

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

BEATRIZ DE SOUZA GONÇALVES PROENÇA

**OBTENÇÃO DE UMA RESINA DE ADSORÇÃO ÁCIDA A PARTIR DA CASCA DE
ARROZ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2016

BEATRIZ DE SOUZA GONÇALVES PROENÇA

**OBTENÇÃO DE UMA RESINA DE ADSORÇÃO ÁCIDA A PARTIR DA CASCA DE
ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Campo Mourão

Departamento Acadêmico de Alimentos
Curso de Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO DE UMA RESINA DE ADSORÇÃO ÁCIDA A PARTIR DA CASCA
DE ARROZ
por
BEATRIZ DE SOUZA GONÇALVES PROENÇA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 17 de novembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof.^a Dr.^a. Stéphanie Caroline Beneti
Orientadora

Prof.^a Dr.^a. Ailey Aparecida Coelho Tanamati
Membro da banca

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho
Membro da banca

Nota: O documento original assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

AGRADECIMENTO

Meus sinceros agradecimentos primeiramente a Deus pela força e coragem de cada dia, sem ele não teria chegado até aqui. Agradeço aos meus familiares, especialmente aos meus pais, meus irmãos e minhas tias mais próximas por compartilharem deste sonho comigo, por acreditarem em mim sempre mesmo quando eu mesmo não acreditava, enfim pelo apoio incondicional. Ao meu namorado, que aguentou todas as reclamações, lamúrias e choros e permaneceu do meu lado sempre, acreditando no meu potencial e me animando para seguir em frente apesar das dificuldades.

Aos meus amigos, que foram minha família em Campo Mourão, que me deram todo apoio necessário na correria de cada fim de semestre, os que fizeram parte de toda minha trajetória acadêmica, que foram essenciais nas noites de estudo sem dormir, nos fins de semanas de estudos, e em tudo, que entraram comigo na faculdade: Francine, Rafaela, Tatiane, Ederson e os que eu conheci um pouco mais à frente e que se tornaram muito especiais: Kamila, Bianca, Juliana, Maisa, Luma.

Agradeço imensamente a minha orientadora, que com certeza vou levar para a vida toda, obrigada por todos os ensinamentos, por ser tão disposta e otimista, pelo incentivo, por me tranquilizar sempre, por ser tão maravilhosa, com certeza um presente de Deus. Agradeço a professora Ailey, ao professor Miguel e ao professor Nelson, pelas ideias extremamente positivas, pela contribuição fundamental ao meu trabalho final. A universidade, altamente conceituada, bem como todos os professores, pelo conhecimento que passaram, tanto da área de formação quanto de vida. Agradeço também a Fundação Araucária que através do convênio 043/2015, possibilitou a conclusão de análises essenciais para conclusão do trabalho. Aos técnicos e estagiários do laboratório, que ajudaram muito, sempre dispostos a dar um jeito para melhorar. E a todos que passaram pela minha vida e de alguma forma contribuíram para minha formação!

RESUMO

PROENÇA, B. S. G. **Obtenção de uma resina de adsorção ácida a partir da casca de arroz**. 51f. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

Perante a realidade do mundo moderno, onde o ramo industrial cresce desenfadadamente, assim como a problemática referente a destinação dos resíduos agroindustriais, é fundamental obter meios para emprega-los. Aliando este inconveniente a outro problema ambiental, que seria o tratamento das águas de captação bem como o tratamento de efluentes, especialmente retirando os metais presentes, surge a técnica de adsorção. Trata-se de um método em que as moléculas presentes na fase líquida quando em contado direto com a fase sólida, ficam retidas em sua superfície. Neste caso, os metais contidos na solução preparada para simulação do efluente devem ficar adsorvidos na superfície da resina. Esta foi elaborada utilizando casca de arroz, que passou por tratamento ácido, com ácidos distintos em diferentes concentrações e posterior calcinação com gradiente de temperatura previamente estabelecido. As soluções preparadas para simulação do efluente líquido, após eluídas na coluna foram coletas e quantificadas por meio do espectrofotômetro de absorção atômica para avaliar o método mais eficiente para adsorção dos metais. Quanto aos resultados obtidos, a melhor condição para retirada do manganês foi o tratamento com ácido nítrico, em todas as razões volumétricas especialmente na 1:1. Para o zinco foi com tratamento utilizando ácido sulfúrico especialmente na razão de 1:1 e para o ferro foi com tratamento usando ácido sulfúrico novamente na razão volumétrica de 1:1, os resultados foram em sua maioria foram satisfatórios e convenientes, confirmando a viabilização do desenvolvimento da resina de adsorção para retirada dos metais.

Palavras-chave: Resina de adsorção, metais, casca de arroz, espectrofotômetro de absorção atômica.

ABSTRACT

PROENÇA, B. S. G. **Obtaining an adsorption resin acid from rice husk**. 51f. 2016. Course completion work (Bachelor of Food Engineering), Technological University Federal of Parana. Campo Mourão, 2016.

Given the reality of the modern world, where the industrial branch grows rampantly, as well as the problematic regarding the destination of the agro-industrial residues, it is fundamental to obtain means to employ them. Combining this inconvenience with another environmental problem, which would be the treatment of the catchment waters as well as the treatment of effluents, especially removing the metals present, arises the technique of adsorption. It is a method in which the molecules present in the liquid phase when in direct contact with the solid phase, are retained on its surface. In this case, the metals contained in the solution prepared for effluent simulation should be adsorbed to the surface of the resin. This was elaborated using rice hulls, which underwent acid treatment, with different acids in different concentrations and subsequent calcination with previously established temperature gradient. The solutions prepared for liquid effluent simulation after elution in the column were collected and quantified using the atomic absorption spectrophotometer to evaluate the most efficient method for adsorption of the metals. Regarding the results obtained, the best condition for removal of manganese was treatment with nitric acid, in all volumetric ratios, especially in 1: 1. For the zinc it was treated with sulfuric acid especially in the ratio of 1: 1 and for the iron it was treated with sulfuric acid again in the volumetric ratio of 1: 1, the results were mostly satisfactory and convenient, confirming the viability of the Development of the adsorption resin for removal of metals.

Keywords: Adsorption resin, metals, rice husk, atomic absorption spectrophotometer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Adsorvente, Adsorvivo e Adsorvato.	21
Figura 2: Esquema representativo dos tratamentos das amostras, os ácidos utilizados foram ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico.....	26
Figura 3: Aquecimento das amostras em manta mantidas sob refluxo.	27
Figura 4. Amostras após tratamento ácido sob refluxo de 3 horas. A: Tratamento com ácido sulfúrico, B: com ácido nítrico e C: com ácido clorídrico.	28
Figura 5: Cinzas obtidas após calcinação.	29
Figura 6. Coluna de adsorção para percolação da solução de simulação do efluente.	30
Figura 7: Espectrofotômetro de absorção atômica.....	31
Figura 8: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz peneirada.	37
Figura 9: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.....	37
Figura 10: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz peneirada.	38
Figura 11: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.	38
Figura 12: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz peneirada.	39
Figura 13: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após	

tratamento ácido com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.....39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Maiores produtores de arroz no Brasil.....	15
Tabela 2. Identificação das amostras.....	26
Tabela 3: Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido sulfúrico e posteriormente calcinada.	32
Tabela 4. Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido nítrico e posteriormente calcinada.....	33
Tabela 5: Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido clorídrico e posteriormente calcinadas.	33
Tabela 6: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido sulfúrico.....	34
Tabela 7: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido nítrico	35
Tabela 8: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido clorídrico	36

Sumário

1.0	INTRODUÇÃO	10
2.0	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3.0	REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1	Casca de arroz	14
3.1.1	Cinzas	15
3.2	Efluentes	16
3.3	Metais	17
3.3.1	Metais Pesados	18
3.3.2	Zinco	18
3.3.3	Ferro	18
3.3.4	Manganês	19
3.3.5	Ferro e Manganês associados	19
3.3.6	Importância da retirada dos metais na indústria de alimentos	20
3.4	Adsorção	21
3.5	Espectrofotômetro de Absorção Atômica	22
4.0	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	Material	24
4.2	Métodos de tratamento da casca do arroz para produção da sílica	24
4.3	Preparo do efluente sintético contendo os metais	29
4.4	Coluna de adsorção	30
4.5	Quantificação através do espectrofotômetro de absorção atômica	31
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.0	CONCLUSÃO	42
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
	ANEXO 1	49

1.0 INTRODUÇÃO

Atualmente, são gerados milhões de toneladas de resíduos advindos de atividades agroindustriais em todo o mundo. Como o Brasil é considerado uma potência neste ramo, é um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais do mundo. A problemática da destinação dos resíduos gerados gira em torno do custo de descarte e também no que diz respeito aos danos ambientais com a contínua disposição dos resíduos no meio ambiente. Contudo, obter saídas para aplicar esses resíduos, agregando valor, torna o processo produtivo sustentável, tendo em vista que impede o impacto negativo ao meio ambiente e diminui o custo do tratamento deste resíduo para sua disposição (CACURO; WALDMAN, 2015).

Em termos de sustentabilidade, é de suma importância encontrar meio de baixo custo e empregar compostos abundantes e que geralmente são desperdiçados. Todavia, muitos estudos têm investigado a utilização da biomassa proveniente de culturas não comestíveis para sintetizar compostos extremamente úteis (LEE et al., 2014).

A casca de arroz é um dos principais resíduos agrícolas e pode ser utilizada como fonte de combustível, onde o produto da combustão, a cinza, é considerada descarte. Há relatos de que a produção de cinza de casca de arroz mundial gira em torno de 70 milhões de toneladas por ano. Desta forma, a casca de arroz e suas cinzas têm despertado um grande interesse, tendo em vista que, possui sílica em sua composição e a extração dessa sílica serve para diversas aplicabilidades (CHEN et al., 2015).

Sílica ou dióxido de silício (SiO_2), pode ser encontrado na natureza puro ou na forma de minerais. Trata-se de um composto químico o qual é abundantemente utilizado na indústria química inorgânica tanto na sua forma pura quanto mineral e devido a extensa gama de aplicação da sílica, sendo muito estudada por diversos pesquisadores que buscam conhecer afundo suas características (DELLA et al., 2006).

Prado, Faria e Padilha (2005), afirmam que a sílica é inerte, resistente, possui alta porosidade e uma infinidade de aplicações tecnológicas como fabricação de vidros, cerâmica, isolante térmico e ainda como resina de troca iônica, efeito quelante, fase estacionária para cromatografia, catálise, adsorção, entre outros.

Devido aos principais componentes da casca de arroz (carbono e sílica), esta de fato possui um grande potencial para ser usada como adsorvente, onde este deve ter propriedades de troca iônica e ao mesmo tempo ser mais acessível em relação ao custo (NAKBANPOTE; THIRAVETYAN; KALAMBAHETF, 2000).

A adsorção é uma técnica fácil de ser empregada, e extremamente versátil, entretanto, os materiais adsorventes são relativamente caros e possui a limitação de não poderem ser regenerados para aplicações em grande escala. Sendo assim, há uma necessidade crescente de utilizar materiais renováveis e de baixo custo para este fim (HAN et al., 2008). Segundo Srivastava, Mall e Mishra (2006), técnicas como troca iônica ou adsorção têm sido amplamente utilizadas no processo para tratamento de águas residuais, onde as cinzas da casca de arroz são consideradas adsorventes alternativos.

As resinas de troca iônica fabricadas na década de 80 possuíam seletividade baixa, bem como uma baixa resistência mecânica. Porém, nos últimos anos observa-se um grande progresso de melhorias nesses aspectos, e as resinas estão sendo consideradas competitivas quando comparadas, por exemplo, com carvão ativado. As vantagens são muitas, como por exemplo: serem menos afetadas por produtos orgânicos possui melhor cinética de adsorção e também maior capacidade de carregamento de alguns metais, os tanques de adsorção podem operar com uma quantidade de resina superior comparado com os tanques com carvão ativado (ARAUJO et al., 2009).

O descarte incorreto de resíduos agroindustriais tem sido um fator primordial no que diz respeito a poluição de águas superficiais. Esses resíduos contêm entre outros elementos, metais na forma de íons metálicos dissolvidos em água (efluente líquido), e são considerados altamente prejudiciais ao meio ambiente, têm causado grande preocupação por parte dos órgãos de proteção ao meio ambiente, levando em consideração a preservação de um recurso vital que é a água, necessitando cada vez mais de inovações tecnológicas para que a água passe de poluídas à reutilizada (MIMURA et al., 2010).

Com intuito de acatar à legislação vigente, o tratamento de efluentes contendo, por exemplo, altos teores de sulfato normalmente engloba uma série de combinações de etapas de neutralização e precipitação com cal, osmose reversa, eletrodíálise, adsorção, etc. Entretanto, muitas das técnicas mencionadas, apresentam-se economicamente inviável ou até mesmo deficientes, tanto que

necessitam de aprimoramento para serem eficientes na aplicação desejada (INAP, 2003).

Devido à importância de novas tecnologias para retirada de íons metálicos de águas de captação e efluentes e ainda levando em consideração a utilização de um resíduo agroindustrial que a médio e longo prazo iria gerar problemas ambientais impactando diretamente no equilíbrio do ecossistema, o objetivo primordial deste trabalho é o desenvolvimento de uma resina proveniente na casca de arroz, para retirar os íons metálicos presentes em efluentes líquidos.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho apresenta como objetivo geral o desenvolvimento de uma resina de adsorção ácida a partir da casca de arroz.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar de forma ácida utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl), a casca de arroz com três concentrações ácidas distintas;
- Calcinar as amostras em mufla com rampa de temperatura controlada após o tratamento ácido;
- Analisar o tratamento mais satisfatório em relação a produção da sílica a partir da casca de arroz bruta e peneirada e seu posterior uso, em relação aos ácidos e suas concentrações;
- Com a obtenção da cinza proveniente da casca de arroz tratada de forma ácida, montar uma coluna de troca iônica para testar a efetividade de remoção dos minerais ferro, manganês e zinco;
- Quantificar por meio de espectrofotômetro de absorção atômica a concentração dos metais após passar pela coluna contendo a sílica.

3.0 REVISÃO DA LITERATURA

Este item irá abordar os fundamentos e os principais trabalhos relativos ao tema em questão, no que diz respeito aos principais elementos empregados, a casca de arroz que é a matéria-prima para extração da sílica que será utilizada na captação de metais, os metais escolhidos para serem retirados do efluente sintetizado, além disso, tratará brevemente a questão dos efluentes, da técnica de adsorção empregada e do equipamento que auxilia a quantificação dos metais retidos na coluna de adsorção, o espectrofotômetro de absorção atômica. Os fundamentos serão extremamente úteis para embasar os procedimentos que serão empregados ao longo deste.

3.1 Casca de arroz

A casca de arroz é um revestimento de grão de arroz que tem por objetivo, proteger o grão ao longo do seu crescimento. É composta de quatro camadas estruturais, a epiderme externa, fibra hipoderme, célula parênquima esponjosa e epiderme interna (SOUZA; MAGALHÃES; PERSEGII, 2002).

As cascas de arroz, bem como as cinzas deste resíduo agroindustrial, possuem em sua composição além de matéria orgânica remanescente, pó de sílica. Devido às características destes resíduos tais como: fibrosidade, natureza abrasiva, grande volume, alto teor residual, dificulta sua aplicabilidade. Todavia, uma infinidade de pesquisas a respeito deste resíduo, afirmam ser viável sua utilização em muitas áreas (DELLA et al., 2006).

Grande parte dos estudos referentes a casca de arroz e suas cinzas gira em torno do fato de que extraída a matéria orgânica indesejável bem como os compostos alcalinos e alcalinos terrosos, obtém-se aproximadamente 95% de sílica no estado amorfo. Esta sílica obtida apresenta grande área superficial específica e pureza elevada. Para extração, além de processo de simples combustão, pode ser realizado também tratamento físico-químico com soluções de ácidos distintos e em diferentes concentrações, posteriormente ocorre lavagem com água deionizada e queima da parte orgânica em ciclos previamente determinados (DELLA et al., 2006).

Segundo Conab (2014), a produção de arroz na safra de 2013/2014 no Brasil correspondeu a um total de 12,76 milhões de toneladas. Na Tabela 1, pode-se observar os maiores produtores de arroz no Brasil.

Tabela 1: Maiores produtores de arroz no Brasil.

Estado	Área (mil/ha)		Produtividade (kg/ha)		Produção (mil t)	
	2012/13	2013/14	2012/13	2013/14	2012/13	2013/14
Rio Grande do Sul	1.066,6	1.107,0	7.438	7.574	7.933,4	8.384,4
Santa Catarina	150,1	150,1	6.828	7.110	1.024,9	1.067,2
Mato Grosso	166,3	248,5	3.175	3.175	528,0	789,0
Maranhão	416,2	389,1	1.191	1.571	495,7	611,3
Tocantins	119,1	116,1	4.750	4.871	565,7	565,5
Total					10.547,7	11.417,4

Fonte: Conab, 2014.

Della, Kühn e Hotza (2001), afirmam que ao longo do beneficiamento do arroz, ocorre também a produção de um subproduto que corresponde a cerca de 23% do peso do arroz, que são as cascas.

A casca de arroz é extremamente rica em sílica, que por sua vez possui sítios ativos para adsorver íons em sua superfície (PENHA et al., 2016).

A utilização da casca de arroz é uma boa alternativa, levando em consideração principalmente a disponibilidade de subprodutos agrícolas e por terem densidade baixa, não sofrem sobre pressão em uma mini coluna de adsorção compactada, além disso, possuem baixo custo se comparado com adsorventes sintéticos e, ainda, levando em consideração a natureza abrasiva da casca de arroz, isso pode ser favorável, onde após tratamentos, a capacidade de adsorção de íons metálicos pode aumentar (TARLEY; FERREIRA; ARRUDA, 2004).

3.1.1 Cinzas

Evidentemente, as cinzas da casca de arroz descartadas de forma inadequada provocarão uma extrema agressão ao solo, tendo em vista que é um

poluente em potencial devido ao carbono residual presente em sua composição, isso acarretará em graves problemas ambientais, sendo assim buscam-se meios de utilização para as cinzas para auxiliar no processo de conservação ambiental e estes meios são muito variáveis, as cinzas podem ser empregadas em diversos ramos industriais tais como eletrônicas, construção civil, indústria química, seja na produção de cimentos, como suporte de catalisadores, como adsorventes, entre outros (FOLETTTO et al., 2005).

As cinzas são consideradas economicamente viáveis e ambientalmente apropriadas para ser utilizadas no tratamento de água de captação e efluentes industriais. Levando em consideração a eficiência das cinzas quando utilizadas como adsorventes, trata-se de uma alternativa viável, de baixo custo quando comparada ao tradicional uso do carvão ativado para retirar íons metálicos bem como corantes de efluentes (CACURO; WALDMAN, 2015).

3.2 Efluentes

As atividades industriais, muito difundidas no mundo moderno, representam atualmente, um dos principais meios de contaminação da água, tanto de água subterrânea como fluvial, onde favorece o aumento da concentração dos íons metálicos em águas. O perigo que esse aumento na concentração dos íons traz em relação a disseminação destes por meio da cadeia alimentar. Para dimensionar a realidade: dos 2,9 milhões de toneladas dos resíduos industriais gerados por ano no Brasil, que são considerados perigosos, apenas 850 mil toneladas são tratados corretamente, o restante simplesmente são descartados em lixões ou em corpo receptores sem qualquer tipo de tratamento e sem preocupações em relação ao impacto que irá ter (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Os efluentes líquidos industriais possuem uma composição extremamente complexa de modo que é necessário utilizar técnicas adequadas para o tratamento do efluente levando em consideração que as políticas ambientais atuais estão se aprimorando e se tornando severas. Sendo assim, cada vez mais busca-se padrões de concentração menores dos poluentes que estão contidos nos efluentes. As indústrias devem se conscientizar e adotar procedimentos que atuem de forma

eficiente na remoção substâncias como metais pesados e elementos considerados tóxicos (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

3.3 Metais

A partir da década de 70 devido com os avanços tecnológicos iniciaram-se os estudos referentes aos minerais, ocorreu um amplo desenvolvimento em relação as técnicas analíticas empregadas de modo que estas se tornaram mais precisas e sensíveis, possibilitando a quantificação de elementos mesmo quando estes se encontravam em pequena proporção. Tudo isso, permitiu que fosse estudado novos dados para prever a absorção dos metais (ANDRADE; ALVES; TAKASE, 2005).

Muitas técnicas foram desenvolvidas, com intuito de remover os metais da água, entretanto, entre esses métodos, a adsorção é considerada o método mais adequado e promissor, tendo em vista que trata-se de uma operação de baixo custo, alta eficiência e flexibilidade. O desenvolvimento de adsorventes ecológicos é considerado um ponto forte para resolver a problemática contaminação da água por metais (ZHAO et al., 2016).

3.3.1 Metais Pesados

Os metais pesados são acumulativos no corpo humano, de forma que em excesso, pode causar uma série de doenças e problemas fisiológicos. Resíduos compostos por metais como cromo, manganês, cádmio, níquel, apresentam um poder de contaminação tão forte que facilmente consegue chegar às fontes de abastecimento de água, como por exemplo, rios, reservatórios e até mesmo lençol freático. Como já mencionado, pode ocorrer problemas tais como: em contato com a pele pode acarretar dermatite alérgica e, mais raro, pode provocar ulcerações na pele desenvolvendo cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. E ainda, evidências de que possam afetar seriamente o sistema imunológico (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Segundo Alloway (1990), metais pesados são os elementos com densidades superiores a 6 g.cm^{-3} ou que tenham um número atômico maior que 20. Garcia (1990),

por sua vez, classifica os metais pesados como os elementos que apresentam no mínimo uma densidade de $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.3.2 Zinco

O elemento zinco, na tabela periódica (Zn), é o primeiro do grupo II B, seu número atômico é 30 e sua densidade é $7,14 \text{ g.cm}^{-3}$. O zinco, bem como seus compostos é encontrado na crosta terrestre e estão contidos na maioria das rochas, certos minerais e alguns sedimentos (BRANCO, 1987).

A absorção de zinco em excesso pode causar ao organismo intoxicação, levando a sintomas como vômito, diarreias e cólicas. Já se ocorrer inalação de vapores contendo o metal, como nos procedimentos de solda ou fabricação de ligas de zinco, o sistema respiratório fica comprometido, podendo ocorrer irritabilidade ou ser lesionado. Levando em consideração que trata-se de um metal essencial, tanto o excesso quanto a falta podem ser prejudiciais (BRITO FILHO, 1988).

Industrialmente falando, a utilização do zinco é especialmente em razão das características químicas e metalúrgias que este metal apresenta. O zinco é comumente empregado no revestimento de ferro e outros metais com intuito de prevenir a corrosão, pode ser também associado a outros metais visando a formação de ligas, principalmente latão e bronze. Os compostos de zinco são então empregados principalmente para produzir tintas, cerâmicas, entre outros (OLIVEIRA, 2011).

Determinação de metais pesados tornou-se uma importante medida de controle de qualidade da água. Os seres humanos devem ser informados sobre os diferentes níveis de riscos e efeitos nocivos causados pelo acúmulo de metais pesado na pele através do contato diário com o ambiente poluído (EL-HELECE, 2012).

3.3.3 Ferro

O ferro é naturalmente encontrado em solos e rochas, onde é mais facilmente encontrado do que o Manganês, por exemplo, isso porque ele é um componente dos minerais de silicatos das rochas ígneas sob a forma de diversos óxidos. Ele ainda pode ser encontrado em minerais sulfurosos e carbonatados (DI BERNARDO, 1992).

Em geral, águas subterrâneas que possuem uma alta concentração de ferro, mostram-se cristalinas após a sua captação, todavia, depois de algum tempo

(dependendo do pH) de exposição ao ar, tornam-se inicialmente leitosas e em seguida tornam-se amarelada (LIMA, 1996).

A remoção de ferro da água muitas vezes é realizada com intuito de obter água potável, tendo em vista que a água mineral contém grandes quantidades de íons de ferro. Estas quantidades influenciam diretamente na cor, odor e turbidez na água (EL-HELECE, 2012).

3.3.4 *Manganês*

O manganês é encontrado naturalmente em solos e rochas, só que em menor proporção se comparado com o ferro, encontra-se nas rochas metamórficas e sedimentares e os dióxidos de manganês, se acumulam nos solos à medida que os constituintes mais solúveis se separem por lixiviação (BENEFIELD; JUDKINS; WEAND, 1982).

No organismo humano, os alvos principais do manganês são os pulmões e o sistema nervoso central. Quando expostos ao manganês há relatos de trabalhadores que desenvolverão uma disfunção neurológica conhecida como “loucura mangânica”, onde esta síndrome caracteriza-se por ocorrer apatia, sonolência, confusão, alucinações visuais, perda de memória, ansiedade e desenvolvimento de condições parecidas com Mal de Parkinson, repleto de tremores e rigidez muscular (BARCELOUX, 1999).

3.3.5 *Ferro e Manganês associados*

Ferro e manganês são encontrados nas águas subterrâneas presente na forma Fe (II) e Mn (II). E esses íons na maioria das vezes estão em conjunto nas águas subterrâneas, porém a concentração de manganês é geralmente muito mais baixa do que a de ferro. Água escoada através de solo e rocha podendo dissolver os minerais que contenham ferro e manganês e mantê-los em solução (ZHANG et al., 2014).

Em geral, água poluída possui distúrbios em relação ao sabor, odor, cor ou turbidez. Ferro e manganês deixam a água com uma condição de cor severa, castanho-avermelhado quando exposta ao ar. Indubitavelmente, torna-se necessário para remover estes metais pesados de águas residuais por uma tecnologia de

tratamento adequado antes de descartá-las para o meio ambiente (ZHANG et al., 2014).

Os padrões definidos para restringir as emissões de ferro e manganês, sendo no máximo de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (CONAMA, 2005).

3.3.6 Importância da retirada dos metais na indústria de alimentos

A importância da retirada dos metais da água, aliada a um controle efetivo da qualidade da água, gera na indústria de alimentos, a minimização dos custos de produção, considerando que aumenta a vida útil de equipamentos e utensílios e ainda não causam interferência na qualidade do alimento que por si só é um fator primordial (ROLOFF, 2006).

Para Andrade e Macedo (1996), os cloretos podem provocar corrosão nas tubulações de equipamentos de aço inoxidável como as caldeiras, além de causar incrustações nos próprios equipamentos.

Os cloretos podem estar nas mais diversas formas como, por exemplo, na de cloreto de zinco, o qual foi utilizado para sintetizar o efluente deste trabalho.

Já o ferro e o manganês podem originar-se principalmente da dissolução de compostos do solo ou de despejos industriais. Eles podem conferir sabor metálico à água e favorecer o desenvolvimento das ferrobactérias, que são propulsoras de maus odores e coloração à água. Além disso, obstruem as canalizações desenvolvendo depósitos e incrustações (ANDRADE; MARTYN, 1993).

Nas torres de resfriamento que é uma operação da indústria de alimentos, ocorre alguns problemas que segundo Metcalf e Eddy (2003) estão relacionados principalmente a incrustações, crescimento biológico e corrosão metálica.

Em sistemas de refrigeração, a corrosão metálica pode ocorrer quando é criado um potencial elétrico entre superfícies metálicas diferentes, e a qualidade da água influi diretamente na ocorrência ou não desse tipo de corrosão. Ocorre da seguinte forma: consiste em um anodo, onde ocorre a oxidação de um metal e um catodo onde ocorre neste caso a redução de outro metal. Determinados metais como no caso do Manganês e Ferro, aceleram o processo de corrosão em decorrência de seus potenciais de oxidação relativamente altos (METCALF; EDDY, 2003).

3.4 Adsorção

Recentemente, a técnica de utilização da adsorção tem sido amplamente aplicada e estudada em uma infinidade de áreas, como na separação e purificação de misturas líquidas, gasosas, líquido-gasosas, no pré-tratamento de gases e líquidos antes do uso em sistemas industriais e principalmente no tratamento de águas e efluentes industriais (OLIVEIRA, 2006).

No processo de sorção, a substância no estado adsorvido é chamada de adsorvato, já a substância a ser adsorvida, ou seja, aquela que ainda não está em contato com a superfície, é dita adsortivo e o material sobre qual a adsorção acontece, é o adsorvente (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006). Todo processo pode ser observado na Figura 1.

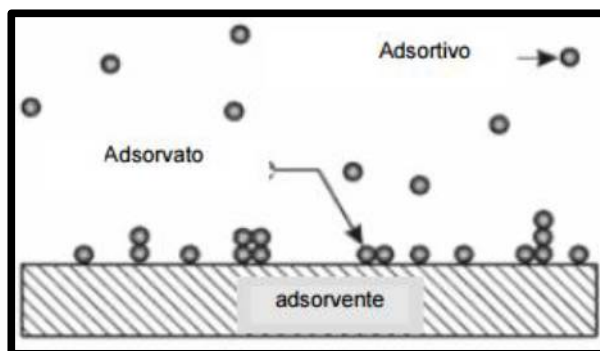


Figura 1: Adsorvente, Adsorvato e Adsorvato.

Fonte: Adaptada de BUTT; GRAF; KAPPL (2006), citado por OLIVEIRA (2011).

Em relação as resinas de troca iônica, são compostas por uma matriz porosa, natural ou sintética, inerte, a qual é tanto insolúvel em água quanto em ácidos orgânicos e apresentam ligações covalentes, grupos trocadores iônicos, essencialmente classificados em catiônicos e aniônicos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Os principais meios de tratamento de águas e efluentes industriais são: adsorção por carvão ativado, troca iônica, separação por membrana, neutralização/precipitação química, processos físicos, químicos, biológicos, entre outros. O fator limitante desses métodos mencionados é o custo do material adsorvente e ainda o fato de que alguns materiais não podem ser reutilizados. Em contrapartida, esses procedimentos possuem como vantagem a versatilidade e acessibilidade (MIMURA et al., 2010).

Objetivando a redução dos custos e o aumento da utilização desses recursos por parte das indústrias, têm sido estudados alguns meios alternativos, como os chamados biossorventes, que por sua vez são considerados adsorventes eficientes e custo baixo, que contam com sítios adsorptivos capazes de adsorverem as espécies metálicas por processos de troca iônica por exemplo. Contudo, unir meios de baixo custo e eficientes como os biossorvente à resíduos agroindustriais que causariam dificuldades de descarte correto ou ainda problemas ambientais seria ideal. A casca de arroz possui um grande potencial para ser utilizado como biossorventes, e pode ser utilizada tanto *in natura* quanto após tratamento com reagente específico (MIMURA et al., 2010).

3.5 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica é um método que fundamenta-se em inserir uma solução da amostra num atomizador, por meio de um sistema de nebulização. Essa técnica surgiu como um meio de inovação no que diz respeito a determinação de elementos metálicos entre 1950 e 1960. Inicialmente, ocorreu descrença quanto a utilização dessa nova técnica, pois antes utiliza-se apenas espectro de emissão atômica para as análises químicas, entretanto, a técnica foi extremamente promissora de tal forma que muitos se dedicaram em aumentar a potencialidade e cada vez mais aperfeiçoar a técnica (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

Espectrometria de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry) é definida como uma técnica analítica, muito empregada quando se deseja determinar elementos que estão contidos em uma determinada amostra, porém em concentrações baixas. Essas amostras podem estar no estado líquido, sólido ou gasoso e pode também estar em suspensão. Trata-se de uma técnica que possui uma infinidade de vantagens tais como: menor custo do equipamento, bem como menor custo operacional, facilidade de operação, reduzido número de linhas espectrais, ou seja, menor a possibilidade de interferência por sobreposição de linhas (AMORIM et al., 2008).

Uma alternativa interessante quanto à utilização do espectrofotômetro de absorção atômica para determinações multi-elementares sequenciais, seria o

emprego de atomizadores de chama, que faz com que o comprimento de onda requerido seja acionado de forma ágil pelo sistema do monocromador, além disso, outras condições de operação como no caso da estequiometria da chama do queimador pode ser acionada de forma independente para cada um dos elementos a serem analisados (AMORIM et al., 2008).

A técnica de espectrofotometria é relativamente simples em comparação com outras técnicas de espectrometria atômica. Mesmo após anos desde o surgimento deste método, ainda continua sendo um dos mais utilizados na quantificação de pequenas concentrações de elementos. Outrossim, o uso de formas distintas de atomização, de chama por exemplo ou atomização eletrotérmica pode possibilita até a análise de amostras sólidas ou em suspensão (RIBEIRO; ARRUDA; CADORE, 2002).

4.0 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para realização do procedimento experimental, foram utilizadas cascas de arroz obtidas por meio de doação pelo comércio local da cidade de Maringá - PR. Os ácidos utilizados: Sulfúrico (H_2SO_4) 95-98%, Nítrico (HNO_3) 64-66% e Clorídrico (HCl) 36,5-38%, bem como as vidrarias em geral, a manta aquecedora, o sistema de refluxo de ácido, capela, estufa, mufla, termômetro, balança analítica, os materiais utilizados para preparo tanto da solução percolada através da sílica quanto da solução que foi usada para curva de calibração: Sulfato Ferroso ($FeSO_4$), Sulfato de Manganês ($MnSO_4$) e Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$), e água destilada para efetuar as diluições, foram utilizadas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), do Campus Campo Mourão. As análises no espectrofotômetro de absorção atômica também foram realizadas na UTFPR, campus Campo Mourão.

4.2 Métodos de tratamento da casca do arroz para produção da sílica

Inicialmente, parte da casca de arroz foi peneirada e parte foi utilizada não peneirada de forma a comparar se haverá alterações nos resultados finais. Para padronização das amostras peneiradas, foi utilizada peneiras de 2 mm e 1 mm ou mesh de 9 e 16 respectivamente, sendo que o material de interesse foram as cascas que ficaram retidas entre as peneiras mencionadas, estas foram armazenadas adequadamente para garantir uma composição consistente até serem realmente utilizadas nas análises, o restante das cascas foram descartadas.

Em seguida, quantificou-se a umidade das amostras de casca de arroz, tanto as peneiradas quanto as não peneiradas, para analisar se a umidade estaria de acordo com a literatura, de modo a não interferir nos tratamentos e na calcinação. Durante todo procedimento, os pesos foram anotados para que ao final fosse possível a realização de cálculos para determinação do teor de cinzas obtido, bem como a umidade foram calculadas de acordo com métodos normatizados, da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Posteriormente, tanto as amostras peneiradas quanto as não peneiradas foram tratadas com ácidos distintos e em diferentes razões volumétricas, utilizando como base a metodologia de SILVA (2015) com algumas modificações e objetivando o tratamento ácido das amostras a fim de obter uma sílica com capacidade de adsorção ácida. Para melhor compressão dos tratamentos realizados a Figura 2 apresenta o esquema representativo da realização do procedimento experimental.

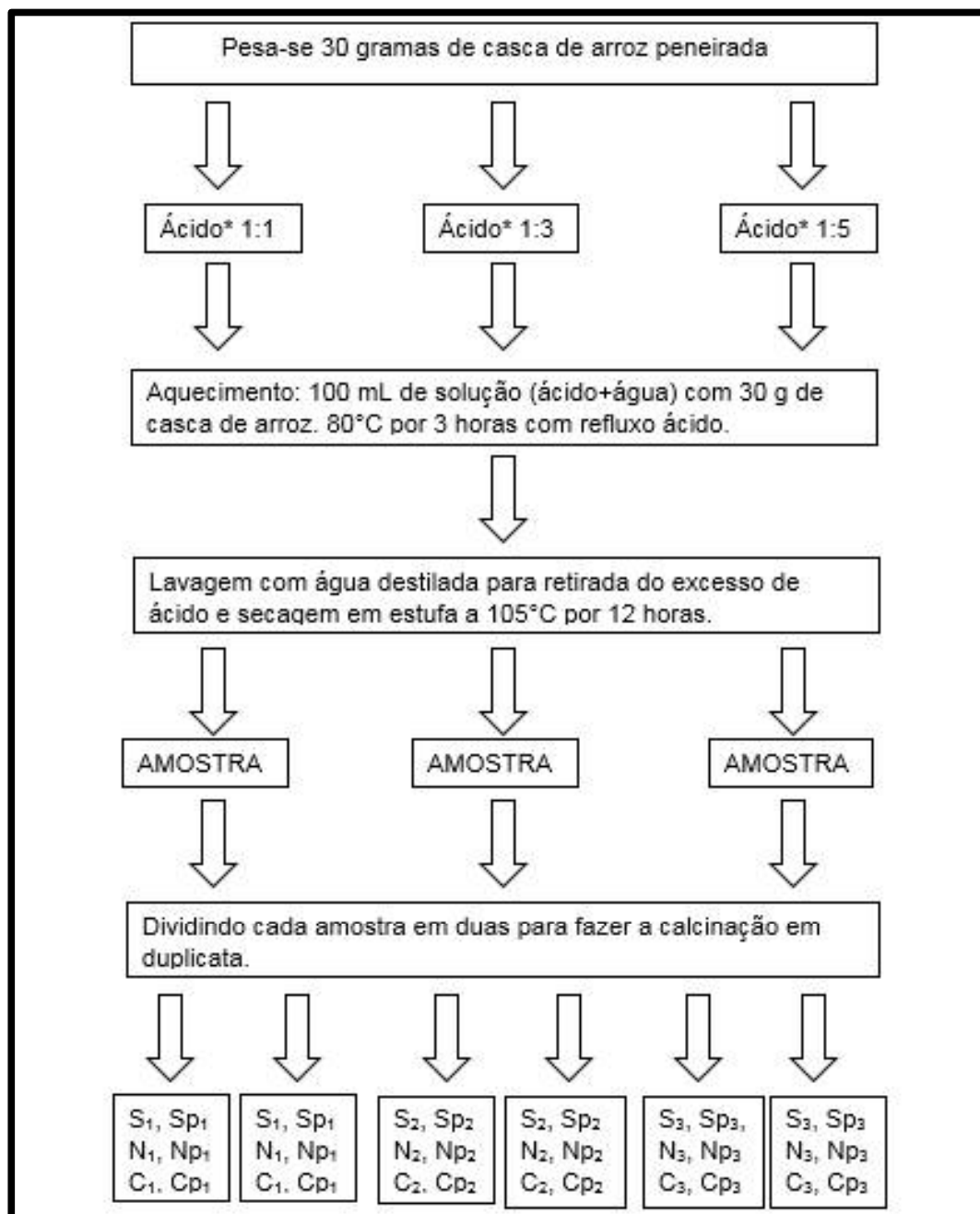


Figura 2: Esquema representativo dos tratamentos das amostras, os ácidos utilizados foram ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico.

O primeiro tratamento foi realizado utilizando ácido sulfúrico na razão volumétrica (ácido: água) de 1:1, 1:3 e 1:5, obtendo então respectivamente as amostras codificadas como S₁, S₂ e S₃ nas amostras não peneiradas e Sp₁, Sp₂ e Sp₃ para as peneiradas. Especificando a razão volumétrica utilizada: para a razão de 1:1, foi utilizada uma parte de ácido e uma parte de água igualmente, já na razão de 1:3, uma parte de ácido para três de água e por fim na 1:5, uma parte de ácido para cinco de água, sendo assim, pode-se dizer que foi uma solução de ácido: água. Na Tabela 2 é possível visualizar a codificação de todas as amostras tratadas.

Tabela 2. Identificação das amostras.

Amostra	Razão volumétrica	Tipo de Ácido	Peneirada
S ₁	1:1	Sulfúrico	Não
S ₂	1:3	Sulfúrico	Não
S ₃	1:5	Sulfúrico	Não
Sp ₁	1:1	Sulfúrico	Sim
Sp ₂	1:3	Sulfúrico	Sim
Sp ₃	1:5	Sulfúrico	Sim
N ₁	1:1	Nítrico	Não
N ₂	1:3	Nítrico	Não
N ₃	1:5	Nítrico	Não
Np ₁	1:1	Nítrico	Sim
Np ₂	1:3	Nítrico	Sim
Np ₃	1:5	Nítrico	Sim
C ₁	1:1	Clorídrico	Não
C ₂	1:3	Clorídrico	Não
C ₃	1:5	Clorídrico	Não
Cp ₁	1:1	Clorídrico	Sim
Cp ₂	1:3	Clorídrico	Sim
Cp ₃	1:5	Clorídrico	Sim

Os tratamentos foram realizados da seguinte forma: em um balão volumétrico de fundo chato, foram adicionados 30 gramas da amostra de casca de arroz (tanto

peneirado quando não peneirado em balões distintos) adicionados de 100 mL de solução ácida preparada nas concentrações previamente estabelecidas.

O aquecimento das amostras se deu por intermédio de mantas aquecedoras, onde estas foram mantidas a 80°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) por 3 horas com monitoramento constante da temperatura, o sistema foi mantido sob refluxo para condensação dos vapores, como pode ser observado na Figura 3.



Figura 3: Aquecimento das amostras em manta mantidas sob refluxo.

Posteriormente os resíduos foram lavados adequadamente com água destilada para garantir que todo excesso de ácido tenha sido removido, em seguida, foram devidamente espalhados em um recipiente plano para garantir que fossem secas de forma uniforme na estufa a 105°C por 12 horas, como demonstra a Figura 4.



Figura 4. Amostras após tratamento ácido sob refluxo de 3 horas. A: Tratamento com ácido sulfúrico, B: com ácido nítrico e C: com ácido clorídrico.

Quanto às temperaturas de calcinação estipuladas, conforme Mguni, Meijboom e Jalama (2012), as temperaturas de calcinação consideradas satisfatórias para o processo seria entre 500°C e 800°C por cerca de 2 horas, ou seja, um aumento de 150°C a cada 1h de processo, sendo assim, realizou-se os ensaios de calcinação conforme o recomendado por Mguni, Meijboom e Jalama (2012).

A calcinação das amostras ocorreu em forno mufla iniciando em 200°C até atingir 700°C, à uma taxa de aquecimento de 150°C por hora. O gradiente de temperatura como já mencionado, foi conforme a literatura, porém com uma faixa maior (iniciado em 200°C) para uma maior eficiência e garantindo a calcinação total da amostra. Além disso, após atingir 700°C, as amostras permaneceram na mufla por

mais 2 horas, com intuito de garantir a completa conversão da matéria orgânica em cinzas.

As cinzas obtidas após o tratamento ácido e calcinação pode ser vista na Figura 5, todos os tratamentos ficaram de forma semelhante a amostra ilustrada. Obteve-se as amostras S₁, S₂ e S₃, Sp₁, Sp₂, Sp₃, N₁, N₂, N₃, Np₁, Np₂, Np₃, C₁, C₂, C₃, Cp₁, Cp₂ e Cp₃, sendo 18 amostras, porém a calcinação foi realizada em duplicata, onde as amostras tratadas foram divididas e posteriormente calcinadas totalizando então 36 amostras.



Figura 5: Cinzas obtidas após calcinação.

4.3 Preparo do efluente sintético contendo os metais

A solução preparada é composta de três metais zinco, ferro e manganês, sendo este sob as formas de Sulfato Ferroso (FeSO_4), Sulfato de Manganês (MnSO_4) e Cloreto de Zinco (ZnCl_2), sendo que a concentração de cada metal na solução é de 10 mg.L^{-1} . A solução sintetizada foi feita com intuito de simular um efluente ou uma água de captação a ser tratada que realmente possa ser encontrado nas indústrias, ou seja, nos efluentes industriais ou águas de captação há uma grande mistura de metais na maioria dos casos e não apenas um metal por isso a mistura dos metais, apenas como uma simulação. Por mais que possa ocorrer disputa entre os metais

para ficarem retidos, ocorra então uma adsorção competitiva, isso é o que ocorrerá também nos efluentes industriais.

4.4 Coluna de adsorção

Com intuito de montar uma coluna de adsorção adequada para a passagem da solução sintetizada com os metais zinco, ferro e manganês, utilizou-se uma pequena quantidade de algodão no início, em seguida pesou-se cerca de 2 g da sílica obtida da casca de arroz, que foi colocada com auxílio de um funil, batendo levemente na lateral para que a sílica fosse devidamente disposta, e por fim, mais uma pequena quantidade de algodão foi colocado no final da sílica produzida de forma a empacotá-la visando pressioná-la para que ao passar a solução sintetizada não crie caminhos preferenciais, demonstrado na Figura 6. Em seguida, 20 mL da solução sintetizada foi eluída praticamente gota a gota na coluna, com tempo de 15-20 minutos para eluição e recolhida ao final em um frasco hermeticamente fechado e identificado, sendo ao final do processo recolhidas 36 amostras, que permaneceram na geladeira até posterior análise de quantificação em espectrofotômetro de absorção atômica, essa quantificação mostrará por meio dos resultados finais o quanto a sílica conseguiu absorver de cada metal contido na solução sintetizada.



Figura 6. Coluna de adsorção para percolação da solução de simulação do efluente.

4.5 Quantificação através do espectrofotômetro de absorção atômica

O espectrômetro de absorção atômica utilizado é da marca Analytik Jena e o modelo: novAA300, como pode ser visto na Figura 7. Utiliza-se este equipamento com intuito de testar as amostras de cinzas e avaliar a eficácia da resina como adsorvente. Para tal, inicialmente foi necessário desenvolver uma curva de calibração para os metais. Para obtenção da curva de calibração foram preparadas 7 concentrações distintas entre as concentrações $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e 10 mg.L^{-1} , dos metais zinco, ferro e manganês, todas as curvas podem ser observadas no Anexo 1.

Quando a curva já estava definida com seus 7 pontos, as 36 amostras foram lidas em espectrofotômetro de absorção atômica para quantificar a concentração da solução, sendo assim, o resultado lido pelo equipamento é equivalente a concentração da solução após a eluição da mesma na coluna, então por diferença é possível saber precisamente o quanto de cada metal ficou retido na sílica.



Figura 7: Espectrofotômetro de absorção atômica.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado inicialmente foi quantificado o teor de umidade das amostras. Após isso, as amostras foram tratadas com os ácidos já citados em suas referentes razões volumétricas e secos na estufa com intuito de facilitar a posterior etapa, a calcinação. Com a coluna de adsorção montada, foi sintetizado uma solução, simulando um efluente ou uma água de captação com os metais previamente estabelecidos. Em seguida a solução foi eluída ao longo da coluna, onde foi coletada em um frasco para posterior quantificação em espectrofotômetro de absorção atômica. Assim, foi possível estabelecer o quanto de cada metal ficou retido na coluna e o quanto restou na solução coletada e analisada.

Ao analisar o teor de umidade das amostras, foram obtidos os seguintes resultados: para amostras peneirada a umidade foi de 9,97%, já para amostra não peneirada foi de 9,72%.

Bazargan et al (2014) encontrou um valor de 7,9% para o teor de umidade da casca de arroz. Já Muazu e Stegemann (2015), obtiveram um valor para teor de umidade de 12% para casca de arroz. Sendo assim, a umidade encontrada está dentro dos padrões quando comparada com a literatura.

O teor de cinzas, como pode ser visto na Tabela 3 que trata das cinzas após tratamento com ácido sulfúrico. Já na Tabela 4, trata-se das cinzas obtidos depois do tratamento com ácido nítrico. E por fim, a Tabela 5 demonstra os valores para cinzas, tratadas com ácido clorídrico. Pode-se notar que o teor de cinzas ficou muito próximo para todos os ensaios realizados, o que já era esperado, as diferenças podem estar contidas na perda de massa durante a calcinação.

Tabela 3: Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido sulfúrico e posteriormente calcinada.

Amostra	Teor das cinzas (%)
Sp ₁	13,05
S ₁	15,12
Sp ₂	11,45
S ₂	10,72
Sp ₃	10,93
S ₃	11,87

Tabela 4. Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido nítrico e posteriormente calcinada.

Peneirado	Teor de cinzas (%)
Np ₁	8,30
N ₁	9,76
Np ₂	10,61
N ₂	10,00
Np ₃	9,83
N ₃	10,95

Tabela 5: Valores obtidos para o teor de cinzas da casca de arroz após tratamento com ácido clorídrico e posteriormente calcinadas.

Amostra	Teor das cinzas (%)
Cp ₁	10,86
C ₁	11,61
Cp ₂	12,13
C ₂	12,15
Cp ₃	12,74
C ₃	11,78

Muazu e Stegemann (2015) encontraram um teor de cinza de 20%. PAULA et al (2011), por sua vez, encontrou valores de teor de cinzas próximos 16,46%, bem próximos dos valores obtidos neste estudo, concordando então com a literatura.

A dificuldade encontrada em relação aos métodos propostos, foi principalmente em relação aos tratamentos ácidos, levando em consideração que 2 dos 3 ácidos utilizados são extremamente voláteis sendo necessário utilizar a capela mesmo com o uso do refluxo de ácido. Além disso, o controle de temperatura é limitado, tendo em vista que a cada verificação de temperatura o sistema de refluxo foi desconectado manualmente, havendo necessidade de utilização de um termômetro sem contato para melhor controle.

Em relação a coluna de adsorção, foi montada de forma improvisada, com uma pequena quantidade de algodão embaixo, 2 g de cinzas e uma pequena quantidade de algodão por cima da cinza para empacotar a coluna, 20 mL da solução foi eluída ao longo da coluna praticamente gota a gota, onde demorou cerca de 15-20 minutos

para atravessar a coluna, sendo recolhida em um frasco. Neste caso a dificuldade encontrada foi em relação a retirar toda sílica extremamente compactada na coluna para montar o próximo ensaio.

Após todo procedimento, a concentração dos metais contidos na solução recolhida após eluição na coluna foi quantificada com auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica, obteve-se os resultados apresentados nas tabelas para as concentrações dos metais que não ficaram retidos na sílica, ou seja, para os metais que ficaram na solução recolhida. Na Tabela 6, os resultados referentes a concentração de cada metal que não ficou retido na sílica, onde o tratamento foi com ácido sulfúrico.

Tabela 6: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido sulfúrico.

Amostra	Concentração média de Zn (mg.L⁻¹)	Concentração média de Fe (mg.L⁻¹)	Concentração média de Mn (mg.L⁻¹)
Sp ₁	1,82±0,41 ^a	1,43±0,16 ^a	1,66±0,56 ^a
S ₁	1,19±0,41 ^a	1,90±0,11 ^b	2,45±1,87 ^a
Sp ₂	1,22±0,01 ^a	2,10±0,11 ^{b,c}	0 ^a
S ₂	1,81±0,01 ^a	2,35±0,09 ^{c,d}	0 ^a
Sp ₃	1,39±0,20 ^a	2,67±0,08 ^{d,e}	0,08±0,11 ^a
S ₃	2,59±1,53 ^a	3,08±0,02 ^e	1,17±1,65 ^a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.

Na Tabela 6, foi possível notar que a efetividade da sílica em relação a retenção dos metais em sua superfície, levando em consideração que para o manganês na razão de 1:3, por exemplo a sílica reteve todo mineral, obtendo uma efetividade de 100%. Para o zinco a sílica se apresentou também muito efetiva, com o tratamento utilizando ácido sulfúrico, onde após percolação na coluna, restou em média apenas 1,67 mg.L⁻¹ de zinco na solução que inicialmente antes de passar pela coluna continha 10 mg.L⁻¹ do mineral. Para o Ferro, a resina se mostrou efetiva, porém um pouco menos quando comparada com os outros dois metais, a sílica foi capaz de retirar neste caso quase 80% dos íons ferro. A análise estatística realizada, mostrou

que para o zinco e para o manganês não houve diferença significativa, já para o ferro houve diferença significativa entre os tratamentos.

Já a Tabela 7 apresenta os resultados de concentração de cada metal que não ficou retido na sílica que passou por tratamento ácido utilizando ácido nítrico.

Tabela 7: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido nítrico

Amostra	Concentração média de Zn (mg.L ⁻¹)	Concentração média de Fe (mg.L ⁻¹)	Concentração média de Mn (mg.L ⁻¹)
Np ₁	1,72±0,29 ^a	3,11±0,04 ^a	0 ^a
N ₁	2,71±1,32 ^a	3,59±0,02 ^{a,b}	0 ^a
Np ₂	1,17±0,05 ^a	4,05±0,35 ^{b,c}	0 ^a
N ₂	1,54±0,80 ^a	4,43±0,10 ^{c,d}	0,018±0,025 ^a
Np ₃	1,91±1,07 ^a	4,83±0,16 ^d	0,092±0,11 ^a
N ₃	2,06±1,55 ^a	5,05±0,15 ^d	0,091±0,075 ^a

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.

Na Tabela 7 que traz dados de concentração dos metais em relação as amostras tratadas com ácido nítrico, pode-se constatar que foi extremamente efetiva para retirada do manganês em todas as razões volumétricas, quase 100% de retirada do manganês. Para o zinco a sílica também foi efetiva, retirando em média 8,15 mg.L⁻¹ dos 10 mg.L⁻¹ que continha na solução antes de passar pela coluna de adsorção. Para o Ferro novamente não foi tão efetiva retirando apenas aproximadamente 60% do metal. Com relação a análise estatística pode-se notar que para o zinco e para o manganês não houve diferença significativa, já para o ferro houve diferença significativa entre os tratamentos.

Por fim, a Tabela 8, traz resultados de concentração dos metais que não ficaram retidos na sílica, onde esta passou por tratamento utilizando ácido clorídrico.

Tabela 8: Valores obtidos por meio da solução recolhida após eluição na coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento ácido com ácido clorídrico

Amostra	Concentração média de Zn (mg.L⁻¹)	Concentração média de Fe (mg.L⁻¹)	Concentração média de Mn (mg.L⁻¹)
Cp ₁	2,30±0,10 ^a	5,41±0,11 ^a	0,10±0,13 ^a
C ₁	1,64±0,50 ^a	5,82±0,09 ^{a,b}	0,01±0,02 ^{a,b}
Cp ₂	2,06±0,55 ^a	6,31±0,27 ^{b,c}	0,16±0,18 ^{a,b}
C ₂	1,26±0,54 ^a	6,70±0,07 ^{c,d}	0,22±0,11 ^{a,b}
Cp ₃	1,21±0,44 ^a	7,05±0,15 ^{d,e}	0,50±0,03 ^{a,b}
C ₃	2,53±1,59 ^a	7,34±0,10 ^e	0,43±0,10 ^b

Médias seguidas por letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 95% de significância.

Novamente a sílica foi extremamente efetiva para retirada do manganês, sendo adsorvida quase 100% do metal em sua superfície, com melhor percentual de retirada para razão volumétrica de 1:1. Para o zinco foi muito efetiva, na mesma proporção que a resina tratada com ácido nítrico, ou seja, retirou 8,15 mg.L⁻¹ de 10 mg.L⁻¹ inicial. Para o ferro, a sílica com esse tratamento se mostrou pior que as outras, retirando apenas em média 35% do metal. Quanto a análise estatística foi possível observar que para o metal zinco não houve diferença significativa, para o manganês houve diferença e para o ferro também.

A partir das tabelas, foi possível construir gráficos de barra, para melhor demonstrar os resultados obtidos em relação a efetividade da sílica desenvolvida. Na Figura 8, pode-se observar o quanto não ficou adsorvido de cada metal na resina, sendo a casca peneirada tratada com ácido sulfúrico.

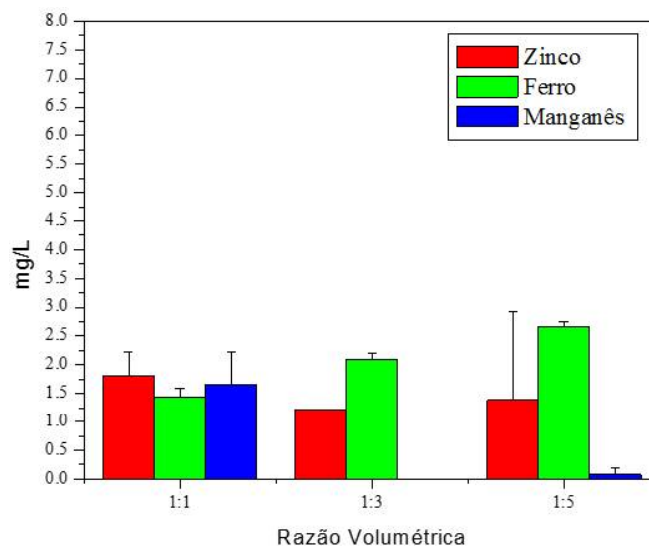


Figura 8: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz peneirada.

Para melhor comparar, a Figura 9 apresenta as concentrações dos metais que não ficaram retidos na sílica, produzida com casca não peneirada.

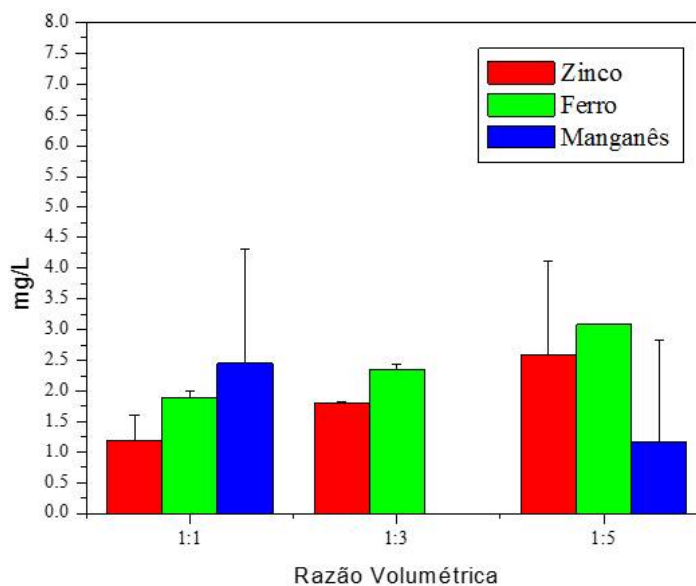


Figura 9: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido sulfúrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.

A Figura 10, demonstra a concentração dos metais não adsorvidos na resina, obtida através da amostra peneirada seguido de tratamento com ácido nítrico.

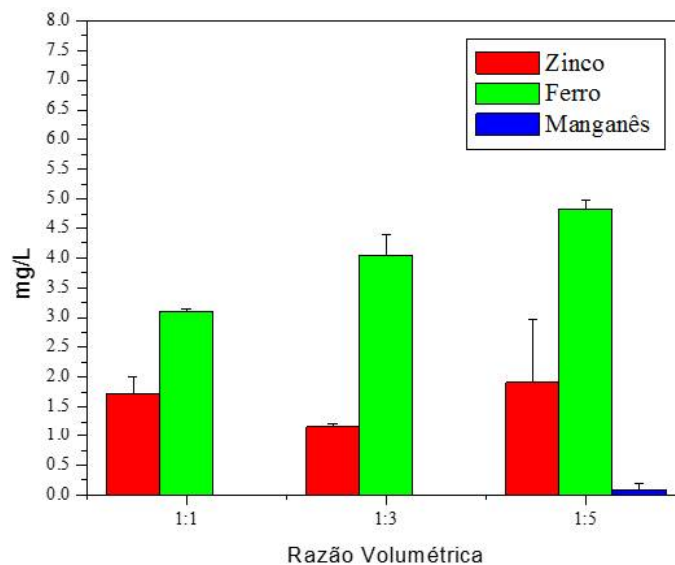


Figura 10: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz peneirada.

A título de comparação, na Figura 11, pode-se observar a concentração dos metais não retidos na coluna, preparada com amostra não peneirada, tratada com ácido nítrico.

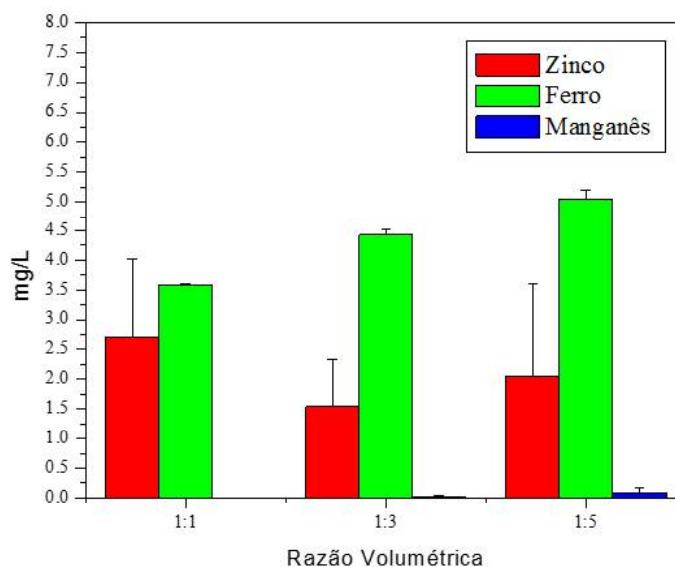


Figura 11: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido nítrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.

A Figura 12, demonstra o teor de metais não adsorvidos na resina, obtida por meio da amostra peneirada, tratada com ácido clorídrico.

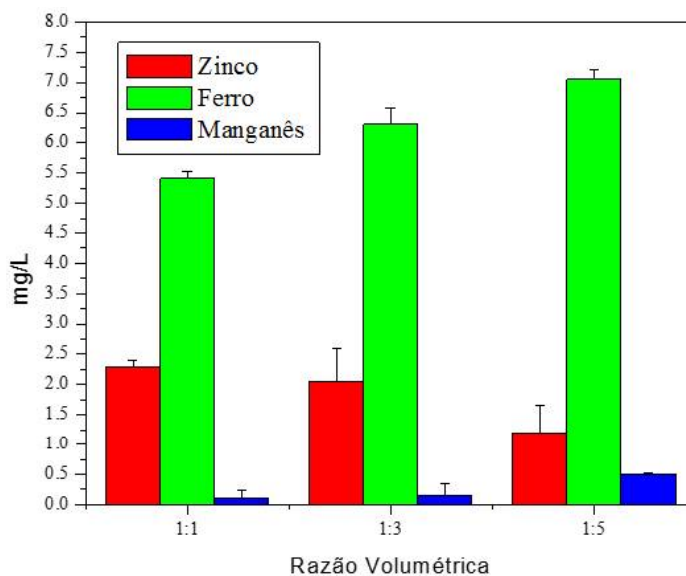


Figura 12: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz peneirada.

Para finalizar, a Figura 13, traz informações das concentrações dos metais que não ficaram retidos na resina, obtida através da utilização de amostra não peneirada seguida de tratamento com ácido clorídrico.

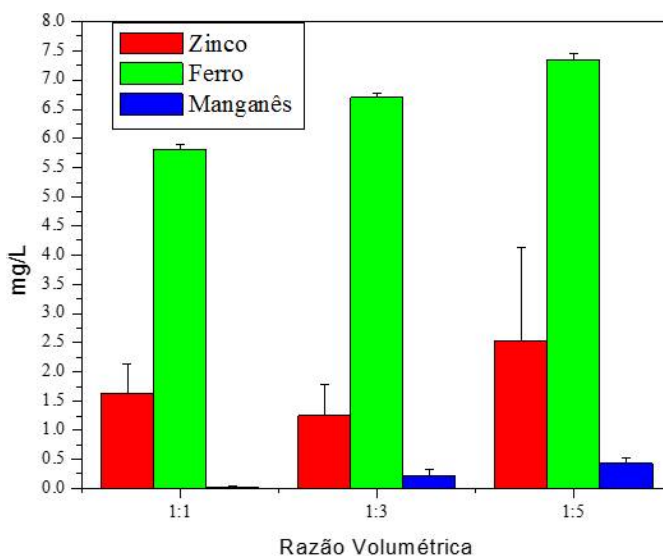


Figura 13: Valores obtidos por meio da solução recolhida depois de passar pela coluna de adsorção para os minerais Zinco (Zn), Ferro (Fe) e Manganês (Mn) após tratamento com ácido clorídrico nas amostras de casca de arroz não peneirada.

Foi notório a superioridade das resinas obtidas por meio das amostras peneiradas, praticamente em sua totalidade, as resinas produzidas com amostras peneiradas adsorveram mais os metais em sua superfície do que as que foram produzidas com amostras *in natura*, o que intensifica a importância da padronização das amostras e retirada de impurezas. Esse resultado já era esperado, levando em consideração a quantidade de impurezas contidas inicialmente nas amostras, obviamente as amostras peneiradas iriam ser mais efetivas. Ferreira, Gobo e Cunha (2008), após realização de análises granulométrica utilizando peneiras de 0,42; 0,59; 1,19; 2,00 e 4,76 mm de abertura de malha e observou que 89% dos grãos da casca ficaram retidos entre as peneiras de 2 e 1,19 mm. Sendo assim, levando em consideração que o material utilizado neste foi o que ficou retido entre peneiras de 1mm e 2mm, a granulometria utilizada favoreceu os resultados obtidos.

Além disso, após observar as figuras, pode-se constatar que as resinas produzidas com tratamento de ácido sulfúrico obtiveram melhor desempenho em relação aos outros ácidos. Esse resultado difere um pouco da literatura, pois, segundo Liou, Chang e Lo (1997), o ácido clorídrico promove uma maior remoção de metais. Eles investigaram a cinética de pirólise e os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos sobre a pureza da sílica obtida. Foram avaliados o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido fosfórico (H₃PO₄). Essa divergência de resultados pode ser em decorrência do tratamento de obtenção da cinza, no caso os autores utilizaram a pirólise, já na produção da sílica deste trabalho foi utilizada a calcinação.

Nota-se também que a adsorção do ferro não foi tão efetiva, esse fato discorda um pouco da literatura, pois El-Helece (2012), desenvolveu uma sílica, onde misturou a sílica pura obtida das cinzas da palha de arroz, com hidróxido de cálcio, esta foi utilizada para o tratamento de águas residuais e subterrâneas com intuito de remover Mn²⁺ e Fe³⁺, a quantificação também foi realizada por meio do espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações permitidas de ferro e manganês são 200 e 50 µg.L⁻¹, respectivamente, de acordo com a HRGL (“Health Related Guide Level”). Neste caso, a remoção de íons Fe³⁺ foi muito eficiente, quase 99,8% foram removidos,. Isso se deve ao fato especialmente da adsorção competitiva entre os íons de Ferro e Manganês, onde estes metais competiam pelo mesmo sítio ativo, sendo assim o manganês adsorveu quase 100%, enquanto que, o Ferro na pior hipótese adsorveu apenas 35%. Tonucci (2014) desenvolveu suas análises em torno da competição

adsortiva, e observou que de fato algumas espécies competem pelos mesmos sítios ativos e em alguns casos a competição gera inibição total de um componente em relação ao outro e em outros casos essa inibição é parcial. Observou ainda que, a competição acaba por diminuir a capacidade de retenção do adsorvente.

Neste caso, ocorreu uma inibição parcial, onde o manganês foi adsorvido quase em totalidade e inibiu parcialmente a retenção de ferro. Todavia, apesar da ocorrência dessa competição, a resina de adsorção desenvolvida foi considerada efetiva para o objetivo a qual esta foi projetada.

Enfim, com os resultados obtidos, pode-se dizer que a casca de arroz é uma alternativa promissora para produção da resina de adsorção objetivando retirada de íons metálicos. Tarley e Arruda (2004), afirmam que a casca de arroz apresenta um perfil morfológico adequado para retenção de metais, e que possuem compostos como celulose, hemi-celulose, lignina e sílica, os quais contam com sítios de ligação capazes para reter metais, sendo considerado um adsorvente natural de baixo custo. Os autores ainda realizam estudos utilizando a casca de arroz *in natura* moída e peneirada para padronizar as partículas em tamanhos menores que 355 μm , com intuito de retirar metais pesados como zinco, alumínio, cobre e outros, contidos em efluentes sintéticos e o resultados final mostrou que o teor de metais no efluente ficou ainda abaixo do padrão permitido de descarte de efluentes, exigido pela EPA ("Environmental Protection Agency").

6.0 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a resina de adsorção desenvolvida se mostrou efetiva para retirada de metais contidos na solução sintetizada em laboratório, especialmente do manganês onde a resina foi capaz de adsorver na maioria das amostras testadas quase toda concentração do metal. A melhor condição de processo para retirada do manganês foi na sílica cujo tratamento ácido foi realizado com ácido nítrico, em todas as razões volumétricas especialmente na 1:1. Para o zinco a resina também se mostrou efetiva, porém a efetividade foi um pouco menor nas amostras analisadas quando comparada com o manganês, a melhor condição para retirada do zinco, entre os ensaios realizados foi, a que a sílica foi obtida após tratamento com ácido sulfúrico especialmente na razão de 1:1. Apenas para o ferro que a eficiência da resina não foi tão efetiva quanto ao esperado, a melhor condição para remoção do ferro foi a resina foi obtida por tratamento com ácido sulfúrico novamente na razão volumétrica de 1:1. Do mais, a produção da resina é extremamente viável, levando em consideração o bom rendimento, a utilização de um resíduo agroindustrial que causaria grandes transtornos para descarte correto e graves problemas ambientais caso ocorresse um descarte indevido. Outrossim, adquire-se um produto de baixo custo de produção, alta eficiência bem como alto valor agregado e ainda considerado sustentável.

Perante os fatores expostos, é notável a extrema necessidade de obter meios eficientes para retirada de metais dos efluentes e de águas de captação, levando em consideração que a maioria das técnicas existentes não são economicamente viáveis ou não atuam de forma eficiente na retirada dos metais. A resina de adsorção desenvolvida no presente trabalho pode ser considerada um meio alternativo às técnicas empregadas atualmente, tendo em vista que trata-se de uma técnica de baixo custo e eficiente, podendo ser empregada em escala industrial de forma a minimizar os graves problemas enfrentados pelos mais diversos setores na indústria.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2^a ed. Editora Blackie Academic & Professional, New York, 1990.

ANDRADE, N. J.; MARTYN, N. E. L. **A água na indústria de alimentos**. Viçosa: Imprensa Universitária-UFV, 1993.

ANDRADE, N. J.; MACEDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996.

ANDRADE, E. C. B.; ALVES, S. P.; TAKASE, I. Extração seqüencial de cobre, ferro e zinco em ervas medicinais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, 844-848, 2005.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento e Toxicidade**. Editora Atheneu, São Paulo, 2003.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, 1784-1790, 2008.

ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; STAPELFELDT, F.; CARVALHO, C. F.; DONNICI, C. L.; KASTNER, G. F. Estudos comparativos entre carvão ativado e resina de troca iônica para adsorção de ouro, cobre e ferro. **Revista escola de Minas**, v. 62, n. 4, 463-468, 2009.

BARCELOUX, D. G. Copper. **Clinical Toxicology**, v. 37, n.2, 217-230, 1999.

BAZARGAN, A.; GEBREEGZIABHERA, T.; HUIA, C.; MCKYA, G. The effect of alkali treatment on rice husk moisture content and drying kinetics. **Biomass and bioenergy**, v. 70, 468-475, 2014.

BENEFIELD, L. D.; JUDKINS J.; WEAND, B. L. Process Chemistry for Water on Wastewater Treatment, Engiewood Cliffs: **Pretice-Hall**, 35-54, 1982.

BRANCO, P.M. **Dicionário de Mineralogia**. Editora UFRGS, Porto Alegre, 1987.

BRITO FILHO, D. **Toxicologia humana e geral**. 2ª ed. Editora Atheneu, Rio de Janeiro, 1988.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, 2154-2165, 2015.

CHEN, G.-Y.; SHAN, R.; SHI, J.-F.; YAN, B.-B. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, 8-13, 2015.

COLLINS, C., BRAGA, G., BONATO, P. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. **Sexto Levantamento da Safra** 2013/14, Março de 2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_03_12_08_41_24_boletim_graos_marco_2014.pdf>. Acesso em: 13 out. 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/05**. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, 778-782, 2001.

DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. 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, 1175-1179, 2006.

DI BERNARDO, L. **Coagulação Floculação**, São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 1992.

EL-HELECE, W. A. Removal of Mn⁺² and Fe⁺³ Ions from Waste Water and Underground Water Using Calcium Silicate (CS), **Global Journals**, v. 12, n. 1, 2012.

FERREIRA, R. C.; GOBO, J. C. C.; CUNHA, A. H. N. Incorporação de casca de arroz e de braquiária e seus efeitos nas propriedades físicas e mecânicas de tijolos de solo-cimento. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.28, n.1, 1-11, 2008.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JÚNIOR, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química nova**, v. 28, n. 6, 1055-1060, 2005.

HAN, R.; HAN, P.; CAI, Z.; ZHAO, Z.; TANG, M. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 9, 1035–1041, 2008.

INAP - **International Network for Acid Prevention: Treatment of sulphate in mine effluents** - Lorax Environmental. Outubro, 2003. Disponível em: <[http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of Sulphate in Mine Effluents - Lorax Report.pdf](http://www.inap.com.au/public_downloads/Research_Projects/Treatment_of_Sulphate_in_Mine_Effluents_-_Lorax_Report.pdf)> . Acesso em: 03 out. 2016.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v.27, n. 5, 734-738, 2004.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, 7887-7916, 2014.

LIMA, B. G. **Problemas de Engenharia Sanitária**, Editora Universitária da UFPE, Pernambuco, 1996.

LIU T-H.; CHANG, F-W.; LO, J-J. Pyrolysis kinetics of acid – leached rice rusk. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, 568-573, 1997.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. Singapura: McGraw-Hill, 2003.

MGUNI, L. L.; MEIJBOOM, R.; JALAMA, K. Effect of Calcination Temperature and MgO Crystallite Size on MgO/TiO₂Catalyst System for Soybean Transesterification of gold by rice husk ash. **Engineering and Technology**, n. 64, 889, 2012.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v. 33, n. 6, 1279-1284, 2010.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, 137-145, 2015.

NAKBANPOTE, W.; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETF, C. Preconcentration of gold by rice husk ash. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 4, 391-400, 2000.

OLIVEIRA, C. R. **Adsorção – remoção de sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, 237-246, 2011.

PENHA, R. S.; SANTOS, C. C.; CARDOSO, J. J. F.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B. Casca de Arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co²⁺ and Ni²⁺). **Revista Virtual Química**, v. 8, n. 3, 588-604, 2016.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, 544-547, 2005.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. Uma revisão crítica. **Química Nova**, v. 25, n. 3, 396-405, 2002.

ROLOFF, T. A. Efeitos da não aplicação do controle de qualidade da água nas indústrias alimentícias. Sabios: **Revista Saúde e Biologia**, Campo Mourão, v. 1, n.1, 52-57, 2006.

SILVA, K. C. **Desenvolvimento de suportes para catalisadores a partir de casca de arroz**. 2015. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGII, M. Silica derived from burned rice hulls. **Materials Research**, v. 5, n.4, 467-474, 2002.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, 257–267, 2006.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, 987-995, 2004.

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

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

ZHANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Z.; SHAN, D.; LU, Y. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash, **BioMed Research International**, v. 2014, n. 2, 2014.

ZHAO, J.; LIU, J.; LI, N.; WANG, W.; NAN, J.; ZHAO, Z.; CUI, F. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, 737-746, 2016.

ANEXO 1

CURVA DE CALIBRAÇÃO EM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO

Abaixo então dispostas a curva de calibração para o zinco, ferro e manganês respectivamente.

