

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

PATRICIA DA ROSA LIRA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA SÍLICA LIXIVIADA DA CASCA DE
ARROZ COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE
MICROPOLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS**

**Alegrete
2023**

PATRICIA DA ROSA LIRA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA SÍLICA LIXIVIADA DA CASCA DE
ARROZ COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE
MICROPOLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia - PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dra. Chiara Valsecchi

**Alegrete
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

L992c Lira , Patricia Da Rosa

Caracterização e avaliação da sílica lixiviada da casca de
arroz como material adsorvente para remoção de micropoluentes
de águas residuais / Patricia Da Rosa Lira .

79 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2023.

"Orientação: Chiara Valsecchi".

1. Micropoluentes. 2. Resíduo agrícola. 3.
Sustentabilidade. I. Título.

PATRÍCIA DA ROSA LIRA

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA SÍLICA LIXIVIADA DA CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Dissertação defendida e aprovada em: 12 de setembro de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dra. Chiara Valsecchi
Orientadora
Unipampa

Prof. Dra. Gabriela Silveira da Rosa
Unipampa

Prof. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris
UFSM



Assinado eletronicamente por **CHIARA VALSECCHI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/09/2023, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/09/2023, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1240044** e o código CRC **0C420940**.

RESUMO

O Brasil se destaca na economia mundial como um importante fornecedor de *commodity* no setor agrícola, ocupando o quarto lugar na produção mundial de alimentos. A expansão do agronegócio acompanha a preocupação com a proteção ambiental da fauna, flora, rios e solos brasileiros. Por isso, pesquisas voltadas para a sustentabilidade se destacam na academia em busca de soluções agroambientais. O mal uso dos recursos hídricos é uma preocupação mundial, pois a escassez de água é uma realidade o ano todo. A reutilização da água tornou-se o caminho para reduzir o desperdício, por isso os estudos de purificação da água são ainda mais importantes na corrida por um mundo mais sustentável. Novos leitos de rios continuam a ser contaminados devido ao descarte inadequado de resíduos, especialmente de origem orgânica e antropogênica, tais como resíduos farmacêuticos, pesticidas, corantes e micropoluentes. Neste trabalho, foram utilizadas a sílica após lixiviação ácida da cinza da casca de arroz, um resíduo abundante na região Sul do país, e principalmente na fronteira oeste para avaliar o potencial de adsorção desses biosorventes em respeito aos compostos 2-nitrofenol e ácido diclorofenoxiacético 2,4D. Os materiais foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises de área de específica por isothermas Brunauer, Emmett e Teller (BET), espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – UV/Vis, espectroscopia de fluorescência de raios-X – FRX, espectroscopia de infravermelho – FTIR, ponto de carga zero (pH_{Pcz}) e índice de hidrofobicidade. Os resultados obtidos mostraram um material com uma área superficial de 175,81 m².g⁻¹, mesoporoso com uma superfície floculada e irregular. A cinética de adsorção mostrou que modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os resultados com R² = > 1. A isoterma de Langmuir foi o modelo matemático que melhor se ajustou. As maiores remoções para o 2,4D foram em pH 2 removendo 51% na concentração inicial (C_i) de 10 ppm, 45% na C_i de 20 ppm e 31% na C_i de 60 ppm. O pH de 2 também foi o que obteve as melhores remoções da molécula do 2-nitrofenol 59% na C_i de 10 ppm, 65% na C_i de 20 ppm e 50% na C_i de 60 ppm. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram 3,01 mg. g⁻¹ para o 2-nitrofenol e 6,53 mg. g⁻¹ do 2,4D. A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa é possível afirmar que a sílica da casca de arroz lixiviada com ácido sulfúrico usada como adsorvente tem potencial para expressivas remoções do 2-nitrofenol e do 2,4D.

Palavras-chaves: Micropoluentes; Resíduo agrícola; Sustentabilidade;

ABSTRACT

Brazil stands out in the world economy as an important supplier of commodities in the agricultural sector, ranking fourth in world food production. The expansion of agribusiness accompanies the concern with the environmental protection of Brazilian fauna, flora, rivers and soil. Therefore, research focused on sustainability stands out in academia in search of agri-environmental solutions. The misuse of water resources is a global concern, as water scarcity is a reality all year round. Reusing water has become the way to reduce waste, which is why water purification studies are even more important in the race for a more sustainable world. New riverbeds continue to be contaminated due to inadequate disposal of waste, especially of organic and anthropogenic origin, such as pharmaceutical waste, pesticides, dyes and micropollutants. In this work, silica was used after acid leaching of rice husk ash, an abundant residue in the southern region of the country, and mainly in the western border, to evaluate the adsorption potential of these biosorbents in relation to the compounds 2-nitrophenol and dichlorophenoxyacetic acid 2,4D. The materials were characterized using scanning electron microscopy (SEM), specific area analysis using Brunauer, Emmett and Teller (BET) isotherms, spectrophotometry in the Ultraviolet/Visible region – UV/Vis, X-ray fluorescence spectroscopy – FRX, infrared spectroscopy – FTIR, point of zero charge (pH_{PCZ}) and hydrophobicity index. The results obtained showed a material with a surface area of $175.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mesoporous with a flocculated and irregular surface. The adsorption kinetics showed that the pseudo-second order model was the one that best described the results with $R^2 = > 1$. The Langmuir isotherm was the mathematical model that best fit. The highest removals for 2,4D were at pH 2, removing 51% at the initial concentration (C_i) of 10 ppm, 45% at C_i of 20 ppm and 31% at C_i of 60 ppm. The pH of 2 was also the one that obtained the best removals of the 2-nitrophenol molecule 59% at C_i of 10 ppm, 65% at C_i of 20 ppm and 50% at C_i of 60 ppm. The maximum adsorption capacities obtained were $3.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for 2-nitrophenol and $6.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ of 2,4D. Based on the results obtained in this research, it is possible to state that silica from rice husks leached with sulfuric acid used as an adsorbent has the potential for significant removal of 2-nitrophenol and 2,4D.

Keywords: Micropollutants; Agricultural residue; Sustainability;

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Conceitos de Economia Circular | 15 |
| Figura 2 - Objetivos Sustentáveis da ONU..... | 15 |
| Figura 3 - Tipos de Isoterma de Adsorção | 20 |
| Figura 4 - Isoterma de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos..... | 21 |
| Figura 5 - As quatro etapas do processo de adsorção..... | 23 |
| Figura 6 - Estrutura química 2,4D. | 27 |
| Figura 7 - Estrutura química 2-nitrofenol. | 28 |
| Figura 8 - Resumo gráfico dos materiais e métodos. | 30 |
| Figura 9 - Tratamento químico da casca de arroz..... | 31 |
| Figura 10 - Equipamento Uv -Vis. | 32 |
| Figura 11 - Espectros UV-VIS das moléculas utilizadas no estudo..... | 35 |
| Figura 12 - Sílica obtida da cinza da casca de arroz..... | 36 |
| Figura 13 - Micrografia MEV da sílica obtida..... | 36 |
| Figura 14 - Análise FTIR. | 40 |
| Figura 15 - Ponto de carga zero do material adsorvente. | 41 |
| Figura 16 - Capacidade de adsorção em relação ao pH da molécula 2,4D nas concentrações 10,20 e 60 ppm. | 42 |
| Figura 17 - Capacidade de adsorção em relação ao pH do 2-nitrofenol nas concentrações de 10,20 e 60 ppm. | 42 |
| Figura 18 - Eficiência de remoção em função do pH do 2,4D nas concentrações de 10, 20 e 60 ppm. | 43 |
| Figura 19 - Eficiência de remoção do 2-nitrofenol em função do pH nas concentrações de 10,20 e 60 ppm. | 44 |
| Figura 20 - Modelo de Langmuir em função do pH 2, 6 e 12 do 2,4D..... | 45 |
| Figura 21 - Modelo de Langmuir em função do pH 2, 6 e 12 do 2-nitrofenol. | 45 |
| Figura 22 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção. | 46 |
| Figura 23 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção. | 47 |
| Figura 24 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção. | 47 |
| Figura 25 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol..... | 48 |
| Figura 26 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol..... | 49 |
| Figura 27 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol..... | 49 |
| Figura 28 - Cinética de adsorção - 10 ppm - 2,4D..... | 50 |
| Figura 29 - Cinética de adsorção - 20 ppm -2,4D..... | 51 |
| Figura 30 - Cinética de adsorção 60 ppm -2,4D..... | 51 |
| Figura 31 - Cinética 10 ppm - 2-nitrofenol. | 52 |
| Figura 32 - Cinética 20 ppm – 2-nitrofenol | 53 |
| Figura 33 - Cinética de adsorção 60 ppm 2- nitrofenol..... | 53 |
| Figura 34 - Pseudo- primeira ordem – 10 ppm 2,4D. | 55 |
| Figura 35 - Pseudo segunda ordem – 10 ppm 2,4D..... | 55 |
| Figura 36 - Pseudo- primeira ordem 20 ppm – 2,4D. | 56 |
| Figura 37 - Pseudo segunda ordem – 20 ppm – 2,4D..... | 56 |
| Figura 38 - Pseudo- primeira ordem – 60 ppm – 2,4D. | 57 |
| Figura 39 - Pseudo segunda ordem – 60 ppm – 2,4D..... | 57 |
| Figura 40 - Pseudo- primeira ordem – 10 ppm – 2-nitrofenol..... | 58 |
| Figura 41 - Pseudo segunda ordem – 10 ppm – 2 | |

| | |
|--|----|
| -nitrofenol. | 58 |
| Figura 42 - Pseudo- primeira ordem – 20 ppm – 2-nitrofenol. -..... | 59 |
| Figura 43 - Pseudo segunda ordem – 20 ppm – 2-nitrofenol. | 59 |
| Figura 44 - Pseudo primeira ordem – 60 ppm – 2-nitrofenol. | 60 |
| Figura 45 - Pseudo segunda ordem – 60 ppm – 2-nitrofenol. | 60 |
| Figura 46 -Isotermas de equilíbrio do 2-nitrofenol e 2,4D. | 61 |
| Figura 47 - Isotermas de equilíbrio do 2,4D. | 62 |
| Figura 48 - Isotermas de Langmuir - 2,4D..... | 62 |
| Figura 49 - Isoterma de Freundlich – 2,4D..... | 63 |
| Figura 50 - Isotermas de Langmuir 2-nitrofenol..... | 63 |
| Figura 51 - Isoterma de Freundlich – 2-nitrofenol..... | 64 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Revisão do estado da arte dos contaminantes em estudo..... | 29 |
| Tabela 2 - Resultados da análise BET: | 37 |
| Tabela 3 - Comparativo da composição principal do material adsorvente utilizado neste estudo, em % em peso com os principais achados científicos: | 38 |
| Tabela 4 - Modelos cinéticos..... | 54 |
| Tabela 5 - Modelos de Isotermas de equilíbrio..... | 64 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(pH_{PCZ}) - Ponto de carga zero
BET - Isotermas Brunauer, Emmett e Taller
CA – Carvão Ativado
CMMAD - Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
DF - Dual Filtering
DS – Desenvolvimento Sustentável
FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations
FC - Full Cycle
FDA - Direct Upward Filtration
FDD - Downward Direct Filtering
FF - Floating Filtering
FiME - Multi-stage Filtration
FRX - Espectroscopia de Fluorescência de raios-X
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDS – Indicadores de Desenvolvimento Sustentável
IH – Índice Hidrofóbico
IR - Espectroscopia Infravermelha
IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz
LCA – Lei de Crimes Ambientais
MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica
ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU – Organização das Nações Unidas
PFO – Pseudo-Primeira Ordem
Pka – Força do ácido
PSO – Pseudo-Segunda Ordem
RS – Rio Grande do Sul
US EPA – U.S. Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 Objetivo Geral | 12 |
| 1.2 Objetivos Específicos | 12 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1.Sustentabilidade | 13 |
| 2.2.Águas residuais e seu tratamento | 16 |
| 2.3.Processo de adsorção | 17 |
| 2.3.1 Equilíbrio | 18 |
| 2.4.Materiais adsorventes | 24 |
| 2.4.1. Casca de arroz e cinza da casca de arroz | 24 |
| 2.5 Remoção de contaminantes | 26 |
| 2.5.1 ácido 2,4-diclorofenoxiacético | 26 |
| 2.5.2 2-Nitrofenol | 28 |
| 3 METODOLOGIA | 30 |
| 3.2 Técnicas de Caracterização | 32 |
| 3.2.1 Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – UV/Vis | 32 |
| 3.3 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – FRX | 32 |
| 3.4 Análises de área de específica por isothermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) | 33 |
| 3.5 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR | 33 |
| 3.6 Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) | 33 |
| 3.7 Hidrofobicidade | 34 |
| 3.8 Experimentos de adsorção | 34 |
| 3.8.1 Isotherma de adsorção | 34 |
| 3.8.2 Cinética de adsorção | 35 |
| 4 . RESULTADOS | 36 |
| 4.5 Hidrofobicidade | 40 |
| 4.6 Análise pH _{pcz} | 41 |
| 4.7 Influência de dosagem | 45 |
| 4.8 Cinética de adsorção | 50 |
| 5. CONCLUSÕES | 67 |
| REFERÊNCIAS | 68 |

1. INTRODUÇÃO

Neste novo século, o debate sobre sustentabilidade leva a repensar os aspectos do desenvolvimento e o processo de governança (DUBEY, 2016); principalmente, o que pode ser feito em busca de uma sociedade mais informada (DUBEY, 2017). Como resultado, surgiu um novo plano de desenvolvimento que inclui questões políticas, econômicas, sociais, tecnológicas e ambientais. Esse novo sistema de gestão para o desenvolvimento sustentável mostra a necessidade de grandes mudanças no atual processo produtivo, na organização da sociedade e no uso dos recursos naturais essenciais para a vida humana e outras (McCORMICK, 2016; BELICO, 2000).

O recurso humano mais importante é a água, recurso natural que é direito de todo ser humano e base de todos os seres vivos, incluindo plantas e animais. Para isso, é muito importante proteger as fontes de água a fim de garantir este bem para diversos usos (consumo humano e animal, transporte, irrigação, manutenção da biota, etc.). O uso da água aumentou na última década, levando à escassez e a problemas de qualidade. A poluição de rios, lagos e lagoas é um problema crescente, afetando negativamente a população mundial e todo o ecossistema aquático (BARROS, 2012). Cientistas têm publicado relatórios afirmando a presença de micropoluentes nas concentrações de ng. L^{-1} e $\mu\text{g. L}^{-1}$ em matrizes aquosas (SILVA, 2016). Entre esses micropoluentes, encontramos o 2-nitrofenol, da família de fenóis comumente encontrada em produtos de beleza e indústria têxtil, e o ácido 2,4 diclorofenoxiacético, herbicida amplamente utilizado nas lavouras devido ao baixo preço e alto desempenho. A presença de poluentes hídricos desperta a necessidade de monitorar a qualidade da água de maneira abrangente. No estado do Rio Grande do Sul (RS), de acordo com o relatório IDS (INDICADORES DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL), três dos dez rios mais significativamente contaminados do Brasil foram identificados neste estado, o que ressalta a urgência de intervenções destinadas à depuração das águas residuais (IBGE, 2015).

Adicionalmente, o RS destaca-se como o principal produtor de arroz no Brasil, com uma produção de 7.708.229 toneladas de arroz em 2022, de acordo com o INSTITUTO RIO GRANDENSE DE ARROZ (IRGA, 2022). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2022), a previsão para a safra 2022/2023 aponta para uma produção de 10,8 milhões de toneladas. A *Oryza Sativa*, junto com a soja e o trigo, é uma das culturas agrícolas mais proeminentes do país, destacando-se como uma *commodity* de

extrema importância para a economia nacional. A maior parte do arroz produzido no estado do RS é beneficiada (incluindo secagem, moagem e embalagem) no próprio estado, geralmente em engenhos locais próximos à área de produção. Segundo Miranda (2016), os municípios que fazem divisa com a Argentina, a região central e o sul do estado do RS são responsáveis pela maior produção das lavouras, pois a indústria de beneficiamento de grãos está concentrada nessas regiões. A grande expansão deste cultivo envolve dois grandes problemas: o alto uso de agroquímicos, que polui as fontes de água, e a produção de grandes quantidades de descarte agrícola. Vale ressaltar que esse processo deixa como resíduo a casca de arroz, a qual, caso queimada, gera cinza da casca de arroz, um subproduto que aporta um grande problema ambiental a ser resolvido. Com isso, diferentes pesquisas vêm sendo implementadas para encontrar um fim comercial viável e sustentável da cinza da casca de arroz. Hossain, 2018 mencionam aplicações em aditivos de pneus, materiais cerâmicos e refratários, indústria cimentícia, na produção de vidro (GONÇALVES, 2020) e de materiais adsorventes.

A adsorção é considerada um método promissor para remover poluentes da água e efluentes devido à sua viabilidade econômica e flexibilidade. Um dos principais adsorventes usados para remover poluentes e micropoluentes de águas residuais é o carvão ativado, que tem recebido mais atenção devido ao seu bom desempenho de adsorção quando usado em comparação com outros adsorventes (XIANG, 2019). Além disso, remoção de poluentes oriundos de biomassas como casca de coco (FRASSON, 2012), sílica casca de arroz (PENHA, 2016), cinza da casca de arroz para eliminação de drogas farmacêuticas (SOUZA, 2022) vem sendo estudados com soluções viáveis. Por isso, a pesquisa se propõe avaliar a capacidade adsorvente deste resíduo agrícola após lixiviação ácida, bem como sua eficiência de remoção no processo de reúso de águas.

1.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar sílica derivada da casca de arroz previamente tratada com ácido para avaliar a eficácia da remoção de dois micropoluentes em solução aquosa, o ácido 2,4 diclorofenoxiacético e o 2-Nitrofenol.

1.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar o adsorvente em estudo através das técnicas de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Área Superficial (BET), Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – (UV/Vis), Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – (FRX), Ponto de carga zero (pH_{PCZ}), e Hidrofobicidade;
2. Avaliar a capacidade de adsorção da sílica derivada da casca de arroz, após o processo de lixiviação ácida, para os micropoluentes 2-nitrofenol e ácido diclorofenoxiacético (2,4D) em concentrações iniciais (C_i) de 10 ppm, 20 ppm e 60 ppm.
3. Investigar o impacto das variações de pH da solução aquosa no processo de adsorção bem como o efeito da dosagem no processo adsorptivo.
4. Analisar a cinética da adsorção dos dois contaminantes por meio de modelos matemáticos específicos de Pseudo-Primeira Ordem (PFO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO).
5. Utilizar modelos matemáticos de isotermas linearizadas para descrever o equilíbrio do processo de adsorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Sustentabilidade

Existe um crescimento gradativo pelo conhecimento sobre o que é sustentabilidade e desenvolvimento sustentável (DS), aliado a busca por estratégias de produção mais *clean* como: o desenvolvimento da agricultura de baixo carbono, resíduo zero, energias renováveis, ecoeficiência, economia verde e reúso de águas. Isso se contrapõe à séria crise ambiental e social vivida por nosso planeta, procedente de um crescimento desmedido em benefício do avanço econômico-industrial ao longo de décadas. Hoje, projetos socioambientais que visem o desenvolvimento sustentável estão florescendo em nossa sociedade (SALAS-ZAPATA, 2011; GLAVIC, 2007).

Somente em 1970 a cobrança climática passou a ser discutida e destacada pelas nações, que vislumbraram a possibilidade de limitação em seus recursos básicos; a partir desse período o conceito de responsabilidade ambiental foi descortinado e passou a ser uma constante quando o assunto é o desenvolvimento sustentável (SCHUTEL,2011). Os termos tornaram-se populares entre os líderes governamentais e associações sem fins lucrativos, todas com o mesmo objetivo: debater políticas públicas que protejam o meio ambiente e o ecossistema (ALMEIDA, 2002; SACHS, 2007). Em 1987, o trabalho intitulado como “Nosso Futuro Comum” ou “Relatório de *Brundtland*” elaborado pela Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) também deu visibilidade ao desenvolvimento sustentável e à sustentabilidade, definindo e discutindo tais conceitos (CMMAD,1988). De acordo com Dover e Handmer (1992) a definição de sustentabilidade permeia a capacidade inerente de resistir ou adaptar-se à mudança de origem interna ou externa por tempo indeterminado. Para os mesmos, o termo desenvolvimento sustentável é definido como um meio de mudança intencional e aperfeiçoamento que garante ou amplia esse atributo do sistema, ao suprir às necessidades da população presente. Em suma, o DS é o caminho para se obter a sustentabilidade, isto é, a sustentabilidade é o propósito final de longo prazo.

Com a depredação dos recursos naturais e com a população mundial aumentando em números de habitantes, ampliando a necessidade de uso dos recursos naturais, lideranças mundiais estabeleceram por meio de políticas e acordos, cartas de responsabilidade com o ideal de reverter esse caos climático. No entanto, uma mudança

de referência em termos de economia mundial precisou ser revista e modificada para um novo modelo, baseada na reposição do valor natural, ou seja, através da redução, reutilização, recuperação e reciclagem dos materiais e energias empregados na geração de produtos. Esta é a definição do que conhecemos como Economia Circular (Figura 1), que também está englobada nos 5Rs da sustentabilidade (repensar, recusar, reduzir, reutilizar e reciclar) (PINTO, 2007).

A Organização das Nações Unidas (ONU) com o intuito de também debater ideias sobre o desenvolvimento sustentável e sustentabilidade, estabeleceu 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) (Figura 2), propósitos ambiciosos e interconectados que aportam os principais desafios do Brasil e do mundo para serem atingidos até 2030 (ONU, BRASIL 2022). Este estudo encontra-se direcionado para a consecução dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Agenda 2030, emitida pela ONU e adotada pelo Brasil em 2022. Especificamente, nossa investigação alinha-se com o escopo do Objetivo 6, que se dedica à sustentabilidade dos recursos hídricos e ao acesso universal ao saneamento básico. Tais recursos, essenciais à saúde humana, sustentabilidade ambiental e crescimento econômico, estão intrinsecamente ligados a direitos fundamentais. Ademais, nossa pesquisa também se vincula ao Objetivo 9, que engloba a construção de infraestruturas resilientes, o fomento à industrialização inclusiva e sustentável, bem como a promoção da inovação. Tal alinhamento reflete nossa busca por abordagens que não apenas atendam às necessidades presentes, mas também estabeleçam bases sólidas para um futuro sustentável. O Objetivo 12, igualmente abordado em nosso estudo, postula a importância de adotar padrões de consumo responsável e eficiente dos recursos, juntamente com a adoção de práticas de produção sustentáveis. Nossa pesquisa busca contribuir para essa meta, explorando abordagens que minimizem impactos ambientais e otimizem a utilização de recursos. Finalmente, o Objetivo 14, voltado à conservação e ao uso sustentável dos ecossistemas marinhos e costeiros, também é incorporado em nossa investigação. Ao considerar as implicações da nossa pesquisa no contexto do desenvolvimento sustentável, visamos contribuir para a gestão sustentável dos oceanos, mares e recursos marinhos, essenciais para um futuro equilibrado e próspero (ONU, BRASIL 2022).

Figura 1 – Conceitos de Economia Circular



Fonte: ONU, Brasil (2022).

Figura 2 - Objetivos Sustentáveis da ONU



Fonte: Organização das Nações Unidas (ONU). 2022.

O planeta Terra vive em sobrecarga constante: no ano de 2023, o dia 2 de agosto foi o dia em que a humanidade exauriu o orçamento da natureza para o ano vigente, ou seja, marca a data em que a demanda humana por recursos e serviços ecológicos em um determinado ano excede a quantidade que a Terra pode regenerar naquele ano de acordo com o site *Earth Overshoot Day* (2022).

Entre os recursos naturais, a água é um dos mais preciosos. A escassez hídrica também contribui para a derrocada ambiental, visto que menos de 1% de água doce está disponível para consumo; pensar em alternativas para reutilizar as águas efluentes passou a ser essencial para a manutenção do meio ambiente. O Plano Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) estabelecido pela Lei nº 9.433/97 orienta a gestão de águas no Brasil (BRASIL, 1997). Neste documento, definiu-se diretrizes e políticas públicas direcionadas para a melhoria da oferta da água, em parâmetros de qualidade e quantidade, gerenciando

as procuras e considerando a água um fator estruturante dentro da ótica do desenvolvimento sustentável.

2.2. Águas residuais e seu tratamento

Devido à importância da água e sua escassez na forma potável, ao aumento da demanda por esse recurso e à forma inconsciente com que é utilizada, a água de reúso tem se tornado uma alternativa de uso em setores menos exigentes em qualidade. (CAVALCANTE, 2015).

Para cada litro de água reciclada utilizada, nossas nascentes retêm um litro de água. Essa questão é tão importante que faz parte da Estratégia Global de Gestão da qualidade da água das Nações Unidas (ONU) para proteger o meio ambiente (ONU,2003). Essa é uma forma inteligente e eficiente de garantir que as gerações futuras tenham acesso a esse recurso tão precioso e essencial à vida.

2.2.3. Tratamento de Efluentes

Para atender aos padrões de qualidade para o consumo humano, a água distribuída a uma comunidade ou população costuma ser tratada em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) que faz parte do sistema de abastecimento de água. O tratamento de água consiste em expor a água a processos químicos e físicos que a tornam potável. Segundo Richter (2009), o método de tratamento mais utilizado no Brasil é o tratamento convencional, que inclui unidades de mistura rápida, floculação, decantação, filtração e desinfecção, devendo ser avaliado individualmente para garantir que a água atenda aos padrões (LOPES, 2005). Em detalhes, com base apenas na qualidade da água bruta (água da fonte), as tecnologias de tratamento de água podem ser divididas em duas categorias: Filtração em vários estágios – FiME, cuja etapa principal é a filtração lenta. ii) A filtração rápida envolve a coagulação, etapa fundamental na purificação da água (BRASIL, 2006; DI BERNARDO, 2012). Neste segundo grupo estão incluídas as tecnologias de Direct Upward Filtration - FDA, Downward Direct Filtering - FDD, Dual Filtering - DF, Floating Filtering - FF e Full Cycle - CC (vulgarmente referido como processamento convencional).

As estações de tratamentos no Brasil que aplicam estas técnicas ainda são poucas em relação a quantidade de locais onde o esgoto doméstico não é tratado ou até não coletado. Estima-se que menos de 50% do esgoto doméstico coletado no Brasil seja tratado, e a maioria das estações de tratamento de esgoto brasileiras não dá destinação

adequada aos seus resíduos classificados como Classe II-A (corantes alimentícios, benzeno) conforme NBR 10.004/04. Na maioria das vezes eles são liberados diretamente na água, e de acordo com a legislação vigente - Resolução CONAMA nº 430/11, Lei nº. 9.433/97 da Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei nº 9.605/98 de Crimes Ambientais, Lei Estadual nº 14.528/14 - tal conduta é ilícita (CONAMA, 2011; BRASIL, 1997; LCA, 1998; RS, 2014).

Com isso, torna-se necessária uma melhoria no tratamento das águas efluentes para que o processo se torne completamente eficiente, de forma prática, econômica e sustentável.

2.3. Processo de adsorção

Um dos processos mais explorados para remoção de contaminantes da água é o processo de adsorção, definido como o processo físico-químico que envolve a correspondência de sólidos com líquidos (ou gases) em que a massa é transferida para o sólido; a substância absorvida é conhecida como adsorvato e a substância sólida é chamada de adsorvente. Existem vários modelos que descrevem o fenômeno de adsorção, e sua aplicabilidade depende da afinidade entre as espécies, da estrutura do sólido e do tipo de interação (NASCIMENTO, 2020). As operações de adsorção investigam a capacidade de certas substâncias de concentrar moléculas em suas superfícies, e o estudo das isotermas de adsorção é o mais relevante, pois afeta diretamente as variáveis de processo aplicáveis e a viabilidade do processo de separação.

Os contaminantes em fase líquida ou gasosa podem ser removidos por meio da operação unitária de adsorção, um processo de transferência de massa. Nesse processo, os componentes com baixas concentrações na fase fluida são transferidos para a superfície do adsorbato e, posteriormente, os mesmos são removidos da fase por interações físicas ou químicas (McCABE et al., 2004; RUTHVEN, 1984). Tais interações ocorrem quando as forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente são maiores que as forças repulsivas. Essa força de atração é determinada pelas condições termodinâmicas do sistema de adsorção, pela afinidade entre adsorvato e adsorvente e pela área superficial do adsorvente (McCABE et al., 2007). À medida que a concentração do adsorvato na fase fluida aumenta, as forças atrativas entre os dois também se tornam mais fortes. Como resultado, mais adsorvato é transferido da fase líquida para o adsorvido (RAUPP, 2022). Ao longo do

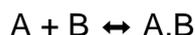
processo de dessorção, ocorre o contrário, com o objetivo de determinar a histerese, reversibilidade ou retenção das espécies estudadas no material adsorvente. Na dessorção, a solução de equilíbrio obtida no experimento de adsorção é removida e uma nova solução, com as mesmas características da solução anterior (pH, força iônica) é adicionada ao resíduo da fração sólida, mas, sem a existência do sorvato (DOUMER, 2016; ESSINGTON, 2004). A adsorção é dividida em dois tipos: adsorção física e adsorção química, com base na intensidade das forças envolvidas. As forças que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato são eletrostáticas na adsorção física ou fisissorção. A ligação fraca do adsorvato à superfície do adsorvente pode ser atribuída às forças de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo (NASCIMENTO et al., 2014). Portanto, a adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e na superfície sólida são maiores que as forças de atração entre as moléculas do próprio fluido (BRITO, 2022; CLAUDINO, 2003). Normalmente, o equilíbrio é alcançado rapidamente e pode ser restaurado. Na adsorção química ou quimissorção, elétrons ou moléculas são trocados e grupos funcionais na superfície do adsorvente formam fortes ligações químicas. Um complexo de adsorção ou composto químico de superfície é criado como resultado dessa interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente (GOMES, 2011). A quimissorção geralmente leva tempo e não pode ser restaurada (RUTHVEN, 1984; ASSIS, 2012). A ocorrência de ligações químicas é determinada pela natureza das espécies envolvidas. Como resultado, a adsorção química não ocorre para todas as espécies em solução, tornando-se específica. Ambos os processos (fisissorção ou quimissorção) podem ocorrer simultaneamente em circunstâncias favoráveis (BERTOLINI, 2014). Os métodos em batelada e em fluxo contínuo são os dois métodos mais populares para a adsorção de sólido-líquido. Num processo descontínuo (batelada), o adsorvente é adicionado a uma solução aquosa contendo o adsorvato sob agitação constante. Os processos de fluxo contínuo usam colunas de leito fixo contendo adsorventes, que se movem para cima e para baixo no leito, fluxo constante. (CRINI; BADOT, 2008; VIERA 2014).

2.3.1 Equilíbrio

O processo de adsorção pode ser pensado como a partição do adsorvato entre a fase líquida e o adsorvente. Se o sólido e o fluido estiverem em contato por muito tempo, uma distribuição de equilíbrio é alcançada, e esse equilíbrio pode ser descrito

quantitativamente. Normalmente, as forças de interação entre duas espécies são governadas por fenômenos de interação molecular, como forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, carga eletrostática, entre outras (RODRIGUEZ,2011).

Segundo Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser descrita como uma reação química:



Onde: O adsorvato é A, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Quando as moléculas do adsorvente presentes na fase líquida se aproximam da superfície do adsorvente, a força residual exercida pelas forças de van der Waals, na superfície da fase sólida, criará um campo de força que atrai e retém a molécula. O tempo durante o qual a molécula adsorvente se liga diretamente à superfície adsorvente depende da energia com que a molécula é adsorvida, ou seja, a relação entre a força exercida pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo de outras moléculas vizinhas (BRUCH, 1997).

A isoterma de adsorção é a conexão entre o equilíbrio, a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes a uma certa temperatura. Para gases, a concentração é expressa em percentagem molar da pressão parcial. Para líquidos, a concentração é comumente expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (POSSEBON, 2021).

O procedimento experimental para avaliação quantitativa da adsorção por meio de isotermas é bastante direto: basta colocar em contato uma solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio (C_e , em mg/L) e a quantidade de substância adsorvida (q , em mg/g) da solução (THUE, 2016).

A capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente (q) é obtido através de ensaios em batelada sendo calculado como a relação (Equação 1):

Equação 1 Quantidade de adsorção por unidade de massa

$$q = \frac{C_o - C_e}{m} \times v \quad (1)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L)

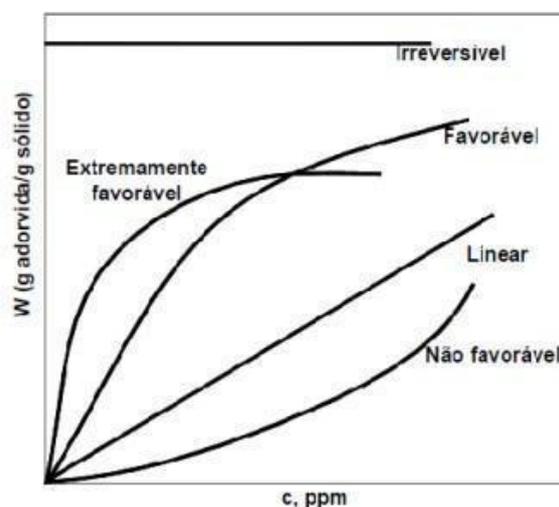
C_e : concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg/L)

V : volume (L)

m : massa do material adsorvente (g)

Os gráficos resultantes são chamados de isotermas de adsorção, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. Esses gráficos mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas sorventes a uma dada temperatura. (PERRY, 2001). Dependendo do processo de adsorção, os isotermas podem assumir diferentes formas, conforme expostas na Figura 03; as isotermas convexas são convenientes pois elevadas quantidades adsorvidas podem ser obtidas com poucas concentrações de soluto na fase líquida (SANHUEZA,2000).

Figura 3 - Tipos de Isoterma de Adsorção

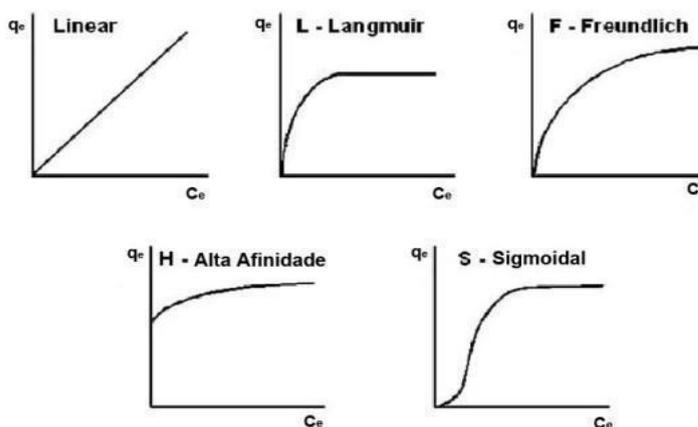


Fonte: McCabe, (1985).

Em particular, dentro das isotermas favoráveis, existem as cinco mais comuns para materiais carbonáceos, apresentados na Figura 04 (MORENO-CASTILLA, 2004). As isotermas com caráter linear são menos comuns na adsorção em materiais compostos predominantemente por carbono, porque são características de superfícies homogêneas. A isoterma com forma de Langmuir (L) geralmente ocorre até o momento em que as suposições da teoria de Langmuir são atendidas. A isoterma de tipo F é uma superfície geralmente irregular e é provavelmente o mais comum. As isotermas de alta afinidade (H) são caracterizadas por uma inclinação inicial muito acentuada seguida por um pseudo-

plateau. Por fim, a isoterma Sigmoidal (S) é geralmente obtida em superfícies homogêneas como o carbono grafite (MORENO-CASTILLA, 2004).

Figura 4 - Isoterma de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos.



Fonte: Moreno-Castilla, (2004).

2.3.2 Modelos de adsorção

O modelo de Langmuir é o provavelmente o modelo matemático mais utilizado para explicar o processo de adsorção. Este assume que há um número definido de espaços disponíveis para a adsorção, cada um contendo uma única molécula adsorvato. Além disso, reconhece-se que todos os sítios possuem a mesma energia e que as moléculas não interagem entre si, formando uma monocamada na superfície. Com tais regras de contornos, o modelo matemático pode ser descrito na forma não linear e na forma linearizada representado na equação 2.

Equação 2 Forma Linear Equação de Langmuir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} + \frac{1}{K_L \times q_{máx} \times C_e} \quad (2)$$

A formação de um gráfico $1/q_e$ em contraste com $1/C_e$ possibilita, através de regressão linear, avaliar a aplicabilidade do modelo e calcular as constantes $Q_{máx}$ e K_L (NASCIMENTO, 2020), respectivamente, a capacidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida por grama de adsorvente, e a capacidade teórica de adsorção de uma monocamada completa.

Um outro modelo bastante utilizado para avaliar os processos de adsorção é o modelo de Freundlich. Este modelo pode ser aplicado a superfícies heterogêneas e propõem a geração de múltiplas camadas. O modelo pressupõe uma distribuição exponencial das energias de adsorção dos sítios ativos, tendo assim, a Equação 3 (FEBRIANTO, 2009):

Em que $1/n$ é uma constante empírica referente à heterogeneidade da superfície (entre 1 e 10) e K_F é a constante de habilidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$). A forma linear do modelo é dada pela equação 5.

Equação 3 Forma Linear Modelo de Freundlich:

$$\log_{q_e} = \log_{K_F} + \frac{1}{n} \log_{c_e} \quad (3)$$

Os processos experimentais de adsorção são avaliados utilizando diversos modelos teóricos para poder encontrar o que melhor descreve a situação empírica, e assim, obter as constantes de capacidades de adsorção que melhor descrevem tal material.

2.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética do processo de adsorção segue a velocidade relativa (ou taxa) entre quatro etapas consecutivas (VALENCIA, 2007), conforme representadas em Figura 5:

1. *O transporte em solução* – Compreende o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) por entre uma solução líquida para a camada limite ou filme fixo de líquido que existe em torno das partículas sólidas do adsorvente.

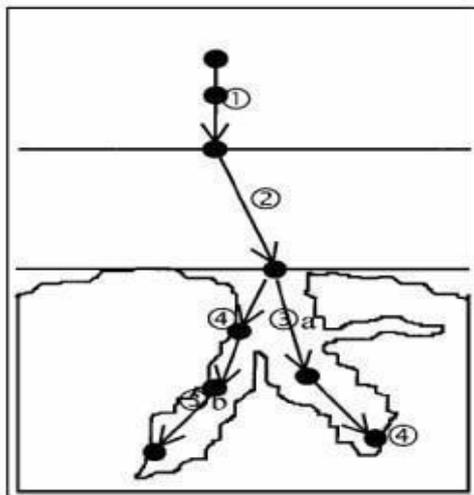
2. *Transporte por difusão na camada limite* - Refere-se ao deslocamento do material adsorvido por difusão na camada limite até o acesso dos poros do adsorvente (difusão externa).

3. *Transporte através dos poros* - Compreende o deslocamento da substância adsorvida por entre os poros da partícula por uma ligação de difusão molecular através do líquido confinado nos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).

4. *Adsorção* - O adsorvato conecta-se a um sítio livre do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação, etc.

A dessorção é feita pelo processo contrário dessas quatro etapas.

Figura 5 - As quatro etapas do processo de adsorção.



Fonte: Valencia, (2007).

A importância do estudo cinético reside na caracterização do mecanismo de adsorção envolvido no processo, além de contribuir para a estipulação das condições ótimas de aplicação. Dentre os diversos modelos cinéticos disponíveis, os mais prevalentes são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme observado por GAO et al. em 2020.

A equação de pseudo-primeira ordem, originária da proposta de Lagergren em 1898, é uma formulação que se aplica a sistemas líquido-sólido, fundamentando-se na capacidade de adsorção do sólido. Sua representação linearizada é apresentada pela Equação 4.

Equação 4 – Pseudo primeira ordem linearizada

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \quad (4)$$

Onde:

q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg. g^{-1}); q_t : quantidade adsorvida no tempo (mg. g^{-1}); k_1 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A equação de pseudo-segunda ordem se fundamenta na adsorção em equilíbrio da fase sólida e caracteriza o desempenho do processo de adsorção ao longo de todo o intervalo de contato. Sua representação linearizada é explicitada pela Equação 5.

Equação 5 – Pseudo segunda ordem linearizada

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \times qe^2} + \frac{1}{qe} \times t \quad (5)$$

Onde: K_2 : constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

2.4. Materiais adsorventes

A maioria dos materiais utilizados como adsorventes detém uma estrutura porosa bem definida devido ao grande aumento da área de superfície contactável em toda a superfície (NASCIMENTO, 2020). O carvão ativado é um desses materiais, amplamente utilizado em muitos processos de separação (ARRIGO, 2009; COUTO JUNIOR, 2014). Nos últimos anos, várias biomassas oriundas de resíduos agrícolas ou beneficiamento de produtos naturais vêm sendo exploradas como novos materiais adsorventes para purificação de água (IBRAHIM,2010).

2.4.1. Casca de arroz e cinza da casca de arroz

O Brasil é um dos maiores produtores de arroz do mundo ficando atrás de poucos países, como a China que é o maior produtor de arroz, e outros países da Ásia (FAO, 2020). Na safra 2020/2021, de acordo com a CONAB, o país produziu 11,6 milhões de toneladas do grão; tendo em consideração que a casca configura cerca de 20% da massa da planta do arroz e que a massa pode reter até 15% em massa de sílica, 60 000 toneladas de sílicas poderiam estar disponíveis e ser aproveitadas. Isso, claramente, admitindo que os beneficiadores de arroz brasileiros empregassem tecnologia apropriadas para o correto uso da casca gerada.

Além de ser utilizada para fabricação de vidros (GONÇALVES, 2020), materiais cerâmicos, agregados cimentícios (IBRAHIM, 2010), a casca de arroz e a cinza da casca de arroz vem sendo utilizada para remoção de poluentes de águas.

Penha et. al. (2016) estudaram a remoção de íons metálicos (CO^{2+} e Ni^{2+}) de meios aquosos por meio de adsorção fazendo uso da casca de arroz modificada quimicamente com ácido fosfórico (AF) e ácido fosfórico/ureia (AFU) em comparação com a casca *in natura* (PENHA, 2016). Os resultados obtidos demonstraram que a casca de arroz tratada

quimicamente agiu como um agente potencializador da capacidade de adsorção, removendo CO_2^+ (mmol. g^{-1}) (0,10 mmol. g^{-1} IN; 0,80 mmol. g^{-1} AF; 1,60 mmol. g^{-1} AFU) e Ni^{2+} (0,08 mmol. g^{-1} IN; 0,55 mmol. g^{-1} AFU; 0,75 mmol. g^{-1} AF).

Por outro lado, Kayal et al. (2010) avaliaram a eficiência de remoção de chumbo, cádmio e zinco de solução aquosa pelo processo de adsorção, usando a casca de arroz sem modificação e a casca de arroz modificada quimicamente (KAYAL, 2010). A casca de arroz quimicamente alterada foi capaz de remover 99,8% Pb, 95% Cd e 97% Zn. Em outro trabalho, Daffalla et al. (2020) analisaram a remoção de fenóis de solução aquosa em adsorção usando a casca de arroz tratada quimicamente e termicamente. Foi possível obter remoções de 36-64% para casca tratada termicamente e 28% com a tratada quimicamente (DAFFALLA, 2020).

2.4.3 Sílica da casca de arroz

Em sua forma pura ou como mineral a sílica é uma mistura amplamente difundida na indústria química inorgânica, com grande aplicabilidade na indústria de cerâmica, sobretudo como matéria prima na produção de vidros, refratários, tubos de cerâmica e isolantes térmicos (DELLA, 2006; KOROTKOVA, 2016). A sílica se encontra na natureza de duas formas distintas, cristalina ou amorfa; a sílica cristalina detém três principais formas: quartzo, cristobalita e tridimita na qual os átomos de oxigênio e silício exibem um padrão regular de longo alcance na totalidade de sua estrutura (FIGUEREDO, 2021). A sílica amorfa, ao contrário da cristalina, não exibe uma forma padrão em sua estrutura, se encontra na natureza na forma de terras diatomáceas e sílicas biogênicas.

A sílica tendencialmente é obtida pela extração de rochas de quartzo, areia, arenitos, quartzitos e em minerais que em comunhão com outros elementos podem gerar o feldspato, argilominerais e silicatos (DELLA, 2001). A sílica poderia ser sintetizada em laboratórios por meio de precursores como silicato de sódio (Na_2SiO_3), porém, recentemente vem se dando atenção à sílica diversos materiais de origem vegetal, sendo um caminho alternativo econômico e ambientalmente amigável para a extração de sílica (GOMES, 2018). Esta matéria prima pode ser elaborada a partir da casca de arroz, bagaço da cana-de-açúcar, cevada, sabugo de milho e do trigo por exemplo. No entanto, elevadas concentrações de SiO_2 são detectadas em plantas acumuladoras de silício, tal como no arroz, e na cana-de-

açúcar, onde a absorção do elemento pode ir além dos teores de macronutrientes (GOORTANI, 2006).

Em particular, Fernandes et. al. (2014) analisaram a atuação de extração da sílica da casca de arroz dos ácidos cítrico, acético e oxálico, em comparação com a calcinação. Para a obtenção das sílicas as cascas foram lavadas com uma solução contendo 10% do ácido em questão, posteriormente foram secadas em estufa para depois serem calcinadas a 700°C em forno por 2h e na etapa seguinte passaram pelo moinho de bolas. Como resultado, os pesquisadores obtiveram uma sílica de alta pureza superior a 99% e área superficial específica maior que 180 m².g⁻¹; a sílica obtida foi classificada como mesoporosa, demonstrando a possibilidade de valor agregado como material adsorvente (FERNANDES, 2014).

Na atualidade, Priya et al. (2022) investigaram a eficiência de remoção de metais pesados (Cromo, Chumbo e Zinco) em solução aquosa usando a sílica da casca de arroz como adsorvente. A máxima eficiência de remoção obtida foi de 87,12% para Cr, 88,63% para Pb e 99,28% para o Zn. Em outro trabalho, Kazembeigi et al. (2019) avaliaram a remoção máxima para o azul metileno de meios aquosos, usando a sílica da casca de arroz por adsorção, obtendo 96,7% de remoção na concentração inicial de 10 mgL⁻¹.

2.5 Remoção de contaminantes

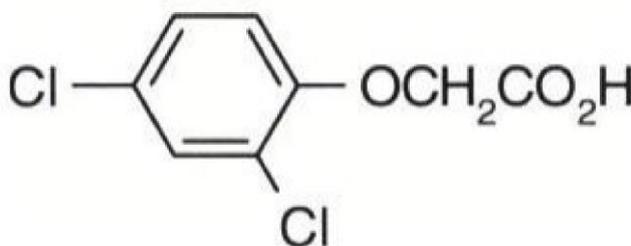
2.5.1 ácido 2,4-diclorofenoxiacético

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, comumente conhecido como 2,4D, é um herbicida orgânico seletivo do qual se tem conhecimento datado para a agricultura desde a Segunda Guerra Mundial em 1941; a partir das décadas de 50 e 60 foi largamente utilizado para controle de pragas infestantes em lavouras (MARTINS, 2021). Na atualidade continua sendo um dos herbicidas mais vendidos de todo mundo, devido ao seu baixo custo aquisitivo e eficácia.

De acordo com a ANVISA, a molécula de ácido 2,4-diclorofenoxiacético como apresentada na Figura 6, está categorizado no grupo químico dos ácidos ariloxialcanóico, pertencentes à família dos herbicidas. Os herbicidas são substâncias químicas eficazes no que se refere a provocar a morte de algumas plantas e outras não, em específico das folhas latifoliadas; se tornam assim muitos oportunos para extinção de pragas no período de pré-

plântio nas lavouras de arroz, aveia, cevada, milho, pastagem, sorgo e trigo. Por ser amplamente utilizado, seus resíduos são muito facilmente encontrados no meio ambiente, com destaque para os corpos hídricos (GILLIOM, 2006; OLIVER, 2013). Em particular, em águas superficiais e subterrâneas, os valores máximos permitidos por órgãos competentes para ácido diclorofenoxiacético (2,4D) em todo mundo variam entre 0,1 a 100 µgL⁻¹ (ZUANAZZI, 2020).

Figura 6 - Estrutura química 2,4D.



Fonte: Zuanazzi, (2020).

O contato dérmico, respiração e ou ingestão com os agrotóxicos da classe dos ácidos fenoxiacéticos, como o 2,4D, tem a capacidade de causar perda de apetite, enjoo, vômito, contrações musculares e câncer em alguns casos (RIBAS,2009). A maioria dos solos retém fracamente esse agrotóxico e a contaminação de corpos de águas se torna eminente (BAKHTIARY, 2013). Devido a sua elevada solubilidade, por seu baixo valor de pKa (pKa = 2,73) há a predominância da forma aniônica, que pode ocasionar em mortalidade de espécies no mundo aquático e prejudicar o ecossistema (XI,2010).

Segundo a OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2011), foram averiguadas em águas concentrações desse herbicida de 30 µgL⁻¹. Em rios Europeus, a presença do 2,4D chegou aos 52% de frequência e a capacidade máxima atingida foi de 1221 ng. L⁻¹ o que é preocupante (LOOS,2009).

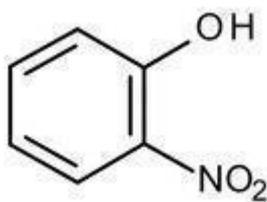
O Ministério da Saúde do Brasil instituiu na Portaria n°.2914/2011, instituindo o valor máximo permitido de 30 µgL⁻¹ para águas no qual a finalidade é o consumo humano deste herbicida. Este valor é o resultado do somatório de 2,4D e 2,4-T, (BRASIL, 2011). Por outro lado, a resolução CONAMA 357/2005 determina como valor máximo 4 µgL⁻¹ para concentrações de ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em águas classificadas como classe 1 e 2, que trata de corpos d'águas destinados para consumo humano, a preservação natural da comunidade aquática e a irrigação de hortaliças e frutas que são consumidas cruas e que se desenvolvam rente ao solo (CONAMA,2005).

2.5.2 2-Nitrofenol

Considerados uns dos contaminantes emergentes mais encontrados em corpos d'água, os nitrofenóis, oriundos da família dos fenóis, são contaminantes orgânicos, intermediários químicos em fármacos, corantes sintéticos, e explosivos entre outros produtos (HUONG, 2016; LUO, 2014). Tais compostos apresentam alta toxicidade química, com capacidade de se tornarem cancerígenos devido a sua acumulação no corpo humano; além disso, os compostos nitro detém baixa biodegradação, sendo sérios poluentes do meio ambiente (LIU, 2011). Existem três formas isométricas nas quais os mononitrofenóis aparecem: 2-nitrofenol, 3-nitrofenol e 4-nitrofenol sendo que duas destas formas (2- e 4-nitrofenol) são as mais preocupantes devido a sua alta solubilidade e estabilidade em água. Os grupos funcionais no anel aromático do 2-nitrofenol e 4-nitrofenol pode reagir com o cloro livre no decurso do tratamento de cloração na água, originando subprodutos não estáveis e tóxicos, prejudiciais à saúde e o meio ambiente (CUI, 2016; KUPETA, 2018).

Especificamente, o *o*-nitrofenol (2-nitrofenol), cuja estrutura química é representada em Figura 7, é um sólido amarelo claro, de cheiro aromático forte, facilmente dissolvido em água fria, intermediário na produção de corantes, pesticidas, fármacos e fungicidas (ATSDR - *AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY*, 1992).

Figura 7 - Estrutura química 2-nitrofenol.



Fonte: Kupeta, (2018).

Os micropoluentes como o 2-nitrofenol detém a habilidade de penetrar através de barreiras existentes nas estações de tratamento de águas residuais, deixando os métodos tradicionais de tratamento ineficazes; recentemente, vem sendo encontrados em quantidades crescentes nas águas superficiais e subterrâneas (CUI, 2016). Conseqüentemente, em virtude dos efeitos prejudiciais ocasionados pela presença de compostos fenólicos em águas residuais, estas necessitam passar por processo de tratamento característico antes de sua remoção em quaisquer leitos de água (ÁLVAREZ-TORRELLAS, 2017). Com o intuito de reduzir o impacto ambiental gerado por esses

micropoluentes oriundos de compostos fenóis, medidas foram estabelecidas para diminuir a toxicidade das águas residuais (GUERRA, 2001). Órgãos de proteção e fiscalização ambiental como a Agência de Proteção dos EUA (US-EPA) e a União Europeia inseriram o fenol, os nitrofenóis e principalmente o 2-nitrofenol, em suas listas de preferências no monitoramento de corpos d'água como meio de proteção do ambiente aquático. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde) a concentração máxima de fenóis (C₆H₅OH) em águas destinadas para consumo humano deve ser inferior a 1 µgL⁻¹. A US-EPA estabelece que o valor máximo permitido deve ser inferior a 1 µgL⁻¹ em águas superficiais. No que se refere a água para abastecimento público, a União Europeia (UE) delimita o valor a 0,5 µgL⁻¹. (AL BAKAIN, 2014; ÁLVAREZ-TORRELLAS, 2017; DENIZLI,2002; NOGUEIRA, 2009; SINGH, 2004).

No que tange ao Brasil, a Resolução n° 430 de 2011 estabelecida pelo do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) determina o limite máximo de concentração de fenóis totais como 0,5 mgL⁻¹ para qualquer tipo de efluente (CONAMA,2011), na Tabela 1, mostra o estado da arte dos contaminantes em estudo.

Tabela 1 - Revisão do estado da arte dos contaminantes em estudo.

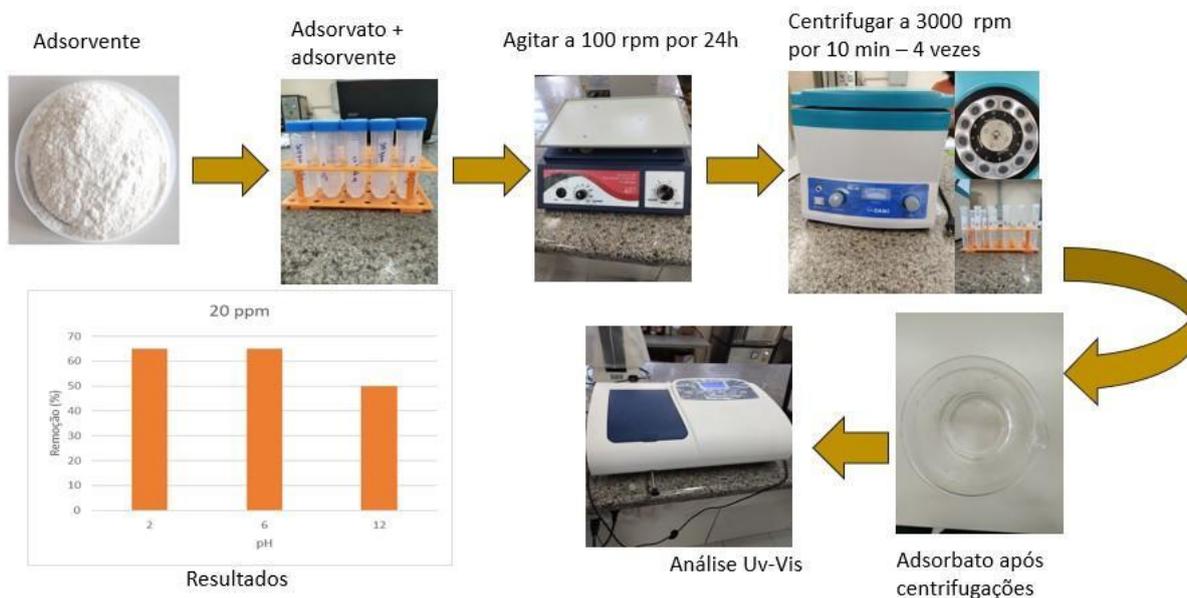
| Autores | Adsorvente | Adsorvato | pH | Qmáx (mg/g) | Remoção (%) |
|--------------------------|---|------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| Georgin et al.2021 | Amendoim tratado com ácido | 2,4D | 2 | 246,76 | 72% |
| Binh e Nguyen et al.2020 | Sabugo de milho ativado com ácido sulfúrico | 2,4D | 2 | 298,01 | |
| Abigail et al.2016 | Casca de arroz em tamanho nano | 2,4D | 5 | 76,92 | |
| Abaide et al.2019 | Casca de arroz / palha de arroz hidrolisada por água subcrítica | 2-Nitrofenol | 7 | 92,97 | |
| Asgharria et al. 2019 | Sílica da casca de arroz e carvão ativado da casca de arroz | Fenol | 6 | 45,24 | 97,88 |
| Bampi et al.2019 | Carvão ativado | Fenol | 6 | | 97 |
| Silva et al.2021 | Resíduos de vinicultura | 2-Nitrofenol | 7 | 376 | 81,4 |
| Kupeta et al. 2018 | Biomassa de pinha | 2-Nitrofenol | 6 | 78,05 | |
| Debebe et al. 2023 | Solo de cupinzeiro | 2,4D | 2 | 22,78 | 89,60% |

Fonte: A autora, 2023.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os métodos e procedimentos adotados para o desenvolvimento do trabalho. A Figura 8 mostra um resumo gráfico da metodologia adotada.

Figura 8 - Resumo gráfico dos materiais e métodos.



Fonte: A autora, (2023).

3.1 Materiais

Neste estudo, empregou-se como adsorvente um material à base de sílica obtido a partir das cinzas da casca de arroz (conforme ilustrado na Figura 9), o qual foi obtido por meio de um processo de lixiviação ácida, conforme descrito por GONÇALVES (2019). A matéria-prima utilizada, ou seja, a casca de arroz, foi fornecida pela empresa URBANO Arroz, LTDA, localizada em São Gabriel, RS. Após o recebimento, a casca passou por uma lavagem com água visando à remoção de impurezas, tais como solo e poeira. Posteriormente, a casca foi submetida a um processo de secagem em estufa e armazenada em recipientes herméticos.

No tratamento químico subsequente, 100 gramas da casca de arroz foram selecionadas e imersas em uma solução ácida contendo 10% de ácido sulfúrico em massa/massa. A proporção entre a massa da casca e a solução ácida foi mantida constante em 1:9 massa/massa. As suspensões resultantes foram aquecidas a uma temperatura de

50 °C durante 1 hora. Na etapa seguinte, a casca tratada foi submetida a um processo de filtração e lavagem com água corrente até atingir total neutralização, sendo a última lavagem com água destilada. A casca foi colocada em uma estufa a uma temperatura de 100°C por um período de 24 horas para a remoção da umidade. Em seguida, a casca seca foi submetida à calcinação em um forno mufla, mantido a uma temperatura de 800 °C por um período de 5 horas, e foi mantida na mufla até completo resfriamento.

Quanto ao preparo das soluções de 2-nitrofenol, utilizou-se o composto puro na forma de pó, da marca Sigma Aldrich, com uma pureza de 98%. Uma solução padrão de 200 ppm foi preparada em um balão volumétrico de 1000 mL, utilizando água bidestilada, enquanto as concentrações subsequentes de 90, 70, 60, 50, 45, 40, 35, 30, 20 e 10 ppm foram obtidas por meio de diluição. No que diz respeito às soluções do ácido diclorofenoxiacético (2,4D), utilizou-se o reagente com 98% de pureza da marca Sigma Aldrich. Partindo de uma solução padrão de 200 ppm, as concentrações de 90, 70, 60, 50, 45, 40, 35, 30, 20 e 10 ppm foram obtidas por meio de diluição com água bidestilada. O pH final das soluções foi ajustado e estabilizado em 6.8 utilizando uma solução tampão de fosfato, seguindo as diretrizes estabelecidas pela APHA (2005).

Figura 9 - Tratamento químico da casca de arroz.



Fonte: A autora, (2023).

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – UV/Vis

A espectrofotometria é uma técnica de caracterização de amostras que obtém espectros de transmissão em função do comprimento de onda. Com esse espectro, parâmetros com transmitância e absorbância da amostra analisada podem ser determinados. Na realização desta técnica espectrofotométrica, o equipamento da marca BEL PHOTONICS, modelo M51, mostrado na Figura 10, é usado para comprimentos de onda visíveis na faixa de 190 a 680 nm. A lei de Lambert-Beer é utilizada para relacionar o sinal de absorção com a concentração de adsorvato na solução.

Figura 10 - Equipamento Uv -Vis.



Fonte: A autora, (2023).

3.3 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X – FRX

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica não destrutiva que pode identificar elementos com números atômicos geralmente maiores que 12. Nesta técnica, o feixe de raios X interage com os átomos da amostra a ser analisada, causando a ionização das camadas mais internas dos átomos. O preenchimento dessas camadas com elétrons de maior energia produz emissões de raios-X que são características dos elementos constituintes da amostra. A luz emitida possui comprimentos de onda característicos de cada elemento que compõem o material em estudo. Neste estudo se utilizou o equipamento da marca Epsilon 1, Malvern Analytics, $Z > 11$. A análise foi realizada na Universidade do

Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

3.4 Análises de área de específica por isothermas Brunauer, Emmett e Taller (BET)

A adsorção BET é o método frequentemente utilizado para determinar a área de superfície específica total, o volume de poros e a distribuição de poros e microporos. Neste método, o nitrogênio na temperatura de ebulição (77K) é utilizado como meio inerte de preenchimento de vazios, aumentando a sua pressão relativa entre 0,3 e 2 atmosferas. A partir do volume de N₂ obtido no experimento e utilizando a equação BET, podem-se determinar as informações desejadas da amostra. O instrumento usado neste estudo é da Quantachrome *Instruments*, Nova 4200e.

3.5 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

A espectroscopia infravermelha (IR) estuda as energias vibracionais de átomos ou moléculas quando a radiação infravermelha os atinge. A energia de cada pico no espectro de absorção corresponde à frequência vibracional de parte das moléculas específicas da amostra, permitindo a análise de grupos químicos da superfície da amostra. Neste trabalho, as análises foram realizadas em um equipamento da marca MERCK na configuração de refletância total.

3.6 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Uma caracterização extremamente importante de materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Este parâmetro representa o valor do pH quando a superfície sólida tem carga zero, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} do material sólido, sua superfície é carregada positivamente, e quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} do material sólido, sua superfície é carregada negativamente. Este parâmetro permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e assim avaliar porque a adsorção é mais/menos efetiva.

Neste trabalho, o *pcz* foi determinado através da metodologia encontrada em REGALBUTO et al. (2004). Para a determinação do ponto de carga zero uma quantidade de 0,05g de adsorvente foi pesada e adicionada aos mesmos 50mL de solução aquosa com pH variando de 2,0 a 12. Posteriormente, foram levados ao agitador orbital por 24h a 40 rpm para obter o equilíbrio. Depois das 24h, mediu-se o pH final com um pHmetro digital

calibrado com as soluções de pH 4, pH 7 e pH 10. Em seguida, plotou-se um gráfico pH final-pH inicial em função do pH inicial.

3.7 Hidrofobicidade

Foram pesados 0,3 g de material bioissorvente seco em béqueres de 10 mL. Em frascos Erlenmeyer tapados com uma junta de vidro esmerilado, as amostras foram expostas a uma atmosfera saturada de vapor de solvente (n-heptano ou água). Os copos contendo o material bioissorvente foram inseridos dentro dos frascos de Erlenmeyer para que estes não entrassem em contato com o solvente e a própria parede do frasco. O ensaio foi realizado em uma câmara cuja temperatura foi mantida em 25 C°. Após um dia, os componentes foram retirados dos frascos e o copo foi cuidadosamente seco com um pano limpo em sua parte externa. Para estimar o peso de água ou n-heptano adsorvido, as amostras foram pesadas. A quantidade de vapor que o bioissorvente absorve é calculada usando o ganho de peso e expressa em g.g^{-1} . O índice hidrofóbico (HI) é encontrado dividindo a razão do vapor de n-heptano (g.g^{-1}) adsorvido pelo vapor de água (g.g^{-1}) adsorvido (DOS REIS et al.,2016; DOS REIS et al.,2015).

3.8 Experimentos de adsorção

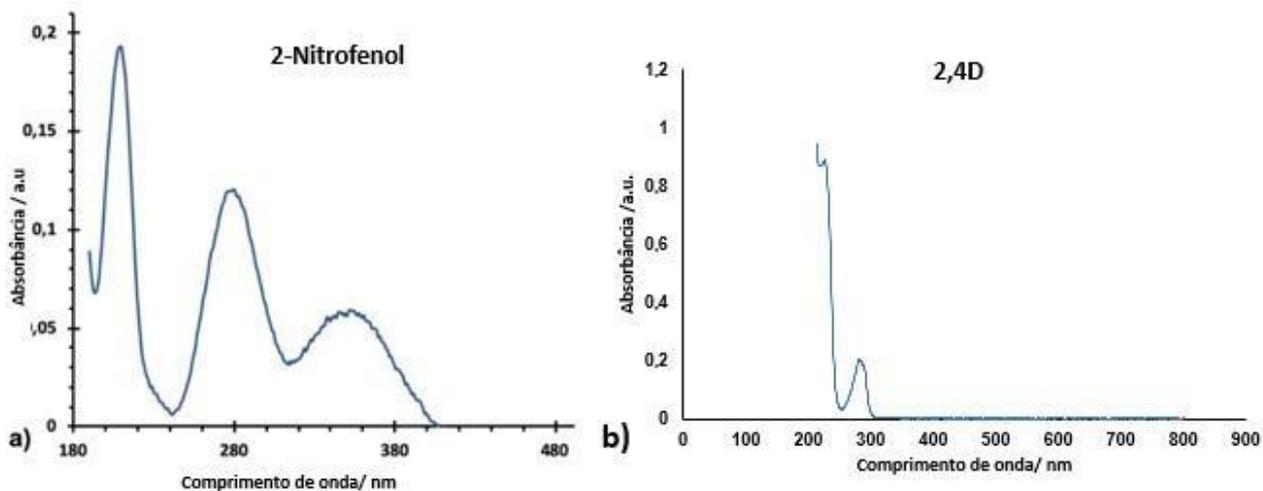
Para avaliar a capacidade adsorvente da sílica lixiviada da casca de arroz, foram efetuados experimentos de isoterma de equilíbrio e cinética de adsorção.

3.8.1 Isoterma de adsorção

Para estabelecer o modelo de isoterma de adsorção da sílica, utilizou-se uma massa de 0,05 gramas de adsorvente, a qual posteriormente foi colocada em contato com 20 mL de uma solução de 2-nitrofenol ou ácido 2,4D com concentrações variando entre 10-90 ppm. Para as soluções de 2,4D foram adicionados 5 mL da solução tampão e 15 mL da solução reagente, fechando assim os 20mL. Naturalmente, houve uma alteração na concentração final do soluto que foi ajustada em respeito à solução inicial. O adsorvente e o adsorvato foram mantidos sob agitação em um agitador orbital a 100 rpm por 24h, visando atingir o equilíbrio. Para a análise da eficiência de adsorção, a solução foi centrifugada a 3000 rpm, ao longo de 10min, por um total de 4 vezes. Ao fim de cada centrifugação, o líquido sobrenadante nos tubos da centrífuga eram pipetados e transferidos para tubos limpos, para nova rodada de centrifugação, até totalizar as quatro centrifugações

estabelecidas. A solução restante foi analisada por espectrofotometria UV-Vis para definir a concentração final de equilíbrio das moléculas de 2-nitrofenol e 2,4D. A análise foi realizada nos comprimentos de onda de 210nm e 229 nm, conforme Figura 11.

Figura 11 - Espectros UV-VIS das moléculas utilizadas no estudo.



Fonte: A autora, (2022).

3.8.2 Cinética de adsorção

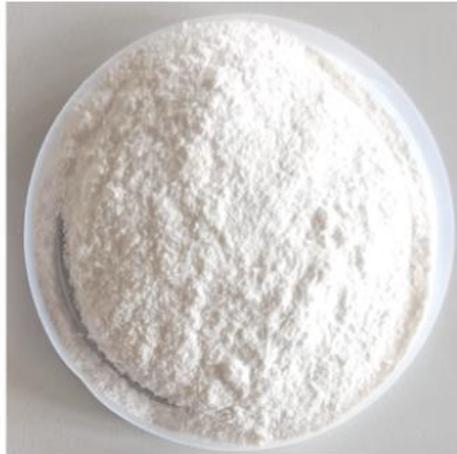
O ensaio de cinética de adsorção foi realizado em triplicada, no qual foi estabelecida uma massa de 0,05g de adsorvente em contato em 20 mL da solução do adsorvato sob agitação constante a 100 RPM, interrompendo o processo de adsorção em intervalos de tempo predefinidos, quais: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 45 minutos. Após cada período, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm, 4 vezes por 30 min cada. O líquido sobrenadante foi pipetado, após o 4º ciclo da centrifuga, na cubeta para análise em um espectrofotômetro UV-VIS e com os dados gerados foi possível plotar um gráfico relacionando o tempo em função da capacidade de adsorção.

4 . RESULTADOS

4.1 Caracterização do material

Na Figura 12 é possível visualizar a sílica obtida através da lixiviação ácida. O tom bem esbranquiçado já indica um elevado grau de pureza.

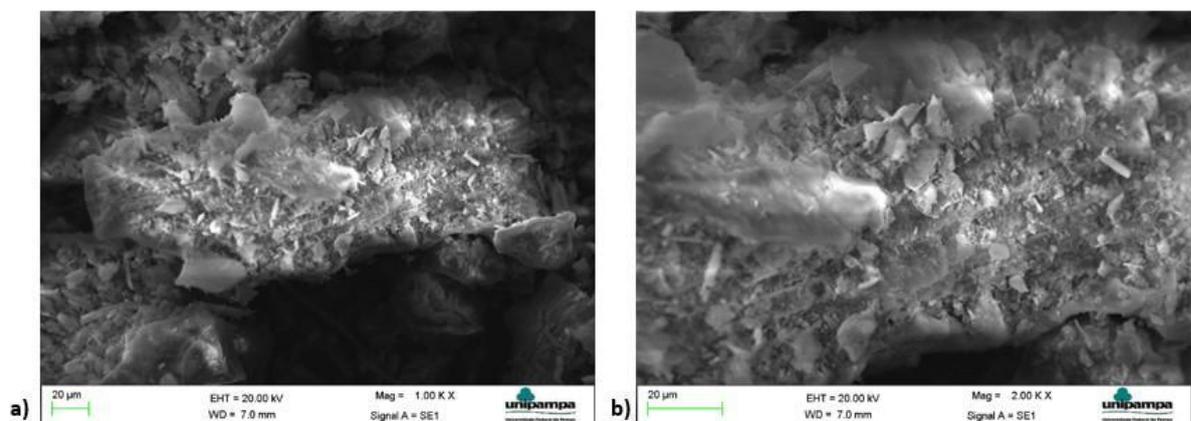
Figura 12 - Sílica obtida da cinza da casca de arroz.



Fonte: A autora, (2022).

A caracterização foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 13 mostra uma fotomicrografia do material adsorvente com ampliação 1000 (a) e 2000 vezes (b). A análise revela um material floculado e irregular na sua superfície, estruturas com ranhuras na camada mais superficial, resultados semelhantes aos encontrados por Ribeiro et al. (2017).

Figura 13 - Micrografia MEV da sílica obtida.



Fonte: A autora, (2022).

4.2 Análise BET

Os resultados obtidos pela análise BET do material adsorvente estão resumidos na Tabela 2:

Tabela 2 - Resultados da análise BET:

| Material | SRHA |
|---------------------------------|---------------------------|
| Área de Superfície | 175,81 m ² /g |
| Diâmetro Médio dos Poros | 18.14 A |
| Média volume de poros | 0,0689 cm ³ /g |

Fonte: A autora, (2023).

A área superficial de 175,81 m².g⁻¹ encontrada é expressiva e maior em comparação aos estudos anteriores de Kurji et al. (2022) com 147,51 m²/g, Abbas et al. (2021) com 148,53 m²/g e Singh et al. (2008) com 110 m²/g. Essa diferença pode ser atribuída à influência da temperatura de queima, que afeta a variação da área de superfície e tamanho dos poros. A classificação do material como microporoso, de acordo com a definição da IUPAC, indica que os poros possuem diâmetros inferiores a 2 nm. Assim, este trabalho não se encontra em consonância com os resultados encontrados por Kurji et al. (2022), os quais usou a sílica da casca de arroz como adsorvente e Abbas et al. (2021) com a cinza da casca de arroz, que identificaram um material mesoporoso. No entanto, Abaide et al. (2019), Sun et al. (2022) e Dhaneswara et al. (2020) usando a cinza e palha de arroz encontraram em seus resultados um material microporoso assim como o desta pesquisa. No que concerne ao volume poroso, os resultados obtidos situaram-se abaixo das medidas relatadas tanto por Bolong (2022) que encontrou 0,19 cm³/g de volume poroso, como por Kurji e Singh (2022 e 2008) que encontraram 0,292 cm³/g e 0,250 cm³/g. No geral, o material sob análise demonstra um volume médio de poros reduzido, o qual pode afetar parcialmente a eficácia de adsorção, referente ao aspecto de transferência de massa do adsorbato na superfície do adsorvente.

4.3 Análise FRX

A Tabela 3, exibe os resultados da análise química da sílica obtida a partir da casca de arroz após tratamento com ácido sulfúrico. Observa-se que a sílica apresenta uma alta concentração de dióxido de silício (SiO_2), de 88,95%, o que está em concordância com estudos anteriores realizados por Fernandes (2014), Pereira (2020), Nascimento (2015), Setyawan (2021), Hossain (2017) e Bakar (2016). Além disso, a amostra analisada demonstrou uma presença significativa de óxido de magnésio, em comparação aos demais, que pode estar relacionada ao fertilizante utilizado no processo de cultivo do arroz, ou do terreno de cultivo conforme o relatado por Pereira et al. (2021).

Ressalta-se a ausência de ferro na amostra, que pode ser importante em outras aplicações. Contudo, múltiplos estudos na literatura também documentaram que as integrações de espécies alcalinas na superfície, subsequentemente a modificações químicas, culminam na amplificação da eficácia de adsorção de diversas entidades moleculares. Este grupo de moléculas abrange o ácido clorídrico (HCl) conforme descrito por Usmani (2022), o trióxido de enxofre (SO_3) como delineado por Adib (1999), além de bisfenóis e agentes antibióticos conforme destacado por Tang (2022).

Tabela 3 - Comparativo da composição principal do material adsorvente utilizado neste estudo, em % em peso com os principais achados científicos:

| Autores | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | K_2O | MgO | P_2O_5 | Na_2O | SiO_2 |
|--------------------------|---|--------------------------------|---|--|--------------------------------|--|---|----------------------------------|
| Nascimento et al. (2015) | 0,86 | 0,63 | 1,16 | 3,09 | 0,68 | 4,79 | N/E | 86,37 |
| Pereira et al. (2020) | 1,87 | 9,40 | 0,43 | 3,15 | 0,80 | 1,64 | N/E | 75,93 |
| Setyawan et al. (2021) | N/E | 0,26 | 0,04 | 1,33 | 0,05 | N/E | 7,24 | 86,21 |
| Hossain et al. (2017) | N/E | 0,417 | 0,312 | 1,021 | 0,212 | 1,071 | 2,658 | 93,00 |
| Bakar et al. (2016) | 0,605 | 0,05 | 0,017 | 0,016 | 0,035 | 0,13 | N/E | 99,08 |
| Fernandes et al. (2014) | N/E | 0,06 | N/E | 0,08 | N/E | 0,14 | 0,09 | 99,6 |
| Este trabalho | N/E | 0,177 | N/E | 0,03 | 3,849 | 0,484 | N/E | 88,95 |

Fonte: A autora, (2023).

4.4 Análise FTIR

A sílica foi submetida à caracterização por meio de espectroscopia de infravermelho, tanto na sua forma pura quanto após o contato com os micropoluentes 2-nitrofenol e o ácido

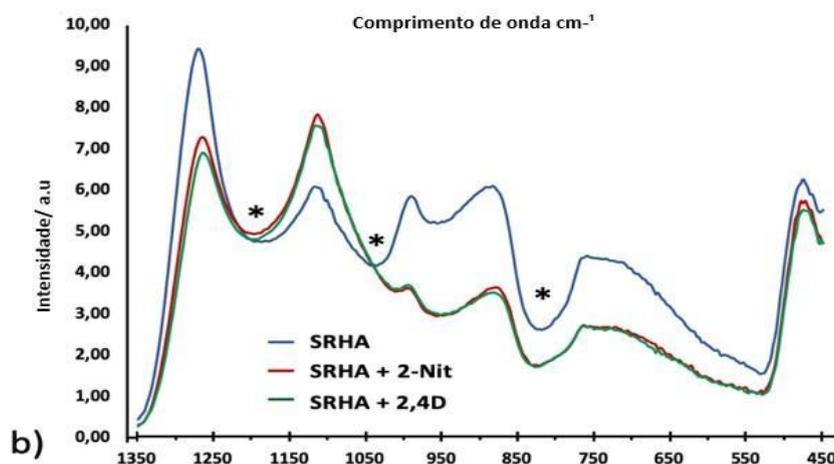
diclorofenoxiacético. A Figura 14 apresenta os espectros correspondentes, para poder comparar as possíveis reatividades químicas na superfície da sílica. As principais modificações foram observadas na faixa de frequência de 450 a 1350 cm^{-1} .

Especificamente, a banda de 530 cm^{-1} pode estar relacionada ao alongamento do grupo Si-H. As bandas em torno de 805-830 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} estão associadas ao grupo Si-O-Si (Lala (2023); Daulay, 2021b). Além disso, a banda de 1200 cm^{-1} pode estar relacionada ao alongamento de álcoois residuais de compostos orgânicos, como a lignina. O estiramento aromático correspondente à lignina residual foi observado na banda de 1360 cm^{-1} .

É observável que, em sequência ao procedimento de adsorção, as bandas de estiramento correspondentes à ligação Si-O-Si manifestaram deslocamento para números de onda mais elevados. Simultaneamente, a banda associada ao grupo alcoólico apresentou um discreto decréscimo nos números de onda ou, em alguns casos, sofreu completa supressão. Esses resultados confirmam a adsorção das moléculas na superfície da sílica, o que altera o ambiente da sílica com sua estrutura tetraédrica e a presença de ligações C-O, como mencionado no estudo de adsorção de fenol por Daffalla (2020). Os espectros puros da sílica e da sílica impregnada com os micropoluentes apresentaram similaridades com os resultados encontrados na literatura, conforme relatado por Abadi (2014) e Wang (2019).

É importante notar que, devido às concentrações dos poluentes utilizados estarem na faixa de partes por milhão (ppm), a espectroscopia de reflectância difusa não foi capaz de identificar o aumento das bandas aromáticas devido à presença das próprias moléculas dos poluentes.

Figura 14 - Análise FTIR.



Fonte: A autora, (2023).

4.5 Hidrofobicidade

Um parâmetro de extrema relevância para a caracterização de materiais adsorventes é o índice hidrofóbico (HI), cuja determinação assume grande importância na análise de adsorventes. No presente estudo, o índice hidrofóbico (HI) da sílica obtida a partir da casca de arroz, previamente lixiviada com ácido sulfúrico, foi determinado como sendo igual a $0,828 \pm 0,056$. Um valor abaixo da unidade do índice HI aponta para uma tendência de natureza hidrofílica da superfície do material analisado.

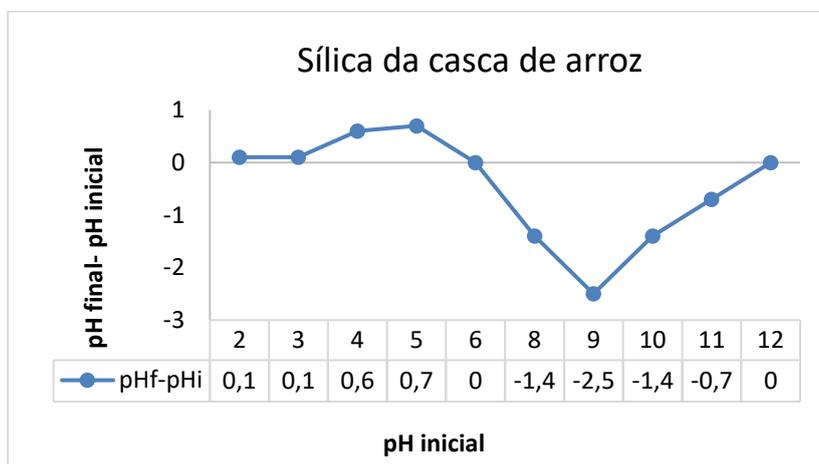
Essa hidrofiliabilidade pode ser atribuída à composição química da amostra, notadamente sua alta proporção de dióxido de silício (SiO_2) de aproximadamente 88,95%. Além disso, a presença abundante de grupos silanóis (Si-OH) e grupos oxigenados, como evidenciado pelos dados obtidos a partir da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), conforme representado na Figura 14, favorece a adsorção de água e a formação de pontes de hidrogênio. Essa tendência hidrofílica da sílica derivada da casca de arroz após tratamento com ácido sulfúrico a posiciona como um material com propriedades de afinidade por moléculas de água.

A coerência desses achados é reforçada pelos resultados previamente relatados por Dos Reis et al. (2016) e Umpierres et al. (2021), que também investigaram adsorventes, incluindo carvão ativado derivado da semente do tucumã. Esses estudos corroboram a influência da composição química e do tratamento superficial na hidrofiliabilidade do material adsorvente, sustentando, assim, as observações do presente estudo.

4.6 Análise pH_{pcz}

O pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) da sílica foi determinado como 6,0, indicando uma superfície ácida devido à presença de grupos Si-OH e a perda de prótons nos sítios ativos. Em pH acima de 6,0, o material adsorvente apresentou uma carga negativa, enquanto em pH abaixo de 6,0, a carga foi positiva, conforme ilustrado na Figura 15. A carga positiva superficial da sílica lixiviada em pH inferior a 6,0 está de acordo com os estudos de Georgin (2021) e Hameed (2011).

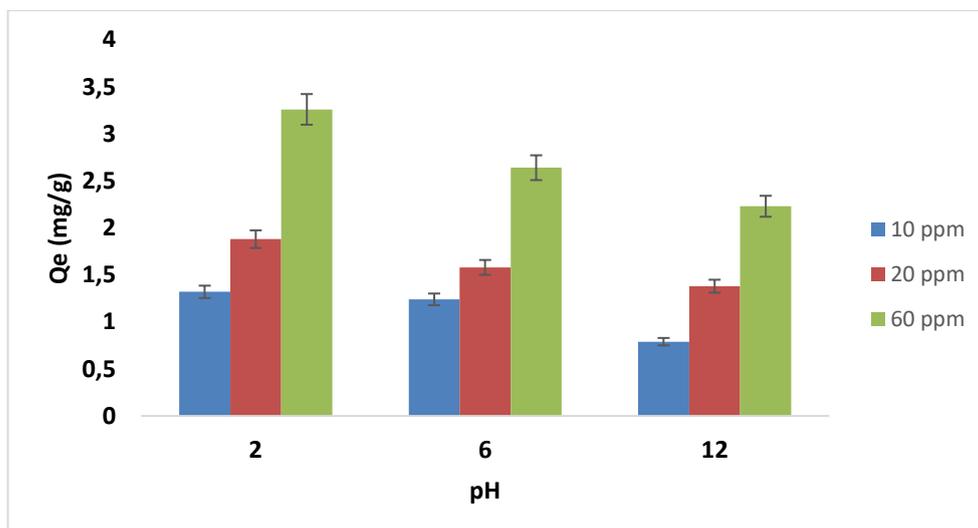
Figura 15 - Ponto de carga zero do material adsorvente.



Fonte: A autora, (2023).

A influência do pH na adsorção do ácido diclorofenoxiacético (2,4D) é explicado pela interação eletrostática entre o adsorvato (2,4D) e o adsorvente (superfície). O 2,4D, com um pK_a de 2,73, exibe um processo de dissociação, resultando em uma proporção maior de moléculas na forma ionizada (íon 2,4D) à medida que o pH se eleva. Como consequência do aumento do pH, ocorre um incremento na extensão de dissociação das moléculas de 2,4D, resultando em uma maior densidade de carga negativa nas moléculas ionizadas. Portanto, em soluções com pH inferior a 6,0, a adsorção é facilitada. A Figura 16 apresenta evidências de que a capacidade de adsorção do 2,4D em um ambiente ácido (pH < 6) supera as condições de pH 6 e 12, nas concentrações variadas de 10, 20 e 60 ppm. Além disso, estudos conduzidos por Essandoh (2017) e Binh e Nguyen (2020) também corroboraram resultados mais propícios em pH 2, atribuindo esse comportamento às interações eletrostáticas predominantes nesse contexto.

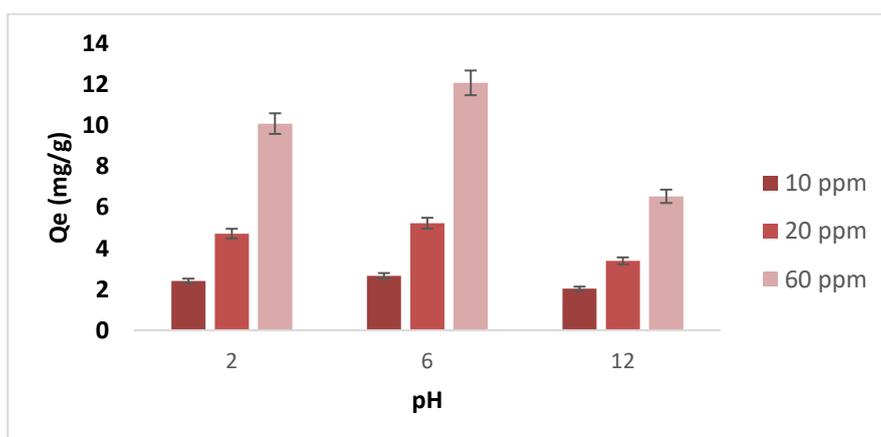
Figura 16 - Capacidade de adsorção em relação ao pH da molécula 2,4D nas concentrações 10,20 e 60 ppm.



Fonte: A autora, (2023).

O valor de pKa do 2-nitrofenol, que é de 7,23, sinaliza o início da dissociação de seus íons em soluções com pH acima dessa acidez intrínseca. No cenário de um ambiente com pH 12, conforme ilustrado na Figura 17 é possível observar uma diminuição na capacidade de adsorção. Porém, contrastando essa situação, soluções caracterizadas por pH 2 e pH 6 revelaram resultados mais promissores, destacando-se notavelmente o pH 6. Análises conduzidas por Bampi et al. (2019), Tewari et al. (2021) e Asgharria et al. (2019) apontaram para uma capacidade superior de adsorção em um contexto de pH 6. Adicionalmente, o estudo de Abaide et al. (2019) identificou que em pH 7, valores próximos ao pKa, a habilidade de adsorção é favorecida. Esta relação pode estar associada ao fato de que, em soluções com pH inferior ao pKa, o 2-nitrofenol predomina na sua forma molecular não dissolvida, intensificando a afinidade e promovendo a eficiência do processo de adsorção.

Figura 17 - Capacidade de adsorção em relação ao pH do 2-nitrofenol nas concentrações de 10,20 e 60 ppm.

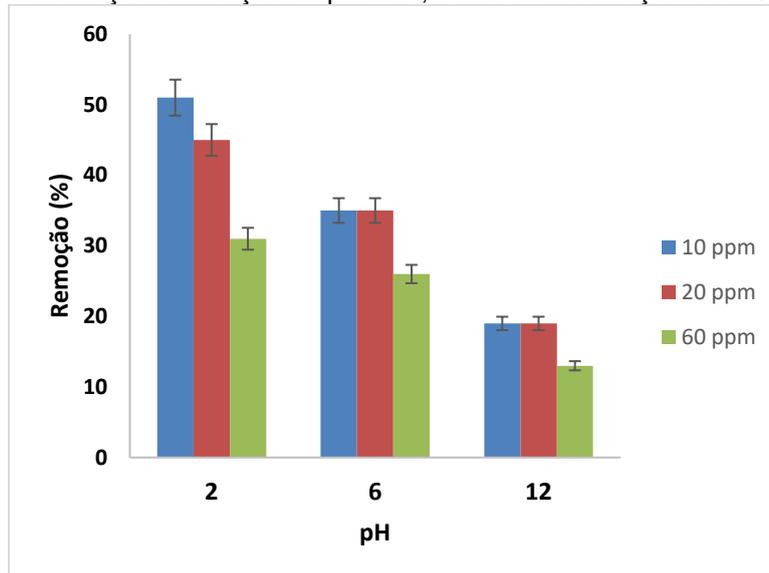


Fonte: A autora, (2023).

Em relação à eficiência de remoção, o ácido diclorofenoxiacético (2,4D) Figura 18,

também apresentou melhores resultados em um ambiente com pH 2. Nessas condições, foram removidos 51% da concentração inicial de 10 ppm, 45% de 20 ppm e 31% de 60 ppm. Por outro lado, nos valores de pH 6 e 12, e nas concentrações de 10, 20 e 60 ppm, foram observadas remoções de (35%, 35% e 26%) e (19%, 19% e 13%), respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Barth et al. (2017) e Binh et al. (2020).

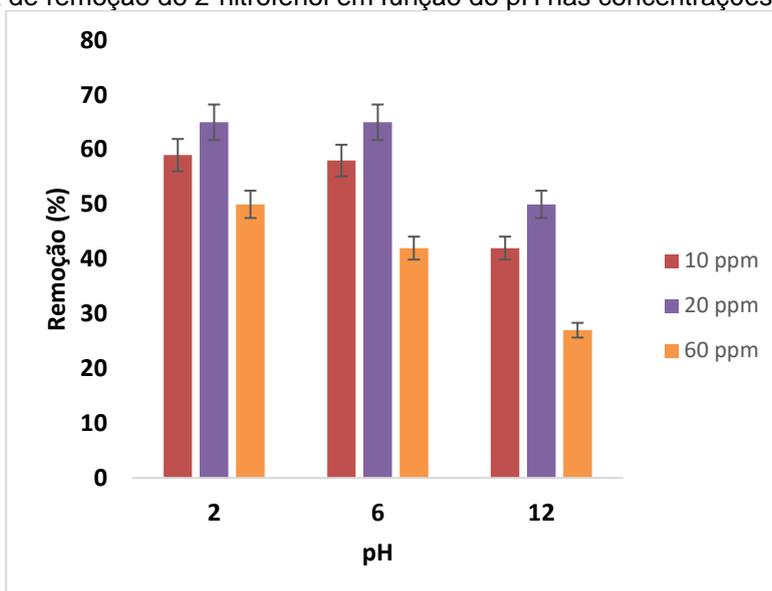
Figura 18 - Eficiência de remoção em função do pH do 2,4D nas concentrações de 10, 20 e 60 ppm.



Fonte: A autora, (2023).

As maiores remoções de 2-nitrofenol foram observadas em pH 2, nas concentrações de 10 ppm e 20 ppm, alcançando uma remoção de 59% e 65%. Na concentração de 60 ppm, a remoção foi de 50%. Em pH 6, as remoções foram de 58%, 65% e 42%, percebe-se que em pH 2 e 6 obtivemos novamente os melhores resultados, estes em relação a eficiência de remoção sendo favorecidos por serem pH's inferiores ao pKa do 2-nitrofenol, como podemos visualizar nas Figura 19.

Figura 19 - Eficiência de remoção do 2-nitrofenol em função do pH nas concentrações de 10,20 e 60 ppm.

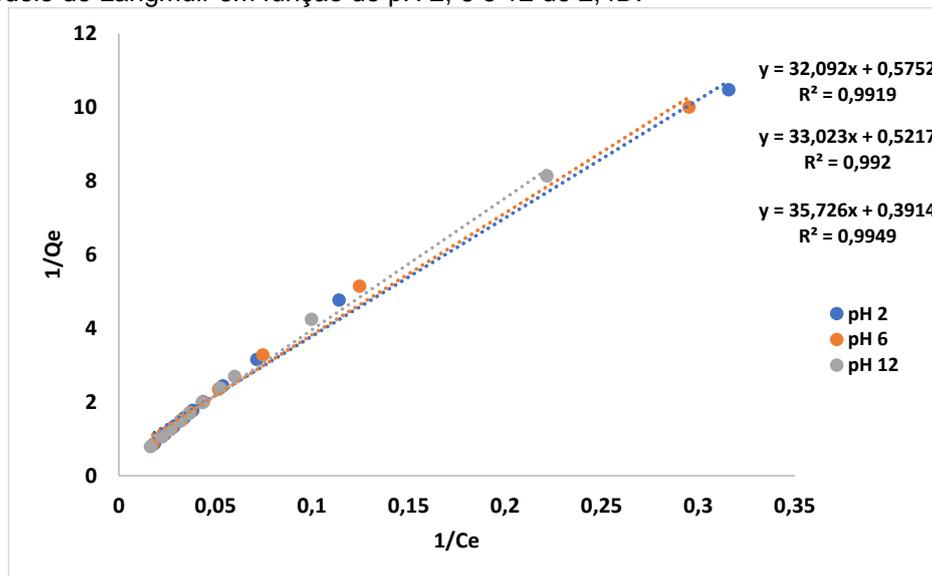


Fonte: A autora, (2023).

Entretanto, em pH 12, a taxa de remoção mostrou-se insatisfatória em comparação com os outros valores de pH avaliados, exibindo remoções de 42% para 10 ppm, 50% para 20 ppm e 27% para 60 ppm. Isso ocorre devido ao pH 12 estar acima do pKa do 2-nitrofenol, o que pode reduzir a capacidade de adsorção. Umpierres et al. (2021) alcançaram resultados de remoção mais promissores em pH 7, alinhando-se com os achados de Abaide et al. (2019), o que difere dos resultados obtidos neste estudo. Por outro lado, Nogueira et al. (2016) verificou remoções superiores para o 2-nitrofenol em pH 2, utilizando bagaço de coco como adsorvente. Essas observações indicam que pH abaixo do pKa ou levemente acima dele pode favorecer a capacidade de adsorção do 2-nitrofenol, enquanto valores de pH consideravelmente elevados podem reduzir a eficácia da remoção no processo de adsorção.

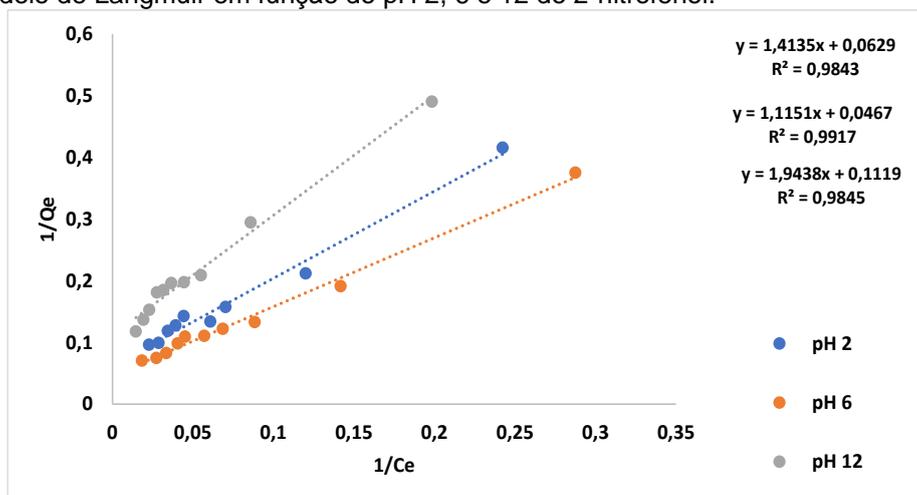
Dentro das isotermas de adsorção, a que se ajustou mais apropriadamente foi a de Langmuir, como demonstrado nas Figura 20 e 21 para as moléculas em estudo, com um coeficiente de determinação (R^2) próximos de 0,99, indicando uma adsorção vantajosa tanto para o 2-nitrofenol quanto para o 2,4D.

Figura 20 - Modelo de Langmuir em função do pH 2, 6 e 12 do 2,4D.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 21 - Modelo de Langmuir em função do pH 2, 6 e 12 do 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

4.7 Influência de dosagem

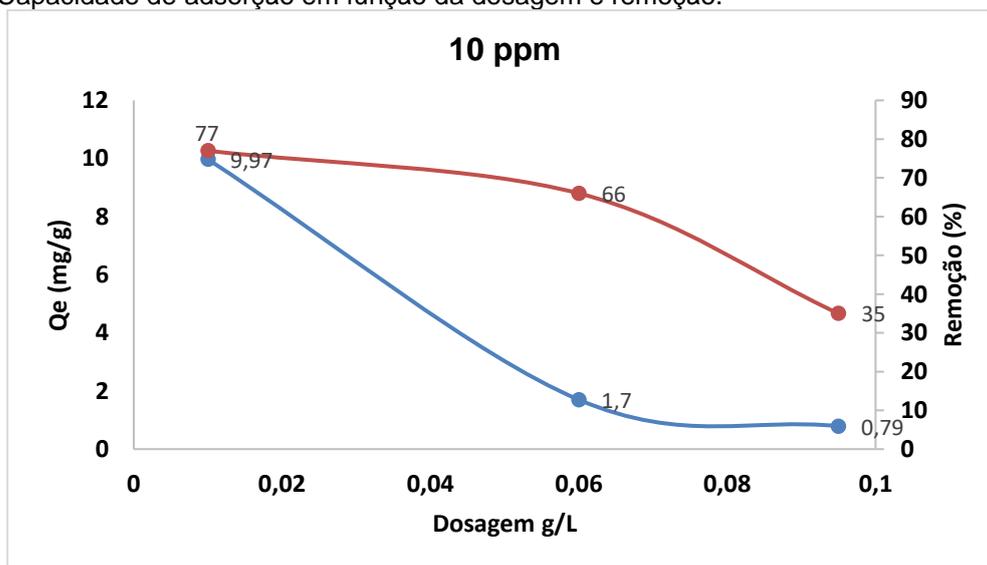
A apresentação que se segue irá clarificar os resultados obtidos por meio da condução de testes de adsorção com diferentes quantidades de sílica da casca de arroz lixiviada com ácido sulfúrico, como ilustrado nas Figuras 22,23 e 24. De acordo com as imagens, a variação nas dosagens do adsorvente demonstrou ter um impacto bastante significativo nos níveis de remoção. Ao incrementar a quantidade de adsorvente de 0,01 a 0,0950 g.L⁻¹, registrou-se uma acentuada redução nos percentuais de remoção para distintas concentrações do poluente 2,4D. Especificamente, para a concentração de 10 ppm, ocorreu um declínio na remoção de 77% para 35%. No caso das concentrações de 20 ppm, a diminuição foi de 79% para 44%, enquanto nas concentrações de 60 ppm a

remoção caiu de 58% para 27%.

Este padrão aponta para uma conexão direta entre o aumento na concentração do adsorvente e uma correspondente diminuição na eficácia de remoção do 2,4D. Vale a pena notar que, à medida que a concentração do poluente se eleva, existe uma tendência consistente de queda nos percentuais de remoção. Notavelmente, ao contrastar a concentração inicial de 10 ppm com a concentração mais alta de 60 ppm, torna-se evidente uma notável queda nos percentuais de remoção, chegando próximos dos 20%.

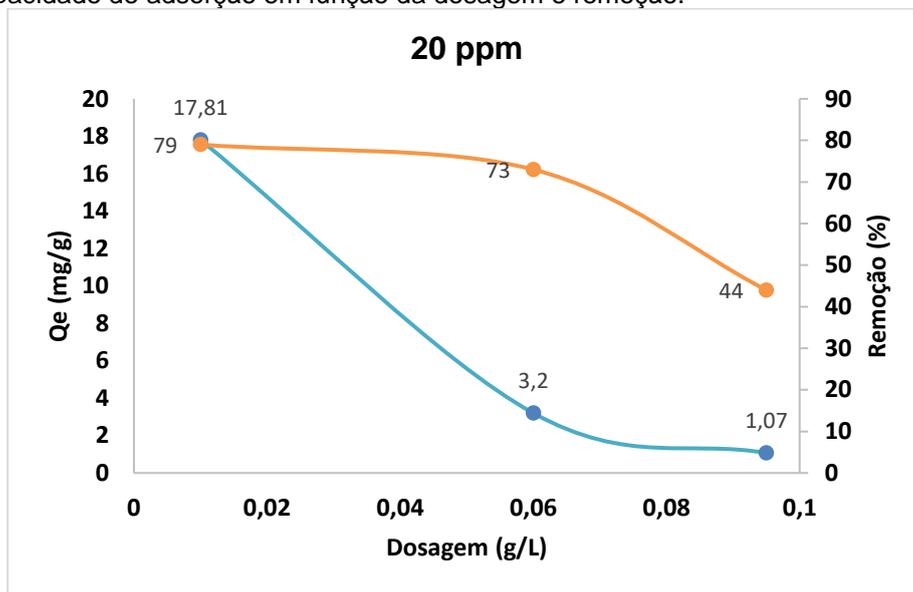
Esses resultados contradizem as expectativas oriundas de investigações prévias realizadas por Franco et al. (2021) e Bertolo (2022). Esperava-se que um aumento na disponibilidade de sítios ativos de ligação na superfície do material adsorvente resultasse em uma capacidade ampliada de retenção das moléculas do herbicida em um ambiente aquoso, levando a um aumento proporcional nos percentuais de remoção. Entretanto, os resultados obtidos neste estudo apontam para uma direção oposta, na qual o aumento na dosagem do adsorvente está associado a uma redução na eficácia da remoção do 2,4D. Essas discrepâncias entre os achados atuais e as pesquisas pré-existentes ressaltam a complexidade intrínseca aos processos de adsorção e às interações entre as moléculas do herbicida e a superfície do adsorvente.

Figura 22 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção.



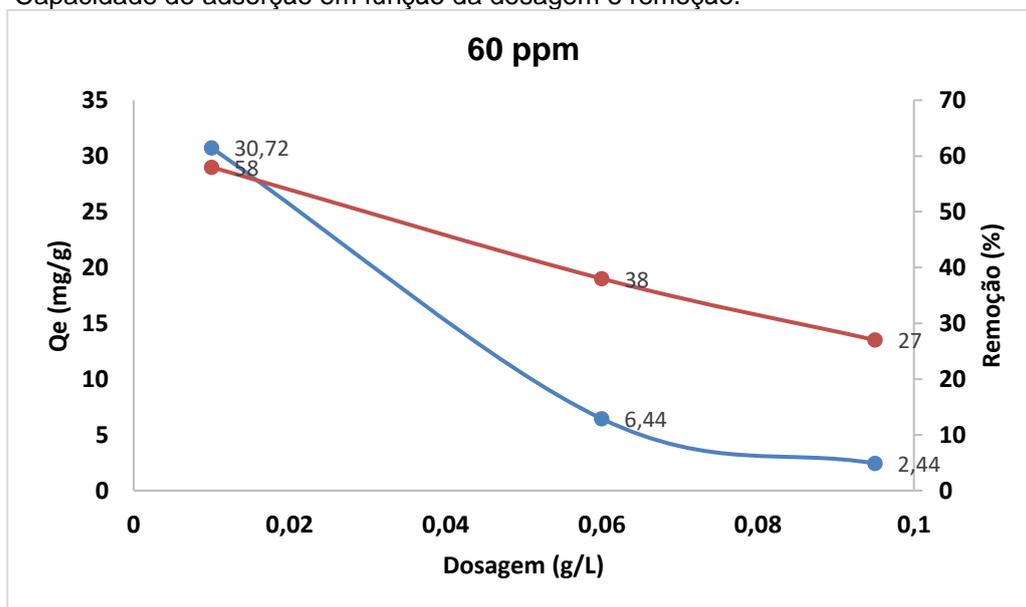
Fonte: A autora, (2023).

Figura 23 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 24 - Capacidade de adsorção em função da dosagem e remoção.



Fonte: A autora, (2023).

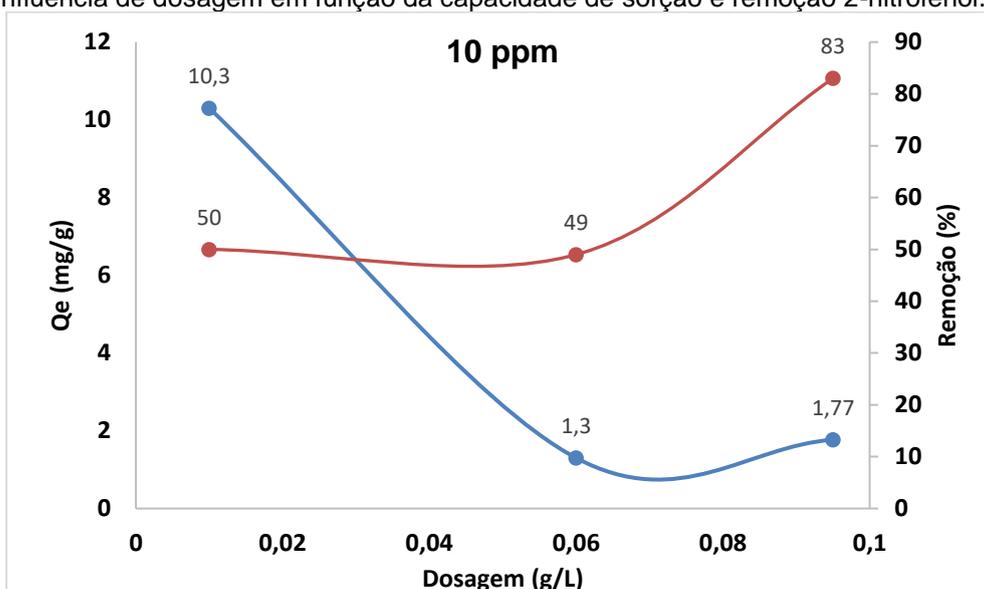
Dentro do âmbito da capacidade de adsorção, verifica-se um efeito inversamente proporcional em relação à dosagem do adsorvente. À medida que a dosagem é elevada de 0,01 g para 0,0950 g.L⁻¹, ocorre uma clara diminuição na capacidade de sorção. Essa tendência é refletida na redução dos valores de capacidade de adsorção, que transitaram de 9,97 para 0,73 mg.g⁻¹ na concentração de 10 ppm, de 17,81 para 1,07 mg.g⁻¹ na concentração de 20 ppm e de 30,72 para 2,44 mg.g⁻¹ na concentração de 60 ppm.

Esse padrão inverso insinua que a quantidade de massa do adsorvente exerce uma influência direta sobre sua capacidade de adsorção. Conforme a quantidade de adsorvente

é ampliada, a capacidade de retenção do 2,4D é diminuída. Esse comportamento pode ser atribuído a interações complexas entre os sítios ativos de ligação presentes na superfície do adsorvente e as moléculas do herbicida. O aumento na massa do adsorvente pode resultar em uma competição por esses sítios, levando a uma distribuição menos eficaz das moléculas do 2,4D e, conseqüentemente, a uma diminuição na capacidade de adsorção. O mesmo comportamento foi encontrado por Georgin et al. (2021) e Debebe et al. (2023) tendo como adsorvente o amendoim tratado com ácido sulfúrico e o solo do cupinzeiro e como adsorvato o ácido diclorofenoxiacético.

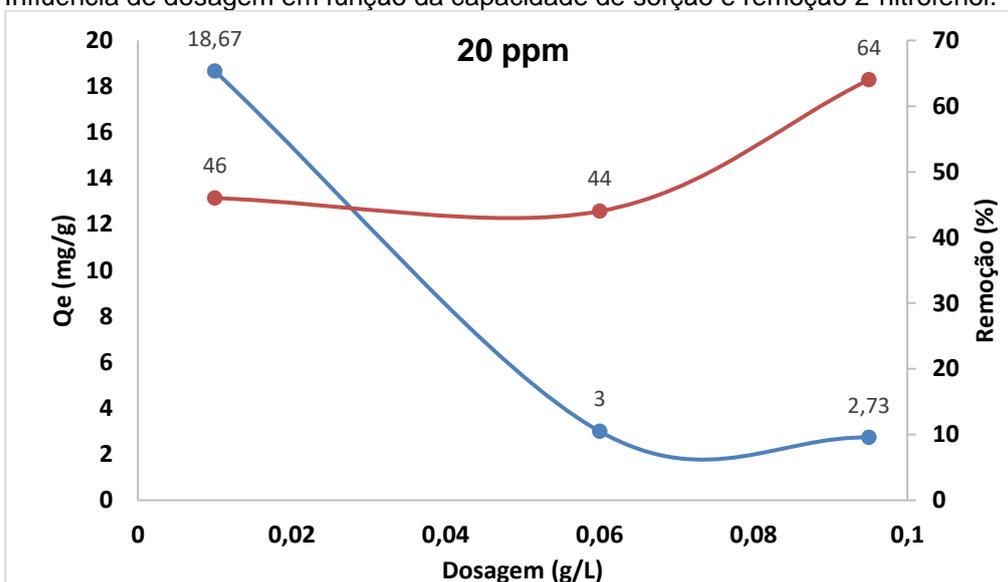
As Figuras 25,26 e 27 exibem os resultados que demonstram a influência da dosagem sobre a capacidade de sorção e a remoção do 2-nitrofenol.

Figura 25 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol.



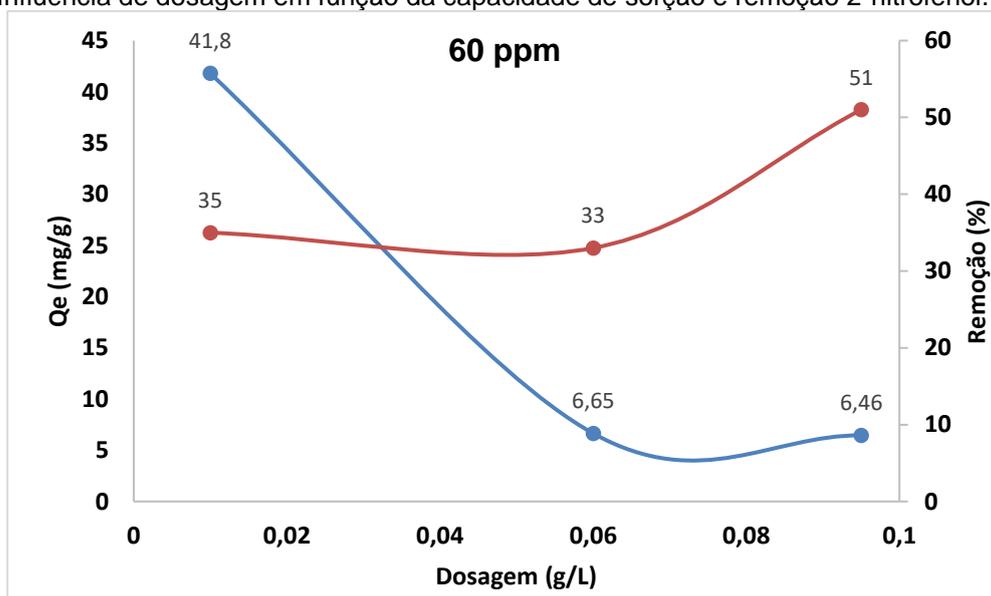
Fonte: A autora, (2023).

Figura 26 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 27 - Influência de dosagem em função da capacidade de sorção e remoção 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

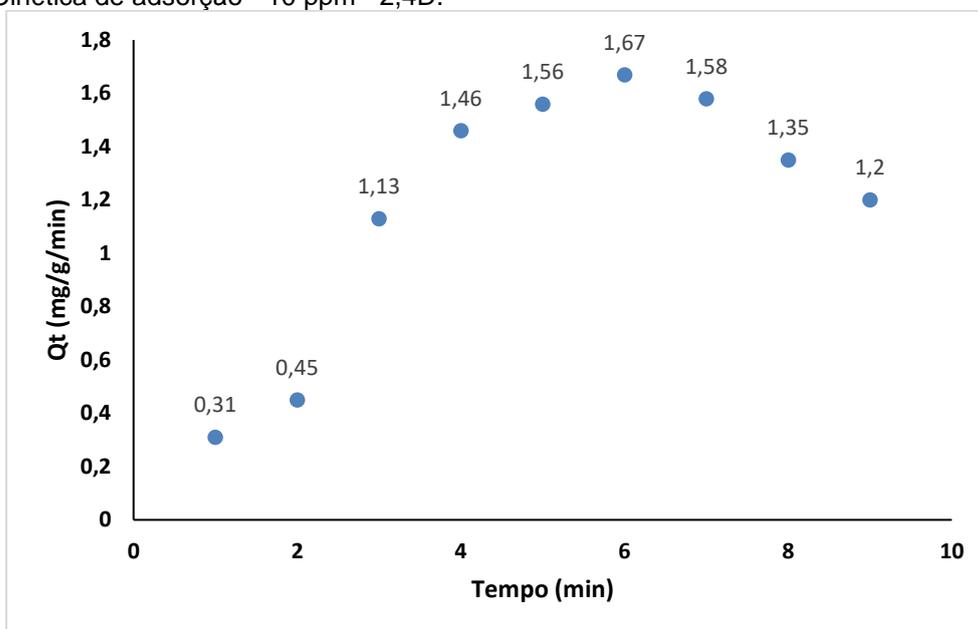
Pode-se notar uma tendência ascendente na percentagem de remoção em relação ao aumento da quantidade de adsorvente, apresentando um efeito positivo. Contudo, no que se refere à capacidade de adsorção (q_e), observou-se um comportamento inverso; à medida que a dosagem de adsorvente aumentou, a capacidade de adsorção diminuiu, assim como o encontrado por Da Silva et al. (2023). Esse impacto favorável na eficiência de remoção decorre da presença de um maior número de sítios ativos de adsorção disponíveis em doses mais elevadas de adsorvente, permitindo uma maior fixação de contaminantes. Por outro lado, a diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da

dosagem se deve à relação expressa na equação de equilíbrio, na qual a capacidade de adsorção (q_e) e a massa do adsorvente (m) são inversamente proporcionais (Netto et al. (2022)). Em outras palavras, à medida que a massa do adsorvente aumenta, a capacidade de adsorção específica diminui, uma vez que há mais sítios de adsorção disponíveis, porém, a distribuição dos contaminantes entre esses sítios torna-se menos eficiente.

4.8 Cinética de adsorção

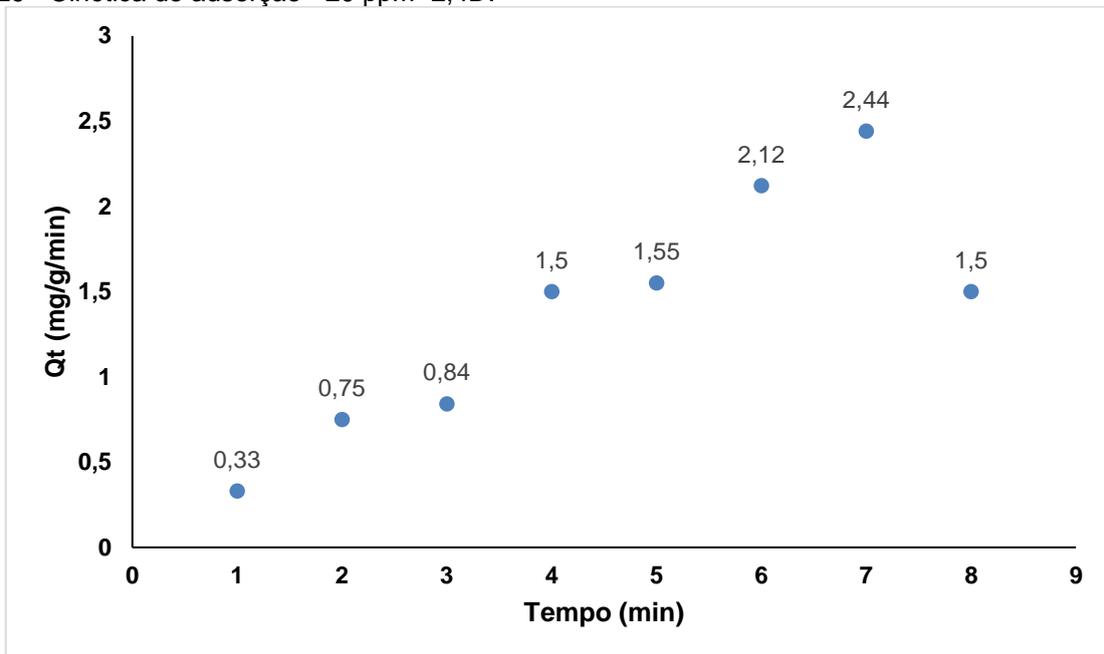
Os gráficos apresentados nas Figuras 28,29, e 30 ilustram as curvas cinéticas referentes ao processo de adsorção do ácido diclorofenoxiacético (2,4D) e do 2-nitrofenol na sílica proveniente da casca de arroz, previamente tratada com ácido sulfúrico, a diferentes concentrações (10 ppm, 20 ppm e 60 ppm) ao longo de intervalos de tempo variando de 1 a 45 minutos. Nesse estudo, foram explorados modelos cinéticos com o intuito de caracterizar os mecanismos predominantes do processo de adsorção.

Figura 28 - Cinética de adsorção - 10 ppm - 2,4D.



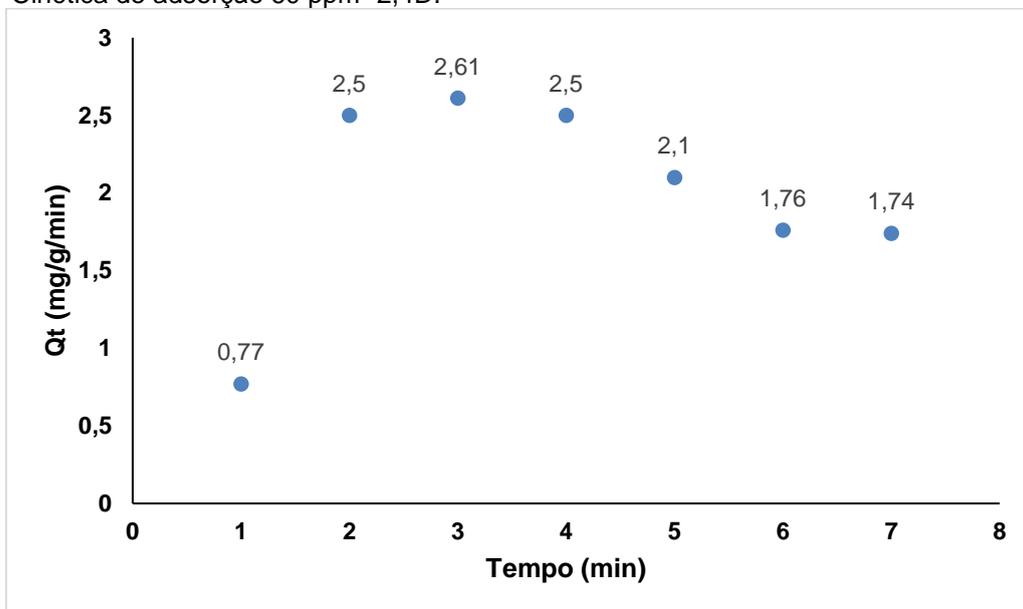
Fonte: A autora, (2023).

Figura 29 - Cinética de adsorção - 20 ppm -2,4D.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 30 - Cinética de adsorção 60 ppm -2,4D.



Fonte: A autora, (2023).

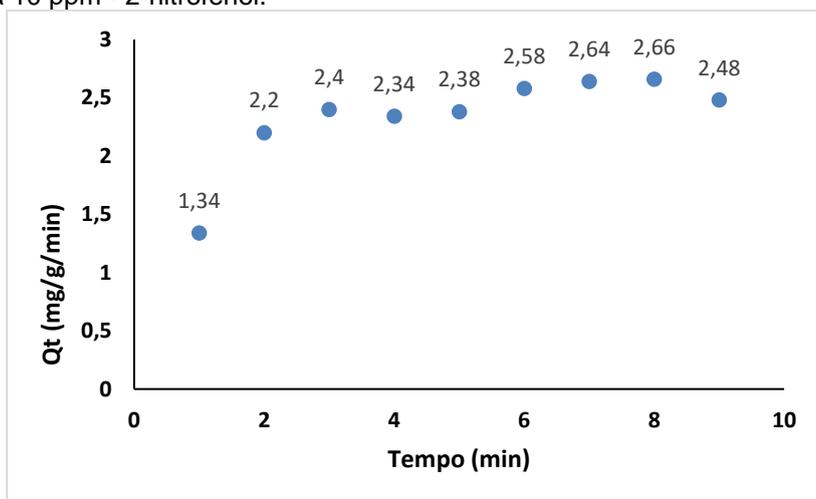
Observa-se um aumento notável na adsorção à medida que o tempo de contato é prolongado, levando a uma fase de platô nos primeiros 30 minutos para concentrações iniciais de 10 e 20 ppm, e em 5 minutos para a concentração de 60 ppm. Após esses intervalos, a adsorção passa por um processo de diminuição, em concordância com os resultados encontrados por Trivedi et al. (2019) e Deokar et al. (2016). Vale destacar que a capacidade de adsorção da sílica possui uma relação direta com a concentração inicial. Conforme previsto, observou-se um aumento simultâneo na capacidade e velocidade de

adsorção com o incremento da concentração inicial do adsorbato. Essa tendência pode ser explicada pelo aumento da transferência de massa, o que resulta em um aumento da concentração do adsorbato na interface do material adsorvente (Franco et al., 2021; Georgin et al., 2021a).

A análise cinética da molécula de 2-nitrofenol, representada nas Figuras 31, 32 e 33 revelaram um perfil de adsorção de natureza rápida. Ao longo do tempo, a capacidade de adsorção aumentou de forma constante, atingindo um estado de equilíbrio em cerca de 20 minutos. Esse padrão está em consonância com a natureza do processo de adsorção, o qual é influenciado por mecanismos de transferência de massa. Portanto, a capacidade de adsorção é diretamente afetada pela concentração inicial dos contaminantes presentes no meio. A adsorção, como um fenômeno de transporte, é motivada pelo gradiente de concentração entre o adsorbato e o adsorvente. A tendência observada de aumento na capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial dos contaminantes reflete uma ocupação mais eficaz dos sítios de adsorção disponíveis no adsorvente. Essas constatações estão alinhadas com estudos anteriores, como indicado por Silva et al. (2021), e corroboram com as descobertas de Ruthven (1984), que reforçam essa compreensão sobre a influência da concentração na cinética de adsorção.

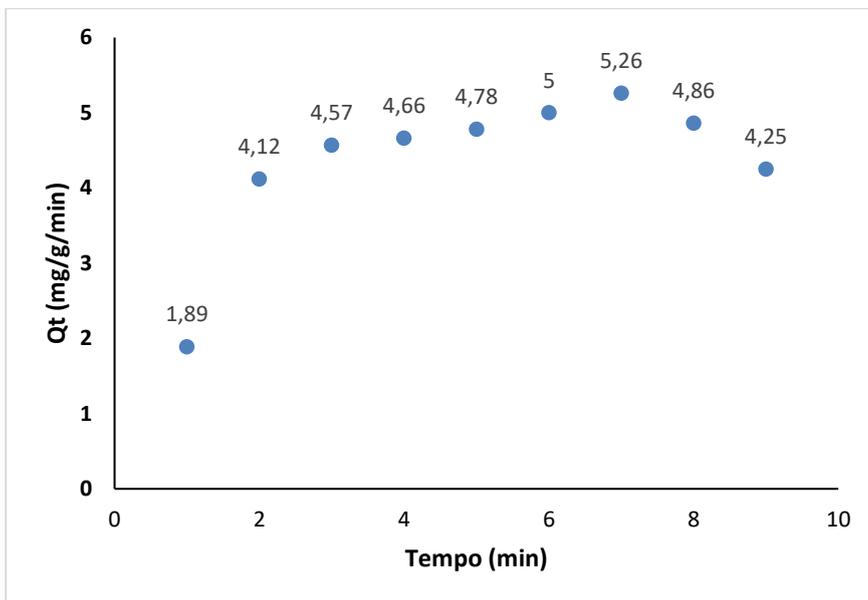
Portanto, com base tanto na análise experimental quanto nas bases científicas, fica evidente que o funcionamento da adsorção do 2-nitrofenol é conduzida por uma taxa de adsorção rápida, cuja eficácia é sensível à concentração inicial dos contaminantes, devido à sua relação intrínseca com o gradiente de concentração.

Figura 31 - Cinética 10 ppm - 2-nitrofenol.



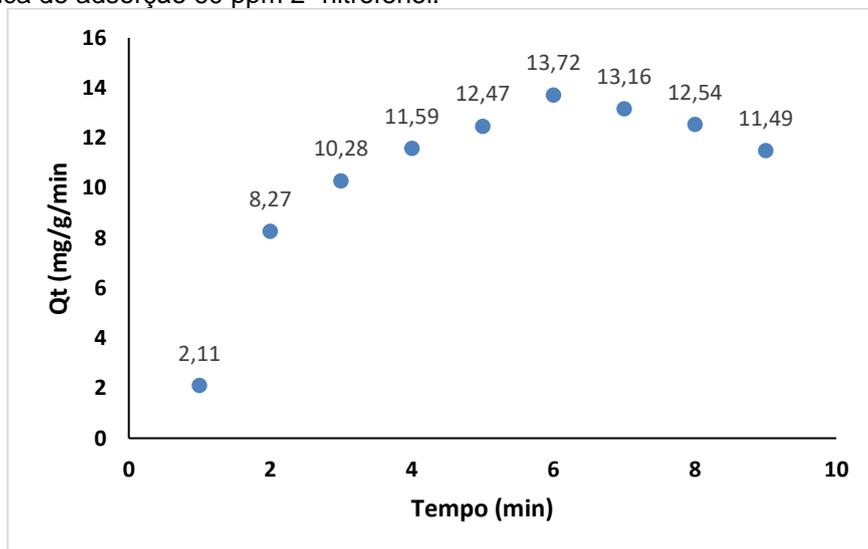
Fonte: A autora, (2023).

Figura 32 - Cinética 20 ppm – 2-nitrofenol



Fonte: A autora, (2023).

Figura 33 - Cinética de adsorção 60 ppm 2- nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

Foram aplicados de diversos modelos cinéticos com o propósito de elucidar os mecanismos subjacentes à adsorção de ambas as moléculas em análise. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ajustes realizados, revelando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem obteve o coeficiente de determinação (R^2) mais próximo de 1 ($R^2 = 0,99$) para as concentrações investigadas. Este resultado indica uma excelente concordância entre os valores experimentais e os previstos pelo referido modelo.

Tabela 4 - Modelos cinéticos

| Modelo | Concentrações (ppm) | | |
|-----------------------------|--|-----------|-----------|
| Pseudo-segunda ordem (PSO) | 10 | 20 | 60 |
| | ácido diclorofenoxiacético 2,4D | | |
| q ₂ (mg.g.min) | 0,234 | 1,27 | 0,33 |
| k ₂ | 0,66 | 0,41 | 0,58 |
| R ² | 0,9913 | 0,9927 | 0,9956 |
| Pseudo-primeira ordem (PFO) | ácido diclorofenoxiacético 2,4D | | |
| q ₁ (mg.g.min) | 6,79 | 31,74 | 1,22 |
| k ₁ | 1,55 | 0,34 | 3,96 |
| R ² | 0,9871 | 0,77 | 0,9029 |
| Modelo | Concentrações (ppm) | | |
| Pseudo-segunda ordem (PSO) | 10 | 20 | 60 |
| | 2-NITROFENOL | | |
| q ₂ (mg.g.min) | 3,41 | 7,66 | 1,32 |
| k ₂ | 0,24 | 0,21 | 1,16 |
| R ² | 0,992 | 0,9861 | 0,992 |
| Pseudo-primeira ordem (PFO) | 2-NITROFENOL | | |
| q ₁ (mg.g.min) | 3,06 | 2,38 | 2,84 |
| k ₁ | 3,26 | 2,35 | 1,88 |
| R ² | 0,9619 | 0,7227 | 0,6791 |

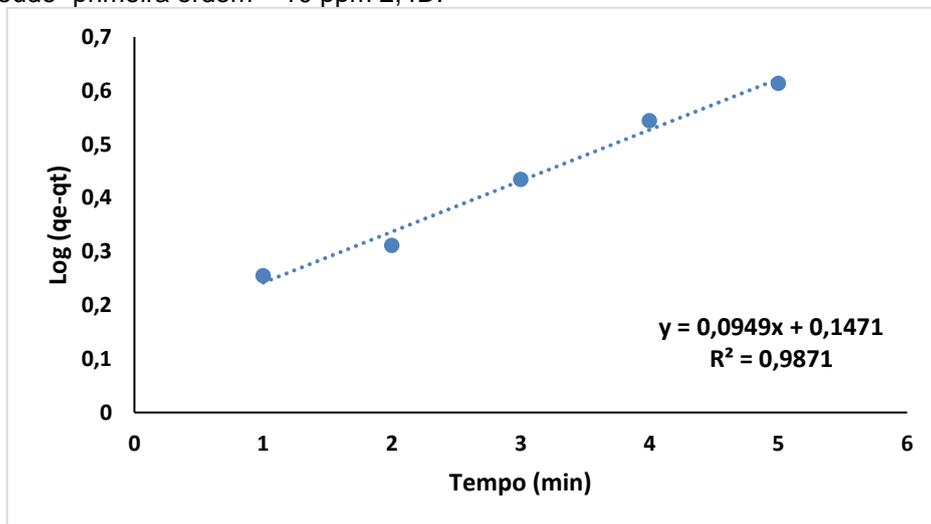
Fonte: A autora, (2023).

As Figuras 34 ao 45, exibem os gráficos referentes aos modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem, fornecendo uma visualização detalhada das tendências cinéticas das moléculas sob estudo. É notável que o modelo de pseudo-segunda ordem demonstra um ajuste mais consistente aos dados experimentais, evidenciando sua aplicabilidade mais precisa no contexto das concentrações avaliadas.

A preferência pelo modelo de pseudo-segunda ordem está em consonância com várias abordagens recentes na literatura científica, como nos achados de Silva et al., 2021; Bolong et al. (2022) e Kupeta et al. (2018), que têm destacado sua eficácia em descrever com maior acurácia os processos de adsorção em sistemas complexos. Esse modelo, muitas vezes, reflete a interação de múltiplos sítios de adsorção, considerando as complexidades das superfícies de adsorventes e os mecanismos reativos envolvidos. Portanto, com base na análise dos resultados de ajuste dos modelos cinéticos e considerando a literatura científica atual, fica evidenciada a adequação do modelo de pseudo-segunda ordem para explicar funcionamento de adsorção das moléculas em questão, reforçando sua utilidade na compreensão dos mecanismos subjacentes ao

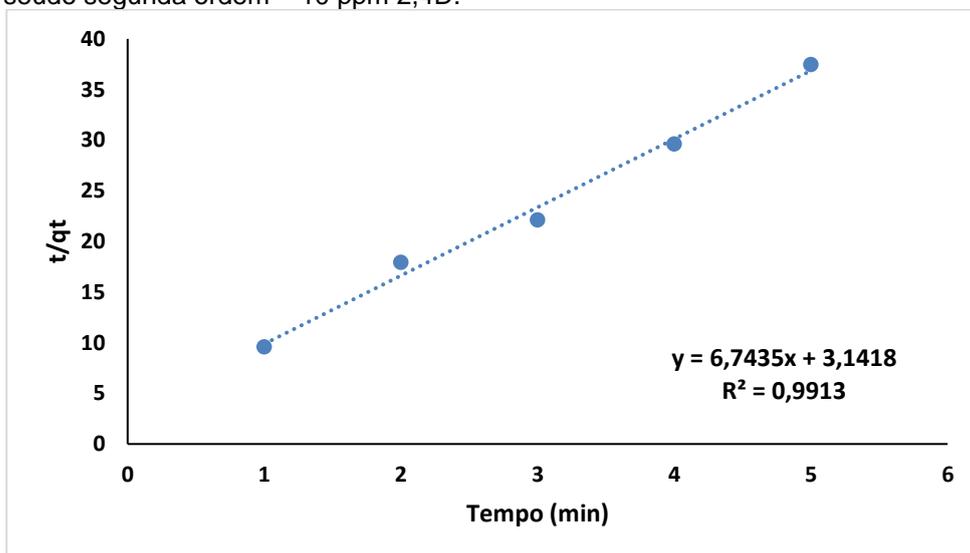
processo de adsorção.

Figura 34 - Pseudo- primeira ordem – 10 ppm 2,4D.



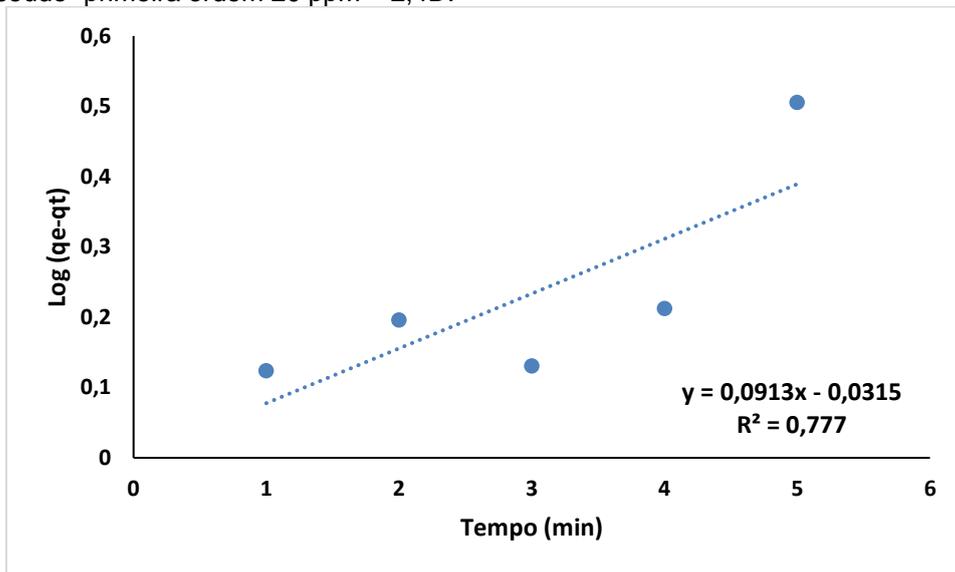
Fonte: A autora, (2023).

Figura 35 - Pseudo segunda ordem – 10 ppm 2,4D.



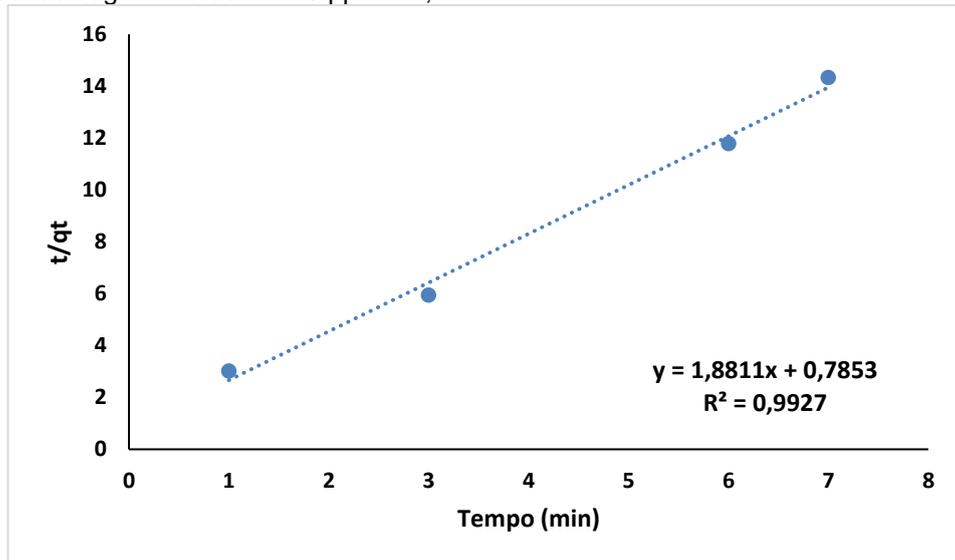
Fonte: A autora, (2023).

Figura 36 - Pseudo- primeira ordem 20 ppm – 2,4D.



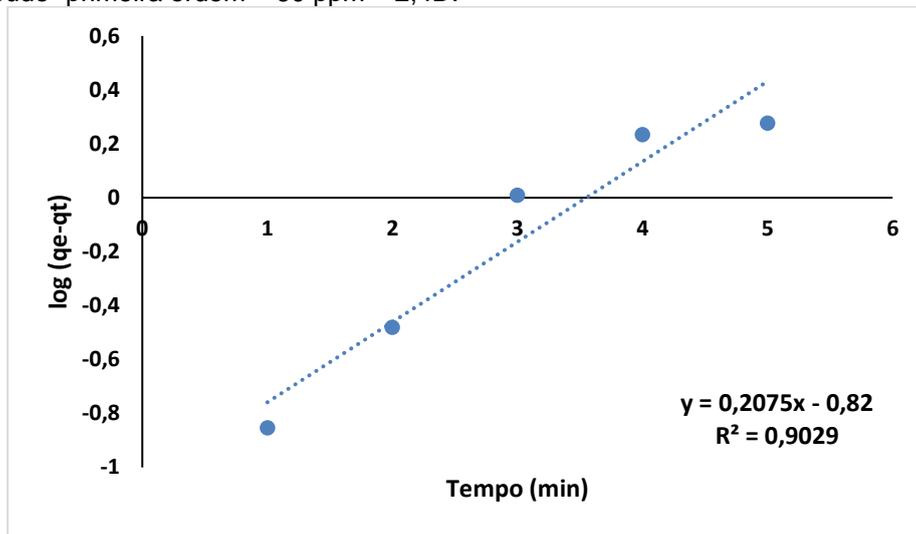
Fonte: A autora, (2023).

Figura 37 - Pseudo segunda ordem – 20 ppm – 2,4D.



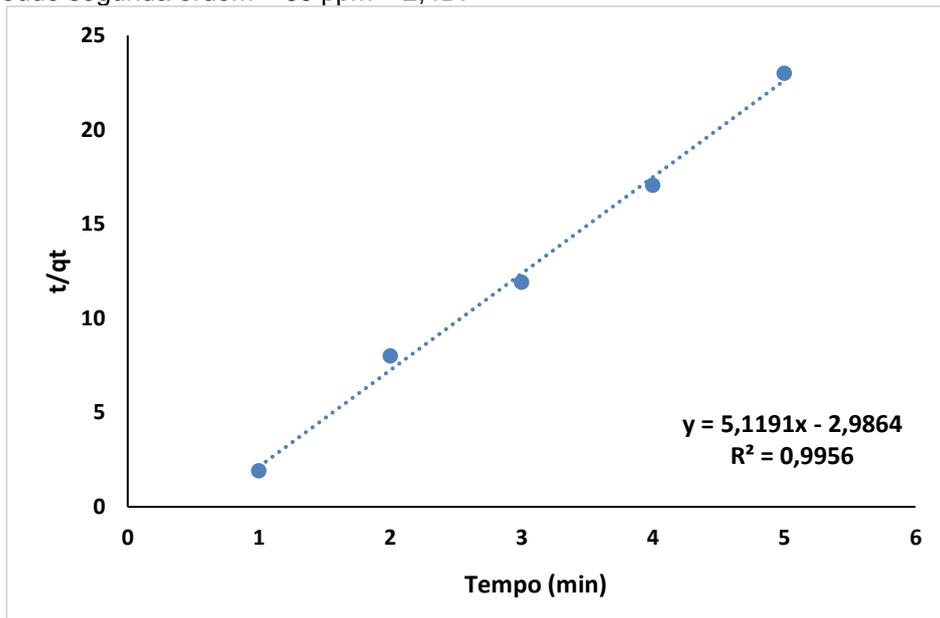
Fonte: A autora, (2023).

Figura 38 - Pseudo- primeira ordem – 60 ppm – 2,4D.



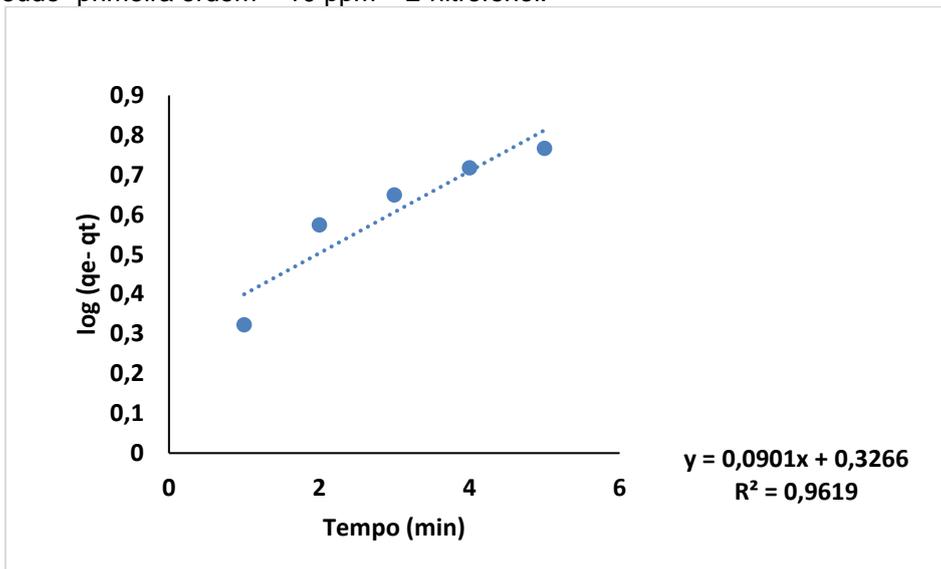
Fonte: A autora, (2023).

Figura 39 - Pseudo segunda ordem – 60 ppm – 2,4D.



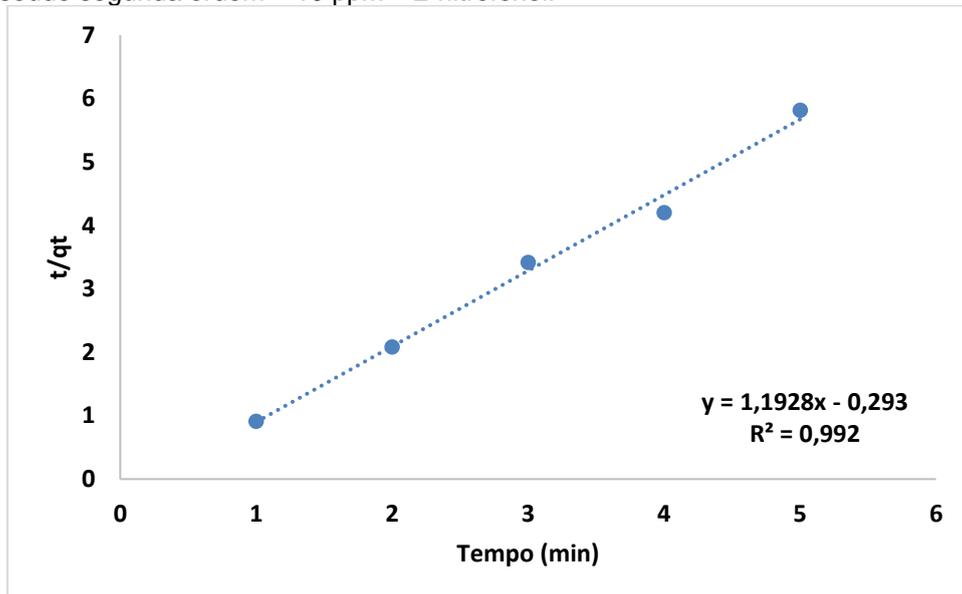
Fonte: A autora, (2023).

Figura 40 - Pseudo- primeira ordem – 10 ppm – 2-nitrofenol.



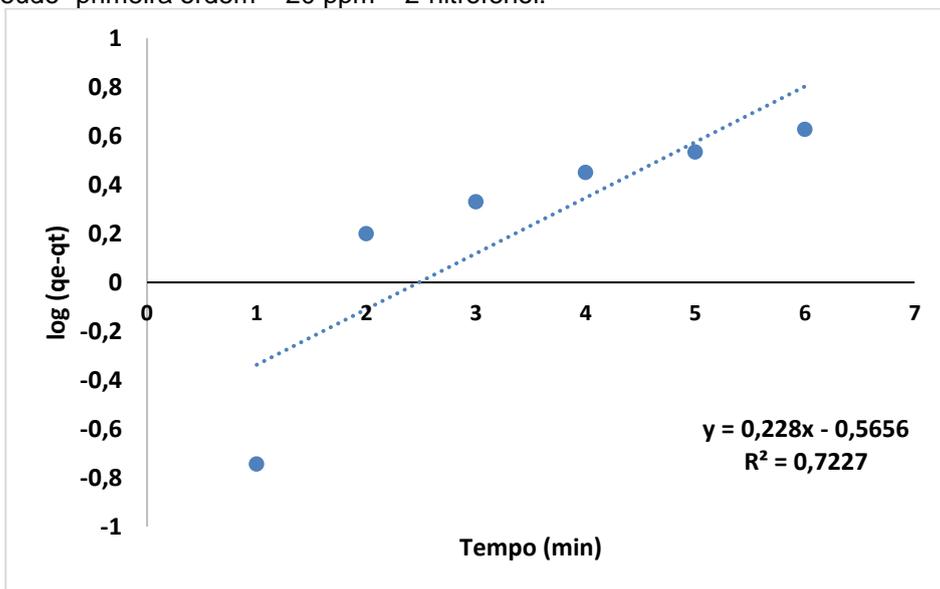
Fonte: A autora, (2023).

Figura 41 - Pseudo segunda ordem – 10 ppm – 2-nitrofenol.



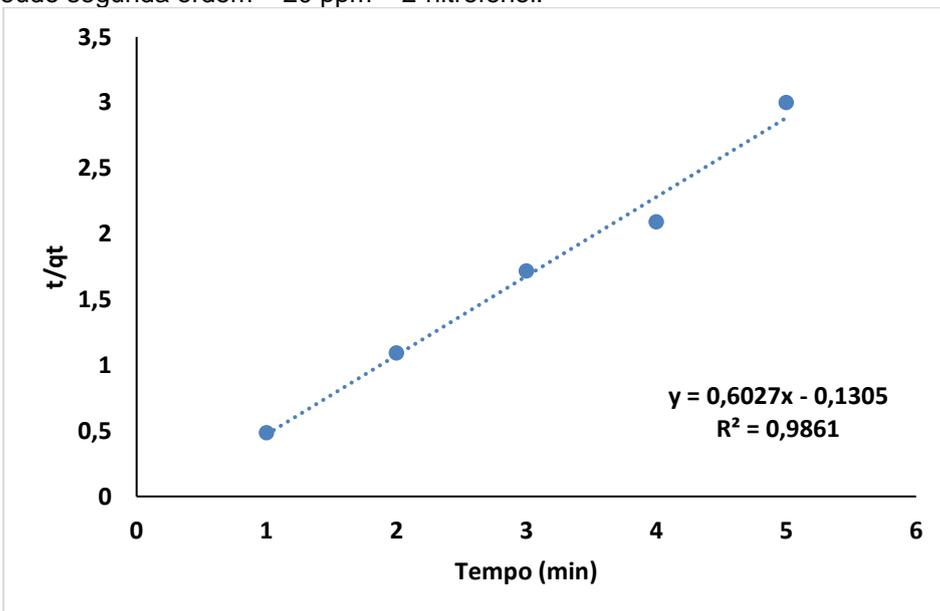
Fonte: A autora, (2023).

Figura 42 - Pseudo- primeira ordem – 20 ppm – 2-nitrofenol. -



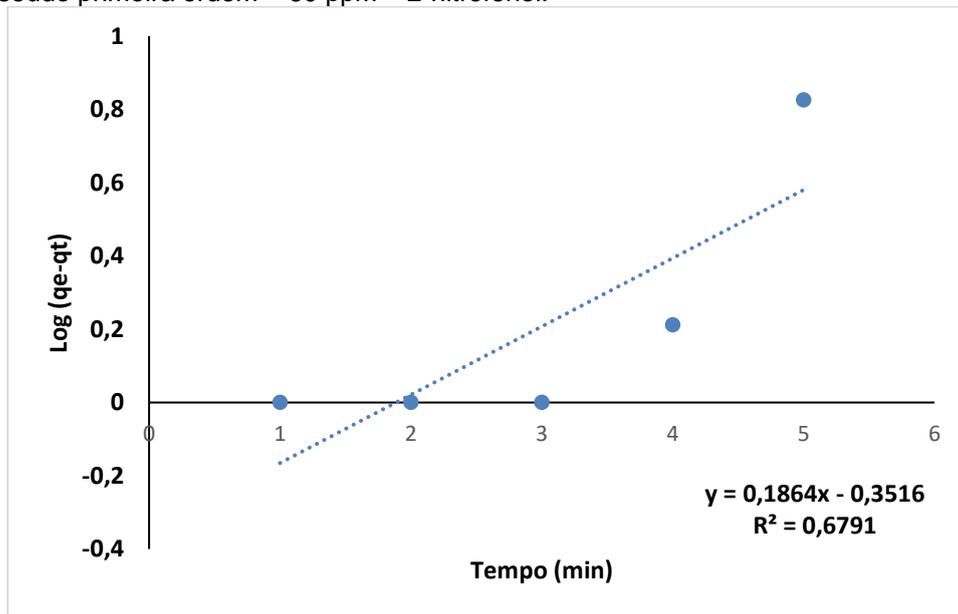
Fonte: A autora, (2023).

Figura 43 - Pseudo segunda ordem – 20 ppm – 2-nitrofenol.



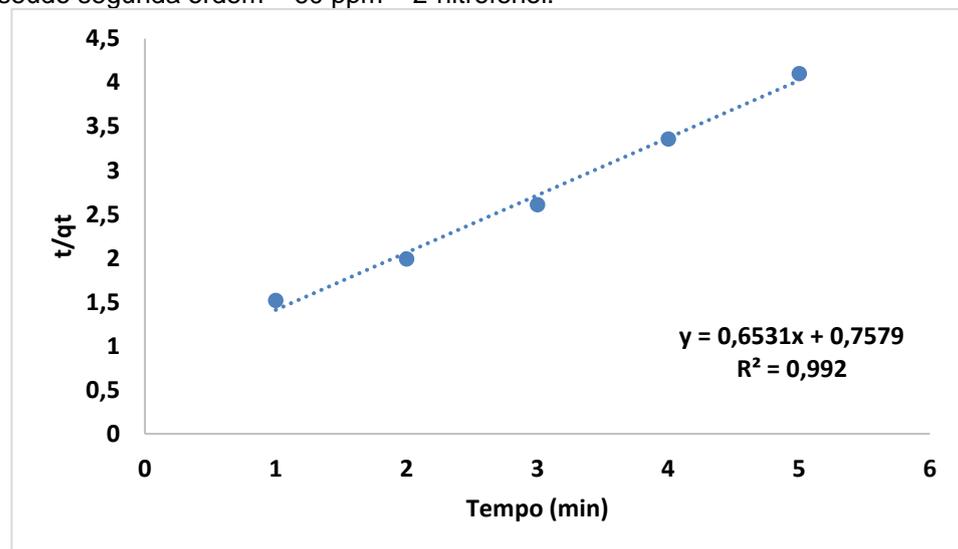
Fonte: A autora, (2023).

Figura 44 - Pseudo primeira ordem – 60 ppm – 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 45 - Pseudo segunda ordem – 60 ppm – 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

Por fim, a avaliação das constantes de velocidade "K" revelou informações adicionais sobre a cinética da adsorção. Para o 2-nitrofenol, as constantes de velocidade "K" foram calculadas como 1,16, enquanto para o 2,4D, os valores foram de 0,58. Esses resultados indicam que a adsorção do 2-nitrofenol ocorreu a uma taxa mais rápida em comparação com o 2,4D. A constante de velocidade "K" reflete a rapidez com que as moléculas estão se ligando à superfície adsorvente. Portanto, o valor mais elevado de "K" para o 2-nitrofenol sugere que as moléculas dessa substância estão sendo adsorvidas de maneira mais eficiente resultado também encontrado por Silva et al. (2021), analisando o 2-nitrofenol e

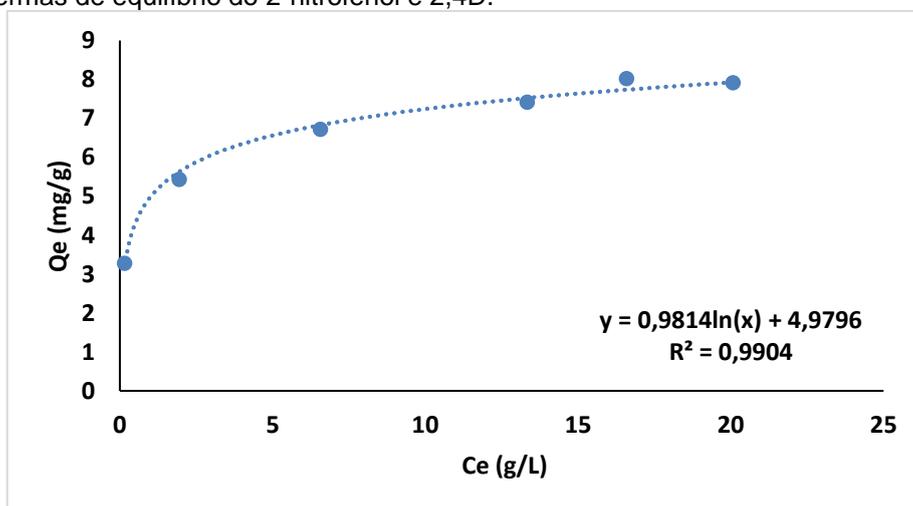
Cetoprofeno e veloz em relação ao 2,4D.

Esse comportamento cinético diferenciado pode ser atribuído às propriedades moleculares únicas de cada composto e à interação específica com a superfície do adsorvente Salomón (2020) e Umpierres (2018). A maior capacidade de adsorção e a taxa mais rápida de adsorção do 2-nitrofenol em relação ao 2,4D podem ter implicações importantes para aplicações práticas, como a remoção seletiva de contaminantes ou processos de purificação.

4.9 Isotermas de equilíbrio

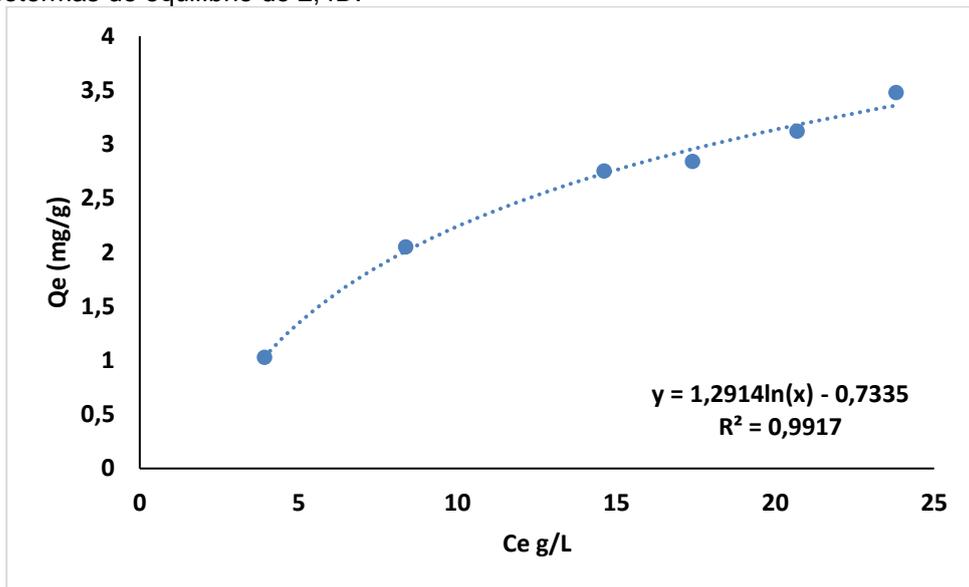
As representações gráficas denotadas nas Figuras 46 e 47 ilustram as curvas das isotermas de adsorção, com foco nos modelos de Langmuir e Freundlich (Figuras 63 ao 66).

Figura 46 -Isotermas de equilíbrio do 2-nitrofenol e 2,4D.



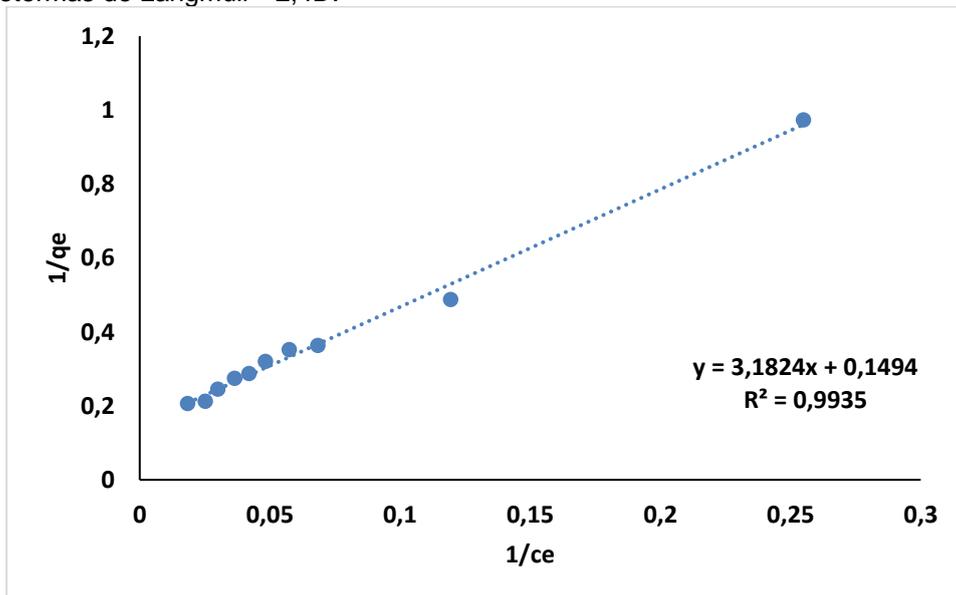
Fonte: A autora, (2023).

Figura 47 - Isotermas de equilibrio do 2,4D.



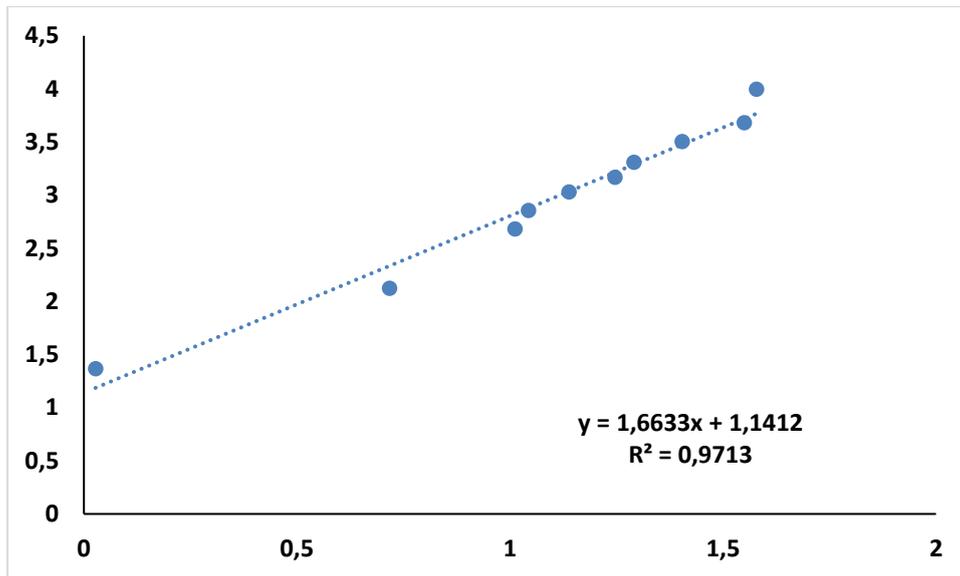
Fonte: A autora, (2023).

Figura 48 - Isotermas de Langmuir - 2,4D.



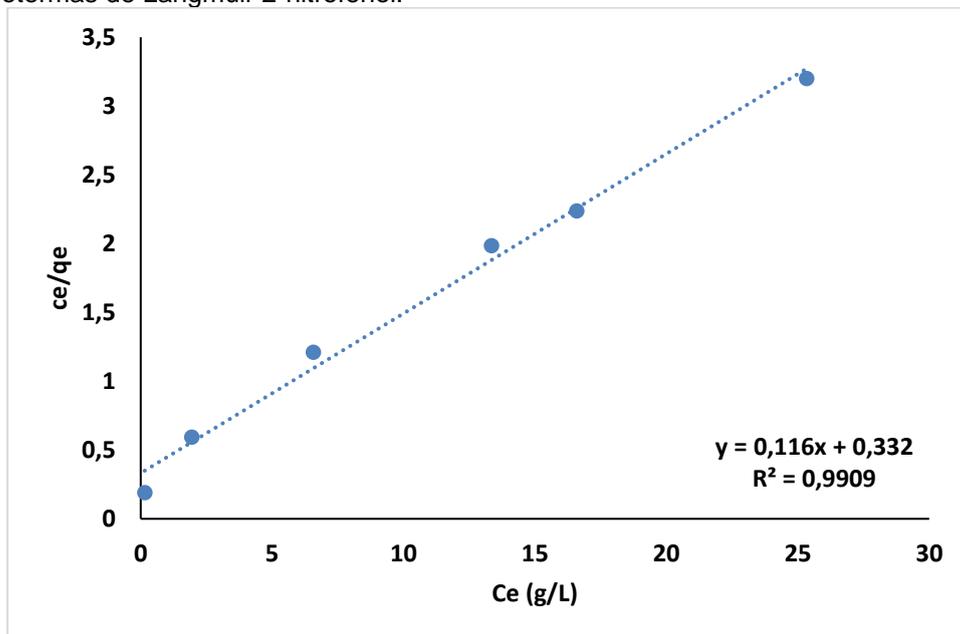
Fonte: A autora, (2023).

Figura 49 - Isoterma de Freundlich – 2,4D.



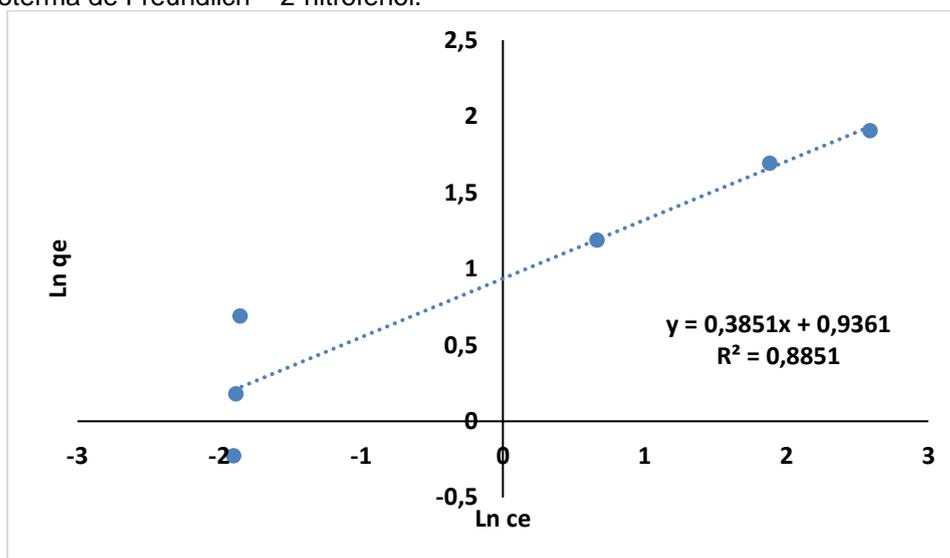
Fonte: A autora, (2023).

Figura 50 - Isotermas de Langmuir 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 51 - Isoterma de Freundlich – 2-nitrofenol.



Fonte: A autora, (2023).

A análise dos resultados, conforme elucidado na Tabela 5, revela que o modelo de Langmuir se apresentou como o mais apropriado para descrever os dados resultantes das interações moleculares em estudo.

Tabela 5 - Modelos de Isotermas de equilíbrio.

| 2-Nitrofenol | | | |
|--|-------------|--------|--------|
| Langmuir | Qmáx (mg/g) | K | R² |
| | 3,01 | 2,86 | 0,9909 |
| Freundlich | Qmáx (mg/g) | K | R² |
| | 1,06 | 2,43 | 0,8851 |
| Ácido diclorofenoxyacético (2,4D) | | | |
| Langmuir | Qmáx (mg/g) | K | R² |
| | 6,69 | 0,0474 | 0,9935 |
| Freundlich | Qmáx (mg/g) | K | R² |
| | 0,877 | 0,686 | 0,9713 |

Fonte: A autora, (2023).

O modelo de Langmuir pressupõe algumas premissas essenciais. Ele considera que todas as moléculas de adsorbato possuem a mesma afinidade pelos sítios de adsorção no adsorvente, não ocorrendo interações laterais significativas entre as moléculas adsorvidas.

Além disso, o modelo assume que a adsorção acontece em uma única camada (monocamada), o que implica que apenas um número limitado de moléculas pode ser adsorvido sobre a superfície do adsorvente. Essas suposições e características do modelo de Langmuir foram destacadas por Trivedi, Kharkar e Mandavgane (2016) como sendo fundamentais para a compreensão do processo de adsorção em questão.

A avaliação da molécula de 2-nitrofenol no contexto do modelo de Langmuir demonstrou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9909, contrastando com o valor obtido pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0,8851$). A capacidade máxima de adsorção atingida pelo 2-nitrofenol, conforme modelado pelo Langmuir, foi de 3,01 mg/g. Contudo, é notável que esse valor se situa em um patamar inferior quando comparado com achados de estudos anteriores, como os de Dalla Nora et al. (2020), que alcançaram uma capacidade máxima de 290 mg/g utilizando uma concentração de adsorvente de 0,5 g/L. Similarmente, Abaide et al. (2019) identificaram capacidades máximas de 92,97 mg/g e 91,23 mg/g ao empregarem como adsorventes a palha de arroz e a casca de arroz hidrolisada por água subcrítica, respectivamente.

Em relação à molécula 2,4D, os resultados também apontaram uma aderência mais precisa ao modelo de Langmuir, com um valor de R^2 de 0,9935 e uma capacidade máxima de adsorção de 6,69 mg/g. Este resultado supera as descobertas de Njoku et al. (2011), que constataram uma capacidade máxima de adsorção de 1,4 mg/g ao empregar carvão ativado derivado de sabugo de milho ativado por ácido sulfúrico. Embora seja relevante destacar que essa capacidade máxima ainda é inferior àquela obtida por Debebe et al. (2023), que alcançaram um valor notável de 22,78 mg/g utilizando solo de cupinzeiro como adsorvente. Cabe mencionar que, no contexto do ácido diclorofenoxiacético (2,4D), o modelo de Langmuir também se mostrou congruente com os resultados de Salomón et al. (2021) e Trivedi et al. (2016), que investigaram o processo de adsorção. No entanto, para a molécula 2-nitrofenol, embora tenha havido um ajuste positivo com o modelo de Langmuir, Umpierres et al. (2021) alcançou um melhor ajuste utilizando o modelo proposto por Liu e Silva et al. (2022), o modelo de Sips, que é uma fusão dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Em resumo, a análise das isotermas de adsorção das moléculas de 2-nitrofenol e 2,4D revelou insights significativos sobre as interações entre as substâncias e os adsorventes. Através da comparação entre os modelos de Langmuir e Freundlich, foi

evidenciado que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, sugerindo uma predominância da formação de monocamadas sobre a superfície dos adsorventes. É importante notar que as capacidades máximas de adsorção obtidas neste estudo ficaram aquém das encontradas em trabalhos anteriores, ressaltando a influência das condições experimentais e das propriedades específicas dos adsorventes. A diversidade de resultados obtidos em diferentes estudos indica a complexidade das interações adsorvente-adsorbato e a necessidade contínua de investigações aprofundadas. Além disso, a variação na adequação dos modelos de adsorção para diferentes compostos reforça a importância de selecionar abordagens teóricas apropriadas para a análise de cada sistema. As descobertas dos trabalhos de Salomón et al. (2021), Trivedi et al. (2016), Umpierres et al. (2021) e outros destacam a necessidade de considerar uma gama de modelos e abordagens para a compreensão completa dos processos de adsorção.

5. CONCLUSÕES

Os micropoluentes em análise passaram por investigação utilizando técnicas de caracterização de materiais adsorventes, com o intuito de avaliar não apenas a eficácia de remoção, mas também o potencial do adsorvente produzido. A microscopia de varredura eletrônica revelou um material com superfície irregular e floculada, com uma área superficial medida em 175,81 m²/g, caracterizada como sendo mesoporosa, conforme indicado pelo diâmetro médio dos poros. O adsorvente exibiu uma proporção substancial de sílica em sua composição. A análise por espectroscopia de infravermelho apontou mudanças significativas na sílica após a impregnação com 2-nitrofenol e 2,4D, notavelmente nas bandas associadas aos grupos funcionais Si-H, Si-O-Si, álcoois residuais e lignina.

A maior eficiência de remoção para o 2,4D (51%) ocorreu em um pH de 2, o que também se aplicou ao 2-nitrofenol (65%). No processo de adsorção do 2-nitrofenol, as melhores condições foram obtidas com uma dosagem de 0,0950 g.L⁻¹, resultando em uma remoção de 83% do micropolvente. Em relação ao 2,4D, observou-se um comportamento inverso, onde os melhores resultados foram alcançados com uma dosagem menor, 0,0100 g.L⁻¹, resultando em uma remoção de 79% na concentração de 20 ppm.

A análise cinética de adsorção destacou que o modelo de pseudo-segunda ordem ofereceu uma descrição mais precisa para ambas as moléculas. Além disso, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para o equilíbrio de adsorção de ambas as substâncias. A capacidade máxima de adsorção foi medida em 3,01 mg/g para o 2-nitrofenol e 6,69 mg/g para o 2,4D.

Finalmente, com base nos resultados obtidos neste estudo, conclui-se que é viável remover esses micropoluentes de meios aquosos utilizando sílica derivada da casca de arroz após tratamento com ácido sulfúrico como adsorvente.

REFERÊNCIAS

- ABADI, MH Shahrokh et al. Effects of annealing temperature on infrared spectra of SiO₂ extracted from rice husk. **J Ceram Sci Technol**, v. 6, n. 1, p. 41-46, 2015.
- ABAIDE, Ederson R. et al. Adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water. **Bioresource technology**, v. 284, p. 25-35, 2019.
- ABBAS, Haider; ABBAS, Ammar S. Adsorption of Flagyl on Prepared Ash from Rice Husk. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 22, n. 4, p. 11-17, 2021.
- ADIB, Foad; BAGREEV, Andrey; BANDOSZ, Teresa J. Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide. **Journal of colloid and interface science**, v. 214, n. 2, p. 407-415, 1999.
- AL BAKAIN, Ramia Z. et al. A study on removal characteristics of o-, m-, and p-nitrophenol from aqueous solutions by organically modified diatomaceous earth. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 3, p. 826-838, 2015.
- ALMEIDA, F. O bom negócio da sustentabilidade. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2002.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 319-329, 2017.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil. Anvisa, 20 jan. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2017/listas-de-ingredientes-ativos-com-uso-autorizado-e-banidos-no-brasil>
- ARRIGO, Rosa et al. Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 28, p. 9616-9630, 2010.
- ASGHARNIA, Hosseinali et al. Phenol removal from aqueous solution using silica and activated carbon derived from rice husk. **Water Practice & Technology**, v. 14, n. 4, p. 897-907, 2019.
- AZZOLINI, José Carlos et al. Contribuição da poluição física, química e bioquímica nas águas do Rio do Peixe pelo afluente Rio do Tigre. 2002.
- BAKAR, Rohani Abu; YAHYA, Rosiyah; GAN, Seng Neon. Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia chemistry**, v. 19, p. 189-195, 2016.
- BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Characterization and 2, 4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and mesoporous materials**, v. 168, p. 30-36, 2013.
- BAMPI, Josiane et al. ADSORÇÃO DE FENOL E 4-NITROFENOL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE. **JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**, v. 9, 2019.
- BARROS, Jessyca Costa. Aplicação do Índice de Qualidade das Águas (IQA-CETESB) no açude Gavião para determinação futura do Índice de Qualidade das Águas Brutas para fins de Abastecimento Público (IAP). In: **VII CONNEPI-Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. 2012.
- BELICO DOS REIS, Lineu; SILVEIRA, Semida. Energia elétrica para o desenvolvimento sustentável. 2000.
- BERTOLO, Jéssica Piovesan. Estudos de equilíbrio da adsorção de 2, 4 D a partir de soluções aquosas. 2022.

BHUSHAN TEWARI, Brij; GRANT, Tricia. Removal of 2-Nitrophenol, 2, 4-Dinitrophenol and 2, 4, 6-Trinitrophenol from aqueous solution through adsorption on Cobalt, Nickel and tungsten ferrocyanides. **Revista Boliviana de Química**, v. 38, n. 4, p. 155-167, 2021.

BINH, Quach An; NGUYEN, Hong-Hai. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) on corn cob biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100520, 2020.

BOLONG, Jiang et al. Activated Carbon from Rice Husk with One-Step KOH Mechanical Mixing Activation as Adsorbent for Treating Phenolic Wastewater# br. **China Petroleum Processing & Petrochemical Technology**, v. 24, n. 4, p. 108, 2022.

BRASIL. 1997. Lei no 9.433, de 08 de janeiro de 1997.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011). Resolução CONAMA no 430, de 16 de maio de 2011. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/> .

BRASIL. Lei Federal Nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm. Acesso em outubro de 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, 14 de dezembro de 2011.

BRASIL. Portaria n.º. 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html.

Acessado em: 10 nov 2022.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005 Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2022.

BRUCH, Ludwig W.; COLE, Milton W.; ZAREMBA, Eugene. **Physical adsorption: forces and phenomena**. Courier Dover Publications, 2007.

CAVALCANTE, KDB. O Uso de Águas Residuais e as Vantagens de sua Aplicação na Agricultura. **Monografia (Bacharelado)-Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa**, 2015.

COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation. p. 10815 - 10837, 2006. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a5606>. Acesso em: 15 nov 2022.

COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO (CMMAD). Nosso futuro comum Rio de Janeiro: Fundação Getulio Vargas, 1988.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Arroz – Brasil: Série Histórica de Produção. Disponível em:<<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso em: 04 de dezembro de 2022.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. **INC., Boca Raton, Florida, USA**, 1999.

CORDEIRO, João Sérgio. Importância do tratamento e disposição adequada dos lodos de ETAs. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, p. 1-18, 1999.

CUI, Yue et al. Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO). **Water research**, v. 91, p. 104-114, 2016.

DA SILVA RIES, Lúcia Allebrandt; DA SILVEIRA, Joyce Helena. Remoção de Cr (VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 6477-6494, 2019.

DA SILVA, Maria CF et al. Activated carbon prepared from Brazil nut shells towards phenol removal from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2023.

DAFFALLA, Samah Babiker; MUKHTAR, Hilmi; SHAHARUN, Maizatul Shima. Preparation and characterization of rice husk adsorbents for phenol removal from aqueous systems. **PloS one**, v. 15, n. 12, p. e0243540, 2020.

DAULAY, Amru et al. Effect of variation temperature at burning rice husk to obtain silica. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2021.

DAY, Earth Overshoot. How many Earths? How many countries. Earth Overshoot Day, 2022.

DE ALENCAR MACHADO, Carla Rênes. Estudo dos Mecanismos Atuantes no Tratamento de Efluentes pelo Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado.

DE SALOMÓN, Yamil LO et al. Application of seed residues from *Anadenanthera macrocarpa* and *Cedrela fissilis* as alternative adsorbents for remarkable removal of methylene blue dye in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 2342-2354, 2021.

DEBEBE, Yalemtehay et al. Sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from agricultural leachate using termite mound soil: optimization using response surface methodology. **Water**, v. 15, n. 2, p. 327, 2023.

DELLA, Viviana Possamai et al. Comparative study of silica obtained from acid leaching of rice husk and the silica obtained by thermal treatment of rice husk ash. **Química Nova**, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química nova**, v. 24, p. 778-782, 2001.

DENIZLI, Adil; ÖKAN, Güleren; UÇAR, Mustafa. Dye-affinity microbeads for removal of phenols and nitrophenols from aquatic systems. **Journal of applied polymer science**, v. 83, n. 11, p. 2411-2418, 2002.

DEOKAR, Sunil K.; MANDAVGANE, Sachin A.; KULKARNI, Bhaskar D. Adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using bagasse fly ash as adsorbent in batch and packed-bed techniques. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, p. 1971-1983, 2016.

DHANESWARA, Donanta et al. Synthesis of amorphous silica from rice husk ash: comparing HCl and CH₃COOH acidification methods and various alkaline concentrations. **Synthesis**, v. 11, n. 1, p. 200-208, 2020.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela Di Bernardo; VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. Métodos e técnicas de tratamento e disposição dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. **São Carlos: LDiBe**, 2012.

DOS REIS, Glaydson Simões et al. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 497, p. 304-315, 2016.

DOS REIS, Glaydson Simões et al. The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 590-597, 2016.

DOVERS, Stephen R.; HANDMER, John. Uncertainty, sustainability and change. *Global environ. Change*, v. 4, n. 2.

DUBEY, Rameshwar et al. Sustainable supply chain management: framework and further research directions. **Journal of cleaner production**, v. 142, p. 1119-1130, 2017.

DUBEY, Rameshwar et al. Sustainable supply chain management: framework and further research directions. **Journal of cleaner production**, v. 142, p. 1119-1130, 2017.

DULIO, Valeria et al. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. **Environmental Sciences Europe**, v. 30, n. 1, p. 1-13, 2018.

ESSANDOH, Matthew et al. Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar. **Chemosphere**, v. 174, p. 49-57, 2017.

ESTADOS UNIDOS. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils: method 3051- SW-846. Washington, DC, 2007. Disponível em: . Acesso em: 3 set.2022.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Method for silica extraction from rice husk. **Cerâmica**, v. 60, p. 160-163, 2014.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, p. 160-163, 2014.

FIGUEIREDO, Stéfany Senas. **Otimização do processo de obtenção da sílica (SiO₂) de elevada pureza a partir da casca de arroz**. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FRANCO, Dison et al. Transforming agricultural waste into adsorbent: application of Fagopyrum esculentum wheat husks treated with H₂SO₄ to adsorption of the 2, 4-D herbicide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106872, 2021.

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GAO, Y. et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141094, 1 dez. 2020.

GEORGIN, Jordana et al. Adsorption investigation of 2, 4-D herbicide on acid-treated peanut (*Arachis hypogaea*) skins. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 36453-36463, 2021.

GILLIOM, Robert J. et al. **Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001**. US Geological Survey, 2006.

GLAVIČ, Peter; LUKMAN, Rebeka. Review of sustainability terms and their definitions. **Journal of cleaner production**, v. 15, n. 18, p. 1875-1885, 2007.

GOMES, Luana Silva; DE SOUZA, Marcos Costa; FURTADO, Antonia Carlene Rodrigues. A sílica e suas particularidades. **Revista virtual de química**, v. 10, n. 4, 2018.

GONÇALVES, Jaderson et al. Production of transparent soda-lime glass from rice husk containing iron and manganese impurities. **Ceramics**, v. 3, n. 4, p. 494-506, 2020.

GONÇALVES, Jaderson Luis dos Santos. Fabricação de vidros utilizando sílica proveniente da cinza da casca de arroz. 2019.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GOORTANI, Behnam Mostajeran; MENDOZA, Norma; PROULX, Pierre. Synthesis of SiO₂ nanoparticles in RF plasma reactors: Effect of feed rate and quench gas injection. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 4, n. 1, 2006.

GREGG, Sidney John; SING, Kenneth Stafford William; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of The electrochemical society**, v. 114, n. 11, p. 279Ca, 1982.

GUERRA, Roberta. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of hazardous materials**, v. 160, n. 2-3, p. 576-581, 2008.

HOSSAIN, SK S.; MATHUR, Lakshya; ROY, P. K. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 4, p. 299-313, 2018.

HUONG, Pham-Thi et al. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. **Materials & Design**, v. 101, p. 210-217, 2016.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores de desenvolvimento sustentável: Brasil: 2015. 338.1:504(81)-I39i. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 351 p. ISBN 9788524043475.

IBRAHIM, Shariff; WANG, Shaobin; ANG, Ha Ming. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, n. 1, p. 78-83, 2010.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ (IRGA). **Boletim de Resultados da Safra 2021/22 em Terras Baixas: Arroz Irrigado e Soja**. Porto Alegre, 19 set. 2022.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, Anastasia. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

JANKOWSKA, Helena et al. **Active carbon**. Ellis Horwood Limited, 1991.

JÚNIOR, Couto; MOREIRA, Osório. Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado. 2014.

KAYAL, Nijhuma; SINHIA, Prasanta Kumar; KUNDU, Dipali. Application of chemically modified rice husk for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Environmental Science & Engineering**, v. 52, n. 1, p. 15-18, 2010.

KAZEMBEIGI, Farough et al. Removal of methylene blue from aqueous solutions using raw and modified rice husk. **The veliger**, v. 53, 2014.

KÖCK-SCHULMEYER, Marianne et al. Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 1, p. 8-16, 2012.

KOROTKOVA, Tatyana Germanovna et al. Physical properties and chemical composition of the rice husk and dust. **Orient. J. Chem**, v. 32, n. 6, p. 3213-3219, 2016.

KUPETA, A. J. K.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 191-209, 2018.

KURJI, Badoor M.; ABBAS, Ammar S. Comparative Study of Textural Properties for Various Silica by Nitrogen Adsorption-desorption Technique. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 132, p. 313-320, 2022.

LAKSACI, Hamza et al. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of cleaner production**, v. 147, p. 254-262, 2017.

LALA, M. A. et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using cationic modified rice husk: Parametric optimization via Taguchi design approach. **Scientific African**, v. 20, p. e01633, 2023.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEME, Francilio Paes. **Engenharia do saneamento ambiental**. Livros Técnicos e Científicos, 1984.

LETTERMAN, Raymond D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. New York: McGraw-hill, 1999.

LIU, Bingyang et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over Fe–Zr-based metal-organic frameworks: Synthesis, characterization, kinetics, and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107472, 2022.

LIU, Chang et al. Cell-based biosensor for measurement of phenol and nitrophenols toxicity. **Talanta**, v. 84, n. 3, p. 766-770, 2011.

LOOS, Robert et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental pollution**, v. 157, n. 2, p. 561-568, 2009.

LOPES, Vanessa Cristina. Índice para avaliação do desempenho de estações convencionais de tratamento de água. 2005.

LUO, Yunlong et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the total environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.

MARTINS, Rafael Xavier et al. Herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D): investigação dos efeitos sobre o desenvolvimento, estresse oxidativo e parâmetros hepáticos em embriões e larvas de zebrafish (Danio rerio). 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 821 McGraw-Hill. **New York**, v. 822, 1985.

MCCORMICK, Kes et al. Advancing sustainable solutions: an interdisciplinary and collaborative research agenda. **Journal of Cleaner Production**, v. 123, p. 1-4, 2016.

MIRANDA, Silvia Helena Galvão et al. A cadeia agroindustrial orizícola do Rio Grande do Sul. **Análise Econômica**, v. 27, n. 52, 2009.

MONTAGNER, Cassiana C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 614-632, 2019.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MORENO-CASTILHA, C. Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. **Adsorbentes em la solución de**

algunos problemas ambientales. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Madrid, España, 2004.

NASCIMENTO, Guilherme Colle et al. Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina-Brasil. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 634-640, 2015.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NETTO, Matias S. et al. Effective adsorptive removal of atrazine herbicide in river waters by a novel hydrochar derived from *Prunus serrulata* bark. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 3672-3685, 2022.

NIEMEYER, Júlia Carina; CHELINHO, Sônia; SOUSA, José Paulo. Soil ecotoxicology in Latin America: current research and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 7, p. 1795-1810, 2017.

NOGUEIRA, Maria Ionete Chaves et al. ADSORÇÃO DE FENOL E NITROFENÓIS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO BAGAÇO DE COCO COMO ADSORVENTE. **Conexões-Ciência e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 23-27, 2007.

NOGUEIRA, Maria Ionete Chaves. Tratamentos adsorptivos e de oxidação avançada de fenol, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol em solução aquosa. 2009.

OLIVER, Danielle P. et al. Sorption of pesticides by a mineral sand mining by-product, neutralised used acid (NUA). **Science of the total environment**, v. 442, p. 255-262, 2013.

ONU, NAÇÕES UNIDAS. ÁGUA. In: ÁGUA. BRASIL, 6 mar. 2003. Disponível em: <https://unric.org/pt/agua/>. Acesso em: 16 out. 2022.

ONU, NAÇÕES UNIDAS. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. BRASIL: ONU, 24 jan. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt>. Acesso em: 23 nov. 2022.

PAGANINI, Wanderley da Silva. Alternativas para a disposição final de lodos de estações de tratamento de água e estações de tratamento de esgotos. **Saneas**, v. 10, n. 32, p. 13-19, 2009.

PENHA, Rosiane S. et al. Casca de arroz Quimicamente Tratada como Adsorvente de Baixo Custo para a Remoção de Íons Metálicos (Co^{2+} and Ni^{2+}). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 588-604, 2016.

PEREIRA, Fábio et al. Remoção dos íons Cr^{3+} utilizando a cinza da casca de arroz como adsorvente. 2020.

PERKAMPUS, Heinz-Helmut. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=6ejwCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=UVVIS+Spectroscopy+and+its+Applications&ots=bOQUos0OSR&sig=i_Zgc_YQAWDK2EesehRKtNBoOtg#v=onepage&q=UVVIS%20Spectroscopy%20and%20its%20Applications&f=false. Acessado: 13 de novembro de 2022.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. (Ed.). **Manual del ingeniero químico**. Madrid: McGraw-Hill, 2001.

POSSEBON, Eduardo; VIEIRA, Marcelo Fernandes. Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno. **Engineering Sciences**, v. 9, n. 2, p. 101-109, 2021.

PRIYA, A. K. et al. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} & Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: kinetic and thermodynamic approach. **Chemosphere**, v. 286, p. 131796, 2022.

QUEIROZ, Fernanda B. et al. Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-

resolution mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 298-312, 2014.

RAUBER BARTH, Isabel. Remoção do herbicida 2,4-d de solução aquosa por meio de adsorção com biomassa proveniente de semente de acerola. **VIII simpósio Iberoamericano**, [S. l.], p. 1-9, 18 jul. 2017.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. 2004.

RENEW, Jay E.; HUANG, Ching-Hua. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1042, n. 1-2, p. 113-121, 2004.

RIBAS, Priscila Pauly; MATSUMURA, Aida Terezinha Santos. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

RIBEIRO, Natália Carlomagno Mariani; DOS SANTOS LICKS–LETICIA, Letícia Azambuja; FRANKENBERG, Claudio Luis Crescente. Avaliação do potencial da casca de arroz no tratamento de efluentes de Indústria de Celulose. **PUCRS (TCC-Trabalho de Conclusão de Curso). Porto Alegre**, p. 28, 2017.

RICHARDSON, Susan D.; KIMURA, Susana Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546-582, 2016.

RICHARDSON, Susan D.; TERNES, Thomas A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4614-4648, 2011.

RICHTER, Carlos A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. Editora Blucher, 2009.

RIERA, Hernán Roberto Espinoza. Caracterização de superfícies biológicas com propriedades hidrofóbicas e anti-incrustantes. 2014.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Lei Estadual Nº. 14.528, de 16 de abril de 2014. Institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Disponível em: <http://www.al.rs.gov.br/filerepository/repLegis/arquivos/LEI%2014.528.pdf>. Acesso em: 10 out. 2022.

RODRIGUEZ, Guilherme Youssef. Estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção da cefamicina C em resina de troca iônica e simulação do processo contínuo. 2011.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface science**, v. 76, p. 271-294, 1998.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SACHS, Ignacy. A revolução energética do século XXI. **Estudos avançados**, v. 21, p. 21-38, 2007.

SALAS-ZAPATA, Walter A.; RÍOS-OSORIO, Leonardo Alberto; ÁLVAREZ DEL CASTILLO, Javier. La ciencia emergente de la sustentabilidad: de la práctica científica hacia la constitución de una ciencia. **Interciencia**, v. 36, n. 9, p. 699-706, 2011.

SANHUEZA, J. T. Problemas ambientales con soluciones catalítica. **Universidade de Maringá, Brasil, ISSN**, p. 1517-8048, 2000.

SCHUTEL, Soraia et al. Ontopsicologia e formação de pessoas na gestão sustentável do Centro Internacional de Arte e Cultura Humanista Recanto Maestro/RS. 2010.

SETYAWAN, N. et al. Yield and properties of nanobiosilica extracted from rice husk using technical grade chemicals: effect of extraction temperatures and times. In: **IOP**

conference series: Earth and environmental science. IOP Publishing, 2021. p. 012036.

SILVA, Layrton José Souza da et al. Modelagem matemática do processo de adsorção em carvão ativado de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida. 2022.

SILVA, Rogério F. et al. Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SINGH, B. K.; NAYAK, Preeti Sagar. Sorption equilibrium studies of toxic nitro-substituted phenols on fly ash. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 4, p. 295-309, 2004.

SINGH, D. et al. Synthesis and characterization of rice husk silica, silica-carbon composite and H₃PO₄ activated silica. **Ceramica**, v. 54, p. 203-212, 2008.

SOUZA, Natallia Britto Azevedo. Adsorção De Fármacos A Partir Do Resíduo Da Casca Da Acácia-Negra (Acácia Mearnsii De Wild) Moído, Tratado E Transformado Em Carvão Ativado. 2022.

SUN, Nan et al. Inhibition of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) release from sediments in an integrated rice and crab coculture system by rice straw biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 367, p. 133058, 2022.

TANG, Ye et al. Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 805, p. 150158, 2022.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, D. H. Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse", 2003.

TRIVEDI, Nikhilesh S.; KHARKAR, Rhushikesh A.; MANDAVGANE, Sachin A. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4541-4549, 2019.

UMPIERRES, Cibele Santanna. Utilização de materiais a base de biocarbono ativado derivados da semente de tucumã, como adsorventes para remoção de contaminantes emergentes. 2021.

USMANI, Anis et al. Insight into the effect of alkali treatment on enhancing adsorptivity of activated carbon for HCl removal in H₂ feedstock. **Chemical Papers**, v. 76, n. 7, p. 4203-4216, 2022.

VALENCIA, Claudia AV. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. **Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**, 2007.

WANG, Shuai et al. Characterization and interpretation of Cd (II) adsorption by different modified rice straws under contrasting conditions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 17868, 2019.

XI, Yunfei; MALLAVARAPU, Megharaj; NAIDU, Ravendra. Adsorption of the herbicide 2, 4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 255-261, 2010.

XIANG, Yujia et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: mechanisms and influencing factors. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 128-138, 2019.

ZUANAZZI, Natana Raquel; DE CASTILHOS GHISI, Nédia; OLIVEIRA, Elton Celton. Analysis of global trends and gaps for studies about 2, 4-D herbicide toxicity: a scientometric review. **Chemosphere**, v. 241, p. 125016, 2020.