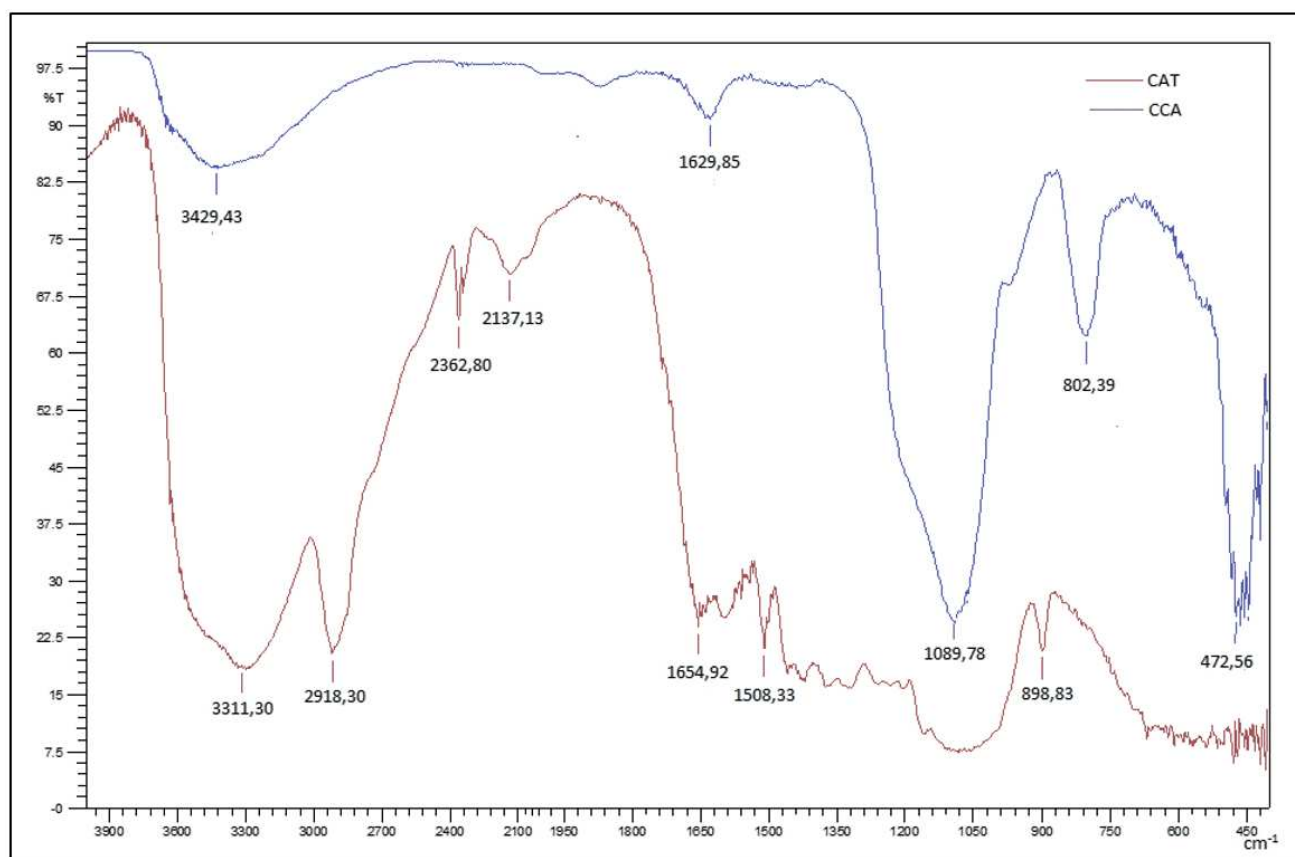
Os ensaios de influência de pH, cinética de adsorção e isotermas de equilíbrio foram realizados em duplicata, sendo avaliados estatisticamente por teste de análise de variância (ANOVA), utilizando-se teste F ao nível de significância de 5%. As médias dos valores de remoção de cobre foram comparadas por meio do teste Tukey a um nível de 5% de significância. Utilizou-se o Software <sup>®</sup>Statistica 7.0 como ferramenta para as análises.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectro FTIR

A figura 1 apresenta o espectro de infravermelho obtido para a CAT e CCA. As bandas na região de  $3311,30$  e  $3429,43 \text{ cm}^{-1}$  condizem com o estiramento O–H, entre  $3650 \text{ cm}^{-1}$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$ , presentes em grupos carboxilas e hidroxilas, respectivamente. Por sua vez, o pico em  $2918,30 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da CAT pode ser atribuído às ligações de estiramento C–H, oriundos de compostos como celulose, lignina e hemicelulose (Pavia et al., 2012), enquanto as bandas em  $2362,80$  e  $2137,13 \text{ cm}^{-1}$  para a CAT conferem às

vibrações do estiramento  $C\equiv N$  (Yaumi et al., 2018) e  $C\equiv C$  (Pavia et al., 2012), respectivamente. As ligações  $C=O$  e  $C=C$  absorvem na mesma região do espectro de infravermelho, entretanto, é possível atribuir o pico encontrado em  $1.654,92\text{ cm}^{-1}$  às vibrações de estiramento das ligações  $C=O$ , uma vez que se trata de um pico de alta absorção (Pavia et al., 2012). O pico em  $1.508,33\text{ cm}^{-1}$ , por sua vez, é característico das vibrações dos anéis fenólicos da lignina, banda compreendida entre  $1600$  e  $1475\text{ cm}^{-1}$ . Já em  $898,83\text{ cm}^{-1}$ , classifica-se como uma banda oriunda da rotação das ligações  $C-H$  proveniente de compostos aromáticos, faixa característica entre  $900$  e  $690\text{ cm}^{-1}$  (Pavia et al., 2012).



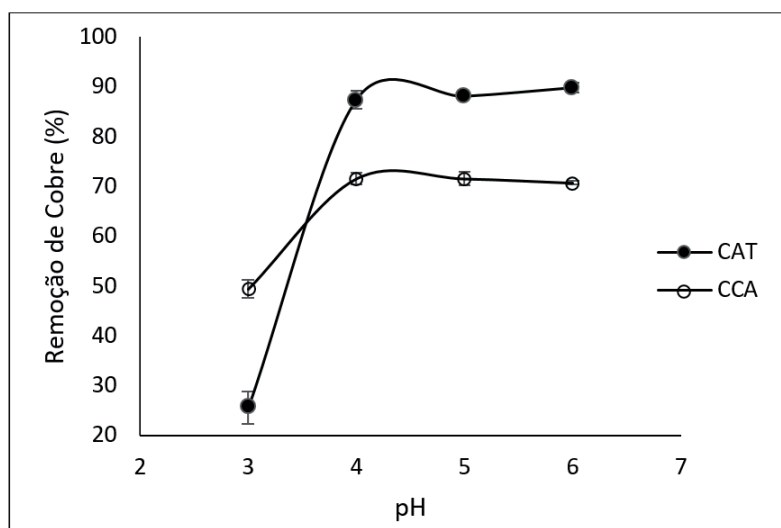
**Figura 1.** Espectro de FTIR obtido para a CAT e para a CCA.

Por outro lado, no espectro obtido para a CCA, o pico em  $1629,85\text{ cm}^{-1}$  é oriundo das vibrações de flexão das ligações  $O-H$  do silanol (Tavlieva et al., 2015), enquanto que o pico em  $1089,78\text{ cm}^{-1}$  é originário das vibrações de alongamento assimétricas da ligação  $Si-O$ . Por fim, os picos encontrados em  $802,39$  e  $472,56\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às vibrações de alongamento simétricas da ligação  $Si-O$  e à vibração de flexão dos grupos siloxano ( $Si-O-Si$ ), respectivamente (Manique et al., 2012; Tavlieva et al., 2015).

Partindo do princípio que a adsorção é um processo de transferência de massa extremamente dependente das características da superfície do adsorvente, verifica-se que como ambos os adsorventes, CAT e CCA, apresentam grande quantidade de grupos oxigenados doadores de elétrons, eles podem, portanto, ligar íons metálicos como  $Cu^{2+}$ .

## Influência de pH

O PCZ consiste em um parâmetro que aponta o pH em que a superfície do adsorvente se comporta como um tampão (Mimura et al., 2010). Neste trabalho não foi realizado o teste de PCZ, uma vez que Tavlieva et al. (2015) e Uzunoglu e Özer (2015) relatam que em pHs superiores a 6, o cobre tende a formar precipitados insolúveis. Ainda, Demiral e Güngör (2016), e Kumar et al. (2018) relatam que em pHs muito ácidos, os íons hidrogênio ( $H^+$ ) tendem a competir com o cobre pelo sítio ativo do adsorvente, reduzindo a adsorção de cobre. A figura 2 apresenta o teste de influência de pH no intervalo entre 3 a 6.



**Figura 2.** Influência do pH na adsorção de cobre com a CAT e CCA após 24 h de contato.

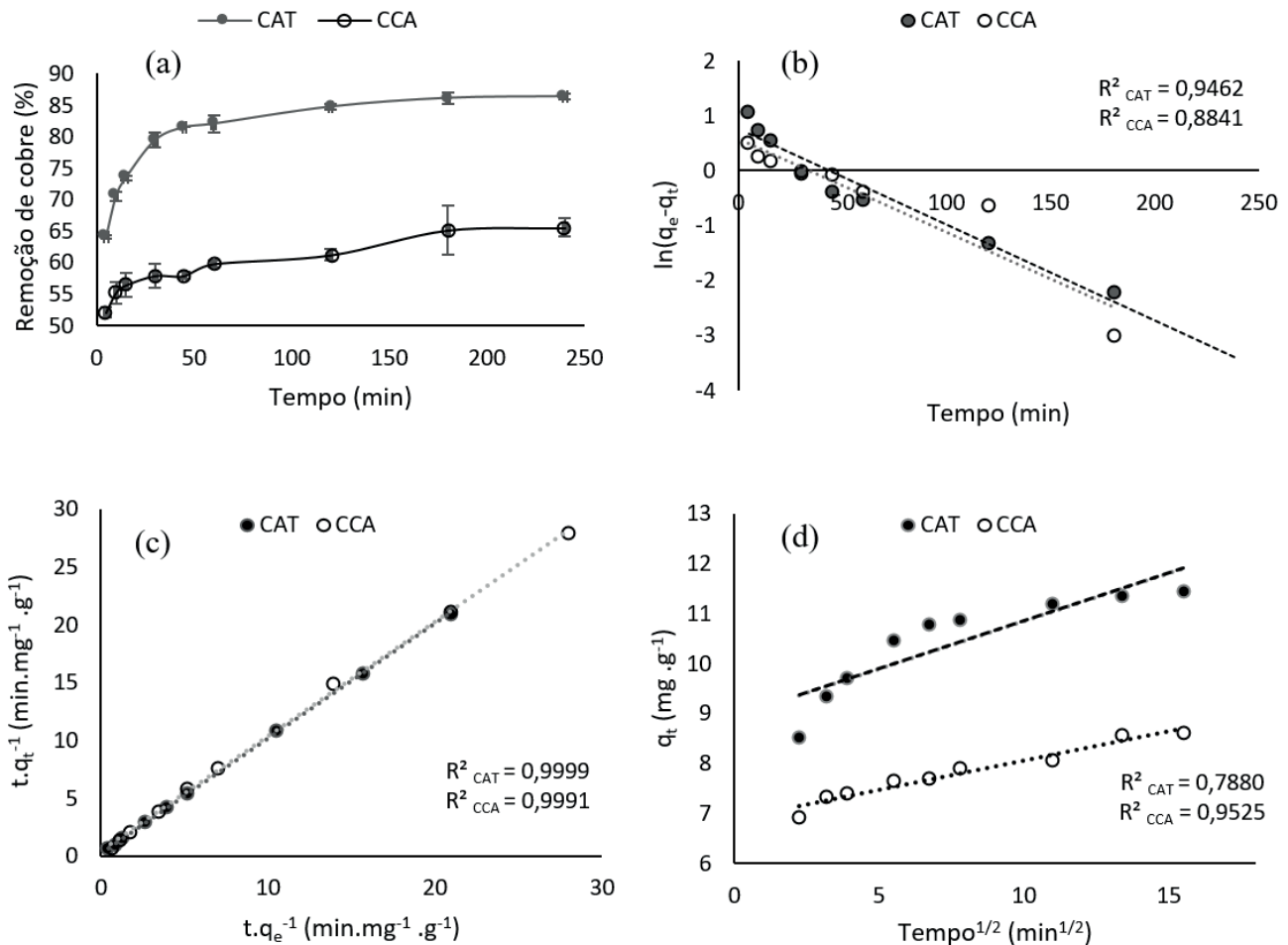
Dessa forma, em relação aos pH estudados, as médias amostrais de remoção de cobre apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para ambos os adsorventes, segundo o teste ANOVA. Por meio do teste Tukey, verificou-se que somente em pH 3, a quantidade de remoção de cobre apresentou diferença significativa das médias ( $p < 0,05$ ) em relação aos demais pHs avaliados, para ambos os adsorventes estudados, CAT e CCA. Por sua vez, neste estudo foi empregado o pH 5, o qual se obteve um percentual de remoção de cobre de  $88,08 \pm 0,16\%$  e  $71,56 \pm 1,36\%$  para a CAT e CCA, respectivamente, uma vez que, o pH inicial da solução de sulfato de cobre foi de 5,4, conforme determinado em teste preliminar.

## Cinética de Adsorção

Os perfis cinéticos obtidos para a adsorção de cobre pela CAT e CCA a  $25^\circ C$ , figura 3(a), indicaram que, conforme teste ANOVA, houve diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) nas médias de remoção de cobre para os diferentes tempos estudados. A partir do teste de Tukey, verificou-se que o tempo de contato requerido para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de 2 horas e 1 hora, para a CAT e CCA, com quantidades experimentais máximas removidas de  $84,74 \pm 0,43\%$  e  $59,77 \pm 0,53\%$ , respectivamente, de forma que não houve diferença significativa para a remoção de cobre em tempos superiores para ambos adsorventes.



Por meio da modelagem dos dados obtidos, figura 3(b), (c), (d), verificou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os biossorventes estudados. Desta forma, presume-se que a cinética preponderante de adsorção para a CCA e CAT é a quimissorção, a qual envolve forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (Faria e Tonello, 2018).



**Figura 3.** (a) Avaliação do percentual de remoção de cobre em função do tempo para a CAT e CCA. Modelagem da cinética de adsorção da solução de sulfato de cobre (200 mg.L<sup>-1</sup>), a 25 °C e pH 5, de (b) pseudo-primeira ordem, (c) pseudo-segunda ordem e (d) difusão intrapartícula para a remoção do cobre através dos adsorventes CAT e CCA.

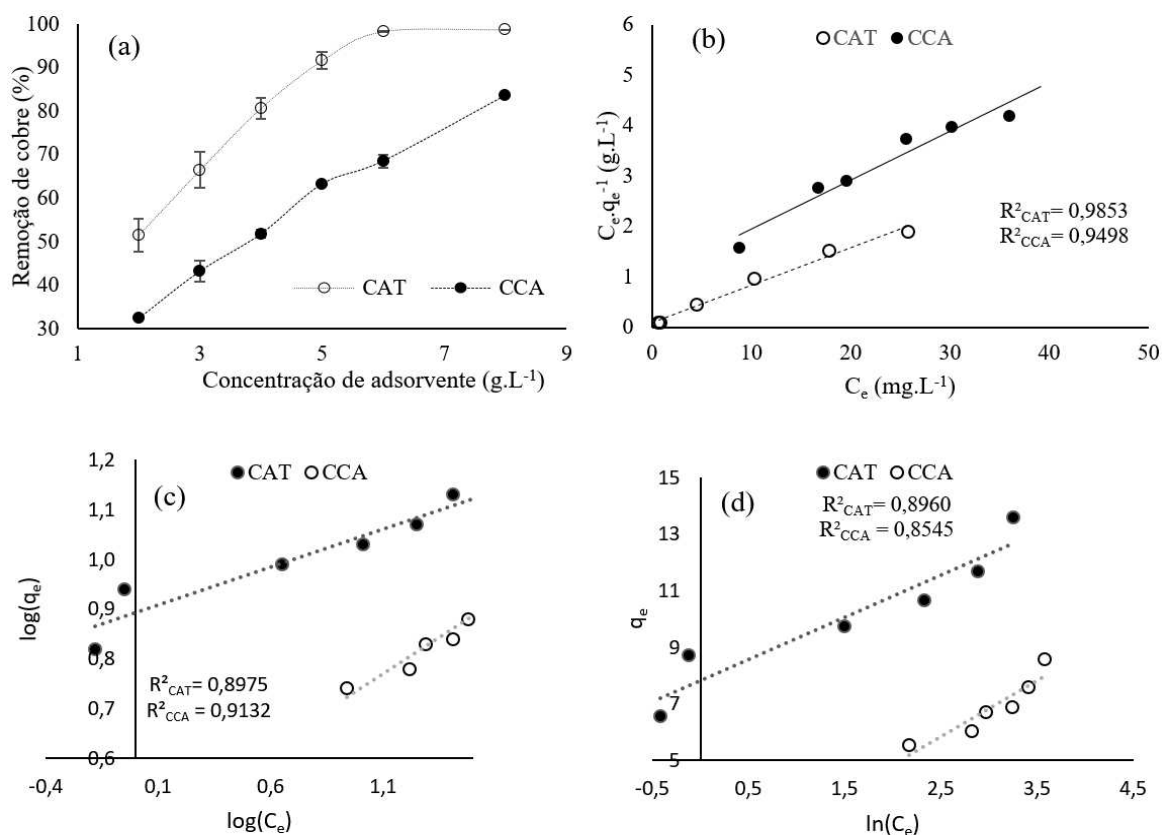
A tabela 2 apresenta outros autores que definiram os modelos de pseudo-segunda ordem como cinética predominante na adsorção de cobre por diferentes biossorventes oriundos da cadeia produtiva do arroz. Verifica-se que as constantes relacionadas à velocidade de adsorção,  $k_2$ , obtidas para a CAT e CCA no presente estudo, se apresentaram na mesma ordem de grandeza dos trabalhos de El-Moselhy et al. (2017) e Priyantha et al. (2018). Entretanto, em termos do tempo de equilíbrio cinético, Zafar et al. (2020) e Priyantha et al. (2018), utilizando também casca de arroz tratada com NaOH, obtiveram tempos de equilíbrio na ordem de 15 min e 60 min, respectivamente, bem abaixo do tempo de 2 horas obtido para a CAT, mesmo tempo obtido por El-Moselhy et al. (2017), que utilizou a casca de arroz in natura. De modo geral, a cinética para a CAT pode ser considerada lenta em comparação a cinética da CCA e de boa parte dos adsorventes avaliados em outros trabalhos, conforme tabela 2.

**Tabela 2.** Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e tempo de equilíbrio cinético (t) determinados para a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando biossorventes da cadeia produtiva do arroz.

| Adsorvente  | $k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) | $R^2$  | t (min) | Autores                  |
|---|---|--------|---------|--------------------------|
| Casca de arroz                                      | 0,0461  | 0,9890 | 120     | El-Moselhy et al. (2017) |
| Casca de arroz tratada com NaOH                     | 0,3420  | 0,9900 | 15      | Zafar et al. (2020)      |
| Casca de arroz tratada com NaOH                     | 0,0221  | 0,9990 | 60      | Priyantha et al. (2018)  |
| Casca de arroz tratada com $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 1,6390  | 1,0000 | 60      | Acharya et al. (2019)    |
| CAT   | 0,0305  | 0,9999 | 120     | Este estudo              |
| CCA   | 0,0312  | 0,9991 | 60      | Este estudo              |

### Isoterma de Adsorção

O estudo de isoterma de adsorção indicou que a remoção de cobre é dependente da concentração para ambos os adsorventes avaliados, CAT e CCA, figura 4(a). Ademais, o teste ANOVA indicou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para o teor de remoção de cobre em diferentes concentrações dos adsorventes. No teste de Tukey, verificou-se que não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para concentrações a partir de  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de CAT, obtendo-se  $91,59 \pm 1,93\%$  de remoção. Para a CCA, todas as concentrações de adsorvente avaliadas apresentaram diferença significativa entre si ( $p < 0,05$ ), obtendo-se um teor de remoção máximo de remoção  $83,55 \pm 0,13\%$  de íons cobre quando utilizado  $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de CCA. Logo, nas condições estudadas, a CAT apresentou maior eficiência de remoção em relação a concentração de adsorvente utilizado.



**Figura 4.** (a) Remoção de cobre de uma solução de sulfato de cobre  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em função da concentração de adsorvente. Modelos experimentais linearizados para as isotermas de (b) Langmuir, (c) Freundlich e (d) Temkin.

Por sua vez, dentre os modelos de isoterma avaliados, figura 4(b), (c) e (d), verifica-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para os dados experimentais obtidos, configurando um  $R^2$  de 0,9853 e 0,9498 para a CAT e CCA, respectivamente. Para ambos os adsorventes, as isotermas de Langmuir obtidas foram favoráveis, com valores de  $R_L$  de 0,025 e 0,160 para a CAT e CCA, respectivamente.

O princípio do modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamadas, com número definido de sítios ativos, sendo que cada sítio apresenta a capacidade de adsorver somente uma molécula (Langmuir, 1918). A tabela 3 compara a capacidade de sorção, a constante do modelo e o coeficiente de determinação de alguns biossorventes determinados utilizando o modelo de isoterma de Langmuir.

**Tabela 3.** Modelos de isoterma de Langmuir determinados em estudos de remoção de cobre.

| Adsorvente                               | $q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | Autores                 |
|--|---------------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|
| Carvão ativado a partir de bagaço de uva | 37,17                           | 0,1100                      | 0,980 | Demiral e Güngör (2016) |
| Casca de romã                            | 30,12                           | 0,0580                      | 0,930 | Ben-Ali et al. (2017)   |
| Bagaço de malte                          | 2,10                            | 0,2460                      | 0,980 | Wierzba e Kłos (2019)   |
| Casca de arroz tratada com NaOH          | 11,90                           | 0,0163                      | 0,993 | Priyantha et al. (2018) |
| CAT                                      | 13,51                           | 0,7220                      | 0,985 | Este estudo             |
| CCA                                      | 10,30                           | 0,0990                      | 0,950 | Este estudo             |

Avaliando a tabela 3, observa-se que ambos adsorventes CAT e CCA tiveram capacidades máximas de adsorção próximas entre si. Priyantha et al. (2018) utilizando casca de arroz modificada com NaOH, mesmo adsorvente utilizado neste trabalho (CAT) encontraram quantidade máxima de remoção próxima tanto para CAT como CCA. Ambos adsorventes estudados apresentam potencial na remoção de cobre, devido a apresentaram boa capacidade máxima de remoção, e valores altos de percentual de remoção de cobre, acima de 80%. De modo geral, a CAT foi mais eficiente, o que pode ser devido a modificação química ter favorecido a interação superficial adsorvente-adsorbato.

## CONCLUSÕES

Pelos ensaios de adsorção, verificou-se a maior eficiência para a CAT, com percentuais de remoção na ordem de  $91,59 \pm 1,93\%$  de remoção com  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de CAT, já para CCA, obteve-se  $83,55 \pm 0,13\%$  de remoção com  $8 \text{ g.L}^{-1}$  de CCA. No entanto, em termos cinéticos, o equilíbrio para a CAT foi mais lento, sendo de 2 horas, enquanto para CCA foi de 1 hora, de acordo com análise estatística realizada. O modelo melhor ajustado para ambos adsorvente foi de pseudo-segunda ordem com  $k_2$  iguais a 0,0305 e 0,0312  $\text{g.min}^{-1}\text{mg}^{-1}$ . O ensaio de isoterma foi melhor ajustado ao modelo de Langmuir com  $Q_{max}$  iguais a 13,51 e 10,30  $\text{mg.g}^{-1}$  para CAT e CCA respectivamente. Capacidades de remoção maiores obtidas para a CAT podem ser ocorrência da modificação química realizada na superfície do adsorvente utilizando hidróxido

de sódio. Condução de novos experimentos com alterações na superfície dos adsorventes utilizados podem favorecer o desenvolvimento destes como alternativa tecnológica.

## REFERÊNCIAS

- ACHARYA, J.; KUMAR, U.; MEIKAP, B. C. 2019. Thermodynamic spectral and kinetic analysis of the removal of Cu(II) from aqueous solution by sodium carbonate treated rice husk. **Journal of Environmental Science and Health**, 54(8):1-10.
- AHMAD, A. et al. 2020. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. **Biossource Technology**, 306:123202.
- APHA, American Public Health Association. 2012. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 1496p.
- BEN-ALI, S. et al. 2017. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, 142(4):3809-3821.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. 2011. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, (92):89.
- DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. 2016. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, 15:103-113.
- EL-MOSELHY, K. M. et al. 2017. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by using rice husk adsorbent. **Physical Chemistry: An Indian Journal**, 12(2):1-13.
- FARIA, C. C. de; TONELLO, P. S. 2018. Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, 47:101-115.
- GIRARDI, F. et al. 2014. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (*Linnaeus*) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, 247(1):320- 329.
- HOLANDA, C. A. et al. 2015. Remoção do corante têxtil turquesa de remazol empregando aguapé (*Eichhornia crassipes*) como adsorvente. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, 7(2):141-154.
- JANG, J. et al. 2018. Rice straw-based biochar beads for the removal of radioactive strontium from aqueous solution. **Science of the Total Environment**, 615(15):698-707.
- KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. 2009. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**, 5(3):351-362.
- KUMAR, R. et al. 2018. Development of hybrid adsorbent for effective aqueous phase sorptive removal of copper. **Surface and Interface Analysis**, 50(4):480-487.
- LAKSHMI, U. R. et al. 2009. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, 90(2):710-720.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Society**, 40(9):1361-1403.
- MANIQUE, M. C. et al. 2012. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, 92(1):56-61.
- MIMURA, A. M. S. et al. 2018. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. **Química Nova**, 3(6):1279-1284.
- PAVIA, L. D. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 745p.

- PINHEIRO, M. H. T. et al. 2013. Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. **Química nova**, **36**(2):272-278.
- PRIYANTHA, N.; SANDAMALI, H. K. W.; KULASOORIYA, T. P. K. 2018. Sodium hydroxide modified rice husk for enhanced removal of copper ions. **Water Science & Technology**, **78**(7):1615-1623.
- SOARES, A. B. et al. 2012. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, **35**(2):268-273.
- SUBRAMANI, S. E.; THINAKARAN, N. 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, **106**:1-10.
- TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. 2004. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, **54**(7):987-995.
- TAVLIEVA, M. P. et al. 2015. Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, **211**:938-947.
- TOUHAMI, D. et al. 2017. Characterization of rice husk-based catalyst prepared via conventional and microwave carbonisation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **5**(3):2388-2394.
- UZUNOGLU, D.; ÖZER, A. 2015. Adsorption of hazardous heavy metal copper (II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. **Desalination and Water Treatment**, **57**(48-49):22794-22798.
- WANG, Q. et al. 2020. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions on the CS<sub>2</sub>-modified alkaline lignina. **Chemical Engineering Journal**, **391**:123581.
- WIERZBA, S.; KŁOS, A. 2019. Heavy metal sorption in biosorbents – Using spent grain from the brewing industry. **Journal of Cleaner production**, **225**:112-120.
- XAVIER, A. L. P. et al. 2018. Modeling adsorption of copper (II), cobalto (II) e nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, **516**: 431-445.
- YAUMI, A. L.; ABU-BAKAR, M. Z.; HAMEED, B. H. 2018. Melamine-nitrogenated mesoporous activated carbon derived from rice husk for carbon dioxide adsorption in fixed-bed. **Energy**, **155**:46-55.
- ZAFAR, S. et al. 2020. Removal of copper ions from aqueous solution using NaOH-treated rice husk. **Emergent Materials**, **3**:857–870.