



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol

*Autor: Sabrina Lewin Behrends*

*Orientador: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris*

*Coorientador: Dra. Keila Guerra Pacheco Nunes*

Porto Alegre, junho de 2019

## Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Siglas</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>viii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica</b>	<b>2</b>
2.1 Fármacos e meio ambiente .....	2
2.2 Paracetamol.....	3
2.3 Tecnologias aplicadas no tratamento de água e esgoto .....	5
2.4 Adsorção .....	7
2.4.1 Mecanismo de adsorção .....	8
2.4.2 Influência das variáveis no processo de adsorção.....	8
2.4.3 Cinética de adsorção .....	9
2.4.4 Modelo de pseudoprimeira ordem .....	9
2.4.5 Modelo de pseudo segunda ordem.....	10
2.4.6 Isotermas de adsorção .....	11
2.4.7 Isotermas de Langmuir.....	11
2.4.8 Isotermas de Freundlich .....	12
2.4.9 Isotermas de Redlich-Peterson.....	13
2.5 Biossorventes .....	13
2.6 Indústria de arroz e geração de resíduos .....	14
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>16</b>
3.1 Sólido adsorvente.....	16
3.2 Especificação dos reagentes.....	16
3.3 Equipamentos.....	17
3.4 Ensaio de adsorção .....	17
3.4.1 Determinação da concentração de paracetamol .....	18
3.4.2 Estudo da influência de pH .....	19

---

3.4.3	Determinação da massa de sólido adsorvente.....	20
3.4.4	Estudo do efeito do tempo de contato.....	20
3.4.5	Cinética.....	20
3.4.6	Isoterma de adsorção.....	20
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>22</b>
4.1	Caracterização da cinza de casca de arroz.....	22
4.1.1	Análise de porosimetria.....	22
4.1.2	Análise de FTIR.....	22
4.1.3	Análise de DRX.....	24
4.2	Determinação das condições experimentais da adsorção.....	24
4.2.1	Determinação do pH de adsorção.....	24
4.2.2	Determinação da massa de sólido adsorvente.....	26
4.2.3	Determinação do tempo de adsorção.....	27
4.3	Cinética de adsorção.....	29
4.4	Isotermas de adsorção.....	31
<b>5</b>	<b>Conclusão e sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Referências</b>	<b>36</b>

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha mãe Mônica e meu padrasto Elder por todo o apoio, carinho, educação e compreensão durante todos esses anos e ainda, por serem exemplos de pessoas para mim.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade de estudar em uma das melhores universidades do país, por todos os desafios que encontrei no meu caminho desde o primeiro dia de aula, por ser minha segunda casa, me acolher com seus lugarzinhos e peculiaridades.

À todos os professores do Departamento de Engenharia Química e da Escola de Engenharia por me transmitirem conhecimento e acreditarem no meu potencial.

Aos meus colegas de curso, colegas do CEUE (Centro dos Estudantes Universitários de Engenharia) e do DAENQ (Diretório Acadêmico dos Estudantes de Engenharia Química) por toda parceria e motivação durante todos esses anos, e principalmente, por contribuírem muito para meu desenvolvimento pessoal.

Ao meu namorado Jonas, por compartilhar esta etapa tão importante na minha vida, por toda paciência, carinho e amizade.

À minha orientadora Profa. Dra. Liliana Féris, por ter me cedido a estrutura para realização deste trabalho, por todos os ensinamentos transmitidos, pela paciência e por me instigar ainda mais a pensar no meio ambiente.

À minha co-orientadora, Dra. Keila Nunes pela disposição em ajudar e sugestões para melhoria deste trabalho.

À todos que de alguma forma fizeram meus dias na graduação serem mais leves e coloridos, meus sinceros agradecimentos.

## Resumo

Os fármacos, no que diz respeito ao meio ambiente, fazem parte de um grupo conhecido como contaminantes emergentes. Esses possuem alto potencial de bioacumulação, sendo disseminados no meio ambiente e interferindo no abastecimento de água potável. Sendo assim, apresentam risco potencial aos ecossistemas ambientais e à saúde humana. A ineficiência dos tratamentos de efluentes convencionais na remoção desses poluentes, faz com que sejam buscados métodos alternativos para a eliminação dos mesmos. Neste contexto, a adsorção apresenta-se como uma técnica interessante, econômica, de fácil execução e eficiente. O paracetamol é um dos medicamentos analgésicos-antipiréticos mais utilizados no mundo e, assim como outros fármacos no Brasil, pode ser consumido sem prescrição médica, sendo um incentivo à automedicação e acúmulo nas residências. Estudos apontam sua presença em diversos corpos hídricos. O carvão ativado é o principal adsorvente utilizado no processo de adsorção, uma vez que possui elevada área superficial, favorecendo a interação adsorvato-adsorvente, porém possui um custo elevado. Sendo assim, materiais alternativos vêm sendo estudados, com intuito de viabilizar a técnica. Neste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz na remoção de paracetamol em soluções aquosas. Os experimentos em batelada investigaram os efeitos do pH do meio, do tempo de contato e da concentração de adsorvente, a fim de encontrar as condições ótimas de operação. Além disso, utilizou-se os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para descrever a cinética de adsorção. E ainda, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram utilizados para o estudo do equilíbrio da adsorção. Os resultados obtidos mostraram uma pequena diferença no teor de remoção do fármaco nos meios ácido e básico, por isso, optou-se por utilizar o pH natural da solução. A massa de adsorvente ótima foi de 1,3 g em 100 mL de solução e o tempo de contato entre as fases de 30 minutos. Com isso, foi possível obter 93,1% de remoção. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem ( $R^2 = 0,9996$ ), com os parâmetros  $q_2$  de  $2,186 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $k_2$  igual a  $0,642 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . No estudo de equilíbrio, o modelo de Redlich-Peterson ajustou-se satisfatoriamente aos dados, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9849 e parâmetros  $n$ ,  $K_R$  e  $a_R$  iguais a 0,750, 1,306  $\text{L.g}^{-1}$  e 2,411  $\text{L.mg}^{-1}$ , respectivamente. A partir dos resultados encontrados, conclui-se que o processo de adsorção utilizando cinza de casca de arroz é eficiente na remoção de paracetamol de soluções aquosas e ao mesmo tempo, o estudo contribui para o avanço das pesquisas relacionadas ao tratamento de efluentes contaminados com paracetamol. Além disso, possibilita a utilização de um resíduo gerado em abundância no Rio Grande do Sul.

**Palavras-chave:** adsorção, Paracetamol, cinza da casca de arroz, biossorventes, tratamento de efluentes.

## Lista de Figuras

Figura 1: Rotas do fármaco e seus metabólitos no meio ambiente .....	3
Figura 2: Estrutura molecular do PAR .....	4
Figura 3: Quadro-resumo dos estudos realizados sobre a remoção de PAR da água. ....	7
Figura 4: Tipos de isoterma de adsorção e suas classificações.....	13
Figura 5: Equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção: (a) agitador de Wagner, (b) pHmetro digital e (c) <i>Shaker</i> de bancada. ....	17
Figura 6: Curva de calibração do PAR obtida pela espectrofotometria. ....	19
Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) Pré-adsorção (b) Pós-adsorção.....	23
Figura 8: Difractogramas da CCA. ....	24
Figura 9: Remoção (%) do PAR em função do pH ( $C_o = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ , $m_{CCA} = 1 \text{ g}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ )...	25
Figura 10: Remoção de PAR em função da massa de CCA adicionada na solução ( $C_o = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH natural, $t = 60 \text{ min}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ ). ....	26
Figura 11: Remoção de PAR para diferentes tempos de contato com a Cinza de Casca de Arroz (CCA) ( $C_o = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ , $m_{CCA} = 1,3 \text{ g}$ , pH natural e $T = 25^\circ\text{C}$ ). ....	28
Figura 12: Quantidade adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função do tempo (min) a partir de dados experimentais ajustada aos modelos cinéticos de PPO e PSO. ....	30
Figura 13: Isotermas de adsorção do PAR à $25^\circ\text{C}$ com base nos dados experimentais e modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson .....	32

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Especificações do PAR.....	4
Tabela 2: Quadro-resumo dos experimentos realizados. ....	21
Tabela 3: Características dos poros da CCA obtidas pelo método BJH. ....	22
Tabela 4: Análise de variância para os ensaios de remoção de PAR com massa de sólido adsorvente de 1,3 e 1,6 g em 100 mL de solução ( $\alpha = 0,05$ ). ....	27
Tabela 5: Parâmetros cinéticos e coeficientes de determinação dos modelos de PPO e PSO. ....	30
Tabela 6: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para adsorção de PAR a 25 °C. ....	32

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barrett-Joyner-Halenda.
CCA	Cinza de Casca de Arroz.
DRX	Difração de raios X.
EC	Contaminantes Emergentes.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.
PAR	Paracetamol.
POAs	Processos Oxidativos Avançados.
PPO	Pseudoprimeira ordem.
PSO	Pseudosegunda ordem.



## Lista de Símbolos

$C_e$	Concentração da solução em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
$C_f$	Concentração final da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
$C_o$	Concentração inicial do soluto ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
$K_F$	Constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ ).
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).
$K_R$	Constante de isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L.g}^{-1}$ ).
$\beta$	Constante empírica da isoterma de Redlich-Peterson.
$a_R$	Constante de isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) $^\beta$ .
$k_1$	Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).
$k_2$	Constante de velocidade de pseudosegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
$q_t$	Quantidade adsorvida no tempo ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
$q_{max}$	Quantidade máxima adsorvida pelo sólido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
$pKa$	Constante de acidez.
$m$	Massa de sólido adsorvente (g).
$n$	Constante de Freundlich.
$V$	Volume da solução (L).

# 1 Introdução

O crescimento da população mundial e o aumento da expectativa de vida refletiram no aumento na demanda e conseqüentemente, na produção de fármacos. Aliado a isso, o consumo descontrolado e a falta de preocupação com o descarte destes medicamentos, estão entre as principais fontes de liberação de contaminantes em efluentes aquáticos. Os compostos farmacêuticos fazem parte do grupo de contaminantes emergentes que mais têm chamado a atenção dos pesquisadores, devido ao aumento de sua presença nos efluentes (SILVA et al., 2011).

O paracetamol, também conhecido como acetaminofeno, é um dos analgésicos mais consumidos no mundo, pois apresenta eficiência terapêutica, não interage com a maioria dos medicamentos e não é controlado, ou seja, não necessita de prescrição médica na maior parte dos países. Ainda, lidera a lista dos medicamentos mais encontrados em residências domiciliares, o que evidencia o problema da automedicação da população no Brasil (NAVES et al., 2010).

Os fármacos não são totalmente removidos pelos tratamentos de água convencionais, uma vez que possuem propriedades químicas persistentes, alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade. Portanto, quantidades residuais permanecem na água tratada e acumulam-se nas águas superficiais, sendo encontradas na faixa de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (STARLING et al., 2018). Com isso, surge-se a necessidade de estudar tecnologias alternativas para a remoção destes compostos.

Nesse contexto, a técnica de adsorção aparece como uma alternativa vantajosa, viável tanto econômica quanto tecnicamente. O principal sólido adsorvente utilizado na adsorção é o carvão ativado comercial, devido à sua capacidade de remover uma grande diversidade de poluentes, além de dispor de uma elevada área superficial. Como desvantagem, apresenta um custo elevado, o que limita sua aplicação. Com isto, surge a oportunidade de empregar adsorventes alternativos, com boa capacidade e menor custo.

Muitos estudos mostram que é possível utilizar resíduos da atividade agrícola como sólidos sorventes, os chamados biossorventes (MORO et al., 2017). Assim, a necessidade de uma matéria-prima alternativa para o processo de adsorção, torna o uso desses materiais interessante, devido a vantagens como grande disponibilidade, baixo custo, possibilidade de regeneração, além de dar um destino nobre ao resíduo gerado. Dentre esses resíduos agrícolas, encontra-se a cinza da casca de arroz, resultante do processo de queima da casca de arroz para fins energéticos. O arroz é produzido em grande escala no Brasil, com destaque para o Rio Grande do Sul que detém aproximadamente 66% da produção total (CONAB, 2015). Alguns estudos realizados utilizaram a cinza da casca de arroz para remoção de fármacos e corantes (SWARNALAKSHMI et al., 2018).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o uso da cinza da casca de arroz como sólido adsorvente na remoção de paracetamol de soluções aquosas, através de experimentos de adsorção em batelada. Para isso, foi estudada a influência de alguns fatores como pH do meio, tempo de contato, concentração de sólido adsorvente, cinética do processo e ainda, o equilíbrio de adsorção do sistema através de isotermas.

## 2 Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica

Esse capítulo aborda a disposição de fármacos no meio ambiente, as diferentes tecnologias aplicadas para o tratamento destes, tópicos relacionados ao fármaco e ao adsorvente utilizado, além de aspectos teóricos referentes ao processo de adsorção.

### 2.1 Fármacos e meio ambiente

Os fármacos possuem um papel fundamental na nossa civilização, desde o tratamento e combate de doenças até o prolongamento da vida humana. Porém, a crescente automedicação aliada ao acúmulo de medicamentos nos domicílios, faz com que esses produtos sobrem e acabem sendo jogados no lixo doméstico ou esgoto comum (UEDA et al., 2009). O Brasil se encontra entre os seis países que mais consomem medicamentos no mundo, dispondo o equivalente a 3,8 farmácias para cada 10 mil habitantes, quantidade três vezes maior do que a recomendada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (INTERFARMA, 2018).

Com o crescimento populacional e aumento da expectativa de vida, tem aumentado a produção e demanda por fármacos que fazem parte da rotina de milhões de pessoas no mundo todo. Simultaneamente, com o desenvolvimento de técnicas de análise química, foi possível identificar a presença dos mesmos em concentrações na escala entre microgramas e nanogramas por litro em diferentes locais da natureza, como águas superficiais, subterrâneas, no solo e até mesmo na atmosfera. Uma vez dispostos no meio ambiente, os fármacos começam a interferir no ciclo de vida de diversos organismos (STARLING et al., 2018).

Os fármacos fazem parte de um grupo denominado pela comunidade científica como Contaminantes Emergentes (EC). Devido à sua estrutura química, são facilmente dissolvidos e transportados através do ciclo da água apresentando risco potencial aos ecossistemas ambientais e à saúde humana (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Os fármacos são substâncias com alto potencial de bioacumulação, baixa biodegradabilidade e muito persistentes. Após o seu uso, seus metabólitos e uma parte significativa (50 a 90%) do original são eliminados pelo organismo através da urina e das fezes humanas e de animais, chegando às estações de tratamento de esgotos (ETEs) e seus efluentes, por meio do esgoto doméstico, mas principalmente de hospitais (ZAPPAROLI et al., 2011). Outra possível forma de introdução de remédios no meio ambiente é através do descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados. Quando dispostos nos solos, estes compostos podem sofrer lixiviação ou percolação, contaminando águas profundas e solos (LA FARRE et al., 2008).

A Figura 1 ilustra mais detalhadamente a rota dos remédios no meio ambiente.

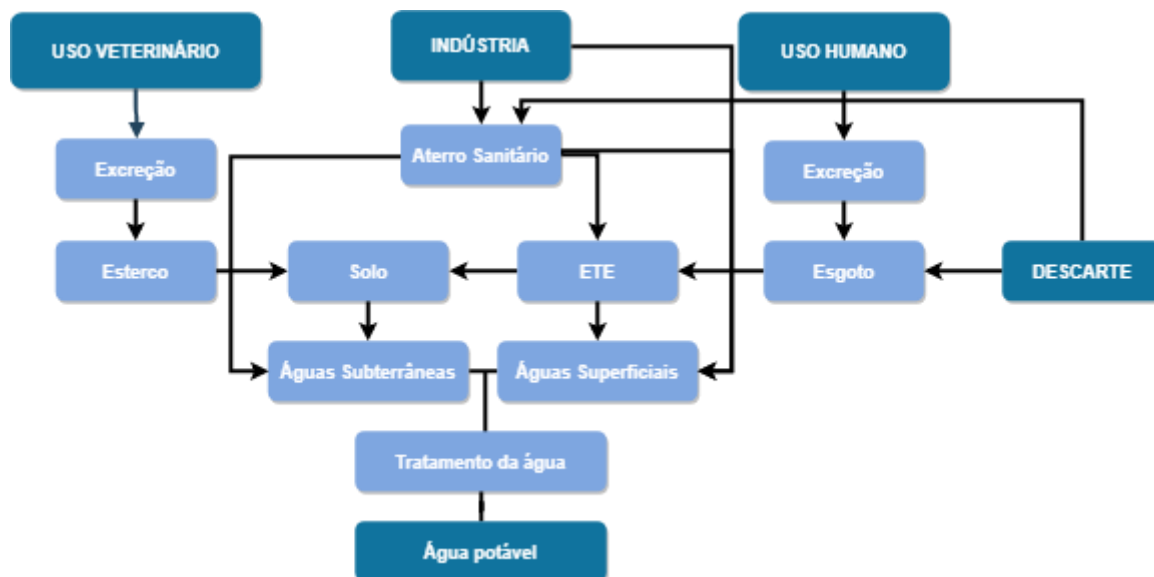


Figura 1: Rotas do fármaco e seus metabólitos no meio ambiente  
Adaptado de UEDA et al. (2009)

Na Figura 1, pode-se observar que há 4 principais formas de introdução de fármacos no meio ambiente: através da excreção de animais, através de efluentes da indústria farmacêutica, a partir da excreção humana e do descarte inadequado de medicamentos (destinando-se diretamente ao esgoto). Após penetrar-se no solo ou ser encaminhado à ETE, o fármaco atinge as águas subterrâneas e superficiais, respectivamente, que ao serem tratadas, transformam-se em água potável.

Os grupos de fármacos mais comumente encontrados nas matrizes aquáticas são: antiinflamatórios e analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco); antidepressivos (benzodiazepinas); antiepilépticos (carbamazepina); reguladores lipídicos (fibratos);  $\beta$ -bloqueadores (atenolol, propranolol e metropolol); anti histamínicos e antiúlcera (ranitidina e famotidina); antibióticos (tetraciclina, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol) e hormônios (17- $\alpha$ -etinilestradiol e 17- $\beta$ - estradiol) (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Em um estudo recente realizado por Arsand et al. (2018) no Arroio Dilúvio de Porto Alegre, foi encontrado paracetamol em concentrações superiores a  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Essa concentração aumentava conforme proximidade com o despejo de hospitais, ressaltando a significativa presença do fármaco no efluente hospitalar.

Geralmente, as estações de tratamento de água e efluentes não são projetadas para a remoção desses micropoluentes e ainda não há legislação estabelecida para o controle de fármacos presentes na água.

## 2.2 Paracetamol

O Paracetamol (PAR) ou acetaminofeno é um analgésico-antipirético derivado do p-aminofenol que possui ação forte no combate a febre, intermediária e a dores, e baixa no tratamento de inflamações; é um dos analgésicos-antitérmicos mais utilizados, principalmente em crianças, devido à sua eficiência terapêutica, não interação com a maioria dos medicamentos e por ser um medicamento de consumo livre (não necessita de prescrição médica).

Trata-se de um medicamento administrado por via oral e comercializado na forma sólida em cápsulas, drágeas ou comprimidos de 500 a 1.000 mg cada e também em gotas ou solução, xarope, pós e pastilhas, sozinho ou em associações. Ele é bem absorvido no trato gastrointestinal, tem excelente biodisponibilidade (cerca de 60% a 95%), as concentrações plasmáticas de pico ocorrem entre 30 e 60 min (30 minutos em preparações líquidas) e a meia-vida no plasma é de cerca de 2 h após doses terapêuticas (SEBBEN et al., 2010).

O fácil acesso ao medicamento e o desconhecimento da população sobre seus efeitos nocivos têm aumentado muito o número de intoxicações. Segundo os dados do Centro de Informação Toxicológica do Rio Grande do Sul (CIT/RS), entre os anos 2005 e 2008 foram atendidos mais de 24 mil casos de intoxicação humana por medicamentos, entre eles 1.661 com PAR, representando em média 7% do total (SES, 2009).

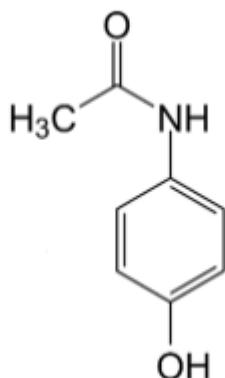


Figura 2: Estrutura molecular do PAR Fonte: (SANTOS et al., 2012)

Tabela 1: Especificações do PAR.

Fórmula molecular	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Massa molar	151,165 g/mol
<i>pKa</i>	9,38

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do PAR e a Tabela 1 apresenta as especificações químicas do mesmo (SIGMA ALDRICH; DASTMALCHI., 1995).

Alguns fatores que motivam a prática da automedicação são: a insatisfação com a demora e a baixa qualidade do atendimento dos serviços de saúde, experiências anteriores com o medicamento, indicações de amigos e familiares (NAVES et al., 2010).

Assim, devido ao seu alto consumo, mesmo sendo quase que totalmente metabolizado pelo organismo (90% do medicamento é metabolizado e 5% excretado inalterado na urina), o PAR é encontrado como micropoluinte em efluentes de estações de tratamento de esgoto e efluentes hospitalares (VERLICCHI et al., 2012).

### 2.3 Tecnologias aplicadas no tratamento de água e esgoto

O tratamento de efluentes compreende processos primários (processos físico-químicos), secundários (processos biológicos) e terciários (tratamentos avançados). Porém, as plantas convencionais são incapazes de remover completamente os micropoluentes orgânicos presentes nas águas residuais urbanas. O tratamento biológico, por exemplo, é ineficiente para a maioria dos compostos, uma vez que eles não conseguem ser metabolizados pelos microrganismos, podendo ocorrer até inibição da atividade desses ou até produzir bioacumulação indireta. A bioacumulação pode ocorrer de duas formas: direta ou indireta. Na direta as substâncias químicas acumulam-se pelo contato direto com o ambiente contaminado através de via oral, percutânea e respiratória. Já na indireta, tipo de bioacumulação que ocorre neste caso, os fármacos acumulam-se nos seres vivos a partir da cadeia alimentar (PINTO et al., 2014).

Diante disso, tem se buscado métodos alternativos mais eficientes para a remoção destes contaminantes. Como uma alternativa viável, tem se utilizado alguns tipos de tratamentos terciários, uma vez que eles permitem a remoção de poluentes que apresentam toxicidade ou são de difícil degradação biológica (BARBOSA, 2012).

Os tratamentos terciários de água incluem: sistemas biológicos para remover o nitrogênio; troca iônica para remover íons; precipitação química para remover fósforo; destilação para remover compostos orgânicos voláteis; extração líquido-líquido; adsorção em carvão ativado para remover poluentes orgânicos e inorgânicos; e Processos Oxidativos Avançados (POAs) para remover compostos orgânicos tóxicos (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Dentre as técnicas de tratamento terciário, se destacam: filtração por membranas, os processos oxidativos avançados e a adsorção.

Os sistemas formados por membranas constituem num filme sólido que separa duas soluções e atua com barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa (pressão, sucção ou potencial elétrico), não ocorrendo transformações químicas e/ou biológicas durante a operação de separação (NÓBREGA, 2016).

A utilização de membranas é um método muito interessante para o tratamento de água, pois não há necessidade de reagentes químicos, além de ser uma operação facilmente escalável (ERBA et al., 2012). Porém, apresenta alto custo energético e possibilidade de entupimento dos poros da membrana. Já os POAs são baseados na geração de radicais, principalmente o radical hidroxila, que devido ao seu alto potencial padrão de redução, é capaz de oxidar uma ampla

variedade de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos. O radical hidroxila é geralmente formado pelas reações decorrentes da aplicação da radiação ultravioleta (UV) ou utilização de agentes oxidantes como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes (TAMBOSI et al., 2008).

Segundo Tambosi et al. (2008) os POAs que utilizam ozônio ou reagente Fenton como agente oxidante são mais eficientes na degradação de fármacos. Os processos de foto-fenton têm sido estudados para a degradação de compostos farmacêuticos, sendo obtidas taxas de remoção de cerca de 90% para o PAR (RAD et al., 2015).

Os POAs possuem alto poder oxidante e promovem a degradação de vários compostos orgânicos de maneira rápida e não seletiva, porém a maioria das rotas de degradação e os subprodutos gerados todavia não são conhecidos, podendo ser mais tóxicos que a substância a ser degradada inicialmente. Por isso, recomenda-se realizar testes de toxicidade antes, durante e após a degradação de fármacos.

Contudo, os processos citados anteriormente não são tão viáveis economicamente, possuem um alto tempo de detenção e uma operação mais onerosa em relação aos demais sistemas de tratamento, tornando-se de difícil aplicação, além de produzirem resíduos sólidos que são mantidos e armazenados, gerando um outro problema grave.

Adicionalmente, a adsorção tem se mostrado como uma técnica excelente e promissora devido suas vantagens que incluem custo baixo, facilidade de operação, eficiência no controle e eliminação de diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos da água, causando assim efeitos positivos para o meio ambiente. Se comparado aos métodos convencionais de separação, possui potencial de regeneração do adsorvente e também, de recuperação do material adsorvido, se o mesmo possuir valor econômico agregado (QUESADA et al., 2019).

Na Figura 3 encontra-se um resumo dos estudos encontrados na literatura referentes a eliminação do PAR presente nas águas.

Tratamento	Condições experimentais	Resultados	Referência
Adsorção em Casca de Jatobá	pH 5 T = 30 - 60°C	Capacidade de adsorção 356,22 mg/g	SPESSATO, Lucas et al. (2019)
Adsorção em Carvão ativado	pH 6 t = 120 min	Remoção de 95%	Haro, N. K. (2017)
Adsorção em Carvão ativado	pH 6 t = 180 min Concentração sólido adsorvente = 10g/L	Degradação de 90% quantidade adsorvida: 1,7mg/g	RHEINHEIMER, Martin Oscar Witzke. (2016)
Fotocatálise heterogênea	t = 180 min	Degradação de aproximadamente 80 %	Shakir et al. (2016)
Adsorção em Casca do coco	pH 6,5 t = 120 min T = 25°C	Quantidade adsorvida: 64.85 mg/g	FERREIRA, R. C. et al. (2015)
Foto-fenton	pH 3 - 4 t = 60 min T = 45°C	Degradação de 85%	Rad et al. (2015)
Adsorção em Carvão ativado	pH 3 t = 240 min T = 45°C	Remoção de 98,6%	Draman; Batra'azman; Mohd (2015)
Adsorção em Zeólita NaX	pH 4 t = 120 min T = 45°C	Remoção de 50%	Rad; Haririan; Divsar (2015)
Fenton	pH = 2,6 t = 400 min T = 60°C	Remoção de 100%	VELICHKOVA et al. (2013)
Adsorção em Bagaço de uva	pH 6 t = 2 dias (2880 min) T = 5–20°C	Quantidade adsorvida: 1,74mg/g	VILLAESCUSA, Isabel et al. (2011)
Membranas	Ultrafiltração + Osmose inversa	Remoção superior a 90%	SNYDER et al. (2007)

Figura 3: Quadro-resumo dos estudos realizados sobre a remoção de PAR da água.

## 2.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Essa transição ocorre devido à força motriz exercida pela diferença de concentração entre as duas fases. Pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou então, sólido-líquido.

A adsorção que ocorre na interface sólido- líquido, tende a ser mais complexa do que a que ocorre na interface sólido-gás, devido à competição entre seus componentes. Em soluções aquosas, a água é um solvente reativo, presente em diversas formas ( $H_2O$ ,  $OH^-$  e  $H^+$ ) e sua concentração depende do pH. Portanto, o estudo de adsorção a partir de soluções aquosas requer um controle de temperatura e pH (FERREIRA et al., 2014).

Os materiais adsorventes podem ser de origem natural ou sintética, e em geral são amorfos, pouco cristalinos e com estrutura porosa e pouco regular. Dentre os sólidos adsorventes, os mais conhecidos e utilizados são o carvão ativado, alumina ativada, sílica gel, zeólitas e argilas (FOUST et al., 1982). Destaque para o carvão ativado, que é o adsorvente comercial mais



utilizado. Porém, como uma alternativa sustentável e econômica, está crescendo o uso de sólidos adsorventes provenientes de resíduos e rejeitos, os biossorventes. Além de ser uma alternativa viável, seu uso para remoção de vários contaminantes emergentes, como os fármacos, tem se mostrado efetiva.

#### 2.4.1 Mecanismo de adsorção

O tipo de ligação que se estabelece entre o adsorvente/adsorvato vai determinar se a adsorção é do tipo química (também conhecida como quimissorção) ou física (também conhecida como fisissorção) (MCKAY, 1995).

A adsorção física é resultante de ligações do tipo Van der Waals, caracterizando uma adsorção de baixa energia e reversível. Neste caso, as moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante, porém a molécula adsorvida não fica fixa em um sítio específico da superfície, podendo mover-se livremente. Na fisissorção pode ocorrer a formação de monocamada ou multicamada (normalmente em pressões mais elevadas) (ROUQUEROL et al., 2013).

Por outro lado, a adsorção química consiste na transferência de elétrons (interação química) entre o adsorvato e o adsorvente, formando fortes ligações nos sítios ativos do adsorvente. A quimissorção é um processo mais específico do que a adsorção física, demanda uma alta energia de adsorção, se caracteriza por ser irreversível e ocorre formação apenas de monocamada. Além disso, possui certa limitação, uma vez que nem todos os sólidos adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente um adsorvato específico (RUTHVEN, 1984).

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção é da ordem de uma condensação/vaporização, geralmente não ultrapassando 10 kcal/mol. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto superior a 20 kcal/mol (DO NASCIMENTO et al., 2014).

#### 2.4.2 Influência das variáveis no processo de adsorção

A capacidade de adsorção depende das características físico-químicas do adsorvente, como área superficial, estrutura do poro, grupos funcionais e a também da natureza do adsorvato (massa molar, solubilidade, polaridade e também grupos funcionais). Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for a área disponível para reações entre os sítios superficiais e o poluente, maior será a eficiência da adsorção. Por outro lado, o excesso de material adsorvente pode causar a sobreposição de sítios ativos, o que dificulta a estabilização das moléculas adsorvidas na superfície, diminuindo assim a quantidade adsorvida.

Da mesma forma, a estrutura dos poros é relevante, uma vez que somente serão efetivos os poros que possuírem um diâmetro superior ao tamanho molecular do adsorbato. É importante também conhecer a solubilidade do adsorvato, já que esta permite compreender as interações hidrofóbicas ocasionadas pela polaridade entre a água e o adsorvato (FÉRIS, 2001).

A temperatura e o pH são outros fatores que influenciam o processo de adsorção. O primeiro afeta a solubilidade, o potencial químico do adsorvato e a difusão das moléculas. Uma maior temperatura, faz com que a solubilidade, a mobilidade das moléculas e a velocidade de vários

processos físico-químicos aumentem, alterando assim, a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente. Ainda, o aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. Já o pH do meio, determina a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização do soluto, controlando assim, as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato e soluto-soluto (DO NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.4.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é útil para determinar a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo e tempo necessário para que o equilíbrio do processo seja atingido. A análise de dados cinéticos facilita a compreensão do mecanismo de adsorção.

A cinética de adsorção envolve 3 etapas: a transferência de massa de componentes da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente através do filme líquido, difusão de moléculas do fluido para o interior dos poros e a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Através dos modelos cinéticos é possível determinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Dentre esses modelos, os empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (ROCHA et al., 2012).

Ainda que, estes modelos de leis empíricas considerem o processo como um todo, desprezando os passos intermediários, eles permitem avaliar a viabilidade dos sistemas de adsorção.

### 2.4.4 Modelo de pseudoprimeira ordem

Proposto por Lagergren (1898), tem como premissa que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente e geralmente descreve de forma satisfatória processos em que a etapa determinante do processo precede a difusão superficial. Foi a primeira equação de taxa a descrever este tipo de fenômeno, sendo largamente utilizada desde então. A Equação 1 descreve o modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

$k_1$ : constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Integrando-se a Equação 1 e aplicando-se as condições de contorno:  $q_t = 0$ ,  $t = 0$ ; quando  $q_t = q_t$ ,  $t = t$  obtém-se a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

O valor de  $k_1$  pode ser determinado através do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ . Aplicando ainda as operações logarítmicas, chega-se na Equação 3:

$$q_t = q(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Apesar do modelo de Pseudoprimeira ordem (PPO), muitas vezes apresentar um bom coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para os dados experimentais, pode falhar na previsão teórica do valor de  $q_e$  (COELHO et al., 2014).

#### 2.4.5 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de Pseudosegunda ordem (PSO), desenvolvido por Ho and McKay (1999) prevê o comportamento sobre toda a faixa de tempo de adsorção estudada e assume que o processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. O modelo é descrito pela Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde:

$k_2$ : constante de velocidade de pseudosegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

Integrando a Equação 4, similarmente à Equação 1, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Linearizando a Equação 5, chega-se na Equação 6:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

O modelo de PPO tem sido usado para reação reversível com um equilíbrio sendo estabelecido entre as fases líquida e sólida. Já o modelo de PSO baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e assume que a etapa limitante seja a adsorção química (KUMAR et al., 2006).

#### 2.4.6 Isotermas de adsorção

As isotermas permitem a avaliação das condições de equilíbrio da adsorção a uma dada temperatura, a fim de entender qual a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente. Quando um dado volume de adsorvato entra em contato com o sólido adsorvente, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, ou seja, quando as duas fases são colocadas em contato, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse momento diz-se que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Após a determinação de  $q_e$  e  $C_e$ , pode-se plotar os valores de  $q_e$  versus  $C_e$ , resultando num gráfico de uma isoterma de adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q$  versus  $C_e$ . Dentre elas, as mais utilizadas são as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Redlich-Peterson.

#### 2.4.7 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir pressupõe a ocorrência de uma monocamada de adsorção, uma vez que todos os sítios de ligação têm a mesma energia e são um número finito. Além disso, estabelece que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida e a mesma não tem interação com as demais moléculas.

Assim podemos expressar o modelo de Langmuir pela Equação 7:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

O modelo assume que a adsorção ocorre até uma condição de equilíbrio, atingida quando todos os sítios estão ocupados, correspondendo à formação completa da monocamada (OLIVEIRA, 2006).

### 2.4.8 Isotermas de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais e em superfícies heterogêneas. Também pressupõe que adsorção ocorre em multicamadas e os sítios possuem distribuição exponencial e energias diferentes. Sendo assim, a quantidade adsorvida nunca atinge um valor máximo.

A Equação 8 descreve esse modelo:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, aplicando o logaritmo em cada um dos lados, resultando na Equação 9:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Na qual:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ .

Os parâmetros empíricos  $K_F$  e  $1/n$  de Freundlich dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema a ser estudado e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade de adsorção, respectivamente. A constante  $K_F$  indica a extensão da adsorção, enquanto que o expoente  $1/n$  indica se a isoterma é favorável ou não. Valores de  $1/n$  no intervalo  $0,1 < 1/n < 1$  representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável o processo será (BARROS, 2001).

A Figura 4 ilustra os diferentes comportamentos de uma isoterma.

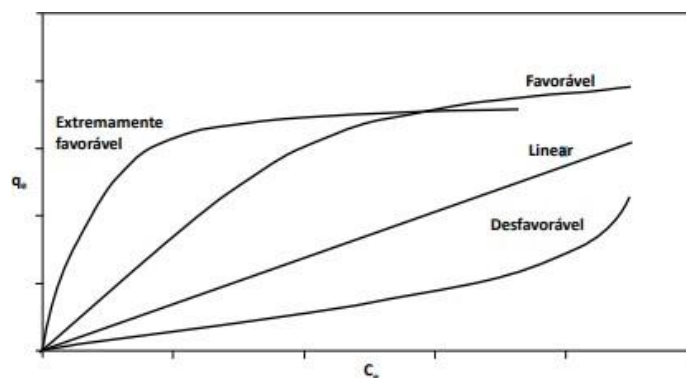


Figura 4: Tipos de isoterma de adsorção e suas classificações

Fonte: Moreira (2008)

Segundo Giles et al. (1960), quando  $n > 1$  a isoterma terá formato côncavo em relação ao eixo das abscissas, sendo caracterizada como favorável, na qual a massa de adsorvato retida por grama de adsorvente é maior para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Quando  $n = 1$ , a isoterma terá um formato linear; quando  $n < 1$  a isoterma terá forma convexa, sendo caracterizada como desfavorável, ou seja, possuindo baixa capacidade de remoção para baixas concentrações de adsorvato na solução.

#### 2.4.9 Isotermas de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. Sendo assim, se caracteriza por ser um modelo híbrido cujo comportamento inicial tende ao modelo de Langmuir, porém, não se restringe a formação de uma monocamada ideal, se aproximando do modelo de Freundlich (REDLICH PETERSON, 1959). Além disso, apresenta bons resultados para adsorção sobre superfícies heterogêneas. A Equação 10 descreve o modelo:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (10)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_R$  ( $\text{L.g}^{-1}$ ) e  $a_R$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) $^\beta$ : constantes da isoterma de Redlich-Peterson;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$\beta$ : constante empírica que varia entre 0 e 1. Quando  $\beta = 1$ , a equação segue o comportamento previsto por Langmuir (LIU AND LIU, 2008).

## 2.5 Biossorventes

O carvão ativado é um dos principais materiais adsorventes utilizados nos processos de adsorção, pois apresenta uma elevada área superficial e porosidade, tornando-se capaz de adsorver diversos tipos de compostos, sejam gases ou substâncias dispersas ou dissolvidas em líquidos. Porém, seu uso é limitado devido ao custo elevado.

Neste cenário, vem se destacando o uso de biossorventes como um método alternativo que possui baixo custo, eficiência elevada, grande disponibilidade, além de utilizar matéria renovável. Os biossorventes englobam toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). Podem ser vegetais, animais, microrganismos, crustáceos etc. Esses compostos biológicos possuem, em maioria, celulose e lignina (alto teor de grupos hidroxila), além de apresentarem uma grande variedade de outros grupos funcionais como fenóis, carboxilas, amidos e álcoois.

No Brasil são gerados diversos subprodutos e resíduos agroindustriais em virtude do potencial agrícola do país. Porém, a disposição dos resíduos gerados nesse setor, está se tornando um problema ambiental. Apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos como a compostagem, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização, sendo depositada em aterros, tornando-se um passivo ambiental (CAMPOS et al., 2003).

Portanto, o uso de biossorventes reduz em dobro o impacto ambiental, por um lado diminuindo a geração de resíduo que muitas vezes torna-se um poluente pelo acúmulo e por outro, podendo ser utilizados como um material alternativo para tratamento de efluentes em processos de adsorção.

Diversos estudos que utilizam resíduos agrícolas para remoção de poluentes de soluções aquosas são encontrados na literatura. Spessato et al. (2019) estudaram a adsorção de PAR em casca de Jatobá e obtiveram uma capacidade de remoção de 356,22 mg.g<sup>-1</sup> para o sólido super ativado e de 113,69 mg.g<sup>-1</sup> para sua quinta regeneração. Ambos resultados foram próximos a remoção que normalmente se encontra utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente (200–300 mg.g<sup>-1</sup>) (BENINATI et al., 2008). Ferreira et al. (2014) estudaram a adsorção de PAR sobre carvão ativado preparado a partir de bagaço de dendê e obtiveram uma remoção de 64.85 mg.g<sup>-1</sup>. Villaescusa et al. (2011) estudaram o uso de bagaço de uva para adsorção de PAR, obtendo uma capacidade de remoção de aproximadamente 2 mg.g<sup>-1</sup>.

Embora a biossorção seja uma técnica com grande potencial de remoção de poluentes em escala laboratorial, sua eficiência a nível industrial ainda é um desafio a ser estudado (VIJAYARAGHAVAN AND YUN, 2008).

## 2.6 Indústria de arroz e geração de resíduos

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos do mundo, caracterizando-se como principal alimento de mais da metade da população. O Brasil é um dos dez maiores produtores de arroz do mundo, produzindo cerca de 11,3 milhões de toneladas de arroz em casca (IBGE, 2010), destaque para a região sul do país, responsável por dois terços dessa produção (CONAB, 2015). Uma vez que 20% do arroz é composto de casca, gera-se um total de 2,26 milhões de toneladas de casca de arroz por ano no país.

A casca possui um alto poder calorífico (cerca de 16720 kJ/kg), sendo principalmente empregada na geração de energia. Esse processo resulta na geração de uma fumaça isenta de enxofre e também na produção de uma grande quantidade de cinza (LONDERO et al., 2017). Além de utilizar a casca de arroz na geração de energia, utiliza-se para outras finalidades como tijolos, elemento filtrante, concreto, isolante, adubo entre outros (TASHIMA et al., 2011).

A Cinza da casca de arroz (CCA) contém entre 90% a 95% de sílica, sendo utilizada como material pozolânico na fabricação de argamassas e concretos e também, para a fabricação de vidros, cerâmica, tijolos, cosméticos e detergentes industriais (FOLETTTO et al., 2005).

Estima-se que a maior parte da produção de CCA tenha aplicações não nobres devido à queima sem controle de temperatura, ou seja, realizada em caldeiras, fornalhas ou queimadas a céu aberto. Isso faz com que a cinza apresente elevado teor de carbono em sua composição, sendo então considerada cinza residual, devido à sua menor reatividade pozolânica. Assim, quantidades representativas de CCA são descartadas de forma inadequada, destinadas a aterros e causando poluição ambiental em cursos d'água ou aquíferos (ISAIA et al., 2017).

Diversos estudos que dão um destino nobre a CCA, são encontrados na literatura. Hasan et al. (2019) utilizaram a CCA para sintetizar uma nanoesfera de sílica fibrosa capaz de adsorver Pb(II). Swarnalakshmi et al. (2018) aplicaram a CCA para adsorção de corante alaranjado II, amoxicilina, metformina e carbamazepina. Mor et al. (2016) estudaram a

adsorção de fosfato na CCA. Srivastava et al. (2009) estudaram o uso da CCA para adsorção de corante índigo-carmim. Srivastava et al. (2006) estudaram a utilização de CCA na adsorção competitiva de Cd(II) e Ni(II).

Sendo assim, uma possibilidade de aproveitamento deste recurso se torna interessante, tanto na questão ambiental quanto econômica, pois daria um destino nobre a um resíduo gerado em grande escala e sem aplicação prática.



### 3 Materiais e Métodos

No presente capítulo é descrita a metodologia experimental e os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram realizados no período de março a maio de 2019, no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As caracterizações da CCA foram realizadas na Central Analítica do DEQUI.

#### 3.1 Sólido adsorvente

A cinza utilizada nos ensaios de adsorção foi obtida do forno de grelha da empresa Coradini Alimentos localizada no município de Bagé - RS. Foram realizadas análises para caracterizar o sólido e entender se ocorreu alguma mudança estrutural com a adsorção: Porosimetria, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios X (DRX). Estas análises foram realizadas na Central Analítica do DEQUI.

A análise de porosimetria da CCA foi realizada no Analisador de tamanho de poros e área Quantach-rome, modelo NOVA 4200e, a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>. A área específica da amostra foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Já a área específica, volume e tamanho dos poros foram determinados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A análise de FTIR foi realizada para evidenciar a presença de grupos funcionais na estrutura da amostra. A fim de entender se houve alguma mudança estrutural na CCA, foram realizadas duas análises, uma do sólido antes da adsorção, outra após. O equipamento utilizado nessa análise foi Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier.

A análise de DRX, realizada no Difratorômetro de raios X Bruker, modelo D2 Phaser, permitiu a identificação mineral através da caracterização de sua estrutura cristalina.

#### 3.2 Especificação dos reagentes

O paracetamol (4-acetamidofenol, 98% de pureza, CAS 103-90-2) utilizado nos experimentos foi obtido pela Sigma-Aldrich. Preparou-se uma solução-mãe na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup> (500 ppm), dissolvendo o fármaco em água destilada. Esta solução foi mantida sob refrigeração e utilizada para o preparo das soluções dos ensaios nas concentrações desejadas, através da diluição da mesma em água destilada, obedecendo a estequiometria das soluções.

Para os ajustes de pH utilizou-se soluções 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) e ácido clorídrico (HCl, Vetec).

### 3.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na pesquisa foram: agitador de Wagner (Marconi, MA160) para realização dos ensaios de adsorção (Figura 5a); balança semi-analítica (Ohaus, Adventurer AR3130, precisão de 0,001 g) para pesagem da CCA; pHmetro digital (Ohaus, Starter 3100) para as medidas de pH da solução (Figura 5b); incubadora refrigerada Shaker de bancada, modelo NL 161-04 da New Lab para os ensaios das isoterms de adsorção (Figura 5c); espectrofotômetro PG Instruments modelo T80 UV/VIS no comprimento de onda característico de 243 nm para a análise da concentração de paracetamol. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm.

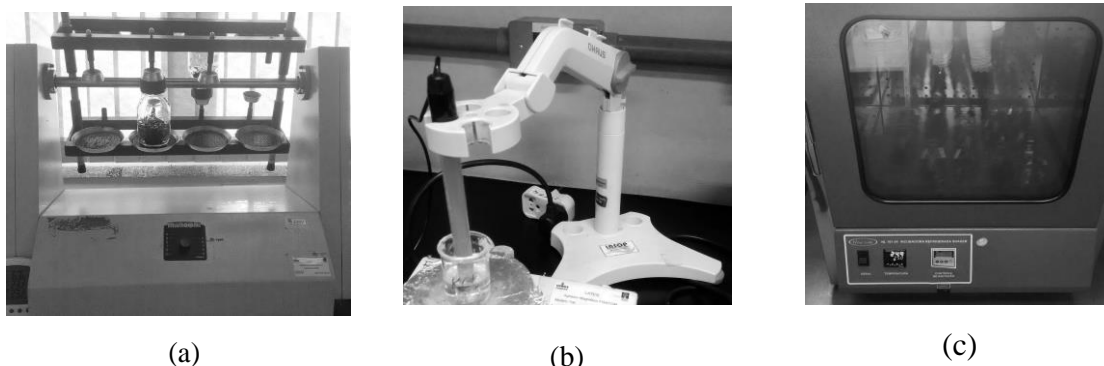


Figura 5: Equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção: (a) agitador de Wagner, (b) pHmetro digital e (c) *Shaker* de bancada.

### 3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada para estudo da influência do pH, tempo de contato e concentração de sólido adsorvente foram realizados em frascos de vidro do tipo Schott com capacidade de 250 mL e preenchidos com um volume de solução de PAR de 100 mL. Após o preparo das soluções, a CCA foi pesada na balança semi-analítica e adicionada a solução. Em seguida, o frasco foi colocado sob agitação no agitador de Wagner a uma velocidade de  $28 (\pm 2)$  rpm e temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). Já os ensaios relativos ao estudo das isoterms foram realizados no *Shaker* à temperatura controlada.

Os resultados do processo de adsorção foram expressos em percentual de remoção do poluente, dado pela Equação 11 e em termos de quantidade adsorvida, dada pela Equação 12:

$$R = \frac{C_o - C_f}{C_f} 100 \quad (11)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (12)$$

Onde:

$q_t$  é a quantidade total adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_o$  é a concentração inicial do soluto na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$  é a concentração final da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$m$  é a massa da CCA (g);

$V$  é o volume da solução (L);

### 3.4.1 Determinação da concentração de paracetamol

A concentração de paracetamol foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do UV no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 243 nm, característico do PAR, a partir da curva de calibração. As curvas de calibração relacionam a absorbância do composto lida no espectrofotômetro com sua respectiva concentração na solução. Sendo assim, foram construídas curvas com soluções de diferentes concentrações do paracetamol (5, 10, 20, 30, 40 e 50  $\text{mg.L}^{-1}$ ), preparadas a partir da solução-mãe. Para relacionar as duas variáveis anteriormente citadas, utiliza-se o método de regressão linear e a partir deste, obtêm-se a equação de reta. A Figura 6 ilustra a curva de calibração encontrada:

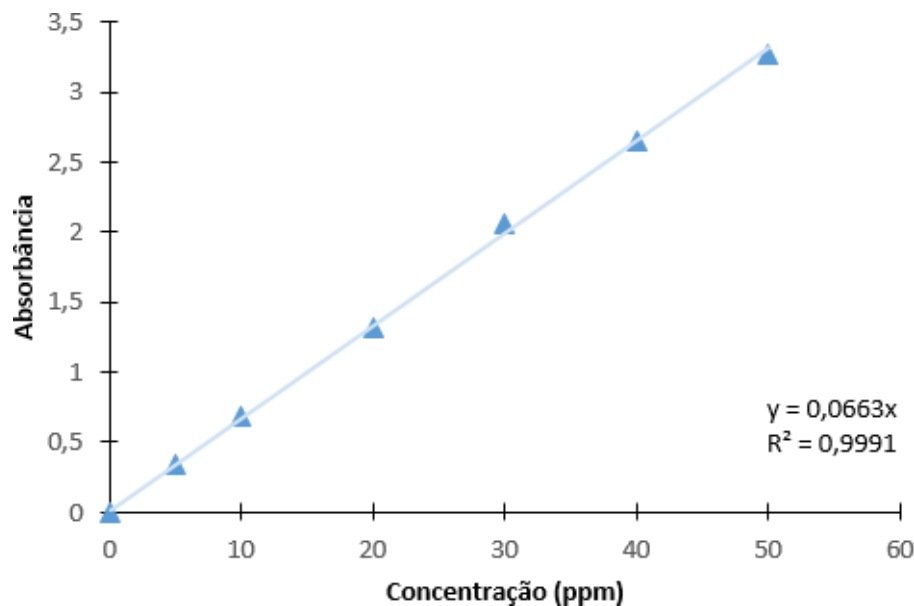


Figura 6: Curva de calibração do PAR obtida pela espectrofotometria.

A partir do coeficiente angular obtido na equação, pode-se relacionar a absorvância lida com a concentração de soluto através da Lei de Beer-Lambert:

$$C = \frac{A}{a} \quad (13)$$

Onde:

C é a concentração de soluto ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

A é a absorvância medida em 243 nm;

a é o coeficiente angular da reta de calibração.

### 3.4.2 Estudo da influência do pH

Para a determinação do pH de melhor remoção dos fármacos, foram realizados experimentos em faixas diferentes de pH: 4, 8 e 10. Para estes ensaios foi utilizada solução de PAR de concentração  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , a qual apresentou um pH natural de 6,13.

Observou-se que, com a adição de 1 g de CCA, o pH aumentou para 8. O ajuste do pH é realizado após a adição do sólido, para garantir que está ocorrendo a adsorção e não, a precipitação do soluto em solução. Para o ajuste, utilizaram-se soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambas em concentração de 0,1 M. Todas as medidas foram realizadas no pHmetro digital previamente calibrado.

Após a adição do adsorvente e ajuste do pH, os frascos Schott contendo as soluções foram colocados no agitador de Wagner por aproximadamente 50 minutos. O tempo total de adsorção foi de 60 minutos, contados a partir da introdução do sólido na solução. Decorrido este tempo, as soluções foram filtradas e então analisadas no espectrofotômetro. A concentração da solução foi obtida através da curva de calibração, que relaciona a absorvância medida com sua respectiva concentração. Os ensaios foram realizados uma única vez. As condições experimentais foram definidas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (HARO, 2017; FRANCO, 2018).

### 3.4.3 Determinação da massa de sólido adsorvente

Nesta etapa utilizou-se o valor de pH determinado no estudo realizado em 3.4.2 e uma solução de 100 mL de PAR ( $30 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Variou-se a concentração do sólido adsorvente utilizando diferentes valores de massa de CCA (0,3; 0,6; 1,0; 1,3; 1,6 g) e um tempo de contato de 60 min. O experimento foi realizado em duplicata e ao final, as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro. As condições experimentais foram definidas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (HARO, 2017; FRANCO, 2018).

### 3.4.4 Estudo do efeito do tempo de contato

Para os ensaios de tempo de contato soluto-adsorvente foram utilizados os valores de pH e quantidade de sólido determinados nos itens 3.4.2 e 3.4.3 e da mesma forma, 100 mL de solução de PAR a 30 mg.L<sup>-1</sup>. Com base nestes parâmetros, variou-se o tempo de contato entre o sólido e a solução com os valores de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120 e 150 minutos. As soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro. Os ensaios foram realizados uma única vez. As condições experimentais foram definidas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (HARO, 2017; FRANCO, 2018).

### 3.4.5 Cinética

A partir dos experimentos reportados em 3.4.4, avaliou-se a cinética de adsorção, a qual indica a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo. A quantidade adsorvida (em mg de PAR por g de CCA) em cada instante foi calculada segundo a Equação 12.

Os valores de  $q_t$  em relação ao tempo foram plotados e realizou-se uma regressão não-linear utilizando os modelos cinéticos de PPO (Equação 3) e PSO (Equação 6) para avaliar qual melhor descreve o processo de adsorção nas condições estudadas.

### 3.4.6 Isoterma de adsorção

Com os melhores parâmetros determinados nas etapas anteriores, construiu-se uma isoterma, variando-se a concentração inicial de PAR nos valores de (10, 30, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mg.L<sup>-1</sup>). O experimento foi realizado no agitador Shaker sob a temperatura constante de 25 °C. Os ensaios foram realizados uma única vez. O tempo de contato utilizado foi superior ao melhor tempo encontrado nas condições anteriores de forma a garantir que fosse atingido o equilíbrio de adsorção. Quando o equilíbrio de adsorção foi atingido, obteve-se a concentração inicial de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ). Assim, pode-se obter um gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ . Para obtenção dos valores de  $C_e$ , após o equilíbrio ser atingido, filtrou-se a solução e analisou-se a absorbância no espectro. Já os valores de  $q_e$  foram obtidos pela Equação 14, semelhante a Equação 12:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (14)$$

Na Tabela 2 é apresentado um quadro-resumo para melhor visualização dos experimentos de adsorção realizados no presente estudo.

Tabela 2: Quadro-resumo dos experimentos realizados.

Experimento	Ensaio de pH	Determinação da massa de sólido adsorvente	Ensaio do tempo	Isoterma de adsorção
Condições	Co = 30 mg.L <sup>-1</sup> m <sub>CCA</sub> ótima t = 60 min T = 25°C	Co = 30 mg.L <sup>-1</sup> pH ótimo t = 60 min T = 25°C	Co = 30 mg.L <sup>-1</sup> pH ótimo m <sub>CCA</sub> ótima T = 25°C	pH ótimo m <sub>CCA</sub> ótima t = 35 min T = 25°C
Variação	pH 4,8,10	0,3; 0,6; 1,0; 1,3; 1,6 g	5,10, 20, 30, 40, 60, 120, 150 min	10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500 mg.L <sup>-1</sup>

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização da cinza de casca de arroz

#### 4.1.1 Análise de porosimetria

A área superficial do sólido adsorvente é uma característica importante, uma vez que está diretamente relacionada à quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. A área superficial da CCA obtida pelo método BET foi de  $52,924 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Tal valor foi maior que o encontrado para outros biossorventes no estudo de Spessato et al. (2019). Segundo Nakata and Suzuki (1989), as cinzas de casca de arroz obtidas de fornos a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  possuem área superficial em torno de  $147 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e quando queimadas a uma temperatura maior, como  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  possuem área superficial de  $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Essa redução de área superficial é proporcional ao aumento da temperatura e tempo de queima do sólido, o que causa a fusão e aglomeração das partículas, diminuindo a porosidade.

A área específica, o volume e tamanho dos poros da CCA foram calculados utilizando o método de BJH. Os resultados encontram-se na Tabela 3:

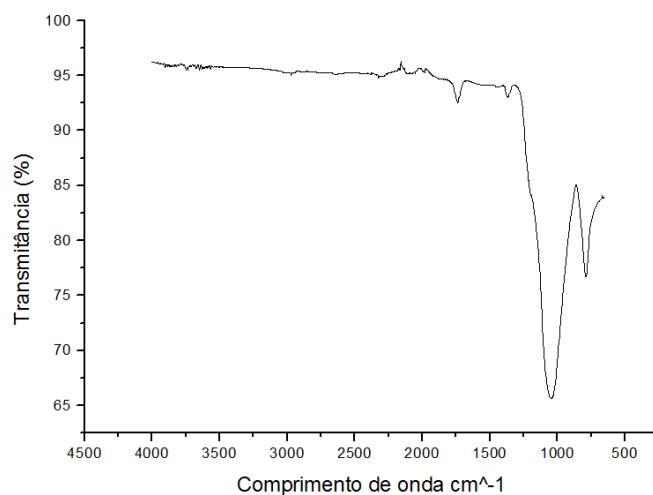
Tabela 3: Características dos poros da CCA obtidas pelo método BJH.

Parâmetro	Valor
Área específica dos poros	$46,768 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Volume dos poros	$0,033 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$
Diâmetro médio dos poros	$9,456 \text{ \AA}$

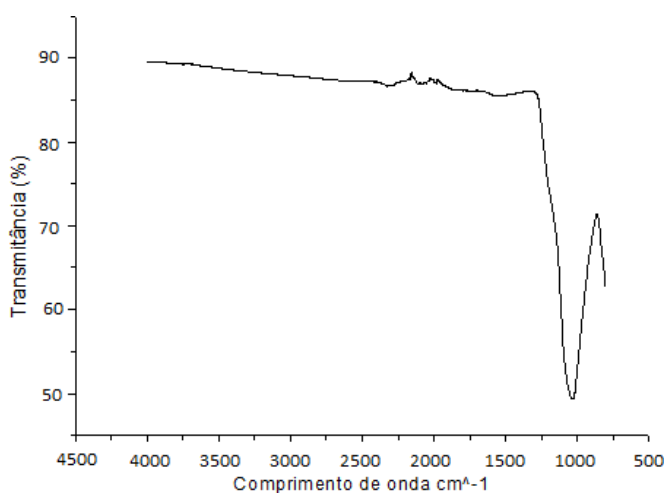
Segundo a IUPAC (1985) os poros com diâmetro inferiores a  $20 \text{ \AA}$ , como o sólido em questão, são classificados como microporos. A molécula de PAR possui  $8,29 \text{ \AA}$  de diâmetro, sendo portanto, capaz de acessar os poros da cinza.

#### 4.1.2 Análise de FTIR

Foram realizadas análises de FTIR pré (Figura 7a) e pós-adsorção (Figura 7b). Os resultados encontram-se na Figura 7:



(a)



(b)

Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho: (a) Pré-adsorção (b) Pós-adsorção.

Comparando os espectros observa-se que não houve uma mudança na estrutura de ligações da molécula de CCA. Também se nota a presença de um estiramento na faixa de  $1000-1150\text{ cm}^{-1}$  correspondente à ligação Si-O-Si e outro, em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , característico de ligações -CO- e -C-OH (cetonas e aldeídos). O pico entre  $550-800\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos de Si-H. A presença de grupos polares na superfície provavelmente fornece ao adsorvente uma considerável capacidade de troca de cátions (SRIVASTAVA et al., 2006).



### 4.1.3 Análise de DRX

A análise de DRX também foi realizada antes e após a adsorção para identificar se houve alguma mudança na estrutura cristalina da CCA com a adsorção. O resultado encontra-se na Figura 8:

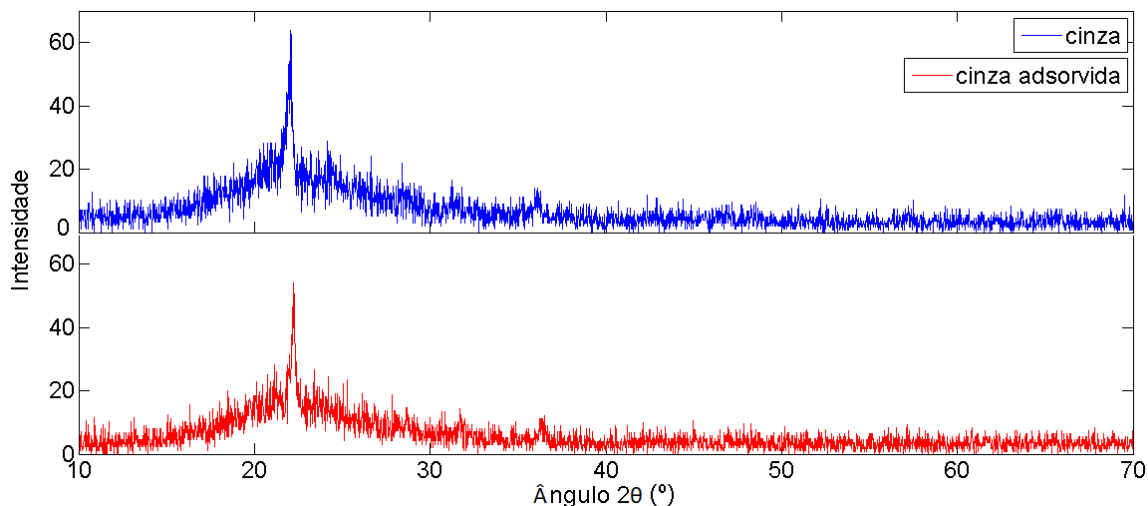


Figura 8: Difratogramas da CCA.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 8, observa-se um pico de intensidade na faixa de 20 a 30° (passo angular) indicando a presença de sílica policristalina na amostra (SHABIR et al., 2011). O fato da partícula de cinza apresentar esse grau de cristalinidade corrobora com a análise da área superficial da temperatura ou o tempo de queima terem sido altos, uma vez que quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza apresenta-se na forma amorfa (DELLA et al., 2001). Além disso, nota-se que não houve alteração na estrutura cristalina após a adsorção, permitindo-se a reutilização do sólido através de ciclos de regeneração.

Os demais elementos devem estar presentes na cinza sob a forma de solução sólida, uma vez que não foram observados picos característicos, provavelmente devido ao baixo teor dos mesmos.

## 4.2 Determinação das condições experimentais da adsorção

### 4.2.1 Determinação do pH de adsorção

Nos ensaios de pH foram testados três valores distintos: 4, 8 (pH natural) e 10 em um tempo de residência de 60 minutos. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos.

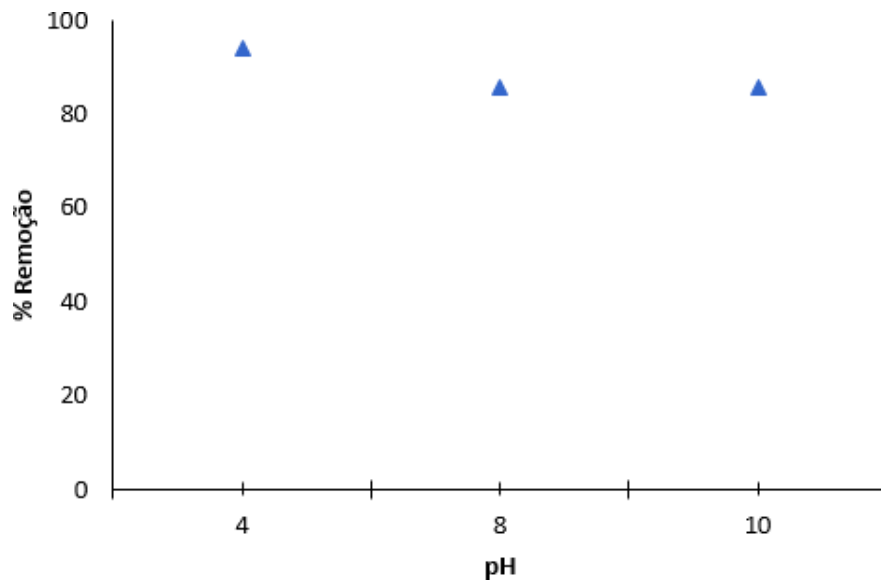


Figura 9: Capacidade de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e remoção (%) do PAR em função do pH ( $C_o = 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m_{CCA} = 1 \text{ g}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Na faixa de pH avaliada, o percentual de remoção variou entre 85,5% e 94,0%, sendo o maior teor de remoção encontrado em pH 4. Ainda assim, o percentual de remoção foi alto em todos os pH analisados. Por isso, optou-se por considerar o pH natural como ideal para a remoção do PAR, uma vez que ele não necessita de nenhum reagente químico para ajuste, sendo vantajoso tanto econômica, quanto ambientalmente.

Rheinheimer (2016) e Ferreira et al. (2014), também não observaram uma grande diferença na remoção em meio ácido e básico quando estudaram a remoção de paracetamol em carvão ativado comercial e carvão derivado de bagaço de dendê, respectivamente. Por outro lado, Dutta et al. (2015) observaram uma remoção consideravelmente menor para o pH básico, encontrando uma remoção de 97% para pH 2 e de 44% em pH 9, que está associado às interações repulsivas estabelecidas entre o PAR e a superfície do adsorvente carregado negativamente.

O PAR apresenta constante de dissociação ( $pK_a$ ) igual a 9,38, por isso as espécies deste fármaco quando presentes numa solução com pH de 2 a 9, estão em forma catiônica, apresentando uma maior capacidade de adsorção devido sua interação com as cargas da superfície do adsorvente. Por outro lado, quando a solução possui um  $\text{pH} > pK_a$ , ocorre uma maior repulsão entre as moléculas por estarem desprotonadas, resultando assim, numa capacidade de adsorção menor.

#### 4.2.2 Determinação da massa de sólido adsorvente

Para avaliar o efeito da massa de sólido adsorvente utilizada na adsorção de PAR variou-se a quantidade de CCA presente em solução. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos.

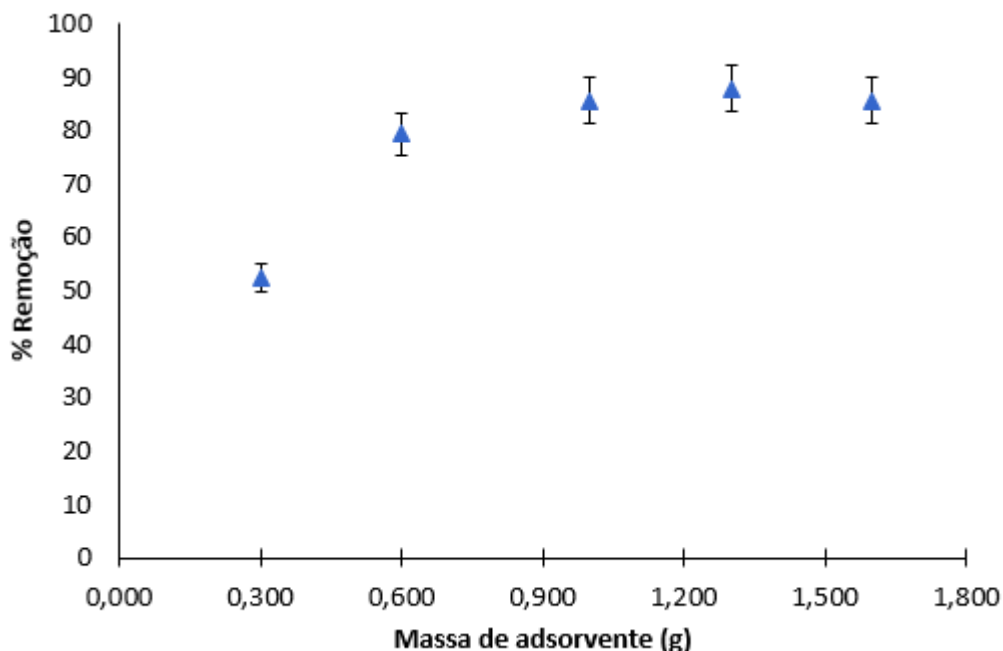


Figura 10: Remoção de PAR em função da massa de CCA adicionada na solução ( $C_o = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH natural,  $t = 60 \text{ min}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Analisando a Figura 10 observa-se que, com o aumento da massa de adsorvente na solução, a remoção do fármaco também aumenta até que, a partir de uma dada concentração de sólido, o percentual de remoção atinge um patamar praticamente constante. As maiores remoções foram obtidas com 1,3 e 1,6 g de CCA em 100 mL de solução, portanto realizou-se uma análise de variância com esses dois pontos a fim de verificar se existe diferença significativa entre eles.

Tabela 4: Análise de variância para os ensaios de remoção de PAR com massa de sólido adsorvente de 1,3 e 1,6 g em 100 mL de solução ( $\alpha = 0,05$ ).

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	F crítico
Entre grupos	4.783094349	1	4.783094349	3.6494696	18.513
Dentro dos grupos	2.621254507	2	1.310627253		
Total	7.404348856	3			

Uma vez que o F calculado foi menor que o F-crítico, concluiu-se que não houve diferença significativa entre os valores. Portanto, a massa de sólido adsorvente de remoção ótima foi definida como 1,3 g para 100 mL de solução, visando o menor consumo de adsorvente. Não há vantagem em se utilizar doses maiores de CCA, pois o percentual de remoção apresenta um limite.

A correlação direta entre a concentração de adsorvente e a remoção dos poluentes pode ser relacionada a um aumento na área superficial e disponibilidade de sítios ativos. Porém quando ocorre o equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o soluto em solução, o aumento de adsorvente não exerce mais uma grande influência sobre a remoção uma vez que as interações

entre soluto/soluto prevalecem em relação às interações soluto/adsorvente.

#### 4.2.3 Determinação do tempo de adsorção

A influência do tempo de adsorção do PAR na CCA foi avaliada utilizando-se diferentes tempos de contato. Os experimentos foram conduzidos sob as condições ótimas determinadas nos estudos de pH e massa de adsorvente, e uma concentração inicial de solução de 30 ppm. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos.

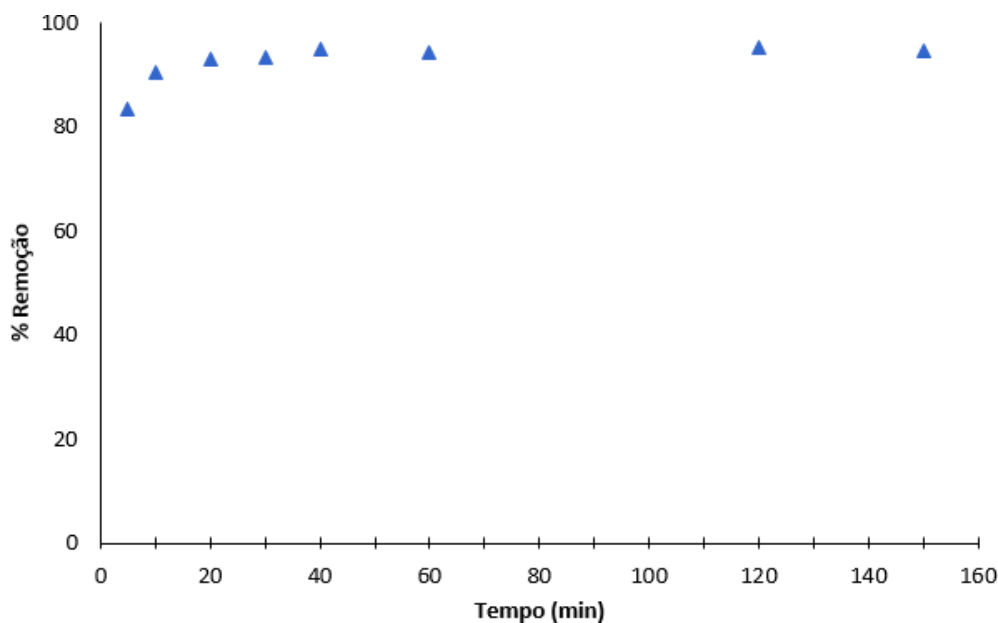


Figura 11: Remoção de PAR para diferentes tempos de contato com a CCA ( $C_o = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{CCA} = 1,3 \text{ g}$ , pH natural e  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

De acordo com a Figura 11, observa-se que a taxa de remoção percentual do PAR é elevada desde os minutos iniciais. Esta cresce entre 5 e 40 min e depois atinge um patamar de estabilidade próximo a 94% de remoção. Por questões econômicas e práticas optou-se por utilizar o tempo de 30 min, correspondente a uma remoção de 93,2%.

Haro (2017), Rheinheimer (2016) e Draman et al. (2015) relataram uma remoção de 93%, 87,4% e 95% de PAR por adsorção em carvão ativado comercial após 120, 180 e 240 min respectivamente, remoções próximas às encontradas no presente trabalho. Haro (2017) e Rheinheimer (2016) utilizaram uma concentração inicial de solução de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Já, Draman et al. (2015), utilizaram  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Por outro lado, a adsorção do PAR em biomassa, estudada por Villaescusa et al. (2011), atingiu o equilíbrio de adsorção após longos períodos de tempo, cerca de 2 dias (2880 min) e a maior remoção obtida foi cerca de 40%.

### 4.3 Cinética de adsorção

De forma a investigar o mecanismo de adsorção do PAR na CCA, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudoprimeira (Equação 3) e pseudosegunda ordem (Equação 6) para ajuste aos dados experimentais. O método de regressão não linear foi utilizado para ajuste de ambos os modelos, obtendo-se assim o gráfico da Figura 12.

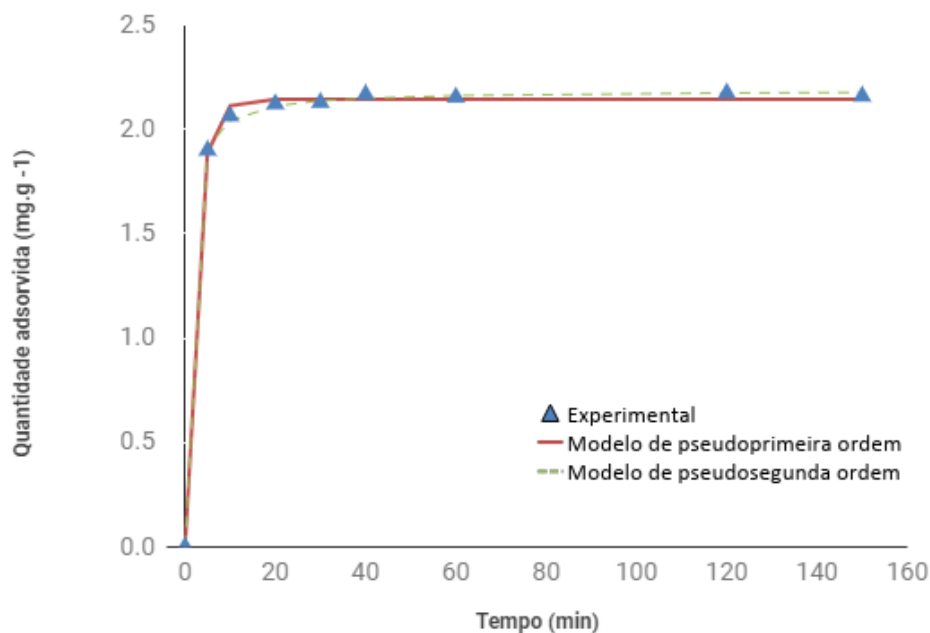


Figura 12: Quantidade adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função do tempo (min) a partir de dados experimentais ajustada aos modelos cinéticos de PPO e PSO.

Os parâmetros encontrados para cada um dos modelos estão especificados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos e coeficientes de determinação dos modelos de PPO e PSO.

Pseudoprimeira ordem	Pseudosegunda ordem
$q_1 = 2,143 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_2 = 2,186 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1 = 0,425 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,642 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9987$	$R^2 = 0,9996$

De acordo com a Tabela 5 foi possível verificar que ambos os modelos apresentaram um bom ajuste em relação aos dados experimentais. Porém, o modelo de PSO apresentou um ajuste mais próximo a 1. Sendo assim, suspeita-se que o mecanismo que controle o processo de adsorção estudado seja governado majoritariamente por interações químicas (quimissorção). Este resultado é semelhante ao encontrado por outros autores que também estudaram a adsorção de paracetamol, como Spessato et al. (2019) e Rad et al. (2015).

Spessato et al. (2019) estudaram a adsorção de paracetamol em casca de jatobá e Rad et al. (2015) em zeólitas. Ambos estudos obtiveram um ajuste melhor dos dados experimentais com o modelo de PSO na adsorção do fármaco, embora tenham encontrado uma pequena diferença em comparação com o modelo de PPO, como no presente estudo. Ferreira et al. (2014) encontraram uma diferença maior entre os coeficientes de determinação dos modelos, com  $R^2$  igual a 0,93 para PPO e igual a 0,99 para PSO na adsorção de paracetamol a partir do bagaço do coco dodendê.

Ho (2006) realizou um estudo com base em outros trabalhos desenvolvidos e concluiu que o tipo de cinética está intimamente ligado a concentração inicial de soluto, e ainda, que para baixas concentrações o modelo de PSO é favorecido.

#### 4.4 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas foi realizado através de experimentos à temperatura constante de 25°C, onde foi variada a concentração inicial de paracetamol em solução. A curva que descreve o comportamento no equilíbrio foi ajustada utilizando os modelos de isotermas mais recorrentes na literatura: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O modelo de Freundlich prevê a formação de multicamadas do adsorvato sobre a superfície adsorvente e sítios energeticamente diferentes enquanto que, o modelo de Langmuir pressupõe a ocorrência de uma monocamada de adsorção e sítios de mesma energia. Redlich-Peterson é uma combinação dos dois modelos, para baixas concentrações tende ao modelo de Langmuir, e para altas concentrações se aproxima do modelo de Freundlich, uma vez que não restringe a adsorção a formação de uma monocamada. Na Figura 13 estão representadas as isotermas de adsorção obtidas, bem como o ajuste dos modelos citados.

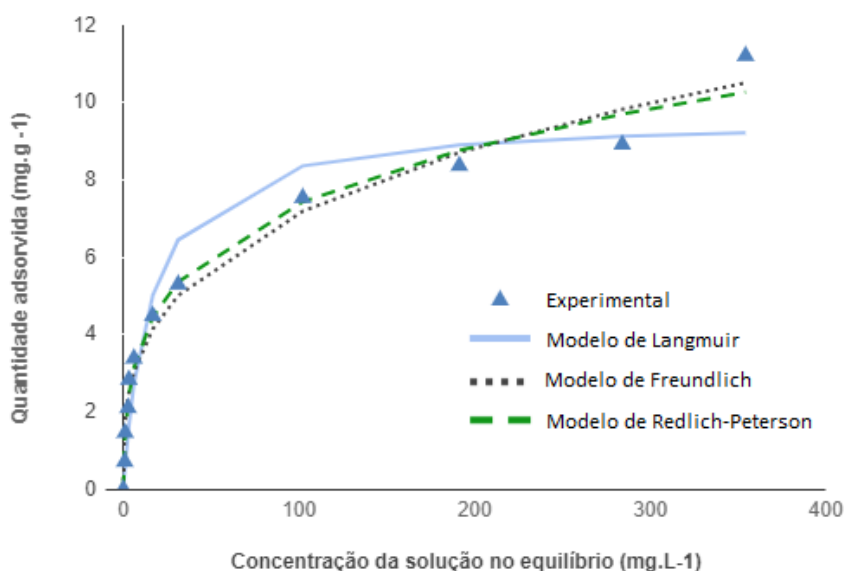


Figura 13: Isotermas de adsorção do PAR à 25 °C com base nos dados experimentais e modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson

Analisando a Figura 13 pode-se concluir que a isoterma encontrada a partir dos dados experimentais é do tipo I, característica de sólidos adsorventes microporosos de área superficial relativamente pequena. Para baixas concentrações, a curva consiste na formação de uma monocamada adsorvida à superfície; enquanto que para altas concentrações, indica que há formação de múltiplas camadas.

Tabela 6: Parâmetros e coeficientes de determinação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para adsorção de PAR a 25 °C.

Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
$q_{\text{máx}} = 9,61 \text{ mg.g}^{-1}$	$n = 3,28$	$n = 0,75$
$K_L = 0,0652 \text{ L.mg}^{-1}$	$K_F = 1,7504 \text{ (mg.g}^{-1}\text{).(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	$K_R = 1,3057 \text{ L.g}^{-1}$
		$a_R = 2,411 \text{ L.mg}^{-1}$
$R^2 = 0,9321$	$R^2 = 0,9789$	$R^2 = 0,9849$

Comparando os coeficientes de determinação obtidos para cada modelo apresentados na Tabela 6, observa-se que a isoterma de Langmuir apresentou o maior desvio em relação aos dados experimentais, principalmente para maiores concentrações, devido sua premissa que limita a ocorrência da adsorção apenas a uma monocamada. Também nota-se que o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich é maior que 1, o que segundo Giles et al. (1960), caracteriza uma isoterma favorável à adsorção. Isso significa que a massa de adsorvato retida por grama de adsorvente é maior para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, indicando alta afinidade do adsorvente pelo soluto (DO NASCIMENTO ET AL., 2014). O tipo de isoterma em questão pode ser visto comparando-se as Figuras 4 e 13.

Ainda analisando a Tabela 6, pode-se concluir que o modelo que melhor descreve os dados obtidos experimentalmente é o de Redlich-Peterson. Esse resultado que coincide com o descrito por outros autores, ao descreverem a adsorção de moléculas fenólicas, como o PAR (SRIVASTAVA et al., 2009; AHMARUZZAMAN AND SHARMA, 2005; KAMBLE et al., 2008; LIN AND JUANG, 2009)

Este modelo considera que ocorre quimissorção na parte inicial da curva de adsorção, assim como no modelo de Langmuir, pressupondo uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente. Observa-se também, que o modelo de Redlich representa bem o aumento de quantidade adsorvida na porção final da curva. Este aumento pode estar relacionado à estrutura da molécula fenólica de paracetamol, que apresenta uma nuvem eletrônica em torno do anel benzênico e um grupo hidroxila, favoráveis à interação entre as espécies.

Franco (2018) estudou os mecanismos envolvidos na adsorção do paracetamol em carvão ativado e concluiu que o modelo que melhor se ajustou foi o de Redlich-Peterson. Já Ferreira et al. (2014) estudaram adsorção do fármaco a partir do bagaço do coco do dendê e obtiveram melhores resultados com o modelo de Langmuir. Porém, deve-se considerar que foram utilizadas concentrações mais baixas que no presente trabalho, o que pode ter favorecido à adsorção em monocamada e conseqüentemente, o melhor ajuste do modelo de Langmuir.

## 5 Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da CCA como sólido adsorvente na remoção de paracetamol de soluções aquosas. Foi estudada a influência dos parâmetros pH, concentração de sólido adsorvente, tempo de contato entre as fases, cinética e isoterma de equilíbrio.

Os ensaios de pH determinaram que o pH mais adequado, considerando o percentual de remoção e fatores econômicos, foi o natural, que apresentou uma remoção de 85,5% de PAR. A concentração de sólido sorvente que obteve a maior remoção (87,8%) foi 1,3 g em 100 mL de solução e o melhor tempo de residência encontrado foi de 30 min, correspondente a uma remoção de 93,1%.

Nos estudos cinéticos, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem com coeficiente de determinação próximo de 1 ( $R^2 = 0,9996$ ) indicando que o processo de adsorção estudado é majoritariamente controlado por interações químicas (quimissorção).

Nos estudos de equilíbrio, dentre os modelos teóricos estudados, o modelo de Redlich-Peterson foi o que obteve o melhor ajuste em relação aos dados experimentais, apresentando um  $R^2$  de 0,9849 e os parâmetros  $n$  igual a 0,750,  $K_R$  igual a 1,306 L.g<sup>-1</sup> e  $a_R$  igual 2,411 L.mg<sup>-1</sup>. Resultado que indica a ocorrência de quimissorção para baixas concentrações de paracetamol, nas quais há uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, se aproximando assim do modelo de Langmuir. Para altas concentrações, se aproxima do modelo de Freundlich, ocorrendo a formação de múltiplas camadas adsorvidas à superfície do adsorvente.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a adsorção do PAR em CCA nas condições estudadas é favorável apresentando índices de remoção elevados. Sendo assim, a adsorção apresentou-se como uma alternativa eficaz para o tratamento de águas contaminadas com o fármaco em questão.

Como sugestões de trabalhos futuros que poderiam complementar o presente estudo, propõe-se:

- Estudo da influência da temperatura no processo de adsorção;
- Estudo da regeneração da cinza utilizada;
- Estudo da viabilidade financeira da aplicação do processo de adsorção em larga escala, visando o tratamento de efluentes contendo paracetamol;
- Realização de testes de adsorção do PAR utilizando outros biossorventes.
- Estudo da adsorção em sistema contínuo utilizando coluna.



## 6 Referências

- AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D., 2005. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (1), 14–24.
- ARSAND, J. B., HOFF, R. B., JANK, L., DALLEGRAVE, A., GALEAZZI, C., BARRETO, F., PIZZOLATO, T. M., 2018. Wide-scope determination of pharmaceuticals and pesticides in water samples: Qualitative and confirmatory screening method using lc-qtof-ms. *Water, Air, & Soil Pollution* 229 (12), 399.
- BARBOSA, I. M., 2012. Degradação de abamectina por processos oxidativos avançados.
- BENINATI, S., SEMERARO, D., MASTRAGOSTINO, M., 2008. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. *Adsorption Science & Technology* 26 (9), 721–734.
- CAMPOS, A. R. N., DANTAS, J. P., SILVA, F. D., 2003. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*anacardium occidentale* L.) por fermentação semi-sólida. *Campina Grande, Paraíba*.
- COELHO, G. F., JÚNIOR GONÇALVES, A., SOUSA, R., SCHWANTES, D., MIOLA, A. J., DOMINGUES, C. V. R., 2014. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences, Umuarama* 3, 291–317.
- CONAB, 2015. Companhia nacional de abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos – Safra 2014-2015. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15\\_03\\_11\\_14\\_07\\_48\\_boletim\\_graos\\_marco\\_2015.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_03_11_14_07_48_boletim_graos_marco_2015.pdf)> Acesso em 30/04/2019.
- DASTMALCHI, S., RASHIDI, M., RASSI, M., 1995. Simultaneous determination of the pka and octa- nol/water partition coefficient (pm) of acetaminophen. *J Sch Pharm Med Sci Univ Tehran* 4, 7–14.
- DELLA, V. P., KUHN, I., HOTZA, D., 2001. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química nova* 24 (6), 778–782.
- DO NASCIMENTO, R. F., DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., DE QUADROS MELO, D., RAULINO, G. S. C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*.
- DRAMAN, S. F. S., BATRA'AZMAN, I., MOHD, N., 01 2015. Removal of paracetamol from aqueous solution by dried cellulose and activated carbon 10, 9544–9548.
- DUTTA, M., DAS, U., MONDAL, S., BHATTACHRIYA, S., KHATUN, R., BAGAL, R., 2015. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences* 6 (2), 270.

- ERBA, C. M., TANGERINO, E. P., CARVALHO, S. L. D., ISIQUE, W. D., 2012. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 137–142.
- FÉRIS, L. A., 2001. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação fad. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FERREIRA, R., OLIVEIRA, T. D., COUTO JUNIOR, O., BARROS, M., CARVALHO, K. D., 2014. Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões de origem nacional. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Vol. 20.
- FOLETO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL, U., JAHN, S. L., 2005. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova* 28 (6), 1055.
- FOUST, A. S., WENZEL, L., CLUMP, C., MAUS, L., ANDERSEN, L., 1982. Princípios das operações unitárias. Rio de Janeiro–RJ Editora LTC.
- FRANCO, M. A. E. D., 2018. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GILES, C., MACEWAN, T., NAKHWA, S., SMITH, D., 1960. 786. Studies in adsorption. Part XI. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973–3993.
- HARO, N. K., 2017. Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- HASAN, R., CHONG, C., BUKHARI, S., JUSOH, R., SETIABUDI, H., 2019. Effective removal of pb (ii) by low-cost fibrous silica kcc-1 synthesized from silica-rich rice husk ash. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- HO, Y.-S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials* 136 (3), 681–689.
- HO, Y.-S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemis- try* 34 (5), 451–465.
- IBGE, 2010. Instituto brasileiro de geografia e estatística - indicadores conjunturais: produção agrícola. Brasília: IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>> Acesso em 27/04/2019.
- INTERFARMA, 2018. Associação da indústria farmacêutica de pesquisa. guia 2018, mercado farmacêutico mundial. Disponível em: <[https://www.interfarma.org.br/guia/guia-2018/dados\\_do\\_setor#mercado\\_farmacaceutico\\_mundial](https://www.interfarma.org.br/guia/guia-2018/dados_do_setor#mercado_farmacaceutico_mundial)> Acesso em 25/05/2019.
- ISAIA, G. C., ZERBINO, R. L., GASTALDINI, A. L. G., SENSALÉ, G. R., 2017. Viabilidade

- do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural (parte ii): durabilidade. *Ambiente Construído* 17 (2), 233–252.
- IUPAC, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry* 57 (4), 603–619.
- KAMBLE, S. P., MANGRULKAR, P. A., BANSIWAL, A. K., RAYALU, S. S., 2008. Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. *Chemical Engineering Journal* 138 (1-3), 73–83.
- KUMAR, Y. P., KING, P., PRASAD, V., 2006. Equilibrium and kinetic studies for the biosorption system of copper (ii) ion from aqueous solution using tectona grandis lf leaves powder. *Journal of Hazardous Materials* 137 (2), 1211–1217.
- LA FARRE, M., PÉREZ, S., KANTIANI, L., BARCELÓ, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27 (11), 991–1007.
- LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetens- kapsakad. Handlingar* 24, 1–39.
- LIN, S.-H., JUANG, R.-S., 2009. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of environmental management* 90 (3), 1336–1349.
- LIU, Y., LIU, Y.-J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* 61 (3), 229–242.
- LONDERO, C., ET AL., 2017. Valorização da cinza da casca de arroz com aplicação no concreto. Mckay, G., 1995. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. CRC press.
- MOR, S., CHHODEN, K., RAVINDRA, K., 2016. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. *Journal of Cleaner Production* 129, 673–680.
- MOREIRA, S. D. A., 2008. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.
- MORO, T. R., HENRIQUE, F. R., MALUCELLI, L. C., DE OLIVEIRA, C. M. R., DA SILVA CARVALHO FILHO, M. A., DE VASCONCELOS, E. C., 2017. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. *Chemosphere* 171, 57–65.
- NAKATA, Y., SUZUKI, M., 1989. Okutani . *J. Ceram. Soc. J. Inter. Ed* 97 (8), 830–836.
- NAVES, J. D. O. S., CASTRO, L. L. C. D., CARVALHO, C. M. S. D., MERCHÁN-HAMANN, E., 2010. Au- tomedicação: uma abordagem qualitativa de suas motivações. *Ciência & Saúde Coletiva* 15, 1751–1762.
- NÓBREGA, R., 2016. Eficiência de membranas filtrantes de nanofiltração e osmose inversa no

- pós- tratamento de esgoto doméstico. B.S. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- OLIVEIRA, C. D. R., 2006. Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada. PPGEM/UFRGS.
- PINTO, G. M. F., SAMPAIO, S. I., PEREIRA, R. F. A. B., SILVA, K. R., 2014. Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de paulínia-sp. Engenharia Sanitária e Ambiental 19(3).
- QUESADA, H. B., BAPTISTA, A. T. A., CUSIOLI, L. F., SEIBERT, D., DE OLIVEIRA BEZERRA, C., BERGAMASCO, R., 2019. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. Chemosphere.
- RAD, L. R., IRANI, M., POURAHMAD, H., SAYYAFAN, M. S., HARIRIAN, I., ET AL., 2015. Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-fenton process: Design and optimization. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 47, 190–196.
- REDLICH, O., PETERSON, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm. Journal of Physical Chemistry 63 (6), 1024–1024.
- RHEINHEIMER, M. O. W., 2016. Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., FERRO-GARCÍA, M. Á., PRADOS-JOYA, G., OCAMPO-PÉREZ, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. Chemosphere 93 (7), 1268–1287.
- ROCHA, O. D., NASCIMENTO, G. D., CAMPOS, N. F., SILVA, V. D., DUARTE, M., 2012. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r. Química nova 35 (7), 1369–1374.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M., PERALTA-HERNANDEZ, J. M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E. R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. Chemical Engineering Journal 323, 361–380.
- ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., LLEWELLYN, P., MAURIN, G., SING, K. S., 2013. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press.
- RUTHVEN, D. M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- SANTOS, F. M., ET AL., 2012. Potencial terapêutico da s-nitrosoglutationa (gsno) na insuficiência hepática aguda experimental induzida por paracetamol. Ph.D. thesis, Centro de Pesquisas Gonçalo Moniz.
- SEBEN, V. C., DE WALLAU LUGOCH, R., SCHLINKER, C. S., ARBO, M. D., VIANNA, R. L., 2010. Validação de metodologia analítica e estudo de estabilidade para quantificação sérica de paracetamol. Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial 46 (2), 143–148.

- SES, R., 2009. Fepps. Centro de Informação Toxicológica. Toxicovigilância–Toxicologia Clínica: dados e indicadores selecionados. Rio Grande do Sul 2010.
- SHABIR, Q., POKALE, A., LONI, A., JOHNSON, D., CANHAM, L., FENOLLOSA, R., TYMCZENKO, M., RODRÍGUEZ, I., MESEGUER, F., CROS, A., ET AL., 2011. Medically biodegradable hydrogenated amorphous silicon microspheres. *Silicon* 3 (4), 173–176.
- SILVA, C. G. A. D., COLLINS, C. H., ET AL., 2011. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*.
- SPESSATO, L., BEDIN, K. C., CAZETTA, A. L., SOUZA, I. P., DUARTE, V. A., CRESPO, L. H., SILVA, M. C., PONTES, R. M., ALMEIDA, V. C., 2019. Koh-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *Journal of hazardous materials* 371, 499–505.
- SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., MISHRA, I. M., 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (rha) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto rha. *Journal of hazardous materials* 134 (1-3), 257–267.
- SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., MISHRA, I. M., 2009. Competitive adsorption of cadmium (ii) and nickel (ii) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (1), 370–379.
- STARLING, M. C. V., AMORIM, C. C., LEÃO, M. M. D., 2018. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of hazardous materials*.
- SWARNALAKSHMI, K., CHINNAIYAN, P., NIVETHA, S., NAIR, A. S., 2018. Use of rice husk ash as an adsorbent to remove contaminants in water and comparison with advanced oxidation process—a study. *Materials Today: Proceedings* 5 (11), 24248–24257.
- TAMBOSI, J. L., ET AL., 2008. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.
- TASHIMA, M. M., SOUSA, L. C., AKASAKI, J. L., DA SILVA, E. J., MELGES, J. L. P., BERNABEU, J. J. P., 2011. Reaproveitamento da cinza de casca de arroz na construção civil. *Holos Environment* 11 (1), 81–89.
- UEDA, J., TAVERNARO, R., MAROSTEGA, V., PAVAN, W., 2009. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. *Revista Ciências do Ambiente On-Line* 5 (1).
- VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., ZAMBELLO, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the total environment* 429, 123–155.
- VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.-S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology advances* 26 (3), 266–291.

- VILLAESCUSA, I., FIOL, N., POCH, J., BIANCHI, A., BAZZICALUPI, C., 2011. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of  $\pi$ - $\pi$  interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270 (1-3), 135–142.
- ZAPPAROLI, I., CAMARA, M. D., BECK, C., 2011. Medidas mitigadoras para a indústria de fármacos comarca de Londrina-pr, Brasil: impacto ambiental do despejo de resíduos em corpos hídricos. In: 3rd International Workshop| Advances in Cleaner Production.