

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

CAROLAINÉ TAINARA DOS SANTOS GONÇALVES

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO A PARTIR DO RESÍDUO DA
PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO**

Bagé

2023

CAROLAINÉ TAINARA DOS SANTOS GONÇALVES

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO A PARTIR DO RESÍDUO DA
PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Bagé

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).

G635a Gonçalves, Carolaine Tainara dos Santos
Adsorção de diclofenaco sódico a partir do resíduo
da produção de silicato de sódio / Carolaine Tainara
dos Santos Gonçalves.
57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA,
2023.

"Orientação: André Ricardo Felkl de Oliveira".

1. adsorção. 2. casca de arroz. 3. material
residual. 4. contaminantes emergentes. 5. anti-
inflamatório. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

CAROLAINÉ TAINARA DOS SANTOS GONÇALVES

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO A PARTIR DO RESÍDUO DA
PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 20 de julho de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
(UNIPAMPA)

Profª. Dra. Aline Brum Argenta
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Gabriel Henrique Justi
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **GABRIEL HENRIQUE JUSTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/07/2023, às 08:38, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 25/07/2023, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ALINE BRUM ARGENTA, PROFESSOR MAGISTERIO SUPERIOR – SUBSTITUTO**, em 27/11/2023, às 10:48, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [SEI - Conferência de Autenticidade de Documentos \(unipampa.edu.br\)](http://SEI - Conferência de Autenticidade de Documentos (unipampa.edu.br)), informando o código verificador **1195529** e o código CRC **0B8E35C4**.

Referência: Processo nº 23100.014851/2023-10 SEI nº 1195529

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,
que não mediram esforços para que eu pudesse
chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Realizar esse trabalho foi uma experiência muito enriquecedora. O desafio de desenvolver uma pesquisa e trabalhar com o novo foi motivador. Conhecer a todos que puderam, ou não, me ajudar nessa estrada foi uma satisfação, e ver como Deus está acima de tudo e de todos foi confortante.

Agradeço muito a Deus por renovar minhas forças e minha alegria a cada manhã, por me proteger, por estipular todos os obstáculos e pelas soluções inesperadas para superar cada um deles, sou muito grata por tudo que aprendi.

A minha mãe Ana Celina, por sempre me apoiar e incentivar aos desafios da vida e ao mesmo tempo me oferecendo amor e carinho e me recordando a todo instante que o meu maior bem é o conhecimento. Ao meu pai Luis Carlos, que mesmo não estando presente neste plano espiritual, desde pequena me ensinou a encarar os obstáculos da vida com persistência, dedicação e leveza. Agradeço por serem meus exemplos de responsabilidade, respeito, humildade e tudo aquilo que contribuiu para quem eu sou hoje.

A minha vó Neiva, pelo amor, carinho e frases motivacionais. A minha prima Kathiellen por todo suporte, amor, compreensão e por sempre acreditar no meu potencial durante esses anos. Agradeço aos demais familiares e amigos que contribuíram com o pensamento e energias positivas para o encerramento deste ciclo.

Ao meu orientador professor André Ricardo Felkl de Almeida, pelos conhecimentos compartilhados durante a elaboração do trabalho que foram essenciais para a conquista deste resultado.

Gostaria de agradecer ao colega de graduação Nicolas Martins e aos técnicos do laboratório de Engenharia Química pelas palavras de incentivos e pela ajuda na execução dos experimentos.

“A função da educação é ensinar a pessoa a pensar intensamente e a pensar criticamente. Inteligência mais caráter - esse é o objetivo da verdadeira educação”.

Martin Luther King Jr.

RESUMO

A casca de arroz (CA), por não ter valor nutritivo na alimentação humana e animal, é um subproduto agrícola em abundância nos países produtores desse grão. Isso ocorre porque com o crescimento populacional a produção de grãos e cereais, cadeia na qual o arroz está inserido, está aumentando exponencialmente para atender a demanda global. Na literatura existem diversas pesquisas voltadas para o reaproveitamento da CA, sendo o maior destaque a sua utilização no processo de geração de energia, através da combustão, onde a cinza remanescente possui um percentual elevado de dióxido de silício. Para recuperar essa sílica, as pesquisas têm proposto na utilização da lixiviação alcalina, onde essa operação unitária tem se apresentado ser economicamente viável e eficiente. Nesse processo, obtêm-se dois materiais distintos utilizados em diversas áreas industriais, sendo eles, o silicato de sódio e o material residual, no qual pode vir a ser utilizado como um material adsorvente de baixo custo. Os adsorventes são amplamente utilizados na remoção de vários poluentes, no qual isso inclui o fármaco diclofenaco sódico (DCF), um medicamento anti-inflamatório não esteroidal utilizado para aliviar dores e inflamações. Eles são classificados como contaminantes emergentes, pois não há legislação ambiental específica que regule a presença desses compostos nos recursos hídricos. Em vista disso, o objetivo do presente trabalho de conclusão de curso foi estudar a adsorção do DCF utilizando o material residual do silicato de sódio. Para isso, foram realizados a caracterização do material residual, ensaios de cinética e isotermas de adsorção. Como resultados, as caracterizações por DRX e TGA, constatou-se uma estrutura cristalina e perda de massa pela evaporação da água respectivamente. Os estudos de cinética demonstraram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem, com capacidade de adsorção de 0,02305 mg/g. Em relação aos ensaios de isotermas, o modelo que melhor descreveu os experimentos foi o de Redlich-Peterson e o percentual de remoção do fármaco variou-se entre 38% à 63% para as massas do material residual testados. Portanto, o material analisado possui um grande potencial na remoção do diclofenaco sódico, pois foi comprovado através dos experimentos realizados.

Palavras-chave: adsorção. casca de arroz; material residual. contaminantes emergentes; anti-inflamatório.

ABSTRACT

Rice husk (RH), as it has no nutritional value in human and animal nutrition, is an agricultural by-product in abundance in countries that produce this grain. This is because with population growth, the production of grains and cereals, the chain in which rice is inserted, is increasing exponentially to meet global demand. In the literature there are several studies focused on the reuse of AC, with the greatest emphasis being its use in the energy generation process, through combustion, where the remaining ash has a high percentage of silicon dioxide. To recover this silica, research has proposed the use of alkaline leaching, where this unitary operation has proven to be economically viable and efficient. In this process, two distinct materials used in various industrial areas are obtained, namely sodium silicate and residual material, which can be used as a low-cost adsorbent material. Adsorbents are widely used in the removal of various pollutants, which includes the drug diclofenac sodium (DCF), a non-steroidal anti-inflammatory drug used to relieve pain and inflammation. They are classified as emerging contaminants, as there is no specific environmental legislation that regulates the presence of these compounds in water resources. In view of this, the objective of this course conclusion work was to study the adsorption of DCF using the residual material of sodium silicate. To this end, the characterization of the residual material, kinetic tests and adsorption isotherms were carried out. As a result, the characterizations by DRX and TGA revealed a crystalline structure and loss of mass due to water evaporation respectively. The kinetic studies demonstrated that the model that best fit the experimental data was the pseudo-second order model, with an adsorption capacity of 0.02305 mg/g. Regarding the isotherm tests, the model that best described the experiments was the Redlich-Peterson model and the percentage of drug removal varied between 38% and 63% for the masses of residual material tested. Therefore, the analyzed material has great potential in removing diclofenac sodium, as it was proven through the experiments carried out.

Keywords: adsorption; rice husk; waste material. emerging contaminants; anti-inflammatory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade produzida de arroz em casca no Brasil.....	23
Figura 2 - Casca de arroz.....	24
Figura 3 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	28
Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção.....	30
Figura 5 - Possíveis rotas e o destino de medicamentos no meio ambiente.....	34
Figura 6 - Estrutura molecular do diclofenaco sódico.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas de obtenção do material residual	39
Figura 2 – Análise termogravimétrica do material residual	43
Figura 3 – Análise de difratometria de raio X do material residual	44
Figura 4 – Curvas dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais	45
Figura 5 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características entre a adsorção física e química	27
Quadro 2 - Modelos de isotermas de adsorção.....	29
Quadro 3 - Modelos cinéticos de adsorção.....	30
Quadro 4 - Propriedades textuais dos materiais adsorventes	32
Quadro 5 - Concentração de diclofenaco em diferentes regiões do Brasil.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização do material residual	42
Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de cinética	45
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isoterma	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza de Casca de Arroz

Conab – Conselho Nacional de Abastecimento

DCF – Diclofenaco Sódico

DRX – Difractometria de Raios X

TGA – Análise Termogravimétrica

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza de Casca de Arroz

ANOVA – Análise de Variância

DCF – Diclofenaco sódico

DRX – Difractometria de Raio X

TGA – Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

- C – Constante de taxa de difusão intrapartícula, em mg g⁻¹
- C_e – Concentração no equilíbrio, em mg L⁻¹
- k_1 – Constante cinética de pseudo primeira ordem, em min⁻¹
- k_2 – Constante cinética de pseudosegunda ordem, em g mg⁻¹ min⁻¹
- k_F – Constante de Freundlich, em (mg g⁻¹)/(1 mg⁻¹)^{1/n}
- k_{in} – Constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em mg L^{-1/2} min^{-1/2}
- k_L – Constante de Langmuir no equilíbrio, em L mg⁻¹
- k_R – Constante de Redlich – Peterson, em L mg⁻¹
- k_S – Constante de equilíbrio, em L mg⁻¹
- n – Constante da isoterma de Freundlich
- Q_0 – Capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma, em mg g⁻¹
- q_1 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo primeira ordem, em mg g⁻¹
- q_2 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudosegunda ordem, em mg g⁻¹
- q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g⁻¹
- q_t – Quantidade adsorvida no tempo t, em mg g⁻¹
- t – Tempo, em min
- α_r – Constante de Rendlich-Peterson, em L mg⁻¹
- β_r – Expoente de 1 a 0
- γ – Parâmetro de heterogeneidade de Sips

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_0 – Concentração inicial, em mg L^{-1}
- C_e – Concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}
- C_f – concentração final, em mg L^{-1}
- d_p – Diâmetro da partícula, em μm
- $F(faj, ep)$ – Teste F com graus de liberdade para a falta de ajuste e o erro puro
- $F(R, r)$ – Teste F com graus de liberdade para a regressão e os resíduos
- K_F – Constante de Freundlich, em $(\text{mg g}^{-1})/(1 \text{ mg}^{-1})^{1/n}$
- k_R – Constante de Redlich-Peterson, em L mg^{-1}
- k_1 – Constante cinética de pseudo primeira ordem, em min^{-1}
- k_2 – Constante cinética de pseudossegunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
- m_{ad} – quantidade de adsorvente, em g
- $MQfaj/MQep$ – Razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro
- MQR/MQr – Razão entre a média quadrática da regressão e dos resíduos
- n – Constante da isoterma de Freundlich
- nn – Número de observações experimentais
- NN – Número de parâmetros do ajuste
- Pp – Erro médio relativo
- q – Capacidade de adsorção, em mg g^{-1}
- q_1 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo primeira ordem, em mg g^{-1}
- q_2 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudossegunda ordem, em mg g^{-1}
- q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g^{-1}
- q_{exp} – Capacidade de adsorção experimental, em mg g^{-1}
- $q_{máx}$ – Quantidade máxima adsorvida, em mg g^{-1}
- q_{pred} – Capacidade de adsorção predita pelo modelo, mg g^{-1}
- q_t – Quantidade adsorvida no tempo t, em mg g^{-1}
- R – Eficiência de remoção, em %
- t – Tempo, em min
- V – Volume, em L
- α_r – Constante de Redlich-Peterson, em L mg^{-1}
- β_r – Expoente de 1 a 0
- ε – Porosidade do leito
- ρ_r – Densidade real, em g cm^{-3}

ρ_b – Densidade bulk g cm⁻³

θ – Theta

a – Alfa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Panorama da produção de arroz.....	23
3.2 Casca de arroz e cinza da casca de arroz	24
3.3 Silicato de sódio e material residual.....	25
3.4 Adsorção	26
3.4.1 Equilíbrio de adsorção	27
3.4.2 Cinética de adsorção.....	29
3.4.3 Materiais adsorventes.....	31
3.5 Contaminantes na água.....	32
4 ARTIGO CIENTÍFICO.....	37
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	51
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

O mercado de arroz no Brasil na safra de 2022/2023, espera-se produzir 11,2 milhões de toneladas em 2023, nos quais 1,4 milhão de toneladas serão exportados e 1 milhão de toneladas importados (CONAB, 2022). A orizicultura está presente em todos os estados do Brasil, porém as condições climáticas, o solo e o sistema de cultivo favorecem o estado do Rio Grande do Sul com a produção de arroz em casca de aproximadamente 7,1 milhões de toneladas na safra de 2022/2023 (IRGA, 2023, SANTOS; TAVARES, 2018).

A casca de arroz (CA) não tem nenhum valor nutritivo na alimentação humana e animal, pois o material que envolve o grão é constituído por celulose, lignina e material inorgânico (CRUZ *et al.*, 2020, SENA *et al.*, 2022). Contudo, a casca de arroz pode ser utilizada na queima para secagem do grão na safra ou destinado para a geração de energia elétrica, pois possui elevado potencial energético (VERHAGEN, 2021). Este resíduo obtido possui aproximadamente 95% de sílica e dependendo da temperatura de combustão obtêm-se a cinza da casca de arroz (CCA) do tipo amorfa (ZOU; YANG, 2019).

A cinza da casca de arroz não precisa ser descartada em aterros sanitários, pois justo ao seu elevado teor de sílica, pode ser utilizado na produção de silicato de sódio, no qual consome menos energia e diminui o nível de poluição (ANDREOLA; LANCELLOTTI, 2020). Além disso, o material residual desta produção pode ser utilizado como adsorvente devido as suas características físico-químicas (CRUZ *et al.*, 2020).

A adsorção é uma operação unitário de transferência de massa, no qual ocorre a remoção do poluente na fase líquida através do sólido adsorvente (GEANKOPLIS, 1993). É uma técnica de tratamento promissora, pois consegue remover micro contaminantes de água e efluentes, em baixos níveis de concentrações (PACHECO, 2019).

Os fármacos foram desenvolvidos para que em baixas concentrações possam ter efeitos terapêuticos eficazes para o tratamento em humanos e animais (FONSÊCA, 2020). Desse modo, o Brasil se encontra na quinta posição de consumidores de medicamentos no mundo devido ao aumento da expectativa de vida (ERBE, 2014). Entretanto, esses medicamentos não são totalmente absorvidos pelo organismo e seu descarte inadequado são os causadores no impacto das águas, no ar e no solo (DEMBOGUSRKI, 2019).

Diante disso, a realização da presente pesquisa se justifica com intuito de avaliar o desempenho da utilização do material residual da produção do silicato de sódio, a partir da cinza da casca de arroz na adsorção do fármaco diclofenaco sódico em meio aquoso, possibilitando assim, a remoção desse contaminante classificado como emergente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o material residual do silicato de sódio, provindo da cinza da casca de arroz como sólido adsorvente na remoção do diclofenaco sódico em água.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostras do material residual, por meio da determinação da massa específica real e *bulk*, diâmetro de partícula, porosidade do leito de partícula, análise termogravimétrica (TGA) e difratometria de raios X (DRX).
- Avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do fármaco estudado através da cinética de adsorção do material residual.
- Ajustar aos modelos de isothermas existentes com os dados obtidos nas isothermas de adsorção para o diclofenaco sódico.
- Sintetizar os resultados obtidos em um artigo científico.

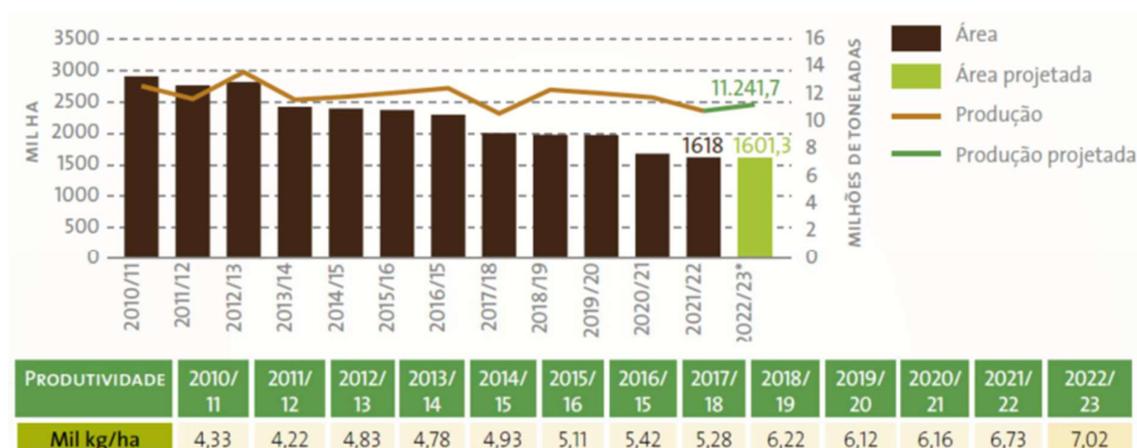
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama da produção de arroz

A produção mundial de arroz em 2022/2023 deverá totalizar 514,5 milhões de toneladas, no qual a previsão anterior era de 520,5 milhões de toneladas (NANNINI, 2022). Desse modo, a China e a Índia respectivamente, são os maiores produtores e consumidores de arroz, deixando o Brasil na nona posição global (SANTOS; TAVARES, 2018). Com o crescimento populacional, a produção de grãos e cereais está aumentando exponencialmente (SENA *et al.*, 2022). E para atender as demandas globais, estima-se um crescimento de 40% nas próximas três décadas na produção de arroz (ARSEGO *et al.*, 2018).

Conforme mostra a Figura 1, na safra 2022/2023 estima-se uma produção de arroz no Brasil de 7,02 mil kg/ha, sendo o arroz em casca colhido de 11,2 milhões de toneladas em uma área de 1601,3 mil de hectares (CONAB, 2022).

Figura 1 - Quantidade produzida de arroz em casca no Brasil



Fonte: Conab (2022)

Além disso, a orizicultura está presente em todos os estados do Brasil, porém, o Rio Grande do Sul se destaca com quantidade produzida de arroz em casca em média 7,1 milhões de toneladas na safra de 2022/2023 (IRGA, 2023, SANTOS; TAVARES, 2018). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento - Conab (2016), os fatores que contribuíram para o cultivo de grãos nessa região foi o clima, o solo, sistemas de cultivo, as condições climáticas e a logística. Com isso, a agricultura depende das condições meteorológicas para o desenvolvimento das culturas agrícolas, onde baixas temperaturas e pouca disponibilidade de

radiação solar provocam queda de produtividade nas lavouras de arroz irrigado (ARSEGO *et al.*, 2018).

Segundo o boletim de resultados do Instituto Riograndense do Arroz - Irga (2019), a precipitação é influenciada pelos fenômenos climáticos, como o El Niño¹ que é prejudicial ao cultivo de arroz, enquanto o La Niña² está associado a elevação da produtividade. Em geral, a produção de arroz não tem influência com a baixa precipitação, contudo, excessos de chuvas podem prejudicar o crescimento da planta em decorrência da redução da radiação solar, durante o desenvolvimento da cultura (ARSEGO *et al.*, 2018).

Desta forma, identificando as influências climáticas nas lavouras de arroz é possível reduzir os impactos, aumentando a produtividade e qualidade dos grãos (ARSEGO *et al.*, 2018). Sendo assim, após a colheita os grãos são transportados e exportados para outras regiões do Brasil e países, enquanto a casca se torna um resíduo agroindustrial (SENA *et al.*, 2022).

3.2 Casca de arroz e cinza da casca de arroz

A casca de arroz (CA) é um resíduo agrícola em abundância nos países produtores de arroz (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2003). Além disso, a casca de arroz, Figura 2, é removida dos grãos, pois não tem valor nutritivo na alimentação humana e animal (CRUZ *et al.*, 2020). Pois, é constituída por celulose, lignina e material inorgânico, que representa 20% da massa que envolve o grão (SENA *et al.*, 2022).

Figura 2- Casca de arroz



Fonte: Biomassa & Bioenergia (2017)

¹ "Aquecimento anormal das águas do oceano Pacífico na sua porção equatorial, ocasionando chuvas intensas e volumosas na região Sul e secas prolongadas no Norte e Nordeste."

² "Corresponde ao resfriamento anormal das águas do oceano Pacífico."

Nesse contexto, o material inorgânico é composto por diversas substâncias e quando ocorre o processo de queima, a lignina e a celulose são perdidas, restando principalmente a sílica e algumas impurezas como carbono, potássio, cálcio e sódio (HOFFMANN, 2019). Os níveis de impurezas como K_2O e Na_2O foram relatados como estando relacionados ao tipo de solo e à quantidade de fertilizante utilizada durante o processo de crescimento do arrozal (MORAES et al., 2014).

Embora a composição da casca de arroz possa depender de vários fatores, no processo de geração de energia, o resíduo obtido possui uma porcentagem de dióxido de silício (SiO_2) entre 80% e 99% nas cinzas (ZOU; YANG, 2019). O teor de carbono e a forma de sílica (amorfa ou cristalina) na CCA dependem da temperatura do processo de incineração. Para ter um baixo teor de carbono e alto teor de sílica amorfa nas cinzas, a temperatura de combustão deve estar idealmente na faixa de 500 a 800 °C, enquanto a cristalina ocorre em temperaturas acima de 800 °C (OLIVEIRA *et al.*, 2006). A temperatura na qual a casca de arroz é queimada possui influência na massa específica, a área superficial específica e o volume de poros, pois o aumento dessa temperatura diminui o tamanho dos poros da cinza da casca de arroz (ZOU; YANG, 2019).

A CCA do tipo amorfa não precisa ser descartada em aterros sanitários e pode ser explorada com baixo custo na produção de materiais à base de sílica de alto teor (ANDREOLA; BARBIERI; LANCELLOTTI, 2020). Tais aplicações encontram-se nos processos de armazenamento de baterias, catalisadores, grafeno, síntese de carvão ativado e sílica gel (RAMCHANDRA, 2016).

A sílica gel pode ser obtida de uma fonte sustentável, através da produção do silicato de sódio a partir da cinza da casca de arroz (RAMCHANDRA, 2016). Pois é um resíduo agrícola em abundância e quando reagido com solução alcalina e ácida respectivamente, se obtém a sílica em gel (MITTAL, 1997).

3.3 Silicato de sódio e material residual

A sílica é uma importante matéria-prima, pois encontra-se muitas aplicações nos processos de produção de cerâmica, borracha, plástico, microeletrônica, alimentos, produtos farmacêuticos, materiais estruturais e adsorvivos (SUN; GONG, 2001). O processo industrial tradicional geralmente envolve a reação entre carbonato de sódio e areia de quartzo para produzir o silicato de sódio, onde é feita sua reação com o ácido sulfúrico produzindo a sílica (ZOU; YANG, 2019). Contudo, na produção de 1 tonelada de sílica, são gerados 0,23 tonelada

de dióxido de carbono, 0,74 tonelada de sulfato de sódio e 20 toneladas de águas residuais (SOLTANI *et al.*, 2015). Deste modo, utilizando a cinza da casca de arroz na produção da sílica, é uma maneira mais econômica se comparado com a areia de quartzo, pois consome menos energia e diminui o nível de poluição.

A sílica amorfa tem maior solubilidade em soluções com valores de pH acima de 10, onde o processo de produção do silicato de sódio é dado pela seguinte reação (1):



As soluções de silicato de sódio estão listadas entre as substâncias defloculantes, porque garantem uma boa dispersão das partículas (ANDREOLA; ROMAGNOLI, 2002). Estudos realizados detectaram que quanto maior a concentração de silicato de sódio, maior será o pH e menor será a razão de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, acarretando uma maior eficiência do produto, devido a apresentação de grau de polimerização curto ou médio (MANFREDINI; PELLACANI; POZZI, 1987).

A produção comercial do silicato de sódio é obtida através da extração alcalina. A cinza da casca de arroz é colocada em um reator de pressão com o hidróxido de sódio, variando a pressão de 3 a 4 bar e a temperatura de 130 a 140 °C, durante 3 a 4 horas. A reação obtida é resfriada e filtrada, resultando no silicato de sódio, que é uma solução viscosa, transparente que varia do incolor ao amarelo pálido. O material residual que ficou retido no filtro pode ser neutralizado e utilizado como adsorvente, pois possuem uma estrutura celular com grande área de superfície específica e alta porosidade (ZOU; YANG, 2019).

3.4 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa de poluentes da fase líquida para o adsorvente sólido (WANG; GUO, 2020). Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Geralmente os adsorventes são sólidos porosos, onde o fluido que se acumula na interface do material é denominado de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção), de acordo com a natureza das forças superficiais envolvidas no processo (NASCIMENTO *et*

al., 2020). A fisissorção, ocorre a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente através de forças de van de Waals, pois são ligações relativamente fracas e incapazes de formar ligações químicas, ocasionando em uma reação reversível (DEMBOGURSKI, 2019). Por outro lado, a quimissorção envolve a troca de elétrons, onde o adsorvato se liga fortemente à superfície do sólido por meios de ligações iônicas ou covalentes polares, tratando-se de um processo exotérmico e irreversível. (LEITE, 2018).

De modo geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser assim resumidas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características entre a adsorção física e química

Fisissorção	Quimissorção
Causada por forças fracas como interações de Van der Waals	Causada por forças de fortes interações da mesma grandeza de uma reação química
Baixo calor de adsorção (~10-40 kJ/mol)	Alto calor de adsorção (~ 40-100 kJ/mol)
Ocorre em monocamada ou multicamada	Ocorre somente em monocamada
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Reação reversível, rápida e não ativada	Reação irreversível, ativada e pode ser lenta
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Pode ocorrer dissociação
Ocorre em temperaturas relativamente baixas	Possível em larga escala de temperaturas
Processo exotérmico	Processo endotérmico

Fonte: Adaptado de Dembogurski (2019)

Dessa forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como as características físico-química do adsorvente e adsorvato, e as condições operacionais, principalmente, a temperatura, pH e a natureza do solvente (LEITE, 2018). Entre as características do adsorvente destacam-se a área superficial, tamanho dos poros, massa específica, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do sólido (DEMBOGURSKI, 2019). Já a natureza do adsorvato está relacionada com a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

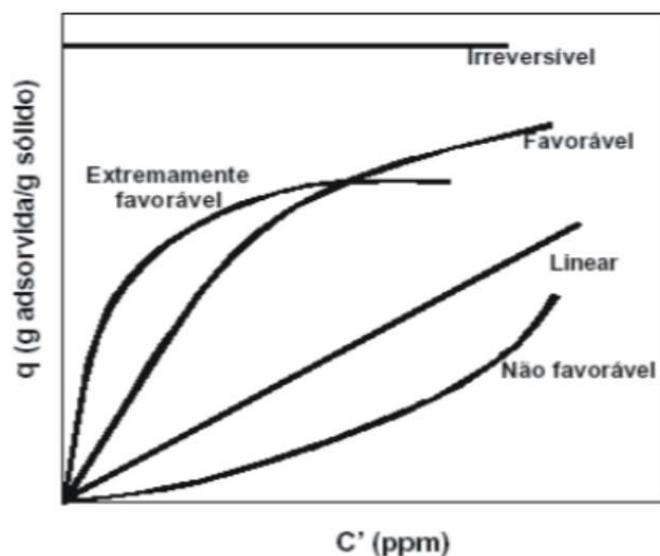
3.4.1 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre a transferência de massa entre as fases envolvidas, pois assim é

possível determinar a capacidade de adsorção em equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Desse modo, a isoterma refere-se à relação entre as concentrações de adsorvato de equilíbrio na fase líquida e a quantidade de adsorção de equilíbrio na fase sólida a uma certa temperatura (MAJD *et al.*, 2022).

Para se avaliar a dinâmica do processo, as isotermas são classificadas em lineares, desfavoráveis, favoráveis, ou ainda, extremamente favoráveis, como mostrado na Figura 3.

Figura 3- Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriott (1993)

A isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, enquanto a isoterma desfavorável evidencia que a massa de adsorvato retida na massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já para a isoterma linear, ocorre a proporcionalidade em relação a massa de adsorvato retida na massa do adsorvente com a concentração do adsorvato. A isoterma favorável relaciona a alta retenção da massa do adsorvato na massa do adsorvente para baixas concentrações de adsorvato (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Com os dados de adsorção de equilíbrio, pode-se investigar os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e as propriedades dos adsorventes pelas isotermas (WANG; GUO, 2020). Dentre as diversas equações, podemos citar as isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, conforme o Quadro 2.

Quadro 2 - Modelos de isotermas de adsorção

Isoterma	Equação	Autor
Langmuir	$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e}$	LANGMUIR, 1918
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	FREUNDLICH, 1906
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$	SIPS, 1948
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	WONG <i>et al.</i> , 2008

Fonte: Autora (2023)

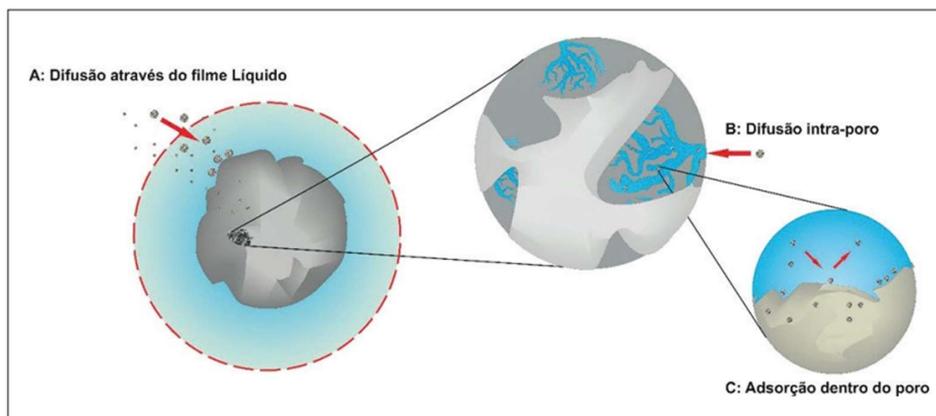
No Quadro 2, tem-se as variáveis q_e , representando a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_L simboliza a constante de Langmuir no equilíbrio relacionada com os sítios de adsorção (L mg^{-1}), C_e concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F constante de Freundlich que mede a capacidade de adsorção (mg g^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}, Q_0 capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma (mg g^{-1}), n constante de Freundlich que estima a intensidade de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$ quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), k_S é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}), γ simboliza o parâmetro de heterogeneidade do sistema e k_R e α_R são constantes da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1}) e β é o expoente que está entre 0 e 1.

A isoterma de Langmuir se enquadra a uma adsorção química, pois descreve a condição de equilíbrio de adsorção em monocamada (LANGMUIR, 1918). Por outro lado, a de Freundlich é aplicada para representar a adsorção multicamada em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1906). Já as isotermas de Sips e Redlich-Peterson são modelos combinados de Langmuir e Freundlich, que tem sido frequentemente aplicado nos processos de adsorção homogênea ou heterogênea (SIPS, 1948; REDLICH; PETERSON, 1959).

3.4.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade da remoção do adsorvato da solução, sendo responsável por reger o tempo de residência para a acúmulo deste na interface sólido-líquido, controlando a eficiência do processo (SILVA, 2019). Conforme mostrado na Figura 4, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, tais como: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.*, (2020)

A primeira etapa corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula, onde está interligado com a concentração do fluido e pela agitação. Já a segunda etapa, é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros, devido a resistência interna do material adsorvente. A terceira etapa é a fase de equilíbrio final, onde o adsorvente fica saturado e não consegue mais adsorver (SILVA, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SOUZA, 2022).

Existem na literatura diversos modelos cinéticos para avaliar o desempenho do adsorvente e investigar os mecanismos de transferência de massa na adsorção (WANG; GUO, 2020). Dentre esses modelos os mais utilizados são os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão de intrapartícula, como pode ser visto no Quadro 3 (SILVA, 2019).

Quadro 3 - Modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação	Autor
Pseudo primeira ordem	$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t))$	LAGERGREN, 1898
Pseudosegunda ordem	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$	HO; MCKAY, 1999
Difusão	$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C$	WEBER; MORRIS; 1963

Fonte: Autora (2023)

No Quadro 3, as variáveis q_1 e q_2 simbolizam a capacidade de adsorção no tempo t dos modelos de pseudo primeira e pseudosegunda ordem respectivamente (mg g^{-1}), q_t representa

capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), t é o tempo em minutos, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) as constantes cinéticas de pseudo primeira e pseudossegunda ordem. Para o modelo de difusão, tem-se ainda as variáveis k_{in} e C , onde a primeira representa a constante de taxa de adsorção ($\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$), e a segunda é constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O modelo cinético de pseudo primeira ordem descreve a adsorção de sistemas sólido/líquido baseada na capacidade do sólido (SOUZA, 2022). Proposto por Lagergren (1898), relaciona que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente. Contudo, esse modelo é aplicado quando o tempo de contato é menor que 30 minutos, pois em muitos casos não se ajusta em uma ampla faixa de tempo (AKSU, 2001).

O pseudossegunda ordem desenvolvido por Ho e McKay (1998), consiste que a velocidade da reação é dependente do quanto de soluto foi adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, sem levar em conta a concentração do adsorvato. O modelo relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato e assume que o processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (BEHRENDTS, 2019).

O modelo de difusão intrapartícula assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente pode ser desprezado e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG; AL-DURI, 2005; SILVA, 2019). Este modelo pode ser observado em materiais adsorventes que possuem estrutura altamente porosa, grande área superficial e estrutura interna bem desenvolvida (ANDIA, 2009).

3.4.3 Materiais adsorventes

A escolha, o desenvolvimento e a caracterização do material adsorvente são importantes parâmetros para projetar um processo de adsorção para tratamento de água (DOTTO; MCKAY, 2020). No entanto, existem alguns critérios para os adsorventes ideais no tratamento de águas residuais, tais como: características físico-químicas, estabilidade, capacidade de adsorção, eficiência, cinética rápida, custo e abundância na natureza (SALEH, 2021).

Materiais muitos porosos possuem área superficial elevada, devido a sítios ativos disponíveis no adsorvente. Além disso, o tamanho dos poros influencia no processo de adsorção, pois o diâmetro dos poros do adsorvente deve ser maior que o diâmetro do adsorvato,

para que ocorra a retenção na estrutura do material (RHEINHEIMER, 2016). O Quadro 4 apresenta alguns estudos de materiais adsorventes e suas propriedades textuais, nos quais são importantes para compreender a capacidade de adsorção.

Quadro 4 - Propriedades textuais dos materiais adsorventes

Materiais	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume total de poros (cm³/g)	Área superficial específica (m²/g)	Autor
Cinza da casca de arroz	9,456	0,033	46,768	BEHRENDS, 2019
Material residual do silicato de sódio	32,551	0,274	337,138	CRUZ <i>et al.</i> , 2020
Cabelo calcinado	294,4	1,09	167,67	DIEFENBACH; SILVA; LOURENÇO, 2019
Casca de pinhão	17	0,011	170,50	SANTOS, 2021

Fonte: Autora (2023)

Desse modo, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do contaminante presente em água está relacionado com as características do adsorvente e dos tratamentos químicos e térmicos (ZOU; YANG, 2019). Com isso, a utilização de resíduos agrícolas, domésticos e industriais como materiais adsorventes é uma alternativa promissora no tratamento de água, devido à alta eficiência do processo na remoção de contaminantes que varia de ng L⁻¹ a mg L⁻¹ (DOTTO; MCKAY, 2020; SALEH, 2021).

3.5 Contaminantes na água

A água tem um papel fundamental no equilíbrio e manutenção dos ecossistemas terrestres, pois a sua importância vai desde a manutenção de processos metabólicos celulares até o fornecimento de insumos para a economia na produção de bens de consumo (SANTOS, 2022). A poluição das águas é um desafio global, pois o crescimento geométrico da população, urbanização não planejada, industrialização, uso de fertilizantes químicos e consumo inconsciente dos recursos hídricos, tem contribuído para a deterioração exponencial das águas

devido a intensa contaminação por poluentes orgânicos e inorgânicos (SRINIVASULU, 2019; RODRIGUEZ *et al.*, 2020).

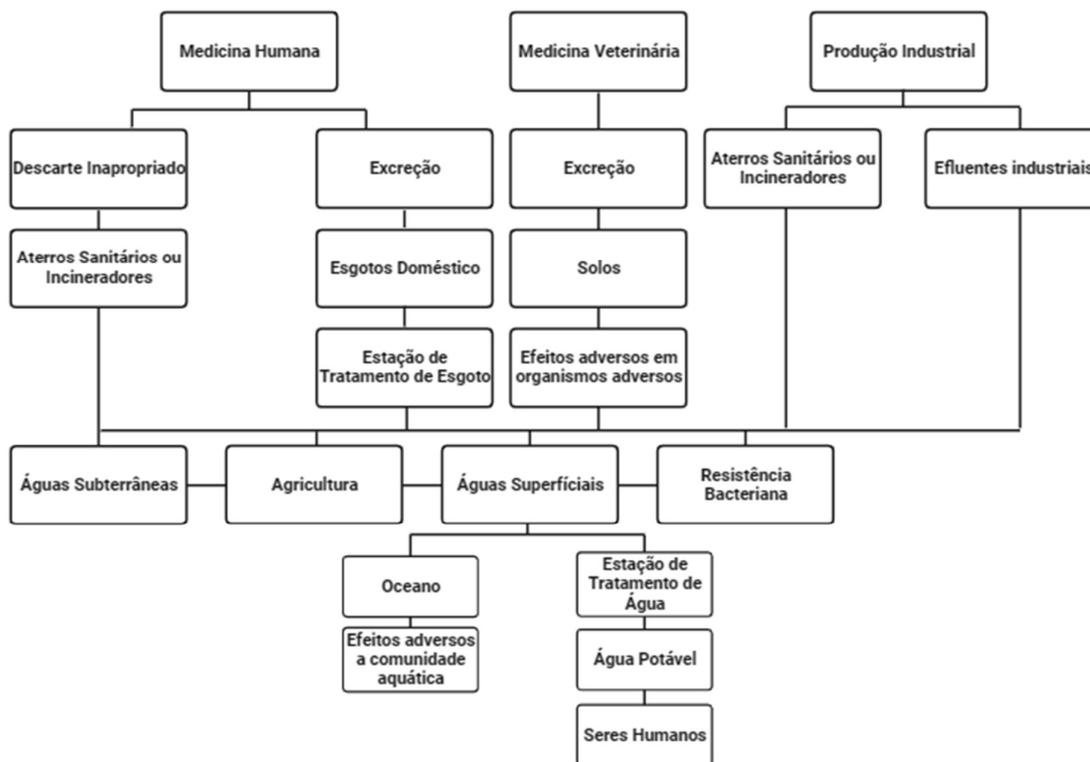
Esses poluentes como os surfactantes, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos, drogas ilícitas e muitos outros grupos de compostos químicos podem ser nomeados como contaminantes emergentes, pois estão relacionados a contaminantes não regulamentados sobre os efeitos potenciais para a saúde (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2018). O Brasil está entre os cinco maiores consumidores de medicamentos no mundo e ainda há uma tendência de crescimento neste mercado até 2025, devido ao aumento da expectativa de vida (ERBE, 2014).

De acordo com a o Ministério da Saúde (2017), os parâmetros de potabilidade da água são determinados pela Portaria de Consolidação n. 5, no qual prevê as concentrações permitidas para várias substâncias químicas que representam risco à saúde, incluindo uma diversidade de agrotóxicos e pesticidas. Contudo, qualquer previsão para fármacos não há legislação ambiental específica que regule a presença desses compostos nos recursos hídricos no Brasil (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2018).

Conforme a World Health Organization – WHO (2012), os fármacos são um grupo de substâncias químicas, naturais ou sintéticas, designados para a medicina humana e veterinária e que foram desenvolvidos para conceder benefícios à sociedade. A absorção de fármacos no organismo varia de 30 a 90%, onde o restante é expelido através de urina e fezes, acarretando efeitos adversos ao ecossistema (FONSÊCA, 2020). O descarte de fármacos no lixo doméstico pode causar grandes problemas ambientais, pois os aterros sanitários não conseguem eliminar os resíduos destes medicamentos e quando dispostos nos solos, estes compostos podem sofrer lixiviação ou percolação, contaminando águas profundas e solos (DEMBOGURSKI, 2019).

Existem diversas rotas para os produtos farmacêuticos chegarem ao meio ambiente, conforme a Figura 5.

Figura 5 - Possíveis rotas e o destino de medicamentos no meio ambiente

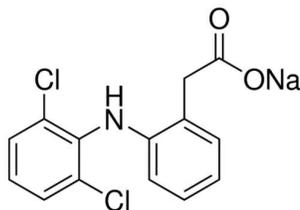


Fonte: Adaptado de Quadra; Costa; Souza; Fernandez (2018)

A detecção dessas substâncias só foi possível devido aos avanços dos métodos analíticos, já que geralmente são encontrados no ambiente em baixas concentrações, na ordem de micrograma por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e nanograma por litro (ng.L^{-1}) (QUADRA; COSTA; SOUZA; FERNANDEZ, 2018). Ainda não existem muitos estudos e testes que comprovem qual a faixa de concentração que estes poluentes passam a ser prejudiciais, visto que, não há um limite regulamentado para a presença destes nas águas (PACHECO, 2019). A preocupação dos impactos causados pela poluição química ocorre devido ao potencial carcinogênico e caráter tóxico contidos nestas substâncias (TREMÉA, 2020).

Dentre os fármacos mais utilizados pela população e encontrados em amostras de águas e efluentes, pode-se citar o diclofenaco sódico (DCF), no qual é utilizado em diversas pesquisas que visam tanto entender suas consequências, quanto descobrir métodos de remoção desse poluente em efluentes e que seja viável o custo/benefício (PACHECO, 2019). O diclofenaco sódico é um medicamento anti-inflamatório e não-esteróide, utilizado para alívio da dor e de inflamações através de suas atividades analgésica e anti-inflamatória (TREMÉA, 2020). A Figura 6 mostra a estrutura molecular do diclofenaco sódico.

Figura 6 - Estrutura molecular do diclofenaco sódico



Fonte: Sigma-Aldrich (2022)

Os níveis de concentrações de diclofenaco no esgoto doméstico do Brasil são na ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, porém essa concentração varia sazonalmente (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2018). No inverno há uma maior prescrição desse anti-inflamatório por causa da baixa temperatura, baixa umidade do ar e do aumento de doenças inflamatórias (HEBERER, 2001). Desse modo, foi possível detectar níveis inferiores de contaminação nos corpos hídricos em diferentes regiões do Brasil, conforme mostra o Quadro 5.

Quadro 5 - Concentração de diclofenaco em diferentes regiões do Brasil

Localidade	Tipo de Amostra	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Autor
Rio Atuba, Paraná	Águas superficiais	0,01-4,88	MIZUKAWA, 2016
Córrego o Veado/ Limoeiro, Presidente Prudente	Águas superficiais	11000	STELATO et al., 2016
Curitiba, Paraná	Amostra de esgoto Efluente de Estações de Tratamento, período inverno	1,330	COLAÇO, 2013
Curitiba, Paraná	Amostras de esgoto Efluente de Estações de Tratamento, período verão	0,888	COLAÇO, 2013

Continua

Cont. Quadro 5.

Córrego da Onça, Três Lagoas,	Águas Superficiais e amostras de efluentes em Estações de Tratamento de Esgoto	8250	(AMÉRICO, 2010)
----------------------------------	--	------	-----------------

Fonte: Autora (2023)

Considerando a problemática se verifica que a grande utilização de fármacos e a ausência da eficiência na remoção de compostos dissolvidos presentes em estações de tratamento de esgoto, surge a necessidade de encontrar novas técnicas e processos completos de tratamento (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2018). A adsorção é uma técnica de tratamento promissora, pois consegue remover esses poluentes de água e efluentes, com baixas concentrações (PACHECO, 2019).

4 ARTIGO CIENTÍFICO

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO A PARTIR DO RESÍDUO DA

PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO

ADSORPTION OF DICLOFENAC SODIUM FROM THE RESIDUE OF SODIUM SILICATE PRODUCTION

Caroline Tainara dos Santos Gonçalves^a, André Ricardo Felkl de Almeida^b.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho da utilização do material residual da produção do silicato de sódio, a partir da cinza da casca de arroz na adsorção do fármaco diclofenaco sódico em meio aquoso. Para isso, foram realizados a caracterização do material residual, ensaios de cinética e isotermas de adsorção. Os estudos cinéticos foram executados variando o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato de 3 a 120 minutos. A isoterma foi obtida fixando a concentração da solução contendo o fármaco em 60 ppm, e variando a quantidade de material residual 0,006 a 0,30 g. As amostras foram mantidas sob agitação, centrifugadas, e por fim, foram lidas as respectivas absorbâncias para a concentração remanescente do fármaco. Como resultados, as caracterizações por DRX e TGA, constatou-se uma estrutura cristalina e perda de massa pela evaporação da água respectivamente. Os estudos de cinética demonstraram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem, com capacidade de adsorção de 0,02305 mg/g. Em relação aos ensaios de isotermas, o modelo que melhor descreveu os experimentos foi o de Redlich-Peterson e o percentual de remoção do fármaco variou-se entre 38% a 63% para as massas do material residual testados.

Palavras-Chave: adsorção. cinética. diclofenaco sódico. isoterma. material residual.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the performance of using residual material from the production of sodium silicate, from rice husk ash in the adsorption of the drug diclofenac sodium in an aqueous medium. To this end, the characterization of the residual material, kinetic tests and adsorption isotherms were carried out. Kinetic studies were performed by varying the contact time of the adsorbent with the adsorbate from 3 to 120 minutes. The isotherm was obtained by fixing the concentration of the solution containing the drug at 60 ppm, and varying the amount of residual material from 0.006 to 0.30 g. The samples were kept under agitation, centrifuged, and finally, the respective absorbances were read for the remaining concentration of the drug. As a result, the characterizations by XRD and TGA revealed a crystalline structure and loss of mass due to water evaporation respectively. The kinetic studies demonstrated that the model that best fit the experimental data was the pseudo-second order model, with an adsorption capacity of 0.02305 mg/g. Regarding isotherm tests, the model that best described the experiments was the Redlich-Peterson model and the percentage of drug removal varied between 38% and 63% for the masses of residual material tested.

Keywords: adsorption. kinetics. sodium diclofenac. isotherm. waste material.

^a Graduanda em Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa. E-mail: carolainegoncalves.aluno@unipampa.edu.br

^b Orientador e professor do Curso de Engenharia Química - Universidade Federal do Pampa. E-mail: andrealmeida@unipampa.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A casca de arroz (CA) compreende cerca de 20% dos 500 milhões de toneladas de arroz produzidas globalmente por ano (BHANUMATHIDAS; MEHTA, 2001). Inicialmente, a casca de arroz tem cerca de 23% de celulose, 22-33% de lignina e 12-23% de sílica, da qual a celulose e a lignina desaparecem após a queima, deixando apenas a sílica (ALBOLHASANI *et al.*, 2022). Dependendo da faixa de temperatura e tempo de queima, formas amorfas e cristalinas de sílica com diferentes propriedades são obtidas (PITT, 1976).

A cinza da casca de arroz (CCA) consiste em aproximadamente 90% de sílica e pode ser aplicado na produção do silicato de sódio (HANDAYANI *et al.*, 2021). Nessa produção é gerado um material residual que pode ser utilizado como adsorvente, devido as suas características físico-químicas (CRUZ *et al.* 2020).

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa, no qual o sólido adsorvente consegue reter a massa do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Essa técnica apresenta vantagens referentes ao baixo custo, facilidade de operação e eficiência na remoção de micro contaminantes presentes em água (DEMBOGUSKI, 2019).

Os fármacos são considerados micro contaminantes, pois a absorção desses medicamentos varia de 30 a 90% e quando expelido através de urina e fezes, são encontrados no meio ambiente em baixas concentrações (FONSÊCA, 2020). Os fármacos são classificados como contaminantes emergentes, pois não tem uma legislação regulamentada em relação as concentrações permitidas desse micro poluente nos recursos hídricos (ARAÚJO; WOLFF; CARISSIMI, 2018).

Diante deste contexto, o objetivo do estudo foi avaliar o desempenho da utilização do material residual da produção do silicato de sódio, a partir da cinza da casca de arroz na adsorção do fármaco diclofenaco sódico em meio aquoso. Para isso, foram realizados a caracterização do material residual, ensaios de cinética e isotermas de adsorção.

2. METODOLOGIA

Produção do material residual

A cinza da casca de arroz utilizada como matéria-prima precursora para a produção do material residual foi obtida na Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda, localizada em Alegrete-RS.

O método utilizado para a obtenção do material residual consiste basicamente em três etapas: limpeza da cinza, extração da sílica em forma de silicato de sódio e a neutralização das partículas sólidas, conforme a Figura 1. As condições experimentais foram definidas com base no trabalho desenvolvido por Lima (2009).

Figura 1 – Etapas de obtenção do material residual



Fonte: Autora (2023)

Para a etapa 1 foi adicionado respectivamente 50,5g de carvão, 500 mL de água deionizada e 15 mL de ácido clorídrico (HCl) 20% v/v. Nas etapas 2 e 6 foram utilizadas chapas aquecedoras, barras magnéticas e becker, para promover o aquecimento e agitação constante, até atingir a temperatura de 72 °C. Para a etapa 5, utilizou-se o carvão filtrado e 500 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1M. Os resfriamentos citados nas etapas 3 e 7 do processo de extração, foram alcançados deixando-se as amostras em temperatura ambiente de 18 °C. Para

as filtrações mencionadas nas etapas 4 e 8 foram realizadas por filtração a vácuo. Na etapa 9, o material foi neutralizado com água e seco em estufa a 105 °C por 24 h.

Caracterização do material residual

O carvão produzido foi caracterizado quanto ao diâmetro de partícula (d_p), massa específica real (ρ_r) e *bulk* (ρ_b), porosidade do leito de partículas (ϵ), análise termogravimétrica (TGA) e difratometria de raio X (DRX). O d_p foi obtido por análise com Granulômetro (CILAS, 1190 L). Os valores de ρ_r foram obtidos por meio de picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments). O gás inerte utilizado foi o hélio (pureza 6.0) a uma pressão de 18,0 psig. Já, os valores de ρ_b foram obtidos por ensaio de proveta. A ϵ foi calculada a partir da relação entre ρ_r e ρ_b . A análise imediata foi realizada de acordo com as normas da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (1997), e da American Society for Testing and Materials ASTM D1762 – 84. A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA – 50), em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min com um aquecimento até 650 °C.

Ensaio de Adsorção

Foram utilizadas 8 amostras em duplicata para os ensaios e soluções com o fármaco diclofenaco sódico. Para a cinética de adsorção utilizou-se 0,03 g do material adsorvente em 25 mL de solução na concentração de 60 ppm. As amostras foram colocadas em mesa agitadora em diferentes tempos de contato (3, 6, 9, 12, 20, 30, 60 e 120 min) a 120 rpm. Posteriormente, foram centrifugadas por 10 min a 3000 rpm e medidas as absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis a 278 nm. A concentração remanescente do fármaco em solução foi calculada a partir da curva de calibração, obtida previamente.

A avaliação da adsorção foi feita através das Equações 1 e 2, que representam a capacidade de adsorção e percentual de remoção do contaminante respectivamente,

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

onde q_t é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , C_0 é a concentração inicial em mg L^{-1} , e C_f é a concentração final de adsorvato na fase fluida em mg L^{-1} , V é o volume de solução em L e m_{ad} é a quantidade de adsorvente em g.

Os ensaios da cinética foram realizados em batelada e os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 3), pseudossegunda ordem (Equação 4).

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_2^2 t}{1 + k_2 q_2 t} \quad (4)$$

onde t é o tempo em minutos, q_t a quantidade de diclofenaco sódico adsorvido em certo tempo em mg g^{-1} , k_1 em min^{-1} e k_2 em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, são constantes de velocidade de adsorção de primeira ordem, segunda ordem.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, utilizou-se de 25 mL de solução de diclofenaco sódico com concentração de 60 ppm, variando a massa de material adsorvente (0,006, 0,008, 0,010, 0,012, 0,02, 0,025 e 0,030g). A mistura foi submetida a agitação em shaker por 180 min a 120 rpm, as etapas subsequentes foram idênticas às descritas para cinética de adsorção. Foram ajustados os modelos de Freundlich (Equação 5), e Redlich-Peterson (Equação 6),

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad (6)$$

sendo q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, k_F é a constante de Freundlich, em $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^{1/n}$ e K_R , é a constante do modelo Redlich-Peterson, em L mg^{-1} . O termo n corresponde a constante de Freundlich que estima a intensidade de adsorção e o α_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1}). E C_e , representa a concentração do fármaco no equilíbrio, em mg L^{-1} . Para verificar a qualidade dos ajustes observou-se os valores do coeficiente de determinação (R^2) e qui-quadrado (X^2).

A qualidade dos ajustes dos modelos de cinética e de isotermas de adsorção foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (Pp) e qui-quadrado (X^2), sendo

esses dois últimos utilizando as Equações 8 e 9, respectivamente. Ainda, para os ajustes de cinética, foi realizada a análise de variância dos modelos pela tabela de ANOVA, considerando um nível de confiança de 95%.

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}}$$

(8)

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (9)$$

onde q_{exp} corresponde à capacidade de adsorção experimental, q_{pred} é a capacidade de adsorção predita pelo modelo, nn o número de observações experimentais e NN o número de parâmetros de ajuste.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados a caracterização física do material residual obtido a partir da produção do silicato de sódio.

Tabela 1 – Caracterização do material residual

Parâmetro	Valores
d_p (μm)	34
ρ_r (g/cm^3)	$2,2781 \pm 0,15$
ρ_b (g/cm^3)	$0,2328 \pm 0,05$
ε	0,91

Fonte: Autora (2023)

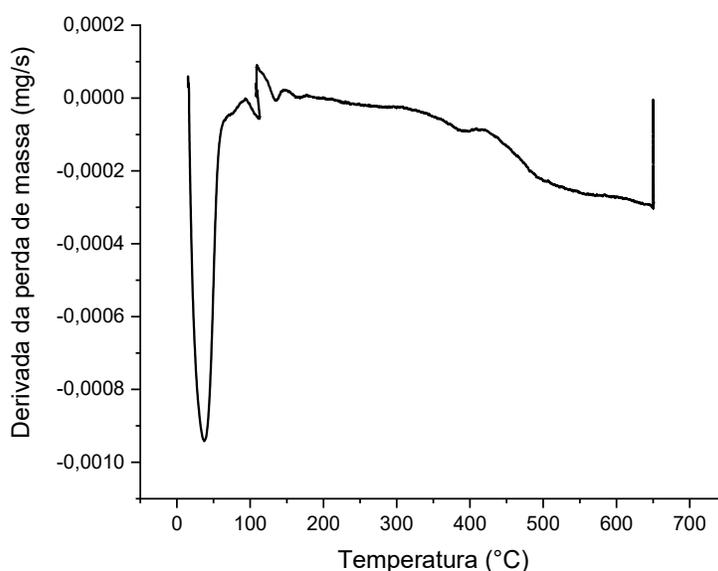
Analisando a Tabela 1, pode-se observar que o material residual apresentou um diâmetro de partícula de 34 μm , atendendo ao critério para carvões ativados, no qual são desejadas partículas menores do que 44 μm (SANTOS; FRANKENBERG; PIRES, 2018). Em relação a massa específica real obtida para o material residual, está próximo ao reportado por Signorelli *et al.* (2017), no qual a massa específica encontra-se entre os valores de 1,3 à 2,19 g/cm^3 para biomassas e carvões produzidos a partir de materiais celulósicos.

A partir dos valores determinados da massa específica real e da massa específica aparente, pode-se determinar a porosidade do leito fixo no valor de 0,91. Comparando este valor

com o encontrado na literatura para outros resíduos agrícolas, foram próximos de 0,90 para os materiais produzidos a partir da palha de avevém e palha de trigo (SILVA *et al.*, 2020; LAM *et al.*, 2008).

A Figura 2 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) realizada para o material residual, onde notou-se um pico bem definido abaixo dos 100 °C, atribuído a perda de água do material.

Figura 2 – Análise termogravimétrica do material residual

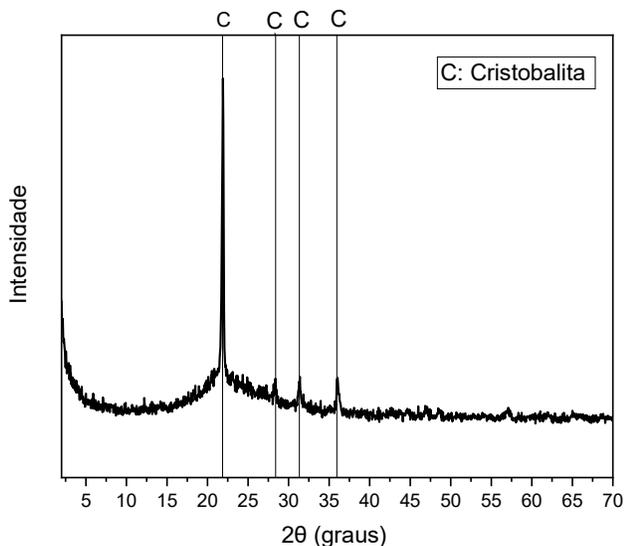


Fonte: Autora (2023)

Entre 0 °C e 50 °C ocorreu uma perda de massa devido basicamente à eliminação de água adsorvida superficialmente. Nas temperaturas 125 °C e 390 °C, houve um pequeno pico relacionado a perda de massa para a lignina e celulose respectivamente. De acordo com Santos (2022), a zona inferior a temperatura de 100 °C refere-se à perda de umidade e de compostos voláteis presentes nas amostras de biomassa. A decomposição térmica de materiais lignocelulósicos tratados quimicamente, apresentam picos de perda de massa para a hemicelulose (220-315 °C), para a celulose (315-400 °C) e para a lignina (100-900 °C) (YANG *et al.*, 2007).

A Figura 3 apresenta o difratograma (DRX), obtido para o material residual. Observa-se que as cinzas apresentam as mesmas fases cristalinas, sendo característico o pico cristalino na posição $2\theta = 22,84^\circ$, com elevada intensidade.

Figura 3 – Análise de difratometria de raio X do material residual

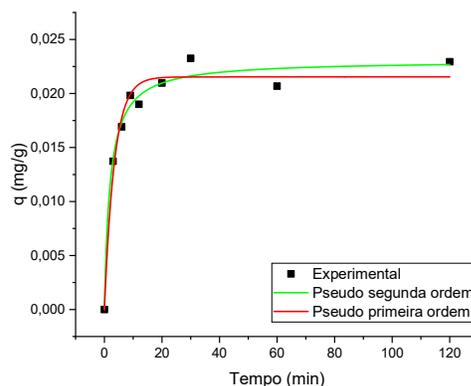


Fonte: Autora (2023)

A possível cristalização pode ser atribuída às forças de Van der Waals e as interações de hidrogênio entre moléculas adjacentes (SOUZA, 2022). Além disso, a temperatura de queima da casca de arroz influencia na transformação estrutural da sílica, pois em temperaturas de 200 a 275 °C pode existir a forma cristobalita *a*, mesmo que não seja a forma mais estável nesse intervalo (CORDEIRO, 2009).

De forma a investigar o mecanismo de adsorção do diclofenaco no material residual, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudossegunda ordem 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 4.

Figura 4 – Curvas dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais



Fonte: Autora (2023)

A partir da Figura 4 observa-se que o material residual levou em torno de 30 minutos para atingir a sua capacidade máxima de remoção e alcançar o equilíbrio. Baseado no valor inicial e final da concentração do fármaco na solução foi obtido uma taxa de remoção de 44% do diclofenaco sódico, enquanto o estudo desenvolvido pelo Damásio *et al.* (2022), a remoção de DCF foram superiores a 95% das amostras de água sob ótimas condições experimentais. Já Abo El Naga *et al.* (2019), obteve uma remoção 92,4% de diclofenaco sódico utilizando o carvão ativado derivado do bagaço da cana-de-açúcar. Os parâmetros encontrados para cada um dos modelos estão especificados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de cinética

Modelo	Pseudo primeira ordem	Pseudosegunda ordem
Parâmetro	$q_1 = 0,02153$	$q_2 = 0,02305$
	$k_1 = 0,2874$	$k_2 = 21,7157$
R^2	0,97187	0,98285
X^2	1,66E-6	1,01E-06
P_p	0,00316	0,00316
MQ_R/MQ_r	948,41	1558,26
$F(R, r)$	4,74	4,74
MQ_{faj}/MQ_{ep}	1,64	1,72
$F(faj, ep)$	3,50	3,50

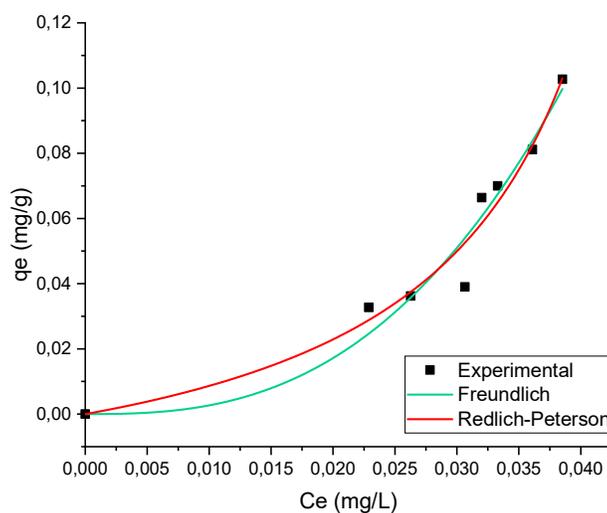
Fonte: Autora (2023)

Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudossegunda ordem apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, já que os coeficientes de correlação (R^2) foram elevados para ambos. Da mesma forma, os valores de qui-quadrado (X^2) e erro relativo (Pp) foram baixos, visto que quanto menores estes valores melhores serão os ajustes, indicando a concordância entre o experimento e os modelos. Além disso, os valores de MQR/MQr maiores do que $F(R,r)$ corroboram com os melhores ajustes, assim como $MQfaj/MQep < F(faj,ep)$.

De acordo com a Tabela 2 foi possível verificar que ambos os modelos apresentaram um bom ajuste em relação aos dados experimentais. Porém, o modelo de pseudossegunda ordem apresentou um ajuste mais próximo a 1. Sendo assim, suspeita-se que o processo de adsorção estudado seja governado majoritariamente pelo mecanismo de quimissorção que envolve forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, dependendo dos sítios de adsorção disponíveis. Este resultado é semelhante ao encontrado por outros autores que também estudaram a adsorção de diclofenaco sódico, como Damásio *et al.* (2022) e Abo El Naga *et al.* (2019).

Os resultados alcançados na determinação da isoterma de equilíbrio constam na Figura 5, em que se observa a capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio, juntamente com os ajustes dos modelos estudados. A curva que descreve o comportamento no equilíbrio foi ajustada utilizando os modelos de isotermas mais recorrentes na literatura, os quais são Freundlich e Redlich-Peterson.

Figura 5 – Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio



Através da observação dos dados experimentais, constata-se que a isoterma é desfavorável devido à baixa quantidade de massa de adsorvato retida no material residual para uma alta concentração de equilíbrio do fármaco na solução aquosa. E para diferentes massas do material residual testados no ensaio de isoterma, o percentual de remoção variou entre 38% à 63%.

A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos para os modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de isoterma

Modelo	Freundlich	Redlich-Peterson
Parâmetro	$k_F = 623,83$	$\alpha_r = -15,20$
	$n = 0,37$	$\beta_r = 0,9252$
		$k_R = 0,6792$
R^2	0,9535	0,96109
X^2	5,75E-5	5,78E-5
P_p	0,03035	0,03035
MQ_R/MQ_r	260,56	173,34
$F(R, r)$	5,14	5,41
MQ_{faj}/MQ_{ep}	3,57	3,57
$F(faj, ep)$	3,73	3,73

Fonte: Autora (2022)

Entre os modelos de isotermas ajustados, foi possível verificar na Tabela 3, que o modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do adsorvente, uma vez que apresentou os maiores valores para o R^2 . Além disso, os valores de qui-quadrado (X^2) e erro relativo (P_p) foram baixos para os dois modelos e os valores de MQR/MQ_r maiores do que $F(R, r)$ corroboram com os melhores ajustes, assim como $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F(faj, ep)$. Esse modelo sugere aplicação em sistemas homogêneos ou heterogêneos devido à sua versatilidade (GIMBERT *et al.*, 2008). Quando o β tende a zero, se aproxima do modelo de isoterma de

Freundlich em alta concentração e o quando o β tende a 1 está de acordo com o baixo limite de concentração da condição de Langmuir ideal (JOSENS *et al.*, 1978).

A isoterma de equilíbrio de Freundlich é aplicada na adsorção sobre superfícies heterogêneas com uma distribuição de energia uniforme e adsorção reversível (FOO; HAMEED, 2010). A equação de Freundlich sugere que na adsorção a energia diminui exponencialmente após a saturação dos poros de um adsorvente (GIMBERT *et al.*, 2008). O valor de $1/n$ indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução e a adsorção, no qual varia de 0 a 1. Se o valor obtido for menor que 1, o mecanismo de adsorção é químico. Enquanto for maior que 1, o processo de adsorção é físico. E quando for igual a 1, a adsorção é linear (HAGHSERESHT; LU, 1998).

4. CONCLUSÃO

O adsorvente apresentou valores para a caracterização similares à literatura, destacando-se um valor de ρ_r de 2,27 g/cm³ e porosidade de 0,91. Em relação a análise DRX constatou-se uma estrutura cristalina devido as interações de forças Van de Walls entre as moléculas. No TGA houve uma perda de massa causado pela evaporação da água.

Os estudos de cinética demonstraram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem, com capacidade de adsorção de 0,02305 mg/g. Em relação aos ensaios de isotermas, o modelo que melhor descreveu os experimentos foi o de Redlich-Peterson e o percentual de remoção do fármaco variou-se entre 38% à 63% para as massas do material residual testados.

REFERÊNCIAS

ABO EL NAGA, A.O., EL SAIED, M., SHABAN, S.A., EL KADY, F.Y. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. **J. Mol. Liq.** v.285, p.9–19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.062>.

ALBOLHASANI, A; SAMALI, B; DEHESTANI, M; LIBRE, N. Effect of rice husk ash on mechanical properties, fracture energy, brittleness and aging of calcium aluminate cement concrete. **Structures**, v. 36, p.140-152, 2022.

ARAÚJO, E; WOLFF, D; CARISSIMI, E. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, n.218, v.67, p.137-155, 2018.

BHANUMATHIDAS, N; MEHTA, PK. Concrete mixtures made with ternary blended cements containing fly ash and rice-husk ash. **Spec. Publ**, v.199, p.379–92, 2001.

CARVALHO, T. E. M. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2010.

CORDEIRO, L. **ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE AMORFISMO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ SOBRE A ATIVIDADE POZOLÂNICA**. 2009. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CRUZ, Raiane et al. Otimização do processo de lixiviação alcalina de cinzas de casca de arroz para obtenção de silicato de sódio, **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, n. esp., p.846-858, 2020.

DAMÁSIO, F *et al.*, Utilization of Moringa oleifera seeds as a biosorbent for diclofenac removal in the contaminated aquatic systems. **Water Practice & Technology**, v.17, n. 18, 2022.

DEMBOGURSKI, Laura da Silva. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

FONSÊCA, Mateus Cottorello. **Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2020. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

FOO, K; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p.2-10, 2010.

GIMBERT, F; MORIN-CRINI, N; RENAULT, F; BADOT, P; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, **J. Hazard. Mater**, v.157, p.34–46, 2008.

HAGHSERESHT, F; LU, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, **Energy Fuels**, v.12, p.1100–1107, 1998.

HANDAYANI, Lia *et al.* Synthesis of Sodium Silicate from Rice Husk Ash as an Activator to Produce Epoxy-Geopolymer Cement, **Journal of Physics Conference Series**, 2021.

JOSSENS, L; PRAUSNITZ, J; FRITZ, W; SCHLÜNDER, E; MYERS, A Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute aqueous solutions, **Chem. Eng. Sci.**, v.33, p.1097–1106, 1978.

LAM. P. S.; SOKHANSANJ, S. B. X.; LIM C. J.; JAYASHANKAR, T.; REZAIE. G.; NAIMI L. J.; WOMAC, A. R. Effect of particle size and shape on physical properties of biomass grinds. In: **ASABE Annual International Meeting. Providence, Rhode Island, 2008.**

LIMA, S. **ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ.** 2009. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.

NASCIMENTO *et al.*, R. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

PITT, N. “Process for the preparation of siliceous ashes.” Google Patents, May 25, 1976.

SANTOS, F. A.; FRANKENBERG, C. L.C.; PIRES, M. J. R. Materiais biossorbentes e seus requisitos de Conformidades para tratamento de efluentes industriais. **Anais do 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, 2018.

SANTOS, V. **PIRÓLISE DA BIOMASSA AMAZÔNICA: PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.** 2022. Dissertação de doutorado, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2022.

SIGNORELLI, S. C. M. *et al.* DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DE BIOMASSA DE PLANTAS DO NORDESTE DO BRASIL E SEUS BIOCÁRVÕES E AVALIAÇÃO DA AFINIDADE METÁLICA PARA OS ÍONS Cu⁺², Ni⁺² e Cr⁺³. [s. l.], **XXV Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP**, p. 1062–1067, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-195>

SILVA, E. O.; SANTOS, V. D.; ARAUJO, E. B.; GUTERRES, F. P.; ZOTTIS, R.; FLORES, W. H.; ALMEIDA, A. R. F. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 2020.

SOUZA, N. **ADSORÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (Acácia mearnsii De Wild) MOÍDO, TRATADO E TRANSFORMADO EM CARVÃO ATIVADO.** 2022. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.

YANG H, YAN R, CHEN H, LEE D H, ZHENG C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. **Fuel**. p. 1781-1788. 2007.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos da caracterização do material residual, ficaram dentro da faixa encontrada na literatura para os resíduos agrícolas. Além disso, os estudos cinéticos e isotérmicos mostraram que os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados obtidos experimentalmente foram os de pseudossegunda ordem e Redlich-Peterson, respectivamente.

Mesmo sendo uma isoterma desfavorável, o material residual consegue remover o fármaco, atingindo o percentual de 44%. Contudo, se aumentasse o tempo de contato do material residual com o fármaco, a eficiência de remoção aumentaria. Pois no ensaio da isoterma houve um percentual de remoção do diclofenaco sódico de 63,0% para a massa residual de 0,030 g durante os 180 minutos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que para os trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

1. Aumentar o tempo de contato nos ensaios de adsorção;
2. Realizar ensaios cinéticos e de isoterma com variação de temperatura;
3. Avaliar a adsorção com variação de pH;
4. Realizar uma comparação da adsorção do material residual com outros fármacos;
5. Realizar ensaios em leito fixo;
6. Realizar planejamento fatorial de 2^2 com triplicata no ponto central, variando o pH e a temperatura.

REFERÊNCIAS

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001.

AMÉRICO, J. H. P.; “**Ocorrência de Compostos Farmacológicos no Córrego da Onça, Município de Três Lagoas - MS**”. 2010. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2009.

ANDREOLA, F., ROMAGNOLI, M.: Rotational rheometry used as laboratory technique to test commercial defocculants, **Tile Brick**, p.88–91, 2002.

ANDREOLA, Fernanda; BARBIERI, Luisa; LANCELLOTTI, Isabella. The Environmental Friendly Route to Obtain Sodium Silicate Solution from Rice Husk Ash: A Comparative Study with Commercial Silicates Defocculating Agents, **Waste and Biomass Valorization**, p.6295-6305, 2020.

ARAÚJO, E; WOLFF, D; CARISSIMI, E. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, n.218, v.67, p.137-155, 2018.

ARSEGO, Diogo *et al.* Índices Climáticos Associados a Variabilidade Interanual da Produtividade de Arroz no Rio Grande do Sul, **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 35, n. 2, p. 209-218, 2020.

BEHRENDTS, Sabrina Lewin. **Utilização da cinza da casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol**. 2019. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2019.

BHANUMATHIDAS, N; MEHTA, PK. **Concrete mixtures made with ternary blended cements containing fly ash and rice-husk ash**. Spec. Publ. 2001;199:379–92.

CEPEA. PIB Agro CEPEA-USP/CNA. 2018. Disponível em: < PIB-Agro/CEPEA: PIB do agro cresce 8,36% em 2021; participação no PIB brasileiro chega a 27,4% - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA-Esalq/USP>. Acesso em: 24 de junho de 2023.

CHANDRASEKHAR, Sathy. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview, **Jornal of Materials Science**, n.38, p.3159-3168, 2003.

COLAÇO, Rosangela Gomes. Determinação de diclofenaco e ibuprofeno em matrizes aquosas por EFS-CLAE-UV. Universidade Federal Do Paraná. Setor De Ciências Da Saúde. Programa De Pós - Graduação Em Ciências Farmacêuticas, 2013.

Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para Safra 2022/2023 do mercado de Arroz**. Brasília, DF: Conab, 27 de setembro de 2022. Disponível em: 2022.09.27 - Arroz - Câmara Setorial (www.gov.br). Acesso em: 08 de novembro de 2023.

CRUZ, Raiane *et al.* Otimização do processo de lixiviação alcalina de cinzas de casca de arroz para obtenção de silicato de sódio, **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, n. esp., p.846-858, 2020.

DEMBOGURSKI, Laura da Silva. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

DIEFENBACH, S; SILVA, W; LOURENÇO, J. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CABELO HUMANO NATURAL E CALCINADO, **Disciplinarum Scientia**, v.20, p.85-98, 2019.

DOTTO, G; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, p.103-988, 2020.

ERBE, M. C. L. **Aplicação da legislação, regulação e alternativas (águas superficiais e subterrâneas) micropoluentes**. Curitiba-PR: [s.n.], 2014.

FONSÊCA, Mateus Cottorello. **Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar**. 2020. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GEANKOPLIS, Christie. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. United States of America: Prentice-Hall, 1993.

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **Journal of Hydrology**, Berlim, n. 266, p.175-189, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.

HOFFMANN, João Victor. **Estudo sobre a obtenção de sílica a partir da casca de arroz**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Civil – Universidade do Sul de Santa Catarina, Palhoça, 2019.

Instituto Rio Grandense de Arroz. **ESTIMATIVAS SAFRA 2022/2023**. Porto Alegre, RS: IRGA, 30 de abril de 2023. Disponível em: <https://www.estado.rs.gov.br/irga-apresenta-estimativa-para-safra-de-arroz-2022-2023>. Acesso em: 07 de novembro de 2023.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar** v. 24 p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. 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.

LEITE, Beatriz Meneguello. **Adsorção de paracetamol e ácido acetilsalicílico em fibras de carbono ativada e carvões ativados**. 2018. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.

MAJD, M *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010-2020), **Science of the Total Environment**, v.812, p.151-334, 2022.

MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., POZZI, P. Sodium silicates as defocculating agents for clays, **Ind. Ceram.**, p.83–85, 1987.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 1993.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação n. 5. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, 2017.

MITTAL, Davinder. Silica from Ash: A Valuable Product from Waste Material. **General**, 1997.

MIZUKAWA, Alinne. **Avaliação de Contaminantes Emergentes na Água e Sedimento Na Bacia Do Alto Iguaçu/Pr**. 2016. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2016.

MORAES, C.A.M.; FERNANDES, I.J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A.G.; BREHM, F.A.; RIGON, M.R.; FILHO, J.A.B.; SCHNEIDER, I.; OSORIO, E. Review of the rice production cycle: byproducts and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Manag. Res.**, p.1034–1048, 2014.

NANNINI, Guilherme. Arroz: Amis estima safra mundial de 514,5 milhões de t em 2022/23, 09 de setembro de 2022. **Canal Rural**. Disponível em: <Arroz: Amis estima safra mundial de 514,5 milhões de t em 2022/23 - Canal Rural>. Acesso em: 09 de novembro de 2023.

NASCIMENTO, R *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

OLIVEIRA, A.P.N., JUNKES, J.A., ACCHAR, W., DELLA, V.P., HOTZDA, D.: Obtaining amorphous silica from acid-leached, calcined rice husk, **Ind. Ceram**, p.11–15, 2006.

PACHECO, I. **REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES DICLOFENACO E IBUPROFENO POR ADSORÇÃO EM ARGILAS ANIÔNICAS: PROCESSO EM BATELADA**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Urbelândia, Urbelândia, 2019.

QUADRA, G; COSTA, R; SOUZA, H; FERNANDEZ, A. Medicamentos e Meio ambiente: soluções individuais, problemas coletivos, **oeco**, 2018. Disponível em: < Medicamentos e Meio ambiente: soluções individuais, problemas coletivos - ((o))eco (oeco.org.br)>. Acesso em 09 de julho de 2023.

RAMCHANDRA, P.: Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, p.1468–1485, 2016.

REDLICH, O., PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* v.63, p. 1024-1026, 1959.

RHEINHEIMER, M. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo.** 2016. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RODRIGUEZ, Jessica; PEREZ, Benita; NEBOT, Carolina; FALQUE, Elena; SIMALGANDARA, Jesus. Food production link to underground waters quality in A Limia river basin. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, [S. l.], v. 297, n. April, p. 106-969, 2020.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption & Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALEH, T. Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment Technologies, *Environmental Technology & Innovation*, v.24, p.101-821, 2021.

SANTOS, C. **PREPARO DE BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CASCA DE PINHÃO PARA SORÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA.** 2021. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2021.

SANTOS, Izael; TAVARES, Marcelo. Eficiência técnica, alocativa e de custos na produção de arroz no Brasil. *Eumed.net*, outubro de 2018. Disponível em: <https://www.eumed.net/rev/oel/2018/10/producao-arroz-brasil.html>. Acesso em: 07 de julho de 2022.

SANTOS, J. **AVALIAÇÃO DO USO DO PECÍOLO DO EUCALIPTO COMO BIOADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS NATURAIS.** 2022. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2022.

SENA, Daynara *et al.* **Produção de carvão ativado e silicato de sódio alcalino a partir de casca de arroz.** 2022. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2022.

SIGMA-ALDRICH. Diclofenac sodium salt. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>. Acesso em 01 de julho de 2023.

SILVA, E. **CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM (*Lolium multiflorum* Lam.) PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.** 2019. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

SILVA, M. G. P. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas.** 2017. 47 f. Monografia (Graduação).

Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Farmácia. Departamento de Farmácia, Ouro Preto, 2017.

SILVA, Osmira; WANDER, Alcido; FERREIRA, Carlos. Estatística de produção. **Embrapa**, 08 de junho de 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz/pre-producao/socioeconomia/estatistica-de-producao#:~:text=Panorama%20mundial&text=O%20arroz%20%C3%A9%20cultivado%20em,da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20mundial%20de%20arroz>. Acesso em: 07 de julho de 2022.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **J. Chem. Phys**, v.16, p.490-495, 1948.

SOLTANI, N., BAHRAMI, A., PECH-CANUL, M.I., GONZALEZ, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, **Chem. Eng. J.**, p.899–935, 2015.

SOUZA, N. **ADSORÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (Acácia mearnsii De Wild) MOÍDO, TRATADO E TRANSFORMADO EM CARVÃO ATIVADO**. 2022. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2022.

SRINIVASULU, D.; NAIDU, Grk; K., Pindi P. Evaluating the effectiveness of Tamarindus indica partially activated seed coat biomass in removing of nitrates from aqueous solutions. **Pollution**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.123-133, 2019.

STELATO, Ederson da Silva *et al.* Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de Presidente Prudente (SP), Brasil. n.39 **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, p.97-113, 2016.

SUN, L., GONG K. Silicon-based materials from rice husks and their applications, **Ind. Eng. Chem. Res.**, p.5861–5877, 2001.

tamanho das partículas e de acetilação percentual na adsorção de corantes ácidos em

TREMÉA, R. **ESTUDO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR PROCESSO DE ADSORÇÃO**. 2020. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

VERHAGEN, Lucas. **Análise exergética de uma planta termelétrica abastecida com casca de arroz**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, 2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, **Journal of Hazardous Materials**, v.390, p.122-156, 2020.

WANG, J; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, **Chemosphere**, v.258, p.127-279, 2020.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of The Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31–60, 1963.

WONG.C; Y. S. SZETO; W. H. CHEUNG; G. MCKAY, 2008. **Efeito da temperatura, tamanho das partículas e de acetilação percentual na adsorção de corantes ácidos em quitosana**, 14(1), 11-20. Disponível em: <https://doi:10.1007/s10450-007-9041-5>. Acesso em: 01 de julho de 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pharmaceuticals in drinking water**. França, 2012.

XIONG, L., SEKIA, E.H., SUJARIDWORAKUN, P., Wada, S., SAITO, K., 2009. Burning temperature dependence of rice husk ashes in structure and property, **J. Metals Mater. Miner.**, p.95–99, 2009.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25– 34, 2005.

ZOU, Y.; YANG, T. Rice Husk, Rice Ash and Their Applications, **Rice Bran and Rice Bran Oil**, p.207-246, 2019.