



REVISTA ELETRÔNICA
CIENTÍFICA DA UERGS

Aplicação da casca de arroz como adsorvente para remoção de cromo hexavalente em soluções aquosas

Vanessa Schwarztzaupt Gamboa

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

E-mail: vanessa.gamboa@outlook.com, <http://lattes.cnpq.br/0845085538492812>

Fabiano Perin Gasparin

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

E-mail: gasparin.fabiano@gmail.com, <http://lattes.cnpq.br/5631639380223151>

Éder Julio Kinast

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

E-mail: eder-kinast@uergs.edu.br, <http://lattes.cnpq.br/0514100305211540>

Edilson Valmir Benvenuti

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

E-mail: benvenuti@ufrgs.br, <http://lattes.cnpq.br/6429881353148464>

Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

E-mail: lucia-ries@uergs.edu.br, <http://lattes.cnpq.br/0862172420046110>

ISSN 2448-0479. Submetido em: 01 set. 2022. Aceito: 18 nov. 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.21674/2448-0479.83.206-217>

Resumo

O presente estudo propõe o emprego da casca de arroz, sem (CA) e com pré-tratamento ácido (CAH+), como adsorvente de baixo custo na remoção de Cr(VI) em soluções aquosas. Caracterizações morfológicas, químicas e estruturais realizadas para ambos os adsorventes revelaram considerável grau de heterogeneidade superficial, tendência à amorficidade, baixa área superficial e presença de grupamentos característicos de sílica. Os ensaios de adsorção avaliaram a influência da dosagem de adsorvente, pH, concentração inicial de Cr(VI) e tempo de interação. Os parâmetros de adsorção otimizados foram: dosagem de adsorvente (5 g.L⁻¹), pH (1,0), concentração inicial de cromo (5 mg.L⁻¹) e tempo de interação (60 min). Os dados experimentais se ajustaram melhor à isoterma de Freundlich e ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para ambos os adsorventes. Observou-se que ambos foram capazes de remover Cr(VI), entretanto, a CAH+ apresentou resultados superiores em todos os ensaios realizados. A capacidade de adsorção máxima de Cr(VI) encontrada para a casca de arroz sem pré-tratamento foi de 2,27 mg.g⁻¹ e, para a casca de arroz com pré-tratamento, foi de 5,19 mg.g⁻¹. Os resultados obtidos sugerem que a casca de arroz, sem e com pré-tratamento, pode ser empregada como adsorvente alternativo aos adsorventes convencionalmente empregados, sendo eficiente, acessível e de baixo custo para a remoção de Cr(VI) em soluções aquosas.

Palavras-chave: Casca de arroz; cromo hexavalente; adsorção; materiais lignocelulósicos.

Abstract

Application of rice husks as adsorbent for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions

The present study proposes the use of rice husks, without (CA) and with acidic pretreatment (CAH+), as a low-cost adsorbent for the removal of Cr(VI) in aqueous solutions. Morphological, chemical, and structural



characterizations performed for both adsorbents revealed a considerable degree of surface heterogeneity, a tendency toward amorphousness, low surface area, and the presence of characteristic silica clusters. In the adsorption experiments the influence of adsorbent dosage, pH, initial Cr(VI) concentration and interaction time was investigated. The optimized adsorption parameters were: adsorbent dosage (5 g.L^{-1}), pH (1.0), initial chromium concentration (5 mg.L^{-1}) and interaction time (60 min). The experimental data better fitted the Freundlich isotherm and the pseudo-second order kinetic model for both adsorbents. It was found that both were able to remove Cr(VI), but CAH+ showed superior results in all tests performed. The maximum adsorption capacity of Cr(VI) was 2.27 mg.g^{-1} in rice husks without pretreatment and 5.19 mg.g^{-1} in rice husks with pretreatment. The obtained results indicate that rice husks, without and with pretreatment can be used as an alternative adsorbent, as they are efficient, accessible and cost-effective for the removal of Cr(VI) in aqueous solutions.

Keywords: Rice husk; hexavalent chromium; adsorption; lignocellulosic materials.

Resumen

Aplicación de cascarilla de arroz como adsorbente para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas

El presente estudio propone el uso de cascarilla de arroz, sin (CA) y con pretratamiento ácido (CAH+), como adsorbente de bajo costo para la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas. Las caracterizaciones morfológicas, químicas y estructurales realizadas para ambos adsorbentes revelaron un grado considerable de heterogeneidad superficial, tendencia a la amorfización, baja área superficial y presencia de agregados de sílice característicos. Los ensayos de adsorción evaluaron la influencia de la dosis de adsorbente, el pH, la concentración inicial de Cr(VI) y el tiempo de interacción. Los parámetros de adsorción optimizados fueron: dosis de adsorbente (5 g.L^{-1}), pH (1.0), concentración inicial de cromo (5 mg.L^{-1}) y tiempo de interacción (60 min). Los datos experimentales se ajustan mejor a la isoterma de Freundlich y al modelo cinético de pseudo segundo orden, para ambos adsorbentes. Se observó que ambos fueron capaces de remover Cr(VI), sin embargo, CAH+ mostró resultados superiores en todas las pruebas realizadas. La máxima capacidad de adsorción de Cr(VI) encontrada para cascarilla de arroz sin pretratamiento fue de $2,27 \text{ mg.g}^{-1}$ y para cascarilla de arroz con pretratamiento fue de $5,19 \text{ mg.g}^{-1}$. Los resultados obtenidos sugieren que la cascarilla de arroz, sin y con pretratamiento, puede ser utilizada como adsorbente alternativo a los adsorbentes convencionales, siendo eficiente, accesible y de bajo costo para la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas.

Palabras clave: Cáscara de arroz; cromo hexavalente; adsorción; materiales lignocelulósicos.

Introdução

O Brasil está entre os maiores produtores de arroz no mundo, com a safra de 2020 atingindo cerca de 11 milhões de toneladas. A região sul do Brasil abarca mais de 80% dessa produção, demonstrando sua significativa importância no mercado da rizicultura nacional (IBGE, 2021).

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial que apresenta elevados volumes provenientes do processo de beneficiamento do grão. No Rio Grande do Sul, esse resíduo é abundante e de baixo custo, tendo em vista a elevada produção do grão no estado. Estima-se que a casca de arroz representa cerca de 20-23% do peso total do grão (SANTOS *et al.*, 2012).

A investigação de aplicações com objetivo de agregar valor aos resíduos provenientes da rizicultura é um tema atual e relevante. Neste contexto, a casca de arroz vem sendo alvo de diversas pesquisas com o propósito de averiguar suas propriedades como bioadsorvente na remoção de vários poluentes ambientais (BAI *et al.*, 2021; HOSSAIN; NIZAMUDDIN; SHAH, 2022; LAKSHMANA NAIK; RUPAS KUMAR; BALA NARSAIAH, 2022; SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019; VIJILA *et al.*, 2021).

A atividade industrial costuma ser responsável pela produção de uma grande quantidade de poluentes, que quando não adequadamente tratados podem causar graves problemas toxicológicos nos organismos vivos e danos irreversíveis ao meio ambiente. A contaminação da água vem sendo tratada nos últimos anos como um problema de urgência mundial, e os metais pesados compreendem poluentes frequentemente encontrados

nos corpos hídricos (AJIBOYE; OYEWO; ONWUDIWE, 2021). Dentre estes poluentes, o cromo hexavalente tem se tornado uma das principais preocupações por ser altamente tóxico, carcinogênico, mutagênico, bioacumulativo e não biodegradável, mesmo em baixas concentrações (BAYUO, 2021; GAMBOA *et al.*, 2021). Sua presença no meio ambiente está vinculada à descarga de efluentes provenientes de diversas indústrias, como a do curtimento do couro, a indústria têxtil, a de tintas e pigmentos, de cerâmicas e vidros, a metalurgia e a galvanoplastia, entre outras (MATHAI *et al.*, 2022).

Muitos métodos físico-químicos têm sido propostos para a remoção do cromo em águas, incluindo a filtração por membranas, precipitação química, eletrocoagulação, troca iônica, diálise e eletrodialise (DEHGHANI *et al.*, 2016; HASHEM *et al.*, 2022). Contudo, todos apresentam limitações associadas geralmente à eficácia, ao custo e à geração de poluentes secundários (HASHEM *et al.*, 2022). Em contraste, a adsorção é um método que vem ganhando notoriedade devido à simplicidade, baixo custo e eficácia que apresenta. Recentemente, uma variedade de materiais oriundos de resíduos agroindustriais vem sendo investigada para uso como bioadsorventes em substituição aos adsorventes convencionais de custo mais elevado, principalmente nos países em desenvolvimento (DA COSTA *et al.*, 2022; GAMBOA *et al.*, 2021; KHENGARE *et al.*, 2022; MATHAI *et al.*, 2022; OTHMANI *et al.*, 2022). A alta capacidade de adsorção, a natureza não tóxica, o baixo custo, a sustentabilidade e a ampla disponibilidade são importantes características que justificam o emprego destes materiais como adsorventes na remoção de uma série de poluentes.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o emprego da casca de arroz parboilizado, sem e com pré-tratamento ácido, como um adsorvente eficaz e de baixo custo para a remoção de cromo hexavalente em soluções aquosas sintéticas, contribuindo para a solução de dois problemas ambientais: uma aplicação para a casca de arroz, um resíduo agroindustrial não biodegradável, e o tratamento de águas contaminadas com cromo hexavalente empregando um adsorvente de baixo custo.

Materiais e Métodos

Materiais e reagentes

A casca de arroz parboilizado (CA) foi cedida pela Cooperativa Agroindustrial Cooperja, localizada no município de Santo Antônio da Patrulha, estado do Rio Grande do Sul - Brasil. A CA foi moída, peneirada (malha 28) e seca em estufa a 105 °C por 24 h. Uma fração dessa CA foi submetida ao tratamento ácido para obtenção da casca de arroz tratada quimicamente (CAH⁺), utilizando H₂SO₄ (1% m/v). A mistura foi mantida em autoclave a 121°C e 1 atm por 60 min, com relação sólido/líquido (1:10). Após, o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e, posteriormente, seco em estufa a 105 °C por 24 h. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, fornecidos pela Dinâmica, Brasil.

Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados morfológicamente empregando a microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM 6060).

A difração de raios X (DRX) foi realizada no difratômetro (Siemens D500), utilizando para as medições um passo de varredura de 0,05° em 2θ variando de 8° a 100°, e um intervalo de tempo de 1 segundo. O equipamento possui radiação Cu Kα (K_{α1} = 1,5406 Å e K_{α2} = 1,5444 Å). Os dados obtidos pelo DRX foram aplicados ao refinamento estrutural pelo método Rietveld obtido pelo programa FullProf (ROISNEL; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001). A cristalinidade total foi quantificada de forma semelhante ao descrito por Weidinger e Hermans (WEIDINGER; HERMANS, 1961).

A espectroscopia na região de infravermelho foi realizada em um espectrômetro Nicolet 6700 FTIR, utilizando KBr como suporte. A faixa espectral variou de 4000 a 400 cm⁻¹ e o espectro foi obtido com 4 cm⁻¹ de resolução.

A análise da área superficial e a distribuição dos poros foi realizada no equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020, utilizando isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e Horvath-Kawazoe foram aplicados para estimar a área de superfície e a distribuição do tamanho dos poros, respectivamente.

Preparo da solução e análise da concentração de cromo

Neste estudo, uma solução estoque de Cr(VI), com concentração de 200 mg.L⁻¹, foi preparada dissolvendo uma quantidade conhecida de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em água destilada. Posteriormente, a solução estoque foi diluída para obtenção das concentrações requeridas de Cr(VI).

O pH de todas as soluções foi medido (pHmetro Digimed DM-31) e ajustado com adição de soluções de NaOH 50% ou H₂SO₄ 50%, conforme necessidade.

A concentração de cromo nas soluções foi medida espectrofotometricamente (Perkin-Elmer Lambda - 265 UV/Vis), no comprimento de onda de 540 nm, empregando o método da complexação com a 1,5-difenilcarbazida (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1995).

Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados, em duplicata, para ambos adsorventes (CA e CAH+). Para tanto, uma determinada quantidade de adsorvente foi adicionada a frascos de erlenmeyer contendo 200 mL de solução de Cr(VI). Os frascos foram dispostos em uma incubadora refrigerada tipo Shaker (Solab, SL-223) em temperatura de 25°C e 180 rpm de agitação por um tempo definido. Nestas condições, avaliou-se o efeito da dosagem de adsorvente (5 g.L⁻¹ e 15 g.L⁻¹), pH da solução (pH 1, 3, 5 e 7), concentração inicial de Cr(VI) (5, 20 e 45 mg.L⁻¹) e tempo de interação (0,25, 0,50, 1, 2, 3, 4 e 24 h). A escolha desses parâmetros ocorreu a partir de uma ampla análise na literatura e pela realização de ensaios preliminares. Após a interação, uma alíquota da solução foi removida e centrifugada (Nova Técnica NT 810) a 3000 rpm por 15 min para posterior análise de Cr(VI). A eficiência de adsorção foi calculada pela equação 1 e a capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente, calculada pela equação 2, onde C₀ e C_e correspondem à concentração de Cr(VI) inicial e no equilíbrio, respectivamente, ambos em mg.L⁻¹, q_e é a quantidade de cromo adsorvida por unidade de massa do adsorvente em mg.g⁻¹, V é o volume da solução em L e m é a massa empregada de adsorvente, em g.

$$\text{Eficiência de adsorção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Estudo das isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado variando a concentração inicial de Cr(VI) (20, 30, 45, 60 e 75 mg.L⁻¹), empregando 5 g.L⁻¹ de adsorvente, pH 1,0 e tempo de interação de 24 h, a 25°C. Os resultados foram analisados segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich, demonstrados pela equação 3 e 4, respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (3)$$

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

Onde para ambas equações, C_e é a concentração no equilíbrio do cromo em solução (mg.g⁻¹), q_e é a quantidade de cromo adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg.g⁻¹); Para Freundlich, K_F é a constante de Freundlich referente à capacidade de adsorção (em mg^{1-(1/n)}.g⁻¹.L^{1/n}) e 1/n é a constante relacionada à intensidade de adsorção. Para Langmuir, q_{máx} é a capacidade de adsorção máxima, K_L é a constante de Langmuir (L.mg⁻¹), um parâmetro que mostra quantitativamente a afinidade entre adsorvente e adsorbato.

A partir dele pode-se determinar outra constante denominada de fator de separação R_L (ALI; SAEED, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014), definida pela equação 5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Assim, R_L é um valor positivo, cuja magnitude determina a viabilidade do processo de adsorção. Um valor de R_L entre 0 e 1 indica que a adsorção é favorável.

Estudo da cinética de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos empregando uma concentração inicial de Cr(VI) de 45 mg.L⁻¹, 5 g.L⁻¹ de adsorvente, pH 1,0, temperatura de 25°C e tempos de interação de 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 4 e 24 h. Mecanismos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados para avaliar os resultados obtidos (DEHGHANI *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014), conforme expresso pelas equações 6 e 7, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

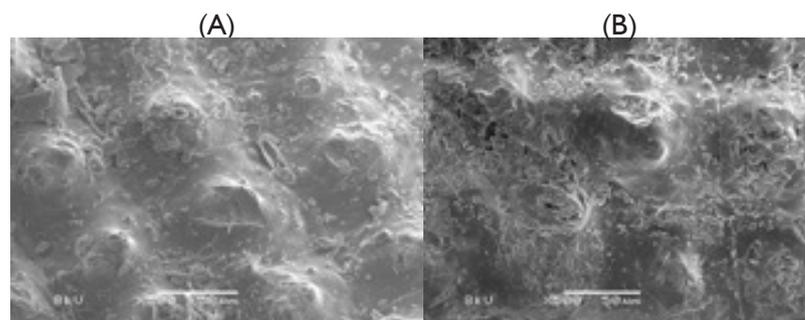
As quantidades de Cr(VI) adsorvidas por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio e no instante t são representadas por q_e e q_t , respectivamente. As constantes de equilíbrio para os correspondentes modelos cinéticos são definidas por K_1 e K_2 , respectivamente.

Resultados e Discussão

Caracterização dos adsorventes

A Figura 1 mostra as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) para CA e CAH+. A CA (Figura 1A) apresentou uma superfície contínua, densa, consideravelmente homogênea e compacta, exibindo poucas irregularidades. Quando submetida a tratamento ácido (Figura 1B), verificou-se mudança na morfologia com aumento da irregularidade do material. O aumento da heterogeneidade da superfície está intimamente ligado à eficiência de adsorção, à medida que aumenta a acessibilidade dos centros reativos do adsorvente pelas espécies presentes em solução (MOR; CHHODEN; RAVINDRA, 2016).

Figura 1 - Micrografias obtidas para CA (A) e CAH+ (B).



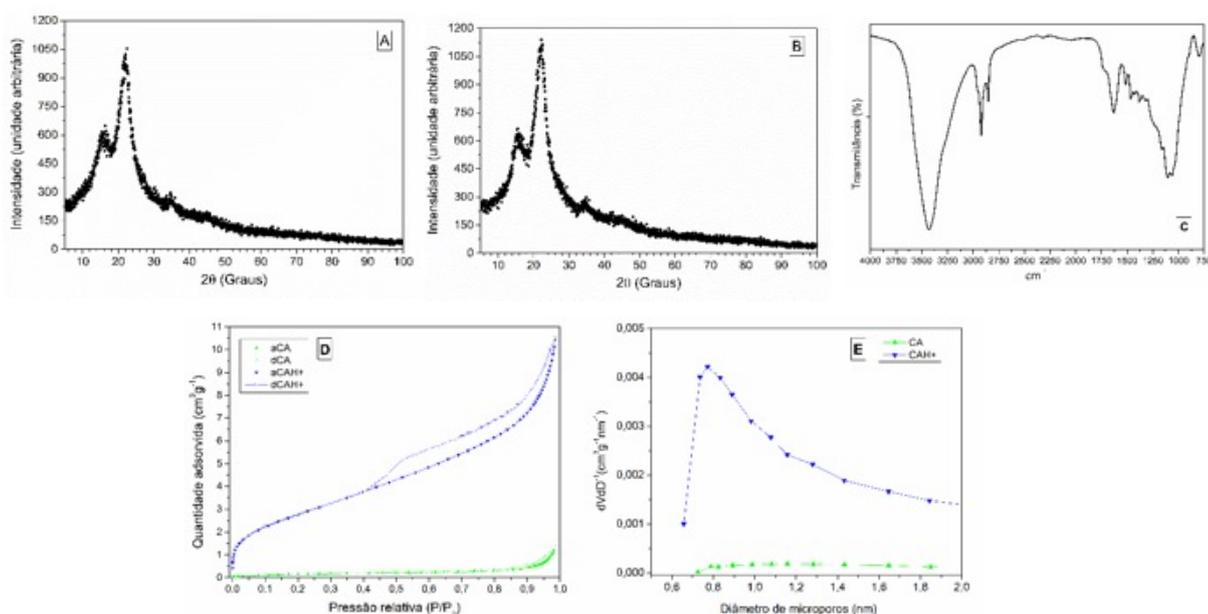
Fonte: Autores (2022).

Os difratogramas brutos obtidos pela difração de raios X (Figura 2A e 2B) revelam para ambos os adsorventes, picos com valores de 2θ próximos a 16° , $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$, característicos de materiais lignocelulósicos (EL HALAL *et al.*, 2015). O refinamento de Rietveld revelou que ambos os materiais (CA e CAH+) não apresentaram cristalinidade detectável.

O espectro gerado na região do infravermelho (IR) é apresentado na Figura 2C. Como os espectros não mostraram diferença significativa, optou-se por mostrar apenas o espectro obtido para a casca de arroz tratada quimicamente (CAH+). O espectro exibe bandas características de sílica: uma ampla banda em torno de 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H presente em grupos silanóis e em moléculas de água adsorvidas por ligações de hidrogênio; uma banda em 1600 cm^{-1} atribuída às vibrações angulares da água ligada ao suporte inorgânico e uma intensa banda na região $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento do siloxano (Si-O-Si). O espectro mostra ainda uma banda em 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H decorrente da natureza lignocelulósica do material (DEGHANI *et al.*, 2016; FARIA; JUNIOR, 2016; GAMBOA *et al.*, 2021).

As isotermas de adsorção de nitrogênio para ambos os materiais estudados encontram-se na Figura 2D. A CA não apresenta porosidade significativa, enquanto que a isoterma apresentada pela CAH+ mostra inflexões em ($P/P_0 < 0,1$) atribuindo, portanto, características de microporosidade ao material (GREGG; SING, 1982). Os valores encontrados para a área superficial foram de $0,6 \pm 0,5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $10 \pm 1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para CA e CAH+, respectivamente, os quais demonstram a baixa área superficial apresentada pelos adsorventes estudados. A Figura 2E exibe a distribuição do tamanho dos poros obtida pelo método de Horwath-Kawazoe e confirma a baixa porosidade de CA e a microporosidade de CAH+.

Figura II - Caracterização dos adsorventes: Difratogramas brutos de raios X referentes a CA (A) e CAH+ (B); Espectroscopia na região do IR para a CAH+ (C); Isotermas de adsorção(a) e dessorção(d) para CA e CAH+ (D) e Distribuição do tamanho dos poros para CA e CAH+ (E).



Fonte: Autores (2022).

Ensaio de adsorção

Efeito da dosagem de adsorvente

Os ensaios de dosagem de adsorvente foram realizados com $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada adsorvente em soluções contendo $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr(VI), pH 3,0, agitação de 180 rpm e temperatura de 25°C , pelo tempo de 4 h. De forma geral, observou-se que o aumento da quantidade de adsorvente potencializou a remoção de cromo. Isto ocorre pois à medida que a dosagem de adsorvente é aumentada, aumenta a área superficial e mais sítios ativos se tornam disponíveis para a adsorção, resultando no aumento da eficiência de remoção. Esta tendência foi também observada em outros estudos (DEGHANI *et al.*, 2016; KHENGARE *et al.*, 2022; MA-

THAI *et al.*, 2022). A CAH⁺ exibiu um aumento significativo no percentual de remoção de Cr(VI) em relação à CA, apresentando 100% de remoção com 15 g.L⁻¹ de adsorvente em 2 h. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para a CA (A) e CAH⁺ (B).

Efeito do pH

Os ensaios relacionados à avaliação do efeito do pH no processo de adsorção do Cr(VI) foram realizados com 5 g.L⁻¹ de adsorvente e 5 mg.L⁻¹ de Cr(VI) na faixa de pH que variou de 1,0 a 7,0. A eficiência de remoção é mais efetiva em ambientes de caráter ácido, decrescendo de forma direta com o aumento do pH. As maiores remoções de Cr(VI) ocorreram em pH 1,0, onde se observou, após 1 h de interação, que a CAH⁺ foi capaz de remover cerca de 97,7, 40,6, 14,6 e 10,2% de Cr(VI), enquanto que a CA removeu 78,6, 13,5, 14,6 e 8,3% para pH 1, 3, 5 e 7, respectivamente (Figura 3C e 3D). A CAH⁺ apresenta maiores percentuais de remoção em relação a CA para todo o intervalo de pH estudado, demonstrando um desempenho superior. O efeito do pH está associado às interações entre as diferentes espécies de cromo e a carga estabelecida na superfície dos adsorventes. A superfície do adsorvente, em meio ácido, apresenta-se altamente protonada, o que leva a uma alta adsorção de Cr(VI), decorrente da forte atração eletrostática que se estabelece entre a superfície protonada do adsorvente e as espécies aniônicas de cromo hexavalente (HCrO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻, Cr₃O₁₀²⁻ e Cr₄O₁₃²⁻) presentes em solução (BANSAL *et al.*, 2009). Em pH 1,0 a superfície positivamente carregada do adsorvente favorece fortemente a adsorção de Cr(VI) na forma aniônica predominante (HCrO₄⁻). À medida que o pH se eleva, um decréscimo gradual na eficiência de remoção é observado. Tal fato pode ser atribuído à competição entre os íons OH⁻ e as espécies aniônicas de Cr(VI), onde as hidroxilas sendo as espécies predominantes acabam tendo preferência pelos sítios ativos do adsorvente. Além disso, com a elevação do pH, o grau de protonação da superfície do adsorvente reduz gradualmente, resultando em um enfraquecimento na atração eletrostática entre as espécies aniônicas de Cr(VI) e o adsorvente, e assim a adsorção é reduzida (BARAL; DAS; RATH, 2006; DEGHANI *et al.*, 2016; ENNIYA; RGHIOU; JOURANI, 2018; MATHAI *et al.*, 2022).

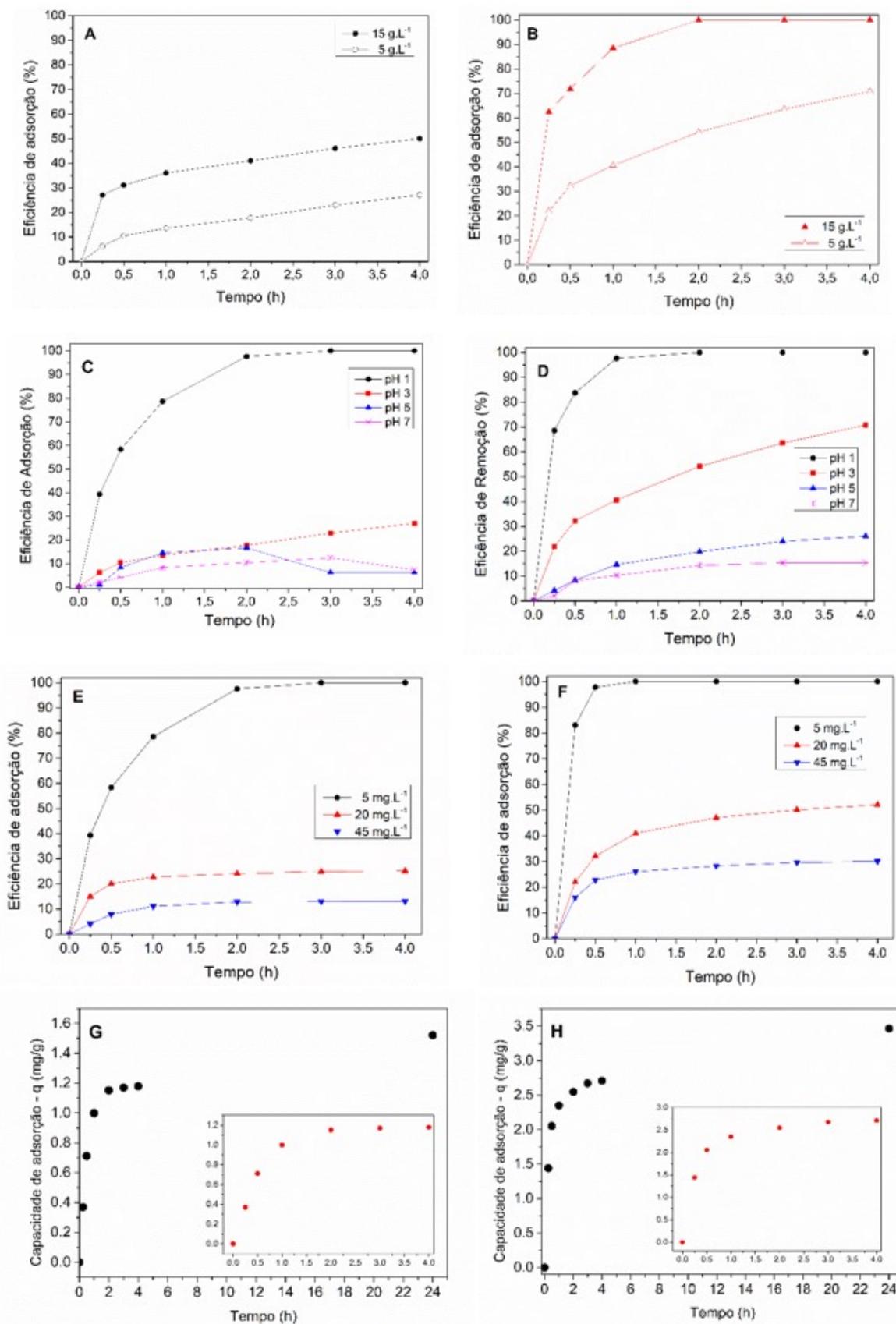
Efeito da concentração inicial de Cr(VI)

A remoção de Cr(VI) foi avaliada adicionando 5, 20 e 45 mg.L⁻¹ de Cr(VI) à solução com 5 g.L⁻¹ de adsorvente, em pH 1,0, pelo período de 4 h. A Figura 3 (E e F) apresenta o efeito da concentração de Cr(VI) para CA e CAH⁺, respectivamente. Pode-se observar para ambos os adsorventes que à medida que aumenta a concentração de cromo em solução, diminui a eficiência de remoção. O aumento da concentração faz com que aumente o número de íons em solução competindo pelos mesmos sítios ativos, e isto leva à uma saturação mais rápida dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, reduzindo a eficiência de remoção. Este mesmo comportamento foi também observado por Khengare *et al.* (2022) investigando a remoção de cromo empregando a lã como adsorvente. A CAH⁺ apresentou maior eficiência de remoção do que a CA, para as três concentrações estudadas, provavelmente devido à maior disponibilidade de sítios ativos gerados pelo tratamento ácido. Para 1 h de interação, a CAH⁺ exibiu uma eficiência de remoção de 100%, 41% e 26,1% para 5, 20 e 45 mg.L⁻¹, respectivamente, enquanto que a CA apresentou 78,6%, 22,7% e 11,1%.

Efeito do tempo de interação

O tempo ótimo de interação é um parâmetro muito significativo em termos de remoção de um poluente. Está relacionado com o custo total e a viabilidade do processo, visto que um tempo longo implica em maiores gastos de energia. Verificou-se que a remoção de cromo aumenta diretamente com o tempo de interação até o equilíbrio ser alcançado. Altas taxas de adsorção ocorrem no início do processo devido à abundância de sítios ativos livres, e ao elevado gradiente de concentração das espécies de cromo entre as fases líquida e sólida. Constata-se que a taxa de adsorção é maior nos primeiros 60 min de interação, para ambos os adsorventes. Após, o processo se torna mais lento, devido à redução do número de sítios ativos. A Figura 3G e 3H apresenta a capacidade de adsorção em função do tempo de interação para ambos adsorventes empregando 1 g.L⁻¹ de adsorvente, 45 mg.L⁻¹ de Cr(VI) e pH 1.

Figura III - Ensaios de Adsorção: efeito da dosagem de adsorvente para CA (A) e CAH+ (B); efeito do pH para CA (C) e CAH+ (D); efeito da concentração inicial de Cr(VI) para CA (E) e CAH+ (F); tempo de interação CA (G) e CAH+ (H).



Fonte: Autores (2022).

Isotermas de adsorção

A tabela I apresenta os resultados obtidos para as isotermas de adsorção estudadas. A isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste ($R^2_{ADJ} = 0,9996$ (CA) e $0,9982$ (CAH+)) do que a isoterma de Langmuir ($R^2_{ADJ} = 0,9957$ (CA) e $0,9966$ (CAH+)). A capacidade máxima de adsorção de Freundlich (K_F) calculada é de 0,46 e 1,06 para CA e CAH+, respectivamente, demonstrando o comportamento superior apresentado pelo adsorvente previamente tratado. Quanto maior os valores de K_F e $1/n$, maior a capacidade de adsorção e mais efetivo é o adsorvente (ALI; SAEED, 2015). Shamsollahi e Partovinia (2019) discutem a influência do pré-tratamento químico e/ou térmico sobre a capacidade adsorptiva da casca de arroz. Basicamente, o pré-tratamento pode extrair compostos orgânicos, aumentar a porosidade, a capacidade quelante na remoção de metais e a estabilidade do adsorvente, conferindo maior capacidade de adsorção ao adsorvente, conforme verificado neste estudo. Com relação aos valores de $1/n$, observa-se que ambos os adsorventes apresentaram valores inferiores a 1 e positivos, indicando que a adsorção de Cr(VI), por ambos os adsorventes, é um processo favorável.

Tabela I – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich referentes à adsorção de Cr(VI) na casca de arroz sem e com pré-tratamento, CA e CAH+, respectivamente.

	Langmuir		Freundlich		
	CA	CAH+	CA	CAH+	
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	2,27	5,19	K_F (mg ^{1-(1/n)} .g ⁻¹ .L ^{1/n})	0,46	1,06
K_L (L.mg ⁻¹)	0,060	0,079	$1/n$	0,33	0,35
R^2_{ADJ}	0,9957	0,9966	R^2_{ADJ}	0,9996	0,9982

No entanto, ambas as isotermas podem ser usadas para explicar o mecanismo de adsorção. Os valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L mostram que a casca tratada (CAH+) é um adsorvente mais efetivo na remoção de Cr(VI) nas condições estudadas. Além disso, os valores de R_L obtidos para a faixa de concentração de 20, 30, 45, 60 e 75 mg.L⁻¹ foram, respectivamente, de 0,45; 0,36; 0,27; 0,22 e 0,18 para CA e de 0,39; 0,30; 0,22; 0,17; e 0,14 para CAH+. Assim, para toda a faixa de concentração empregada, os valores de R_L encontram-se entre 0 e 1, demonstrando que a adsorção de Cr(VI) nos dois adsorventes estudados é um processo favorável.

Cinética de adsorção

A partir da tabela 2, pode-se observar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve o mecanismo de remoção do Cr(VI) pelos adsorventes estudados, com um maior coeficiente correlação ($R^2_{ADJ} = 0,992$ para a CA e $R^2_{ADJ} = 0,999$ para a CAH+). comparando aos correspondentes valores obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2_{ADJ} = 0,760$ para a CA e $R^2_{ADJ} = 0,813$ para a CAH+). Este resultado sugere que a adsorção do Cr(VI) na superfície dos adsorventes estudados envolve um processo químico, com troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato. Estudos prévios têm sugerido que a adsorção do Cr(VI) pode envolver diferentes tipos de interações, tais como atração eletrostática, interação hidrofóbica, troca iônica e ligação de hidrogênio (MEHMOOD *et al.*, 2022).

Tabela II – Parâmetros cinéticos referentes à adsorção de Cr(VI) na casca de arroz sem e com pré-tratamento, (CA) e (CAH+), respectivamente.

	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		
	CA	CAH+	CA	CAH+	
K_1 (min ⁻¹)	-0,296	-0,229	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,581	1,553
R^2_{ADJ}	0,760	0,813	R^2_{ADJ}	0,992	0,999

Considerações Finais

Neste estudo, a casca de arroz sem e com pré-tratamento ácido, CA e CAH+, respectivamente, foi empregada como adsorvente para a remoção de Cr(VI) em soluções aquosas. Os resultados obtidos indicaram que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da dosagem do adsorvente e com o decréscimo da concentração inicial de cromo e do pH da solução. Dos dois adsorventes estudados, o que demonstrou maior potencialidade de remoção foi a casca de arroz submetida ao pré-tratamento ácido (CAH+), alcançando 100% de remoção em soluções contendo 5 mg.L⁻¹ de Cr(VI), em 1 h de interação, com 5 g.L⁻¹ de adsorvente e em pH 1,0. Para este adsorvente, as caracterizações morfológica, estrutural e química demonstraram considerável grau de heterogeneidade superficial, tendência à amorficidade, baixa área superficial e presença de grupamentos característicos da sílica. A capacidade de adsorção máxima de Cr(VI) encontrada para a casca de arroz sem pré-tratamento foi de 2,27 mg.g⁻¹ e para a casca de arroz com pré-tratamento foi de 5,19 mg.g⁻¹. A isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais (com maiores valores de coeficiente de correlação) do que a isoterma de Langmuir, para ambos os adsorventes. A cinética de adsorção do Cr(VI) nos dois adsorventes estudados se adequou ao modelo de pseudo-segunda ordem, com elevado coeficiente de correlação. Dessa forma, a casca de arroz (sem e com pré-tratamento ácido) pode ser considerada um adsorvente efetivo, de fácil manipulação, acessível, seguro e de baixo custo para a remoção de Cr(VI) em soluções aquosas.

Referências

- AJIBOYE, T. O.; OYEWO, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 262, p. 128379, 2021.
- ALI, A.; SAEED, K. Decontamination of Cr(VI) and Mn(II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel: a comparative study. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 13, p. 3586–3591, 2015.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. New York: American Public Health Association, 1995.
- BAI, W. et al. Rice husk-based adsorbents for removing ammonia: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105793, 2021.
- BANSAL, M. et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 312–320, 2009.
- BARAL, S. S.; DAS, S. N.; RATH, P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, n. 3, p. 216–222, 2006.
- BAYUO, J. An extensive review on chromium (vi) removal using natural and agricultural wastes materials as alternative biosorbents. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 19, n. 1, p. 1193–1207, 2021.
- DA COSTA, T. B. et al. Chromium adsorption using *Sargassum filipendula* algae waste from alginate extraction: Batch and fixed-bed column studies. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, n. June, 2022.
- DEHGHANI, M. H. et al. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 671–679, 2016.

- EL HALAL, S. L. M. et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 644–653, nov. 2015.
- ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, n. December 2017, p. 9–16, 2018.
- FARIA, E. A.; JUNIOR, A. C. B. **Eclética Química Journal**. v. 41, p. 85–93, 2016.
- GAMBOA, V. S. et al. Efficient removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions using agro-industrial residue based on parboiled-rice husk ash. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–15, 2021.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.
- HASHEM, A. et al. Chromium adsorption on surface activated biochar made from tannery liming sludge : A waste-to-wealth approach. **Water Science and Engineering**, v. 15, n. 4, p. 328–336, 2022.
- HOSSAIN, N.; NIZAMUDDIN, S.; SHAH, K. Thermal-chemical modified rice husk-based porous adsorbents for Cu (II), Pb (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. December 2021, p. 102620, 2022.
- KHENGARE, N. J. et al. Effective removal of chromium from aqueous solution by adsorption on powdered wool: In-silico studies of adsorption mechanism. **Chemical Data Collections**, v. 41, n. August, p. 100935, 2022.
- LAKSHMANA NAIK, R.; RUPAS KUMAR, M.; BALA NARSAIAH, T. Removal of heavy metals (Cu & Ni) from wastewater using rice husk and orange peel as adsorbents. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2022.
- MATHAI, R. V. et al. Adsorption of Chromium (VI) from aqueous phase using Aegle marmelos leaves: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Data Collections**, v. 39, n. February, p. 100871, 2022.
- MEHMOOD, S. et al. A green method for removing chromium (VI) from aqueous systems using novel silicon nanoparticles: Adsorption and interaction mechanisms. **Environmental Research**, v. 213, n. February, 2022.
- MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 673–680, 2016.
- NASCIMENTO, R. F. DO; et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. I. ed. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014.
- OTHMANI, A. et al. Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (VI) and cadmium (II) from wastewater: A review. **Environmental Research**, v. 204, n. May 2021, 2022.
- ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. WinPLOT: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. **Materials Science Forum**, v. 378–381, n. 1, p. 118–123, 2001.
- SHAMSOLLAHI, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, n. February, p. 314–323, 2019.

VIJILA, B. et al. Removal of fluoride with rice husk derived adsorbent from agro waste materials. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, n. xxxx, p. 2125–2129, 2021.

WEIDINGER, A.; HERMANS, P. H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 50, n. 1, p. 98–115, 1961.