

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

PAOLA DA ROSA LIRA

**APLICAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS 2-
NITROFENOL E TIMOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Alegrete

2025

PAOLA DA ROSA LIRA

**APLICAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS 2-
NITROFENOL E TIMOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Orientador: Prof. Dra. Chiara Valsecchi

Coorientador: Prof. Dr. Pascal Silas Thue

Alegrete

2025

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) .

L693a Lira, Paola da Rosa

APLICAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS 2-NITROFENOL E TIMOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS / Paola da Rosa Lira. 83 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2025.

"Orientação: Chiara Valsecchi ".

1. Adsorção. 2. cinza da casca de arroz. 3. termodinâmica. 4. cinética. 5. isoterma. I. Título.

PAOLA ROSA LIRA

APLICAÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS 2-NITROFENOL E TIMOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS

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

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13, junho de 2025.

Banca examinadora:

Prof. Dra. CHIARA VALSECCHI - UNIPAMPA - Orientadora

Prof. Dr. PASCAL SILAS THUE – UFPel - Coorientador

Prof. Dr. JACSON WEBER DE MENEZES - UNIPAMPA - Examinador

Dra. MAYARA BITENCOURT LEÃO – UNIPAMPA - Examinador

Dra. RAFAELA CASTRO DORNELLES – UNIPAMPA - Examinador



Assinado eletronicamente por **CHIARA VALSECCHI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/06/2025, às 12:55, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MAYARA BITENCOURT LEAO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/06/2025, às 15:36, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **JACSON WEBER DE MENEZES PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/06/2025, às 16:12, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **PASCAL SILAS THUE, Usuário Externo**, em 13/06/2025, às 17:17, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **RAFAELA CASTRO DORNELLES Técnico de Laboratório Área**, em 14/06/2025, às 12:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1752877** e o código CRC **8A7BE13C**.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar, elevo minha mais profunda gratidão a Deus e aos bons espíritos que, de maneira silenciosa e constante, acompanharam-me ao longo desta árdua e transformadora trajetória de dois anos e meio, repleta de altos e baixos.

À minha família, alicerce inabalável nos momentos de incerteza, rendo minhas homenagens e eterna gratidão. À minha mãe, Geneci da Rosa Gomes, e ao meu pai, Valdir Fouchard Lira, cuja presença e apoio jamais me faltaram; à minha querida avó, Fermina Souza da Rosa, guardiã de sabedorias e afetos; às minhas tias, Nara Júlia Souza Rosa e Sandra Nara Souza Rosa; ao meu tio, Airton Severo Rodrigues; e ao meu primo, Leandro da Rosa Rodrigues: cada gesto, palavra de conforto e abraço ofertado nos momentos de desespero foram âncoras que me sustentaram.

Dedico um espaço especial à minha irmã e amiga de alma, Patrícia da Rosa Lira, minha companheira de jornada desde 1995. Seu apoio foi incansável nos experimentos e na construção deste trabalho, mas mais que isso, ofereceu-me um amparo emocional que ultrapassa qualquer expressão verbal. Em cada palavra proferida, em cada olhar repleto de amor, encontrei forças para seguir. Minha gratidão é eterna e, com toda a ternura do meu coração, afirmo: eu te amo imensamente.

Agradeço, com apreço e reconhecimento, à minha orientadora, professora Chiara, que acompanhou com dedicação todo o desenvolvimento deste trabalho. Nos momentos em que não pôde estar presente, confiou-me com sabedoria ao cuidado do professor Pascal, meu coorientador, a quem também estendo meu sincero agradecimento. À banca avaliadora, que gentilmente contribuiu com sugestões preciosas e apontamentos valiosos para a excelência deste estudo, meu muito obrigada.

Aos amigos que a vida me presenteou ao longo desta etapa, bem como aqueles que caminham comigo desde os primeiros passos deste sonho, registro minha sincera gratidão: Maiara Melo, Regina Rocha, Félix Vietta, Matheus Chim, Ingrid Teixeira, Juliano Pase e, de maneira especial, à inesquecível Thaianne de Souza Pimentel, cuja presença, agora etérea, continua a zelar por mim com carinho e luz.

Por fim, manifesto minha profunda admiração e gratidão à professora e amiga Fátima Cibele Soares, que tantas vezes me recordou da força que habita em mim e da minha capacidade de transpor os próprios limites. Agradeço ainda às queridas colegas do NUDE, pelo suporte constante, e ao Dr. Charles, a quem dirijo minhas mais sinceras expressões de gratidão.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”.

Chico Xavier

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise detalhada da eficiência da cinza de casca de arroz (RHA) na remoção de micropoluentes orgânicos emergentes de soluções aquosas, com foco no 2-nitrofenol e no timol — substâncias potencialmente tóxicas à saúde humana e ao meio ambiente. Para isso, utilizou-se o processo de adsorção, considerado promissor por seu baixo custo, simplicidade e eficiência. A RHA foi avaliada tanto *in natura* quanto após a remoção de oligosacarídeos residuais (RHA-SA), a fim de investigar o impacto da estrutura superficial na performance adsortiva. Os materiais adsorventes foram caracterizados por MEV, FRX e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os experimentos foram desenvolvidos abrangendo estudos de isotermas, cinética e termodinâmica de adsorção. Os ensaios de adsorção foram desenvolvidos com 0,05 g de cinza em contato por 24 h com 20,0 mL de soluções de micropoluentes, preparadas com concentrações entre 10 a 140 ppm, em três temperaturas: 10, 20 e 30 °C. A cinética foi avaliada em 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 45 e 60 minutos. As isotermas de Langmuir e Freundlich ajustaram-se adequadamente aos dados, revelando que a adsorção é dependente da temperatura, da estrutura do adsorvente e da polaridade do composto. O modelo de difusão intrapartícula Weber-Morris melhor descreveu a cinética de adsorção em todos os casos analisados; já a termodinâmica de adsorção determinou que os processos são, em sua maioria, endotérmicos, com ganho de desordem na interface líquido-material adsorvente, porém pouco favoráveis ou desfavoráveis energeticamente. Contudo, os resultados demonstraram que a RHA é um adsorvente mais eficiente da RHA-SA modificada, particularmente na adsorção do 2-Nitrofenol, com até 90% de remoção em temperaturas intermediárias. Assim, o estudo contribui com uma proposta sustentável de revalorização de um resíduo agrícola abundante, promovendo alternativas acessíveis para o tratamento de águas contaminadas.

Palavras-Chave: Micropoluentes, oligosacarídeos, isotermas de adsorção, termodinâmica e resíduo agrícola.

ABSTRACT

This work presents a detailed analysis of the efficiency of rice husk ash (RHA) in the removal of emerging organic micropollutants from aqueous solutions, focusing on 2-nitrophenol and thymol — substances potentially toxic to human health and the environment. For this purpose, the adsorption process was used, considered promising due to its low cost, simplicity and efficiency. RHA was evaluated both in natura and after the removal of residual oligosaccharides (RHA-SA), in order to investigate the impact of the surface structure on the adsorptive performance. The adsorbent materials were characterized by SEM, XRF and point of zero charge (pHPCZ). The experiments were developed covering studies of adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics. The adsorption tests were developed with 0.05 g of ash in contact for 24 h with 20,0 mL of micropollutant solutions, prepared with concentrations between 10 and 140 ppm, at three temperatures: 10, 20 and 30 °C. The kinetics were evaluated at 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 45 and 60 minutes. The Langmuir and Freundlich isotherms adequately fitted the data, revealing that the adsorption is dependent on the temperature, the structure of the adsorbent and the polarity of the compound. The Weber-Morris intraparticle diffusion model best described the adsorption kinetics in all cases analyzed; adsorption thermodynamics determined that the processes are mostly endothermic, with a gain in disorder at the liquid-adsorbent material interface, but energetically unfavorable or unfavorable. However, the results demonstrated that RHA is a more efficient adsorbent than modified RHA-SA, particularly in the adsorption of 2-Nitrophenol, with up to 90% removal at intermediate temperatures. Thus, the study contributes to a sustainable proposal for the revaluation of an abundant agricultural residue, promoting affordable alternatives for the treatment of contaminated water.

Keywords: Micropollutants, oligosaccharides, adsorption isotherms, thermodynamics and agricultural residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processo de adsorção química com interação irreversível entre adsorvente e adsorvato, formando uma camada de adsorvato na superfície	19
Figura 2- Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC	21
Figura 3- Estrutura química da molécula do 2-nitrofenol	36
Figura 4- Estrutura química da molécula do timol	37
Figura 5- Instrumento utilizado para fazer as leituras de absorbâncias nomeados Espectrofotômetro (UV-VIS).	38
Figura 6 - A curva de calibração de ambas as moléculas.....	41
Figura 7- Amostras de cinza de casca de arroz: a) RHA após remoção de açúcares (RHA-SA) e b) RHA <i>in natura</i> , utilizadas nos testes de adsorção	43
Figura 8 – Imagens obtida pela técnica do MEV da cinza de casca de arroz a) e b) (RHA), c) e d) RHA-SA	44
Figura 9 - Análise de pH do ponto de carga zero, da cinza da casca de arroz RHA e RHA-SA	48
Figura 10 - Ilustração dos picos característicos obtidos pelo espectro UV-Vis das moléculas a) 2-Nitrofenol e b) timol	49
Figura 11 - Cinética do 2-Nitrofenol com RHA: a) 50 mg·L ⁻¹ e b) 100 mg·L ⁻¹	50
Figura 12 - Cinética do 2-Nitrofenol com RHA-AS: a) 50 mg·L ⁻¹ e b) 100 mg·L ⁻¹	52
Figura 13 - Cinética do timol com RHA: a) 50 mg·L ⁻¹ e b) 100 mg·L ⁻¹	52
Figura 14 - Cinética do timol com RHA – AS: a) 50 mg·L ⁻¹ e b) 100 mg·L ⁻¹	53
Figura 15 - Isotermas de equilíbrio da molécula do 2- nitrofenol com RHA nas distintas temperaturas: a)10°C, b) 20° e c) 30° graus	59
Figura 16 - Isotermas de equilíbrio da molécula do 2- timol com RHA nas distintas temperaturas: a)10°C, b) 20° e c) 30° grau	59
Figura 17 - Isotermas de equilíbrio do 2- nitrofenol com RHA-SA nas temperaturas a) 10°C, b) 20°C e 30°C	61
Figura 18- Isotermas de equilíbrio em a)10 °C, b)20 °C e c)30 °C graus do timol com RHA-SA.....	62

Figura 19- Dependência da temperatura, adsorção do 2-nitrofenol	63
Figura 20 - Dependência da temperatura, adsorção do timol	63
Figura 21 - Gráfico do percentual de remoção do 2-nitrofenol cinza (RHA e RHA-SA) em diferentes temperaturas (10 °C, 20 °C e 30 °C)	66
Figura 22 - Gráfico do percentual de remoção do timol (RHA e RHA-SA) em diferentes temperaturas (10 °C, 20 °C e 30 °C)	68
Figura 23 - Fluxograma dos resultados obtidos neste trabalho	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Os modelos de adsorção descritos, destacando suas implicações práticas no processo, facilitando a compreensão dos resultados e suas aplicações.....	21
Tabela 2 - Composição principal da cinza de casca de arroz (RHA), em % em massa	45
Tabela 3 - Dados de área superficial e porosidade da RHA e RHA-SA obtidos por BET....	46
Tabela 4 - Parâmetros de cinética dos processos de adsorção.....	54
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips na temperaturas 10, 20 e 30°C para RHA	57
Tabela 6 -Parâmetros dos modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips na temperaturas 10, 20 e 30°C para RHA-SA	60
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos dos processos de adsorção	64

LISTA DE SIGLAS

(pH_{pcz}) - Ponto de carga zero

BET - Isotermas Brunauer, Emmett e Taller

FRX - Espectroscopia de Fluorescência de raios-X

MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica

UV-Vis - Espectroscopia UV-visível

RHA - Rice husk Ashes (cinzas da casca de arroz)

RHA-SA - Rice husk Ashes (cinzas da casca de arroz - sem açúcar).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo Geral.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Poluição da água e suas problemáticas.....	17
2.2 O processo de adsorção	18
2.3 Modelos de Isotermas de adsorção	20
2.3.1 Modelo de Isoterma de adsorção de Henry	23
2.3.2 Modelo de Isoterma de adsorção de Freundlich	24
2.3.3 Modelo de Isoterma de adsorção de Langmuir	25
2.3.4 Modelo de Isoterma de adsorção de Sips	26
2.3.5 Modelo de Isoterma de adsorção de BET	27
2.4 Modelos de Cinética de adsorção	28
2.4.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem (PFO)	29
2.4.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO)	30
2.4.3 Modelo de difusão intrapartículas	31
2.5 A influência da temperatura no processo de adsorção	32
2.6 Termodinâmica de adsorção	32
2.7 Adsorvente	33
2.7.1 Cinza da casca de arroz	33
2.8 Adsorvatos	35
2.8.1 Nitrofenol	35
2.8.2 Timol	36
3 METODOLOGIA	38
3.1 Materiais Utilizados	38
3.2 Remoção de oligossacarídeos do adsorvente	39

3.3 Caracterização do adsorvente	39
3.4 Experimentos de adsorção	40
3.4.1 Isotermas de Adsorção	40
3.5 Cinética de adsorção	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Caracterização dos adsorventes	43
4.2 Composição Química dos adsorventes	44
4.3 Análise BET	46
4.4 Ponto de carga zero	47
4.5 Caracterização dos adsorvato	48
4.6 Cinética de adsorção	50
4.7 Isotermas de equilíbrio	56
4.8 Termodinâmica do processo de adsorção	62
4.9 Eficiência de remoção	65
5. CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	71
ANEXOS	78

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca por um mundo mais sustentável tem motivado cientistas e pesquisadores a encontrar soluções para problemas causados pela atividade humana. Um dos desafios mais urgentes é a poluição das fontes de águas, sejam rios, córregos ou lençóis freáticos, que são fundamentais para o abastecimento de água potável no planeta. A água de abastecimento doméstico pode conter resíduos de elementos químicos utilizados na produção de cosméticos, inseticidas ou agroquímicos, que, até em quantidades muito pequenas, são potencialmente perigosos (Santos et al., 2021). A presença desses contaminantes na água representa sérios riscos à saúde, tornando essencial a busca por métodos eficientes de remoção.

O método de remoção mais utilizado atualmente para este propósito é a técnica de adsorção, um processo físico-químico que desempenha um papel crucial na extração de substâncias indesejadas da água (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019). No processo de adsorção atuam dois componentes principais: o adsorvente e o adsorvato. O adsorvato é a molécula alvo; já o adsorvente é o material que possui a capacidade de reter os adsorvatos presentes em solução. Os materiais adsorventes precisam possuir, principalmente, alta porosidade e área superficial, para poder interagir de forma abundante com o adsorvato (EL-KHAIARY; MALASH, 2011). Na literatura, encontram-se as avaliações de diversos materiais, inclusive adsorventes derivados de biomassas, como carvões ativados e cinzas (MOHSENIBANDPI; GHASEMI; SHOKROLLAHZADEH, 2016).

Neste estudo, a cinza da casca de arroz oriunda da indústria arroseira foi utilizada como material adsorvente, podendo assim fornecer uma finalidade alternativa e sustentável para este abundante subproduto do sistema agrícola, presente particularmente na fronteira oeste do Rio Grande do Sul, maior produtora do arroz no Brasil (ZANELA et al., 2022).

Para entender melhor suas propriedades e potencial adsorativo, a cinza foi caracterizada por técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Área Superficial BET, Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível (UV/Vis), Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Ponto de Carga Zero (pHPCZ), que permitiram avaliar sua estrutura morfológica, composição química e comportamento superficial (VAREDA; VALENTE; DURÃES, 2019).

Com base nesse contexto, este trabalho busca quantificar a eficiência e capacidade de remoção de contaminantes como o 2-nitrofenol e o timol de soluções aquosas, e explorar os parâmetros cinéticos deste processo. Para otimizar os resultados, a cinza da casca de arroz foi

utilizada tanto em sua forma *in natura* quanto após a remoção de açúcares residuais da queima, promovendo um material mais puro e ativo (SANTOS et al., 2021). Essa abordagem visa não apenas avaliar o desempenho da cinza como adsorvente, mas também contribuir para o desenvolvimento de um produto comercial sustentável, agregando valor a um resíduo que, atualmente, é frequentemente descartado de forma inadequada.

1.1 Objetivo Geral

- Avaliar as características da cinza da casca de arroz *in natura* e modificada quimicamente como material adsorvente e investigar sua eficiência na remoção dos micropoluentes 2-nitrofenol e timol em solução aquosa sintéticas.

1.2 Objetivos Específicos

- Modificar a cinzada casca de arroz removendo os oligosacarídeos residuais.
- Caracterizar a cinza da casca de arroz utilizando técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Área Superficial BET, Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível (UV/Vis), Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Ponto de Carga Zero (pHPCZ).
- Avaliar a capacidade adsorptiva da cinza da casca de arroz antes e após remoção de açúcares através de isotermas de adsorção.
- Analisar a influência do pH da solução aquosa na eficiência de adsorção.
- Estudar a cinética do processo de adsorção.
- Aplicar modelos matemáticos de isotermas não linearizadas para descrever a cinética e o equilíbrio da adsorção dos poluentes.
- Analisar a influência da termodinâmica no processo de adsorção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste item foram abordados assuntos vinculados à dissertação, com o objetivo de esclarecer e expandir o conhecimento sobre o processo de adsorção e sua aplicação na remoção de poluentes da água.

2.1 Poluição da água e suas problemáticas

A poluição dos corpos d'água representa um desafio ambiental significativo na atualidade, resultante da introdução de substâncias prejudiciais e tóxicas, como pesticidas, herbicidas, sedimentos e agentes patogênicos. Esses contaminantes comprometem a qualidade da água, afetando diretamente os ecossistemas aquáticos e colocando em risco a biodiversidade, incluindo espécies de flora e fauna que dependem desses ambientes. Além dos impactos ecológicos, a contaminação hídrica representa uma ameaça à saúde pública, podendo causar diversas enfermidades e, em casos mais graves, levar à morte. Os efeitos da poluição hídrica também repercutem nos âmbitos econômico e social, ampliando as desigualdades e dificultando o desenvolvimento sustentável (Chaudhry & Malik, 2017). Ainda segundo Wang et al. (2021), substâncias perigosas como metais pesados e poluentes orgânicos oriundos de atividades agrícolas, industriais e domésticas, continuam a ser despejadas no ambiente, afetando negativamente a qualidade das bacias hidrográficas. Embora avanços tenham sido alcançados na melhoria da qualidade das águas superficiais, os sedimentos acumulados ao longo dos anos permanecem contaminados, configurando uma fonte contínua de poluição e ameaça aos ecossistemas aquáticos.

Uma particular família de poluentes, chamados de poluentes emergentes, representa um desafio ainda mais importante, já que a contaminação por este grupo de moléculas ainda está insuficientemente regulamentada e monitorada nos sistemas de abastecimento e tratamento de água. Entre esses contaminantes destacam-se pesticidas, fármacos, cosméticos, microplásticos e patógenos, os quais apresentam riscos concretos à saúde humana e ao equilíbrio ambiental. A introdução constante de novas fontes poluidoras, principalmente decorrentes de processos industriais e agrícolas, agrava esse cenário, sendo que muitos dos mecanismos de transporte e exposição desses compostos ainda são pouco compreendidos. Além disso, a ausência de diretrizes regulatórias específicas evidencia a necessidade urgente de ampliar o seu monitoramento e desenvolver políticas públicas voltadas à proteção da qualidade da água e à segurança ambiental (Morin-Crini et al., 2022).

Nesse contexto, o primeiro passo pode ser definido como a identificação e quantificação desses micropoluentes, seguida do desenvolvimento de tecnologias, processos e materiais eficazes para sua remoção. Dentre as técnicas disponíveis, destaca-se a adsorção, um processo no qual os poluentes são retidos sobre a superfície de materiais porosos por meio de interações físicas (como forças eletrostáticas) ou químicas (ligações específicas), configurando uma estratégia promissora para o tratamento de águas contaminadas (Chen et al., 2022).

2.2 O processo de adsorção

O processo de adsorção acontece quando há uma transferência de substâncias da fase líquida para a superfície de um material sólido, resultando na separação de determinados componentes do meio aquoso ou gasoso. Os adsorventes são as substâncias que possibilitam o processo de adsorção, e as moléculas que são adsorvidas neles são nomeadas de adsorbato. A adsorção pode ser classificada em dois tipos: a física (ou fisissorção) e a química (ou quimissorção), diferenciadas principalmente com base na intensidade da interação entre o adsorbato e o adsorvente (Chen et al., 2022). A diferença de interação está nos diversos elementos presentes na superfície do adsorvente, que desempenham funções fundamentais e são influenciados por uma série de variáveis experimentais, incluindo pH, temperatura, concentração inicial do adsorbato, propriedades do adsorvente e a presença de íons coexistentes na solução (Younas et al., 2021).

Na Figura 1, estão evidenciados os dois processos de adsorção mais comuns: o processo químico é caracterizado por uma interação irreversível (criação de novas ligações químicas) entre o adsorvente e o adsorbato, resultando na formação de uma primeira (e frequentemente única) camada de adsorbato na superfície do material adsorvente. O processo se prolonga até que todos os sítios disponíveis para a interação sejam ocupados. Em contraste, a adsorção física é caracterizada por uma interação mais fraca e reversível entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, possibilitando uma interação de maior alcance, em mais camadas (Quintela, D. U., 2020).

Conforme Aljamali et al. (2021), a adsorção se desenvolve progressivamente até que todos os sítios disponíveis no material adsorvente estejam ocupados por moléculas do adsorbato, atingindo assim um estado de equilíbrio. Esse ponto, característico de cada material, é conhecido como saturação do adsorvente, e determina a capacidade máxima de retenção do contaminante.

A estrutura porosa dos materiais adsorventes favorece significativamente o processo de adsorção, uma vez que oferece uma ampla área superficial e uma grande quantidade de sítios ativos para a retenção dos contaminantes. Além disso, a adsorção ocorre de forma espontânea, ou seja, sem a necessidade de fornecimento adicional de energia, o que torna o processo energeticamente eficiente e economicamente viável (Aljamali et al., 2021).

Figura 1- Processo de adsorção química com interação irreversível entre adsorvente e adsorbato, formando uma camada de adsorbato na superfície.



Fonte: Guimarães, V., 2015.

Segundo Unuabonah et al. (2019), a ciência e a tecnologia aplicadas à adsorção têm desempenhado um papel essencial no fornecimento global de água potável, consolidando-se como uma ferramenta relevante e eficaz ao longo das últimas décadas. Os avanços tecnológicos nesse campo impulsionaram significativamente as pesquisas voltadas ao tratamento de águas e efluentes, resultando em um crescente número de publicações

científicas e registros de patentes, que têm contribuído para a melhoria das condições sanitárias e da qualidade de vida em escala global.

2.3 Modelos de Isotermas de adsorção

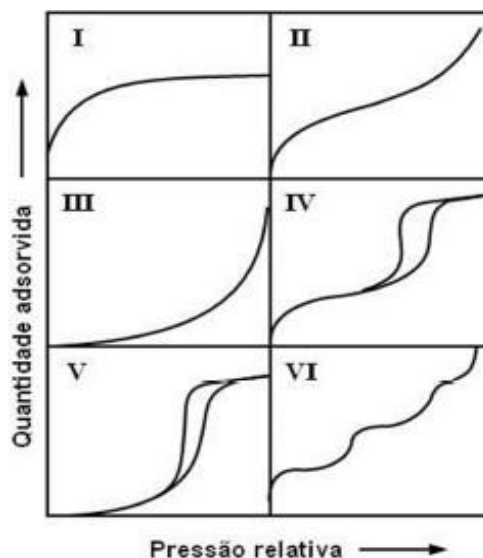
Para compreender e otimizar o processo de adsorção, especialmente no que se refere à eficiência e à capacidade adsorptiva dos materiais utilizados, é indispensável o uso de modelos matemáticos que descrevam o comportamento do sistema com base nos dados experimentais. Esses modelos permitem interpolar os resultados e interpretar a interação entre o adsorvato e o adsorvente em condições de equilíbrio. Nesse sentido, ao longo dos anos foram desenvolvidas diversas expressões conhecidas como isotermas de equilíbrio de adsorção, que representam a relação termodinâmica entre as espécies envolvidas, sob temperatura constante (Ferreira Junior, 2022). Entre as isotermas mais amplamente aplicadas e estudadas destacam-se os modelos de Henry (1803), Langmuir (1916), Freundlich (1938) e Sips (1948), cada um com características específicas que permitem a descrição de diferentes mecanismos e cenários de adsorção.

De maneira geral, os modelos de isotermas podem ser classificados em dois grupos principais, com base nos seguintes critérios (Nascimento et al., 2020):

a) Configuração das isotermas: refere-se ao formato das curvas obtidas quando o volume adsorvido é graficado em função da pressão relativa. Essa classificação engloba os tipos I a VI, conforme ilustrado na Figura 2, e está relacionada ao mecanismo e à natureza da adsorção (física ou química), bem como às características do adsorvente e do adsorvato.

b) Número de parâmetros do modelo: diz respeito à complexidade matemática da isoterma, podendo variar de um até cinco parâmetros nos modelos mais utilizados. Essa variação influencia diretamente a capacidade de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Figura 2 -Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC.



Fonte: Nascimento et al., 2020.

Com o intuito de aprimorar a compreensão dos modelos apresentados e suas implicações práticas no processo de adsorção, foi elaborada a Tabela 1, cuja formulação foi fundamentada em uma extensa revisão de literatura. Dentre essas fontes, destaca-se o trabalho de Al-Ghouti e Da'ana (2020), que oferece uma abordagem esclarecedora sobre modelos de isotermas de adsorção. Ademais, as contribuições de Inglezakis et al. (2018), Kong e Adidharma (2019), Sultan et al. (2018) e Wang et al. (2020) são igualmente essenciais, fornecendo uma variedade de perspectivas que enriqueceram de forma significativa a profundidade do assunto abordado.

Tabela 1- Os modelos de adsorção descritos, destacando suas implicações práticas no processo, facilitando a compreensão dos resultados e suas aplicações.

Tipo de isotérmica	Descrição	Exemplo
Isotermas tipo I (convexas para cima)	Este fenômeno se distingue pela presença de uma superfície plana e constante, na qual as pressões do gás permanecem em um nível consideravelmente alto. Esse cenário é passível de ser explicado e modelado com precisão através da equação desenvolvida por Langmuir.	A adsorção de vapor de água em zeólita, adsorção de hidrogênio em carvão e adsorção de iodo a partir de uma solução de iodeto de potássio em cloreto de zinco ativado (AC) são processos fundamentais em diversas aplicações (Al-Ghouti e Da'ana 2020; Inglezakis et al., 2018).
Isotermas tipo II	A descrição envolve a adsorção em materiais mesoporosos, seja em monocamadas a baixa pressão ou em multicamadas a alta pressão,	A adsorção de nitrogênio em sílica gel ou catalisador de ferro e a adsorção de vapor de água em adsorvente à base de polímero são

	<p>perto da saturação, sem histerese, e com um ponto de inflexão. Este fenômeno é exclusivo de sólidos microporosos, não porosos ou dispersos com diâmetro de poro superior a 50 nm.</p>	<p>processos fundamentais em várias aplicações, como catálise, armazenamento de gases e purificação de líquidos (Al-Ghouti e Da'ana 2020 ; Sultan et al., 2018).</p>
<p>Isotermas tipo III (côncava para cima)</p>	<p>Esse fenômeno ocorre quando a atração entre as moléculas adsorvidas é significativamente maior do que a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Essa condição é crucial para entendermos como as moléculas se comportam quando adsorvidas em uma superfície específica.</p>	<p>A adsorção de água em zeólitas hidrofóbicas e carvão ativado, a adsorção de bromo e iodo em sílica gel, e a adsorção de tetracloreto de carbono em gel mesoporoso são processos fundamentais em diversas áreas científicas e industriais (Al-Ghouti e Da'ana 2020; El Alouani et al., 2019).</p>
<p>Isotermas tipo IV</p>	<p>Esse tipo de comportamento descreve a adsorção em materiais mesoporosos, evidenciando a condensação dos poros e a histerese que ocorre entre a desorção e o ramo de adsorção. É caracterizado por dois pontos de inflexão distintos na curva de adsorção-desorção.</p>	<p>A adsorção tipo IV é um processo crucial que envolve a captura de ar úmido e vapor de água por certos tipos de carvão ativado, bem como a adsorção de benzeno em óxido de ferro e sílica gel (Al-Ghouti e Da'ana 2020; wang et al., 2020; Inglezakis et al., 2018).</p>
<p>Isotermas tipo V</p>	<p>Esse tipo de fenômeno indica a existência de mesoporos que passam por uma transição de fase, podendo levar à condensação dos poros. É caracterizado por um ponto de inflexão na curva de adsorção-desorção. A presença dessa observação é crucial para compreendermos as propriedades e comportamento de materiais porosos.</p>	<p>A adsorção de água em peneiras moleculares de carbono e em fibras de carvão ativado é um processo importante que envolve a captura de moléculas de água por materiais específicos (Al-Ghouti e Da'ana 2020; Inglezakis et al., 2018).</p>
<p>Isotermas tipo VI</p>	<p>Nas condições de baixa temperatura, as camadas de adsorção se tornam mais distintas e as isotermas mostram a presença de adsorbatos organizados em múltiplas camadas escalonadas. Esse fenômeno é caracterizado por diversos pontos de inflexão na curva de adsorção-desorção. Essa observação é relevante para compreendermos a dinâmica da adsorção em sistemas complexos.</p>	<p>A adsorção de gases nobres nas superfícies de grafite plana e a adsorção de butanol em silicato de alumínio, assim como a adsorção de CH₄ em MgO, são processos essenciais que envolvem a aderência dessas substâncias às superfícies dos materiais mencionados (Al-Ghouti e Da'ana 2020; Sultan et al., 2018; Kong e Adidharma, 2019).</p>

Fonte: Autora, 2024.

Conforme já mencionado, os modelos matemáticos frequentemente utilizados em estudos experimentais para a obtenção de parâmetros relevantes como a eficiência e a capacidade máxima de adsorção — serão explorados em maior profundidade nas próximas subseções.

2.3.1 Modelo de Isoterma de adsorção de Henry

A isoterma de Henry representa um modelo simplificado de adsorção que estabelece uma relação linear entre a quantidade de soluto adsorvido e sua concentração na fase fluida, conforme descrito na Equação 1 (Tran et al., 2021). É considerada a forma mais básica das isotermas de adsorção e se aplica principalmente a sistemas com baixa cobertura da superfície adsorvente. Esse modelo é definido por um único parâmetro, a constante de Henry (K), que reflete a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

$$q = K \times P \quad \text{ou} \quad q = K' \times c \quad (1)$$

q - quantidade adsorvida em equilíbrio em (mg/g).

P - pressão parcial

c - concentração de equilíbrio em (mg/L).

K - constante de Henry em (L/g)- (forma gasosa).

K' - Constante de Henry em (mg/g)/(mg/L)- (forma líquida).

Conforme descrito por Guo et al. (2019), o coeficiente de partição de Henry (K) é uma constante termodinâmica fundamental que descreve a distribuição de uma substância entre as fases sólida e líquida em equilíbrio. Esse parâmetro é essencial para a compreensão e o dimensionamento de processos em diversas áreas da engenharia e da química, como a purificação de águas contaminadas e o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos.

A magnitude e o comportamento do coeficiente de Henry são determinados por diferentes tipos de interações moleculares que ocorrem entre o soluto e as fases envolvidas:

1. Interações eletrostáticas – Resultam de forças de atração ou repulsão entre espécies carregadas eletricamente, influenciando fortemente a adsorção de íons e moléculas polares.

2. Forças de van der Waals – Envolvem interações fracas entre dipolos instantâneos ou induzidos, sendo relevantes especialmente em sistemas com moléculas neutras ou fracamente polares.

3. Interações hidrofóbicas – Referem-se à tendência de moléculas apolares se associarem para minimizar sua exposição à água, favorecendo sua adsorção em superfícies hidrofóbicas.

Essas interações, em conjunto, determinam o grau de afinidade da substância pelas diferentes fases, sendo, portanto, determinantes para o valor de K e para a eficiência dos processos que dependem dessa partição.

O modelo de Henry é particularmente aplicável em condições de baixa cobertura dos sítios de adsorção, oferecendo uma estimativa válida do comportamento do sistema apenas em baixas concentrações de soluto. Nessa faixa, o modelo permite descrever adequadamente a tendência inicial da adsorção, assumindo uma relação linear entre a concentração no fluido e a quantidade adsorvida (Kalam et al., 2021).

2.3.2 Modelo de Isoterma de adsorção de Freundlich

Um segundo modelo matemático de adsorção é o modelo de Freundlich, descrito na Equação 2, o qual foi inicialmente desenvolvido sob a suposição de uma distribuição logarítmica de sítios ativos. Esta abordagem se torna apropriada quando não há uma interação significativa entre as moléculas de adsorbato. O modelo de Freundlich permite a adsorção em camadas múltiplas (Amrutha et al., 2023).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Q_e - capacidade de adsorção;

K_F - é a constante de Freundlich (mg/g);

n - é um parâmetro empírico.

De acordo com Said et al. (2018), a constante de Freundlich é essencial na modelagem de adsorção multicamadas, indicando a afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente, descrevendo como as moléculas se distribuem em várias camadas sobre a superfície do adsorvente.

Outra representação existente do modelo de Freundlich é a sua equação linear, descrita na Equação 3.

$$\ln Q_e = \ln .K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

No gráfico de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$ resulta em uma linha reta, cuja interseção com o eixo vertical corresponde a $\ln K_F$ e cuja inclinação é dada por $1/n$.

Embora o modelo de Freundlich, especialmente em sua forma linearizada, seja amplamente utilizado para ajustar dados experimentais em concentrações moderadas, ele é frequentemente criticado pela falta de base termodinâmica sólida (Hu et al., 2023).

2.3.3 Modelo de Isoterma de adsorção de Langmuir

No ano de 1916, Langmuir introduziu este modelo com o propósito de caracterizar a adsorção gasosa em superfícies sólidas, baseando-se nas seguintes premissas (Langmuir, 1916):

(i) formação de uma camada monomolecular de adsorção; (ii) uniformidade na força de adsorção na superfície do adsorvente homogêneo; e (iii) ausência de obstáculos estéricos ou interações laterais entre moléculas adsorvidas, mesmo nos locais vizinhos. Posteriormente, o modelo de Langmuir foi aplicado a sistemas líquidos, simplesmente substituindo a pressão parcial do adsorbato pelo valor de sua concentração equivalente. Quando uma monocamada do material adsorvido é formada sobre uma superfície adsorvente uniforme, a constante de equilíbrio passa a controlar a distribuição dos compostos entre as duas fases. Como resultado, no estado de equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção tornam-se iguais. O modelo de Langmuir pode ser representado de duas maneiras principais: a forma não linear na Equação 4 e a forma linear Equação 5 conforme expressas nas equações a seguir:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} \cdot C_e \quad (5)$$

Q_e - Quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Q_m - Constante relacionada com a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_L - Constante de Langmuir que dá a capacidade adsorção teórica na monocamada ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e - Concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Segundo Musah et al., 2022, a premissa fundamental da teoria de Langmuir é que a adsorção acontece em sítios homogêneos específicos no interior de um adsorvente, e uma vez que um adsorato ocupa um desses sítios, nenhum outro processo de adsorção pode ocorrer nesse mesmo local.

A constante K_L de Langmuir, frequentemente referida como a constante de equilíbrio de Langmuir, é um parâmetro que representa a capacidade teórica de adsorção em uma monocamada. Esta constante indica a afinidade do adsorvato pelo adsorvente, refletindo a quantidade máxima de moléculas que podem ser adsorvidas por unidade de área na superfície do adsorvente, quando a superfície está completamente coberta por uma única camada de moléculas (Nascimento, 2020). Por outro lado, Q_m é uma constante que está diretamente relacionada à energia de adsorção. Esta constante fornece uma medida da força com que as moléculas de adsorvato são atraídas para a superfície do adsorvente (Islam et al., 2021). Os parâmetros de adsorção, K_L e Q_m , podem ser determinados por meio da transformação da equação de Langmuir para sua forma linear. Esta transformação é essencial para a análise técnica e precisa dos dados experimentais de adsorção (Bayuo et al., 2019). O modelo de Langmuir é útil e aplicável em muitos casos de adsorção em superfícies sólidas homogêneas e monocamadas. No entanto, suas limitações devem ser consideradas. Para sistemas mais complexos, outros modelos, como o de Freundlich, o de BET ou aqueles que consideram a heterogeneidade da superfície e as interações entre moléculas adsorvidas, podem ser mais apropriados (Swenson; Stadie, 2019).

2.3.4 Modelo de Isoterma de adsorção de Sips

O modelo isotérmico que foi introduzido em 1948 por Robert Sips desempenhou um papel essencial na evolução dos modelos a partir dos fundamentos estabelecidos por Langmuir e Freundlich (Wang e Guo, 2020).

De acordo Saadi et al. (2015), ao identificar a limitação do modelo de Freundlich, que prevê um aumento contínuo da quantidade adsorvida com o aumento da concentração do adsorbato, Sips propôs uma equação que combina as isotermas de Freundlich e Langmuir (Equação 6). Esta nova formulação resulta em uma expressão que apresenta um limite finito para concentrações suficientemente altas. O modelo de Sips é adequado para prever sistemas de adsorção heterogêneos, onde a adsorção ocorre em locais específicos da superfície do adsorvente, sem considerar interações entre as moléculas de adsorbato.

Através da aplicação do modelo de Sips, observou-se que os biossorventes apresentam uma capacidade de adsorção significativamente elevada e uma afinidade superior pelos metais adsorvidos. Este comportamento pode ser atribuído à sua estrutura complexa, que oferece uma grande variedade de sítios de adsorção com diferentes energias, favorecendo a interação com os íons metálicos (Nagy et al. 2017).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}} \quad (6)$$

q_e - Quantidade máxima adsorvida (mg.g⁻¹).

q_m - Constante relacionada com a energia de adsorção (mg.g⁻¹).

K_s - Constante de Sips (L.g⁻¹).

n_s - Coeficiente de Sips.

A constante K_s de Sips, caracteriza a afinidade do adsorvato pelo adsorvente (Ehiomogue; Ahuchaogu e Ahaneku, 2021).

Conforme Watwe, Kulkarni e Kulkarni (2023), quando a constante de heterogeneidade de Sips n_s , é maior ou igual a 1, a adsorção se aproxima do comportamento descrito pela isoterma de Langmuir, caracterizando-se pela formação de uma monocamada de adsorbato. Por outro lado, quando n_s é menor que 1, a adsorção tende a seguir o comportamento da isoterma de Freundlich, indicando a formação de multicamadas de adsorvato.

Os parâmetros da equação de Sips são amplamente influenciados pelas condições operacionais do sistema de adsorção. Especificamente, a temperatura, o pH e a concentração inicial do adsorvato desempenham papéis cruciais na determinação desses parâmetros (Majd et al., 2022).

2.3.5 Modelo de Isoterma de adsorção de BET

A isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é uma teoria equacionada amplamente utilizada para descrever sistemas de equilíbrio gás-sólido. Desenvolvida para analisar a adsorção multicamadas, a isoterma BET é particularmente eficaz dentro de uma faixa específica de pressões relativas, que varia de 0,05 a 0,30. Dentro desta faixa, a cobertura de monocamada do adsorvente situa-se entre 0,50 e 1,50 (Brunauer et al., 1938).

A seguir está disposta a Equação 7 da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

$$V_A = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (7)$$

O modelo BET é amplamente utilizado para determinar a área superficial de materiais sólidos porosos. A equação disposta anteriormente do modelo BET permite relacionar a energia de adsorção na primeira camada adsorvida. Nessa equação, P representa a pressão de equilíbrio, enquanto P_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorvato. V_m é o volume de gás necessário para cobrir uma monocamada, e V_A é o volume de gás adsorvido por unidade de massa do adsorvente à pressão relativa P/P_0 . A constante C_t depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato, bem como da temperatura absoluta (Gonçalves, 2015).

Segundo Rouquerol et al. (2013), embora o método BET apresente desvantagens significativas como a suposição de formação de multicamadas em equilíbrio ideal, a dificuldade de determinar com precisão o intervalo linear da isoterma para cálculo, e sua limitação na análise de microporos, amplamente discutidas na literatura, ele é atualmente considerado o padrão convencional para a avaliação da área superficial específica. Além de sua aplicação em pesquisa e desenvolvimento, o método BET é essencial para o controle tecnológico em várias indústrias.

2.4 Modelos de Cinética de adsorção

De acordo com Vareda (2023), o estudo da cinética de adsorção é primordial para compreender a velocidade de remoção de contaminantes de um líquido após o contato com um material adsorvente sólido. A compreensão dos detalhes dos parâmetros cinéticos é fundamental para calcular a velocidade desse processo, o tempo necessário para eliminar os contaminantes, a quantidade adsorvida em determinado período de tempo, o tempo que o adsorvato passa na interface entre o sólido e o líquido, bem como identificar as etapas que determinam a velocidade e as interações entre o adsorvente e o adsorvato.

Ademais, os parâmetros cinéticos calculados apresentam um valor prático e tecnológico significativo, uma vez que auxiliam na avaliação da eficácia de um adsorvente e na escolha das condições ideais para uma futura aplicação em uma escala industrial. Embora existam diversos modelos cinéticos, os mais utilizados para explicar como a adsorção se

desenvolve ao longo do tempo são o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (Vareda; Valente e Durães, 2016).

Além disso, em materiais adsorventes com alta porosidade, o fenômeno da difusão intrapartícula é fundamental, desempenhando um papel decisivo na dinâmica do processo de adsorção. Nos adsorventes porosos, a estrutura interna complexa, repleta de microporos e mesoporos, facilita a penetração e o movimento das moléculas adsorvidas no interior das partículas do material. A difusão intrapartícula pode ser influenciada por vários fatores, como o tamanho e a forma dos poros, a interação entre as moléculas adsorvidas e as paredes dos poros, e a presença de barreiras físicas ou químicas dentro da estrutura do adsorvente. A compreensão desses mecanismos é fundamental para otimizar a eficiência do processo de adsorção, garantindo que as moléculas alvo sejam efetivamente capturadas e retidas pelos materiais adsorventes (El-Khaiary; Malash, 2011; Mohsenibandpi et al., 2016).

2.4.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem (PFO)

O modelo de pseudo-primeira ordem é frequentemente empregado para descrever os processos de adsorção cinética. O referido modelo é fundamentado na premissa de que a velocidade com que os sítios de adsorção são ocupados é diretamente proporcional ao número de sítios disponíveis. Em outras palavras, a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios livres (de Jesús et al., 2022). A abordagem proposta é fundamental para compreender como a adsorção ocorre ao longo do tempo, permitindo prever e otimizar processos de sorção em diversas aplicações científicas e industriais (de Jesús et al., 2022). A Equação 8 representa o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898):

$$\frac{dx}{dt} = k (X - x) \quad (8)$$

X: Capacidade de adsorção em equilíbrio (mg.g⁻¹)

x: Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹)

k: Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹)

Nesta equação, x representa a quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado tempo t. Em suma, a equação descreve a cinética partindo do pressuposto de que a taxa de

adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade de sorbato que se espera que seja adsorvida no equilíbrio (x) e a quantidade que já foi adsorvida no tempo t . O modelo em questão é útil para a compreensão dos processos de adsorção, uma vez que permite a previsão da adsorção ao longo do tempo.

A pseudo-primeira ordem é frequentemente empregada em processos de adsorção de solutos em soluções líquidas (Wang e Guo, 2020). De acordo com Islam et al. (2021), os materiais porosos, como o carvão ativado, podem ser descritos por este modelo, especialmente quando a adsorção é dominada por interações físicas rápidas e superficiais. No entanto, a adequação do modelo deve ser verificada experimentalmente para cada caso específico. A confirmação experimental é crucial para garantir que o modelo de pseudo-primeira ordem seja a melhor descrição para o sistema de adsorção em questão, permitindo uma compreensão precisa e detalhada dos processos envolvidos. A cinza da casca de arroz (CCA) apresenta uma estrutura porosa, e já demonstrou ser altamente eficaz na remoção de corantes de soluções aquosas, entre outros (Sidjou et al., 2023). Este processo de adsorção pode ser descrito e modelado pela cinética de pseudo-primeira ordem, que é apropriada para representar a adsorção em superfícies porosas (Sidjou et al., 2023).

2.4.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO)

O modelo de pseudo-segunda ordem, por sua vez, fundamenta-se na capacidade de adsorção da fase sólida, proporcionando uma visão abrangente do processo em toda a duração do contato. Nessa abordagem, presume-se que a taxa de adsorção seja proporcional ao quadrado da diferença entre a concentração inicial do contaminante e a concentração no equilíbrio. Este tipo de cinética é frequentemente observada quando o processo de adsorção envolve um mecanismo de quimissorção, onde o adsorbato forma ligações químicas estáveis com a superfície do adsorvente. Esta etapa é normalmente considerada como a etapa limitante do processo (Brandani, 2021). Em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem se sobressai em precisão ao descrever a cinética de adsorção em todas as fases do tempo de contato (Brandani, 2021).

Encontra-se na Equação 9 a equação do modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

k : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)

q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg/g).

Segundo Wang et al. (2023), a constante de velocidade de adsorção (k) indica a celeridade da adsorção. Já a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) indica a quantidade máxima de substância que pode ser adsorvida quando o sistema está em equilíbrio. Tais fatores são fundamentais para a compreensão e modelagem do processo de adsorção, auxiliando na previsão do comportamento do sistema ao longo do tempo. Tendencialmente, materiais porosos oriundos de biomassas apresentam uma cinética de pseudo-primeira ordem, por ser um processo de adsorção principalmente baseado na fisissorção. Contudo, Cimirro et al. (2020), encontraram uma aplicação prática da equação de pseudo-segunda ordem, utilizando como adsorvente capim-amor para produção de carvão ativo em uma solução farmacêutica; também, Lima et al. (2019) encontraram uma cinética de pseudo-segunda ordem ao utilizar cápsulas moídas de caju do Pará como adsorventes, utilizando diferentes temperaturas de secagem (600°C e 700°C), destacando a relevância e o impacto dos estudos de adsorção em várias setores industriais.

2.4.3 Modelo de difusão intrapartícula

O controle do processo por difusão ocorre quando sua taxa está limitada pela movimentação dos componentes através do filme externo ou da estrutura interna do adsorvente. Para investigar essa possibilidade, aplica-se o modelo de Weber-Morris, que avalia a influência da difusão intrapartícula (Weber e Morris; 1963). A equação 10 é dada a seguir:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (10)$$

K_i – Constante de velocidade de difusão de intrapartícula.

C – Valor da intersecção da reta como eixo q_t .

Com base na obra de Crank (1979), a análise teórica da difusão intrapartícula resulta em expressões matemáticas complexas, fortemente influenciadas pela geometria das partículas adsorventes.

Segundo Qing et al. (2022), o modelo de Weber–Morris demonstrou baixa qualidade de ajuste cinético, mesmo em tempos de reação curtos, quando o processo de adsorção ainda não alcançou o equilíbrio. Nesses casos, recomenda-se a segmentação dos dados para melhor representar as diferentes etapas do mecanismo.

2.5 A influência da temperatura no processo de adsorção

A temperatura é um fator determinante nos processos de adsorção, pois modifica a energia cinética das moléculas, afetando tanto a taxa de difusão quanto a afinidade entre adsorvato e adsorvente. Em geral, um aumento moderado na temperatura pode favorecer a difusão do adsorvato nos poros do material, promovendo maior contato com os sítios ativos (Budnyak et al., 2020; Yadav et al., 2022). No entanto, temperaturas mais elevadas podem comprometer a estabilidade das interações adsorptivas, principalmente em sistemas regidos por forças físicas como as de van der Waals, resultando em redução da capacidade de adsorção (Zhang et al., 2023; Freitas et al., 2019).

Esse comportamento foi evidenciado por Yadav e Dasgupta (2022) ao estudarem a remoção do corante laranja de metila, onde a elevação da temperatura até 40 °C aumentou a taxa de adsorção, mas reduziu a eficiência a 50 °C, devido à menor afinidade de ligação. De modo semelhante, Sosa et al. (2023) observaram que o aumento da temperatura influenciou negativamente a adsorção de timol sobre nanomateriais de carbono e sílica, indicando que a energia térmica excessiva pode superar as barreiras de adsorção e favorecer a dessorção. Além disso, a elevação da temperatura está relacionada ao aumento da energia livre de Gibbs, interferindo diretamente na espontaneidade e na termodinâmica do processo (Freitas et al., 2019).

2.6 Termodinâmica de adsorção

No processo de adsorção, as propriedades termodinâmicas, tais como a entropia (ΔS), a entalpia (ΔH) e a energia livre de Gibbs (ΔG), desempenham papéis fundamentais. A equação universal de Gibbs, apresentada na Equação 11, pode ser descrita da seguinte forma (Dos Santos et al., 2020):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

ΔG representa a variação da energia livre de Gibbs, que indica a espontaneidade do processo de adsorção;

ΔH denota a variação da entalpia, que reflete a quantidade total de energia absorvida ou liberada durante o processo;

T: temperatura absoluta do sistema em Kelvin, influencia diretamente a magnitude da variação da energia livre;

ΔS : variação da entropia, mede a dispersão de energia e desordem no sistema.

Tais parâmetros são fundamentais para a compreensão da espontaneidade das reações e da propensão ao equilíbrio, bem como para a revelação da natureza exotérmica do processo e da influência da desordem do sistema. De acordo com o estudo mencionado, o processo de adsorção é espontâneo e exotérmico, resultando em uma redução da desordem do sistema à medida que a temperatura aumenta (Oliveira et al., 2024). Sendo assim, é possível definir que o processo de adsorção é controlado predominantemente pela entropia (De Oliveira et al., 2022).

2.7 Adsorvente

2.7.1 Cinza da casca de arroz

A cinza da casca de arroz (Rice Husk Ash - RHA) é produzida pela combustão das cascas de arroz em fornos em altas temperaturas, resultando em um material rico em sílica com elevada área de superfície e porosidade. Em virtude de tais propriedades, a RHA exibe uma capacidade adsorvente excepcional, sendo largamente empregada em processos de purificação de água (Madu et al., 2021). A eficácia da RHA na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos torna-a uma alternativa sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes, contribuindo para a melhoria da qualidade da água e para a promoção da saúde pública. Ademais, a utilização da RHA agrega valor a um resíduo agrícola abundante, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade ambiental (Madu et al.,

2021). No Brasil, especialmente na região Sul, há uma grande disponibilidade de resíduos de casca de arroz, fruto da intensa produção agrícola da área, o que favorece seu uso.

De acordo com Lawagon et al. (2020), esse resíduo agrícola apresenta alta capacidade de adsorção, graças às suas propriedades, como a porosidade e a grande área superficial. A RHA, que é rica em sílica amorfa, facilita a remoção de metais pesados, corantes e outros poluentes da água, capturando e retendo contaminantes em sua estrutura microporosa. Existem métodos específicos que podem ser aplicados para aprimorar a eficiência do material adsorvente, como a ativação química ou modificação superficial. Em contraste com outros materiais, o pré-tratamento ácido da cinza não aumenta sua capacidade de remoção. Em vez disso, um simples pré-tratamento com lavagem oferece benefícios operacionais e econômicos. A ativação química, por sua vez, envolve o tratamento do material com substâncias que introduzem ou intensificam grupos funcionais em sua superfície, aumentando sua capacidade de adsorver contaminantes (Farias et al., 2022). A RHA já foi submetida a modificações químicas de modo a adquirir propriedades magnéticas, facilitando sua separação após o processo de adsorção, tornando a técnica ainda mais prática e eficiente (Lawagoon, 2020).

Pesquisas recentes mostram que a RHA tem bom desempenho na remoção de compostos da família BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) em soluções aquosas. De acordo com Kieling (2016), a RHA pode ser usada sozinha ou misturada ao carvão ativado, apresentando bons resultados. Os estudos também indicam que a interação entre os poluentes e a RHA costuma seguir os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, o que sugere a formação de camadas únicas de adsorção e interações específicas com grupos presentes na superfície do material. Grupos como hidroxilas, carboxilas e silanóis são especialmente importantes porque ajudam na fixação das moléculas orgânicas voláteis na superfície da RHA (Silva, 2022).

Ademais, Geethakarathi (2021) destaca que a casca de arroz transformada em cinza (RHA) tem sido amplamente utilizada na remoção de sólidos suspensos e diversos poluentes, demonstrando seu potencial como purificador de água eficiente. Estudos demonstram que a RHA, quando aplicada em processos de coagulação, alcança eficiência de remoção de sólidos suspensos de 93,34%. Nessa mesma linha de raciocínio, outro estudo relevante é o de Javed et al. (2023), que investiga a eficiência de remoção de arsênio utilizando cinza de casca de arroz modificada com óxido de ferro. Os resultados obtidos demonstraram uma taxa de remoção de arsênio de 98%, o que evidencia o alto potencial desse material como adsorvente para a descontaminação de água. A modificação com óxido de ferro não apenas melhora as propriedades adsorventes da cinza, mas também demonstra uma abordagem promissora para o

tratamento de águas contaminadas. Esses desempenhos destacam o potencial da RHA como uma solução sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes, como também valoriza um resíduo agrícola abundante, promovendo uma solução sustentável e de baixo custo para o controle da poluição.

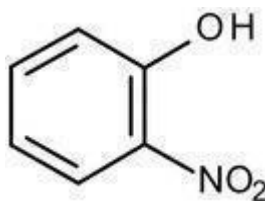
2.8 Adsorvatos

No processo de adsorção, o adsorvato é a substância que se acumula na superfície do adsorvente através de interações específicas afetadas pelas características de ambos. As propriedades químicas e físicas do adsorvato, assim como a estrutura e composição do adsorvente, podem influenciar a eficiência e a intensidade da adsorção (Shimizu; Matubayasi, 2021). Pensando em processos de remoção de poluentes de água residuais, existem diferentes famílias de micropoluentes ou poluentes emergentes que podem ser analisados como adsorvatos. Os fenóis são uma grande família de micro-poluentes amplamente utilizados na indústria farmacêutica, de tintura e automotiva, encontrados em grandes quantidades em águas residuais. Por outro lado, compostos de origem natural e vegetal, como óleos extraídos de plantas devido às suas propriedades de controle de pragas nas lavouras, podem poluir o meio ambiente e afetar o ecossistema aquático em grandes quantidades. Serão discutidos dois exemplos representativos de cada família de adsorvato.

2.8.1 Nitrofenol

O 2-Nitrofenol é um composto orgânico amplamente utilizado na síntese de produtos farmacêuticos, bem como na fabricação de inseticidas, pesticidas e corantes sintéticos (Pauletto et al., 2021). O 2-nitrofenol é um composto químico tóxico, caracterizado por sua alta estabilidade e solubilidade em água. Devido à presença de um anel aromático em sua estrutura (Figura 3), o tratamento da água com cloro pode produzir subprodutos clorados que também são estáveis e tóxicos (Sellaoui et al., 2021).

Figura 3 - Estrutura química da molécula do 2-Nitrofenol.



Fonte: Kupeta, (2018).

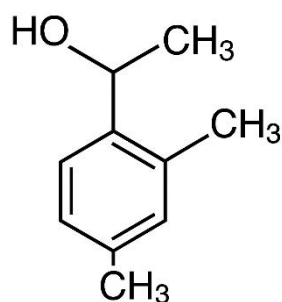
De acordo com Li et al. (2019), o 2-nitrofenol, quando utilizado como adsorvato, demonstra uma capacidade de adsorção superior em comparação a moléculas semelhantes da família dos fenóis. A eficiência elevada do 2-nitrofenol é atribuída a interações mais intensas entre o adsorvato e o adsorvente, decorrentes, em grande parte, da presença do grupo funcional NO₂, que aumenta a afinidade do adsorvato pelo adsorvente, facilitando, assim, o processo de adsorção. O adsorvente de 2-Nitrofenol sofre alterações estruturais perceptíveis após a adsorção, identificadas principalmente por detecção da presença de nitrogênio. O processo de adsorção e dessorção pode ser repetido várias vezes, utilizando NaOH como solvente para a dessorção (Kupeta et al.,2018). Ademais, com o aumento da temperatura, observa-se uma mudança na orientação do 2-Nitrofenol, que tende a se inclinar. Esse comportamento implica que, sob condições térmicas elevadas, o movimento térmico adicional das moléculas pode reduzir a força de adsorção devido ao aumento da energia cinética, resultando em uma menor eficiência de captura do adsorvato e alterando as dinâmicas de interação na superfície do adsorvente. Além disso, o ajuste na orientação sugere uma adaptação estrutural da molécula para otimizar o contato com o adsorvente, apesar das condições termicamente desfavoráveis (Kupeta et al.,2018).

2.8.2 Timol

O timol é um composto orgânico natural presente em óleos essenciais de diversas plantas, como o tomilho, e é amplamente reconhecido por suas propriedades antimicrobianas e antifúngicas. Apesar de seus benefícios, o timol apresenta riscos ambientais, especialmente para ecossistemas aquáticos. Sua toxicidade para organismos aquáticos, aliada à sua capacidade de persistir no meio ambiente, pode resultar em bioacumulação e causar impactos adversos nesses ecossistemas (Ziyat et al., 2020).

A Figura 4 apresenta a estrutura química do timol, um monoterpreno fenólico caracterizado por um anel benzênico substituído por um grupo hidroxila (–OH), um grupo isopropil e um grupo metil, conferindo-lhe propriedades antimicrobianas e antioxidantes.

Figura 4 - Estrutura química da molécula do timol.



Fonte: PUBCHEM, 2024.

Devido à sua alta volatilidade, o timol evapora rapidamente, o que limita sua ação inseticida. Para prolongar sua eficácia e controlar sua liberação, o timol pode ser adsorvido em nanocarreadores, como nanoesferas de carbono e sílica-carbono, ou em materiais como argilas, especialmente caulinita e montmorilonita, que ajudam a reter o composto por mais tempo. A adsorção ocorre predominantemente por fisorção, especialmente nas superfícies de carbono oco, onde as interações mais fracas favorecem uma liberação lenta e controlada do composto. A cinética de adsorção segue geralmente o modelo de Freundlich, indicando uma adsorção multicamada em superfícies heterogêneas, com interações favoráveis entre o timol e o material adsorvente (Koyuncu et al., 2021).

A remoção do timol da água é assim essencial para mitigar seu impacto ambiental e garantir a purificação da água para consumo seguro.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais Utilizados

Para este estudo, a cinza proveniente da queima da casca do arroz foi empregada como adsorvente. A fonte dessa cinza foi a empresa URBANO Arroz LTDA, situada em São Gabriel, RS. A cinza foi utilizada assim como recebida (RHA), e também após uma modificação química de remoção de açúcares residuais (RHA-SA).

As soluções de 2-nitrofenol (Sigma Aldrich, 98% pureza) e timol (Êxodo científica, 99% pureza) foram preparadas utilizando água bidestilada, tendo como solução padrão a concentração de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para os experimentos de adsorção foram utilizadas as seguintes concentrações: 200, 175, 140, 120, 100, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por meio de diluição a partir dessas soluções padrão.

O sobrenadante obtido após a filtração foi analisado por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), com o intuito de quantificar a concentração de equilíbrio das moléculas de 2-nitrofenol ou timol. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro modelo M51 da marca BEL PHOTONICS, representado na Figura 5, capaz de operar em uma faixa espectral compreendida entre 190 e 1100 nm. Os experimentos foram desenvolvidos em duplicata.

As concentrações das soluções foram determinadas com base na Lei de Lambert-Beer, que correlaciona a absorbância medida à concentração do analito, utilizando uma curva de calibração previamente construída com as mesmas substâncias analisadas.

Figura 5 - Instrumento Espectrofotômetro (UV-VIS) utilizado para as leituras de absorbâncias.



Fonte: Autora,2024.

3.2 Remoção de oligossacarídeos do adsorvente

A remoção dos açúcares residuais, devido à combustão não completa da casca de arroz, é realizada por meio de um pré-tratamento da biomassa lignocelulósica utilizando água quente líquida (LHW) (Brodeur, 2011). O material foi submetido a aquecimento, em água bidestilada uma panela de pressão por 15 minutos, após atingir o ponto de fervura. Em seguida, a mistura foi filtrada usando uma peneira de 100 mesh e a cinza foi seca ao ar livre. Esse processo é eficaz na extração de oligossacarídeos derivados da hemicelulose, permitindo a formação de poros maiores e maior área superficial de adsorção. A cinza após a modificação química será descrita como RHA-SA, (sem açúcar).

3.3 Caracterização do adsorvente

A composição química dos dois materiais adsorventes foi obtida através da combinação das técnicas de CHN (Perkin Elmer, Analyzer 2400 Series II), que determina a quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes na amostra, e fluorescência de raios-X (Panalytical, Epsilon 1, semi-quantitativa), que detecta os elementos mais pesados, com $Z > 12$.

A análise morfológica das cinzas da casca de arroz, tanto in natura (RHA) quanto após modificações químicas (RHA-SA), foi inicialmente realizada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, modelo ZEISS EVO | LS15). Essa técnica permitiu a visualização detalhada da superfície do material, fornecendo informações importantes sobre sua estrutura externa.

Para uma caracterização mais aprofundada da morfologia e das propriedades texturais do adsorvente, foi utilizada a técnica Brunauer–Emmett–Teller (BET), com equipamento da Quantachrome Instruments. Essa metodologia baseia-se na adsorção física de gases na superfície do sólido e na análise das isotermas de adsorção obtidas, permitindo a determinação de parâmetros como área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros, essenciais para avaliar a capacidade adsortiva do material.

A determinação do ponto de carga zero (PCZ), uma propriedade fundamental para materiais adsorventes, também foi realizada. O PCZ representa o valor de pH no qual a superfície do material apresenta carga líquida nula, sendo decisivo para a compreensão das interações eletrostáticas durante a adsorção. Neste estudo, a metodologia adotada foi baseada

no protocolo descrito por Regalbuto et al. (2004). Para isso, 0,050 g do adsorvente foi adicionado a 50,0 mL de soluções aquosas com pH variando de 2,0 a 12,0 previamente ajustado com NaOH e HCl. As amostras foram submetidas à agitação em agitador orbital a 40 rpm por 24 horas, a fim de alcançar o equilíbrio. Posteriormente, o pH final das soluções foi medido utilizando um pHmetro digital previamente calibrado. Com os dados obtidos, foi construído um gráfico da diferença entre pH final e pH inicial em função do pH inicial, possibilitando a identificação do pH do ponto de carga zero.

3.4 Experimentos de adsorção

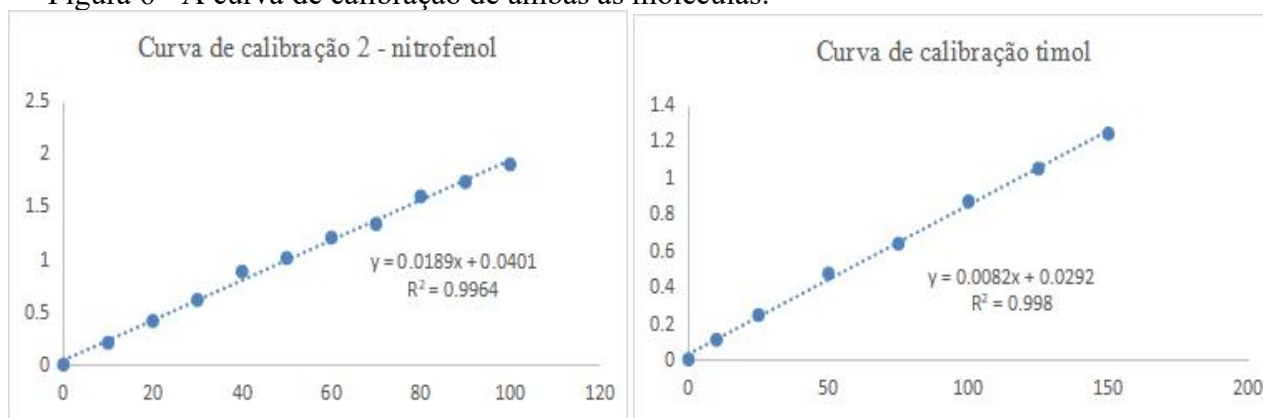
Com o intuito de avaliar a capacidade adsorvativa da cinza da casca de arroz, foram conduzidos experimentos sistemáticos envolvendo estudos de isoterma de equilíbrio e de cinética de adsorção.

3.4.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de equilíbrio fornecem informações essenciais sobre o comportamento do adsorvato na superfície do adsorvente em diferentes concentrações, permitindo determinar a capacidade máxima de adsorção do material. Essas análises em conjunto oferecem uma visão abrangente sobre o desempenho da cinza da casca de arroz como adsorvente, permitindo não apenas a avaliação de sua eficiência na remoção de contaminantes, mas também a compreensão da dinâmica do processo de adsorção, contribuindo para sua aplicação em sistemas de tratamento ambiental.

As curvas de calibração do 2-nitrofenol e do timol são fundamentais para quantificar a concentração das moléculas nas soluções durante o processo de adsorção. Elas garantem a precisão das análises e permitem calcular a remoção dos compostos pelo material adsorvente. A Figura 6 apresenta essas curvas, confirmando a linearidade dos dados e a confiabilidade do método espectrofotométrico utilizado.

Figura 6 - A curva de calibração de ambas as moléculas.



Fonte: Autora, 2025

Para a determinação do modelo de isoterma de adsorção da cinza da casca de arroz, foram utilizados 0,050 g do adsorvente, previamente pesados em balança analítica de alta precisão. Em seguida, o material foi adicionado a 20,0 mL de solução aquosa contendo 2-nitrofenol ou timol, preparadas em diferentes concentrações, variando de 10 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As amostras foram submetidas a agitação constante em agitador orbital, operando a 100 rpm, durante 24 horas, a fim de assegurar o alcance do equilíbrio de adsorção. Após esse período, a eficiência do processo de adsorção foi determinada por meio da quantificação da concentração residual do adsorvato nas soluções, permitindo a construção das isotermas de adsorção correspondentes.

Com o objetivo de viabilizar as análises, as soluções com diferentes concentrações foram submetidas a um processo de filtração em duas etapas, utilizando inicialmente um filtro de papel e posteriormente um filtro inerte de seringa. Esse procedimento de dupla filtração teve como objetivo remover completamente as partículas de cinza presentes nas amostras, para a análise subsequente.

As concentrações obtidas após o processo de adsorção foram tratadas matematicamente utilizando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips. A aplicação desses modelos permitiu avaliar qual deles melhor se ajusta ao comportamento experimental observado, possibilitando uma caracterização mais precisa da interação entre adsorvato e adsorvente, bem como a extração de parâmetros relacionados à eficiência do processo de adsorção.

Para poder determinar as energias (entalpia e energia livre de Gibbs) do processo de adsorção, os experimentos de isotermas foram repetidos em diferentes temperaturas, utilizando uma incubadora (SolidSteel, SSBOD 342L). As temperaturas escolhidas foram de

10, 20 e 30 °C. Todos os experimentos de adsorção de equilíbrio foram avaliados em duplicata.

3.5 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados para possibilitar compreender a velocidade com que ocorre a adsorção e os mecanismos envolvidos ao longo do tempo, como a difusão intrapartícula, adsorção em sítios ativos e possíveis limitações de transferência de massa.

Em cada experimento, 0,050 g do material adsorvente foi colocado em contato com 20,0 mL da solução contendo o adsorvato, sob agitação constante a uma velocidade de 100 rotações por minuto (rpm), a fim de assegurar uma adequada homogeneização do sistema. O ensaio de cinética de adsorção foi realizado em duplicata, das seguintes diluições 50 e 100 mg·L⁻¹.

O processo de adsorção foi interrompido em intervalos de tempo predefinidos (1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 45 e 60 minutos) com o intuito de monitorar a cinética de remoção do adsorvato ao longo do tempo. Após cada intervalo, as amostras foram submetidas a um processo de dupla filtração, com a finalidade de remover completamente as partículas sólidas remanescentes do adsorvente.

O sobrenadante líquido obtido após a etapa de filtração foi cuidadosamente retirado e submetido à análise por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), visando à quantificação da concentração residual do adsorvato presente em solução.

Os dados experimentais obtidos ao longo do tempo foram então ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão de intrapartícula. A aplicação desses modelos permitiu fornecer informações relevantes sobre o mecanismo de interação entre o adsorvato e o material adsorvente utilizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos adsorventes

Nesta sessão, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho. A Figura 7 ilustra o material adsorvente utilizado, sendo em a) a cinza da casca de arroz após a remoção dos açúcares residuais (RHA-SA) e b) a cinza *in natura* (RHA). Em seguida, são detalhadas as análises de caracterização físico-química da RHA, fundamentais para a compreensão de seu comportamento e desempenho nos processos de adsorção.

Figura 7 - Amostras de cinza de casca de arroz: a) após remoção de açúcares (RHA-SA) e b) *in natura*, (RHA) utilizadas nos testes de adsorção.



Fonte: Autora, 2025.

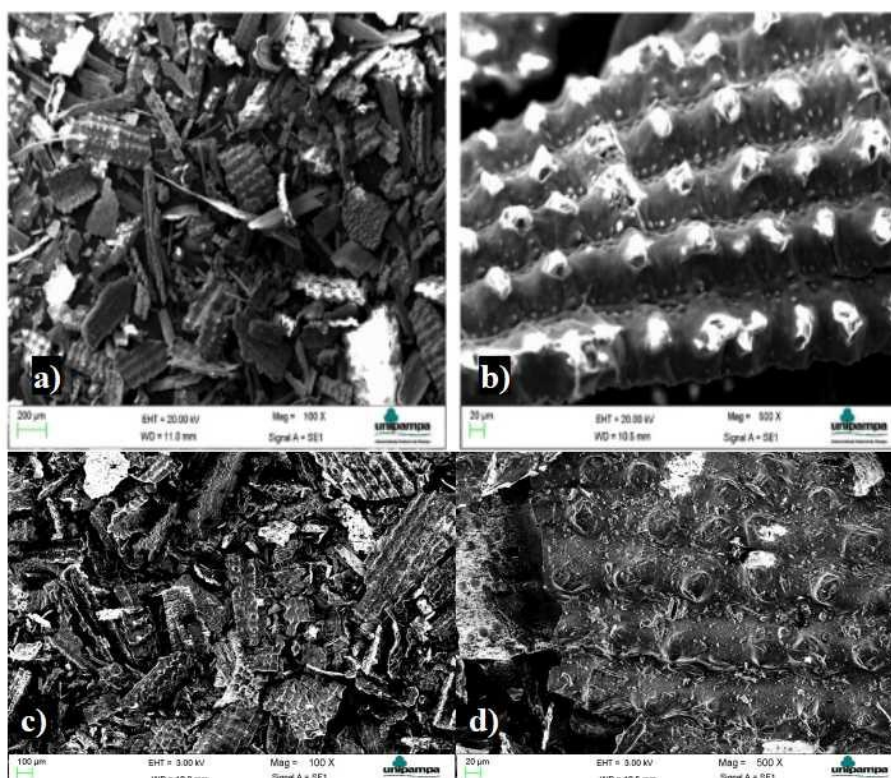
Na Figura 7 estão coletadas as imagens MEV da RHA e RHA-SA, com aumento de 100x e 500x. Especificamente, na Figura 7 a) e b), a RHA revela uma morfologia caracterizada por estruturas rígidas e alongadas, atribuídas à presença de resíduos derivados da celulose. Esses elementos estruturais, organizados de forma solta, favorecem o aumento da área superficial do material, um aspecto desejável em aplicações como adsorção e catálise heterogênea.

Essa característica é consistente com estudos recentes, como os de Zhang et al. (2023) e Kumar et al. (2022), que destacam o papel dos resíduos lignocelulósicos na formação de superfícies porosas em materiais obtidos a partir de cinzas agrícolas.

De forma similar, na Figura 8 c) e d) encontram-se as micrografias da RHA-SA: das imagens não é possível perceber grandes diferenças estruturais, e nem a quebra das formações

mais alongada, que poderia confirmar uma despolimerização da estrutura lignocelulósica através do tratamento (Liu et al., 2023). Com isso, aparentemente a morfologia macroscópica das duas cinzas parece estar inalterada após a remoção dos oligosacarídeos.

Figura 8 - Imagens obtida pela técnica do MEV da cinza de casca de arroz a) e b) (RHA), c) e d) RHA-SA.



Fonte: Autora (2025).

4.2 Composição Química dos adsorventes

As composições das cinzas de casca de arroz foram determinadas por meio de teor de CHN e fluorescência de raios X (FRX), conforme apresentado na Tabela 2. Claramente, houve uma diminuição do teor de carbono de 1,5% em massa na RHA-SA, apresentando assim um teor de sílica levemente maior, de 85,9% em massa. A cinza RHA apresentou um teor de 84,6%. Embora esse valor seja inferior ao observado em cinzas modificadas com outros tratamentos (Popova et al., 2024; Daffalla et al., 2020) resultando em maior pureza de sílica, ainda é um valor relevante. Ambas as RHA apresentaram também concentrações relevantes de óxidos de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, como K_2O , MgO e CaO . Esses elementos podem exercer um papel importante na eficiência de adsorção, uma vez que

os íons alcalinos tendem a interagir com os ânions silicato (SiO^-), reduzindo a polaridade da superfície e promovendo a formação de domínios menos polares. Esse efeito favorece a adsorção de poluentes orgânicos, especialmente aqueles com estruturas aromáticas. Houve uma mudança muito grande da presença de cálcio e potássio, e isso pode ser devido ao tipo de água utilizado, bastante duro para o tratamento LHW. A presença de fósforo, detectada sob a forma de P_2O_5 , em geral não compromete a capacidade adsorvente da biomassa, conforme também apontado por Tang (2022).

Tabela 2 - Composição principal da cinza de casca de arroz (RHA), em % em massa.

Material	SiO_2	K_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	MnO	C*
RHA	84,6	0,03	2,9	1,4	0,4	0,3	0,02	0,05	11,4
RHA-SA	85,9	0,28	0,0	0,73	0,98	2,22	0,61	1,64	9,86

* Análise realizada por CHN.

Fonte: Autora (2025).

A composição química obtida neste estudo confirma a adequação da RHA como adsorvente, com destaque para seu alto teor de sílica amorfa, compatível com os valores reportados por Kim et al. (2008), Madu et al. (2021) e Li et al. (2023). Esses autores ressaltam que a qualidade e eficácia da RHA estão diretamente relacionadas à pureza da sílica e à remoção de impurezas metálicas, um processo que pode ser potencializado por lixiviação ácida.

O processo de remoção de açúcar, permitiu a extração de oligossacarídeos solúveis, principalmente xilo-oligossacarídeos e arabino-oligossacarídeos, derivados da hemicelulose, removendo impurezas que poderiam interferir na funcionalidade do material adsorvente final (Silva et al., 2020). A presença de açúcares residuais na biomassa pode afetar negativamente a capacidade de adsorção de contaminantes, especialmente quando se busca a aplicação do material para remoção de íons metálicos ou corantes em solução aquosa. Isso ocorre porque os oligossacarídeos podem ocupar sítios ativos na superfície do adsorvente ou contribuir para o entupimento dos poros, reduzindo a área superficial disponível para interação com os adsorvatos (Silva et al., 2020; Zhang et al., 2022).

Além disso, o pré-tratamento LHW tem o benefício adicional de promover um certo grau despolimerização da estrutura lignocelulósica, o que pode aumentar a acessibilidade dos grupos funcionais ativos como hidroxilas e carboxilas importantes nos mecanismos de adsorção por troca iônica e complexação. A eficiência dessa abordagem foi destacada por Liu

et al. (2023), que observaram uma melhoria significativa na adsorção de íons Cu(II) após o tratamento LHW de casca de arroz, atribuída à remoção de compostos solúveis e aumento na porosidade do material.

Portanto, a etapa de remoção de açúcares via LHW não só pode contribuir para a pureza e qualidade da biomassa tratada, como também pode influenciar diretamente o desempenho do adsorvente em aplicações ambientais, representando uma possível etapa estratégica no desenvolvimento de materiais de baixo custo e alta eficiência.

4.3 Análise BET

A morfologia do material é um fator crucial no processo de adsorção: quanto maior a área superficial e o volume de poros, maiores são as chances de ocorrer a transferência de massa e a interação com o adsorvato. A Tabela 3 apresenta um resumo da caracterização por adsorção de nitrogênio (método BET) da RHA e RHA-SA.

Tabela 3: Dados de área superficial e porosidade da RHA e RHA-SA obtidos por BET.

Material	RHA	RHA-SA
Área superficial	66,11 m ² /g	68,44 m ² /g
Diâmetro médio de poro	18,14 Å	36,34 Å
Volume médio de poro	0,0689 cm ³ /g	0,0405 cm ³ /g

Fonte: Autora (2025).

Como é possível identificar na Tabela 3, a RHA-SA apresentou uma área superficial levemente maior, diâmetro médio de poros bem superior à cinza *in natura*, e volume médio de poros inferior. Em um primeiro olhar, isso pode aparecer contra-intuitivo, porém, é possível que amostras de cinza de casca de arroz apresentem poros de menor diâmetro médio, mas com maior volume total de poros e área superficial elevada. Esse fenômeno pode ser explicado pela predominância de microporos na estrutura da RHA, que, apesar de seu pequeno tamanho, podem estar presentes em grande quantidade, resultando em uma área superficial e volume de poros elevados. Na literatura, diversos estudos têm demonstrado que o processo de modificação físico-química da cinza de casca de arroz (RHA) influencia significativamente suas propriedades adsorventes. Normalmente, a RHA *in natura*, ou não

tratada, tende a apresentar menor área superficial e diâmetro médio de poros reduzido quando comparada à RHA submetida a tratamentos, como por exemplo, a lixiviação ácida (Kim et al., 2008; Daffalla et al., 2020). Também, segundo Li et al. (2023), a ativação da RHA por meio de ácidos fortes aumenta a exposição da sílica amorfa, resultando em uma estrutura mais porosa e maior capacidade de adsorção, e promovendo a remoção de impurezas metálicas.

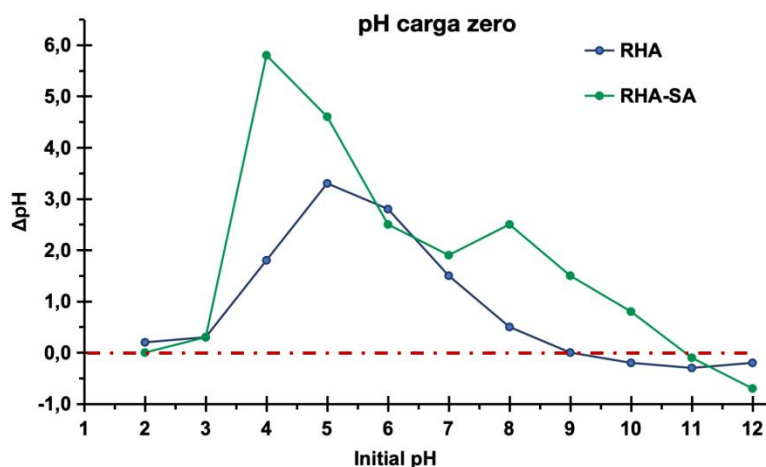
Neste trabalho, o tratamento aplicado para remoção de oligossacarídeos é diferente e menos agressivo: em altas pressões, é possível alterar a estrutura porosa da RHA, promovendo um colapso dos poros e a sua transformação de microporos em mesoporos, o que pode levar a um aumento no diâmetro médio dos poros, mas a uma redução na área superficial e no volume total de poros. Este comportamento foi encontrado também por Popova et al. (2024), os quais trataram a cinza da casca de arroz com um ácido fraco, o ácido carboxílico, para produzir sílica amorfa mesoporosa. O tratamento alterou a estrutura porosa original, transformando microporos em mesoporos, acompanhado de aumento no diâmetro médio dos poros e redução na área superficial após o tratamento. Esses parâmetros são determinantes para a eficiência da adsorção: uma área superficial específica elevada (no caso da RHA) deve favorecer a adsorção, assim como a presença de meso e macroporos favorecem a difusão e a retenção de moléculas adsorvidas (no caso da RHA-SA) (Santos et al., 2022; Li et al., 2023). Se torna assim difícil prever a melhor eficiência de adsorção somente baseado na morfologia do material. Porém, além das mudanças morfológicas, Santos et al. (2022) também destacam que modificações químicas na superfície da RHA contribuem para a formação de grupos funcionais capazes de interagir com poluentes orgânicos por meio de mecanismos como adsorção física e interações *van de Waals*. Neste trabalho, o tratamento de remoção de oligossacarídeos pode ter alterado a presença de grupos hidroxilas da superfície do material adsorvente, modificando a sua carga superficial: para analisar como isso afeta o processo de adsorção, se torna assim importante avaliar este parâmetro, através do pH do ponto de carga zero.

4.4 Ponto de carga zero

A Figura 9 apresenta os resultados da análise de pH do ponto de carga zero. O pH_{pcz} indica o pH no qual as cargas positivas e negativas na superfície do material estão equilibradas. Para RHA, isso ocorre em pH 9,0, já para RHA-SA em $\text{pH} = 11,0$. Isso significa que em pH neutro, condição das soluções preparadas, ambos os adsorventes apresentam carga

positiva. De modo geral, é possível inferir que o biossorvente RHA apresentou um comportamento mais ácido, devido ao maior número de grupos hidroxila e Si-OH presentes.

Figura 9 - Análise de pH do ponto de carga zero, da cinza da casca de arroz RHA e RHA-SA.



Fonte: Autora,2025.

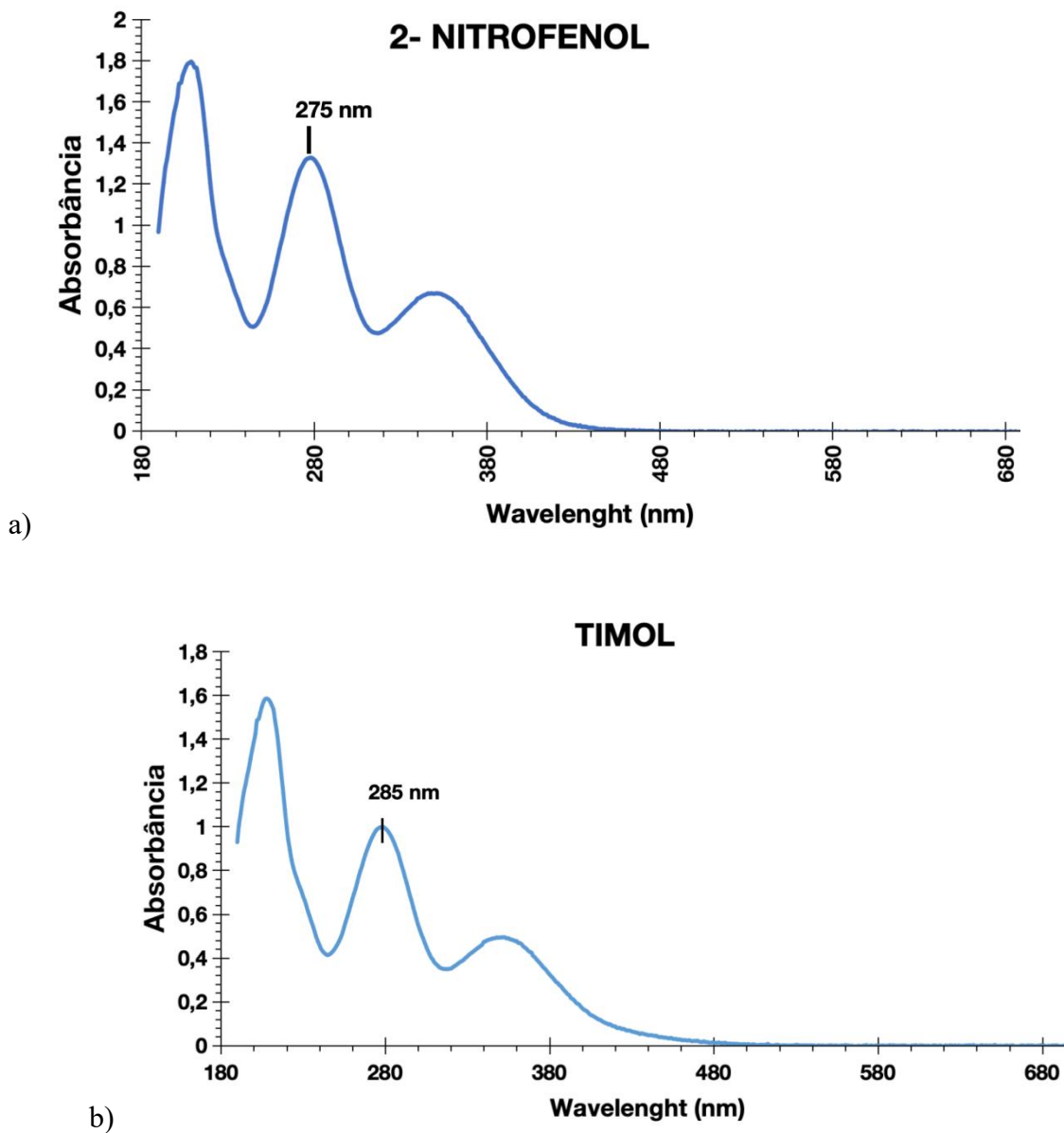
O pKa da molécula de 2-nitrofenol é de 7,17, enquanto do timol é de 10,6 (Galano et al., 2016; Ghanbarnejad et al., 2024). Isso significa que nas condições experimentais aplicadas, próximo da neutralidade, o 2-Nitrofenol pode se apresentar na sua forma neutra ou aniônica, facilitando assim as interações eletrostáticas com a carga positiva do adsorvente. No primeiro caso, as ligações hidrogênio com o grupo -OH do anel aromático e interações π - π do próprio anel fenólico determinam predominantemente o processo de adsorção, como foi demonstrado por Mandal et al. (2019) os quais concluíram que a adsorção do 2-nitrofenol em cinza da casca de arroz aumenta de eficiência até $\text{pH} = 9$, ou seja, nas condições $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, como neste trabalho.

Por outro lado, nessas condições experimentais o timol se apresenta preferencialmente na sua forma não-ionizada: o processo de adsorção acontece assim predominantemente via ligações hidrogênio e interações π - π do anel fenólico, através dos grupos C-O-Si e Si-O-H da superfície (Sosa et al., 2023).

4.5 Caracterização dos adsorvato

As moléculas de 2-Nitrofenol e timol foram caracterizadas em respeito ao espectro de absorvância UV-Vis, para poder identificar picos característicos de cada adsorvato.

Figura 10 - Ilustração dos picos característicos obtidos pelo espectro UV-Vis das moléculas a) 2-Nitrofenol e b) timol



Fonte: Autora, 2025.

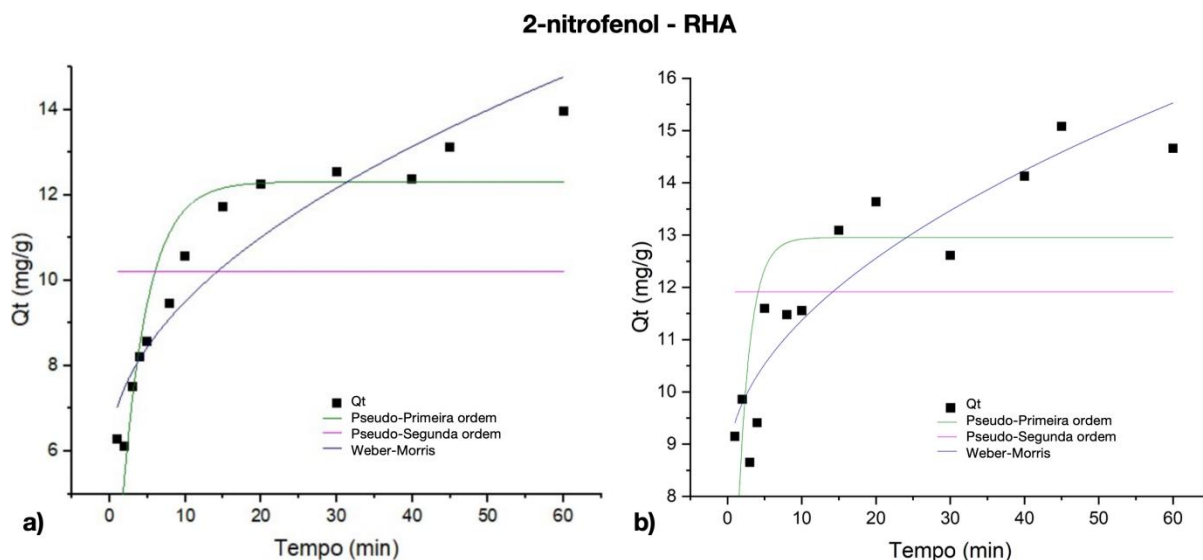
A Figura 10 apresenta os espectros de absorção UV-Vis do a) 2-Nitrofenol e do b) timol, que, embora apresentem perfis espectrais semelhantes na forma geral, com bandas na região de 250 a 400 nm, diferem quanto à intensidade e ao deslocamento das bandas principais.

O 2-Nitrofenol exibe maior absorvância e bandas mais largas, atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, especialmente intensificadas pela presença do grupo nitro em conjugação com a hidroxila. Já o timol, por possuir estrutura menos conjugada e sem grupos muito eletronegativos, apresenta espectro mais simples e com menor absorvância, centrado em menores comprimentos de onda. Ambos os compostos, no entanto, compartilham transições típicas de sistemas aromáticos substituídos. Para o monitoramento das moléculas nos experimentos de adsorção foram utilizados os picos a 275 nm para o 2-nitrofenol e 285 nm para o timol.

4.6 Cinética de adsorção

Para ambos os materiais adsorventes (RHA e RHA-SA), a cinética de adsorção foi analisada durante 60 minutos para as moléculas 2-nitrofenol e timol, nas concentrações de 50 e 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A Figura 11 ilustra a variação cinética da adsorção sobre a RHA da molécula de 2-Nitrofenol, para a) 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e b) 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 11 - Cinética do 2-Nitrofenol com RHA a) 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e b) 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



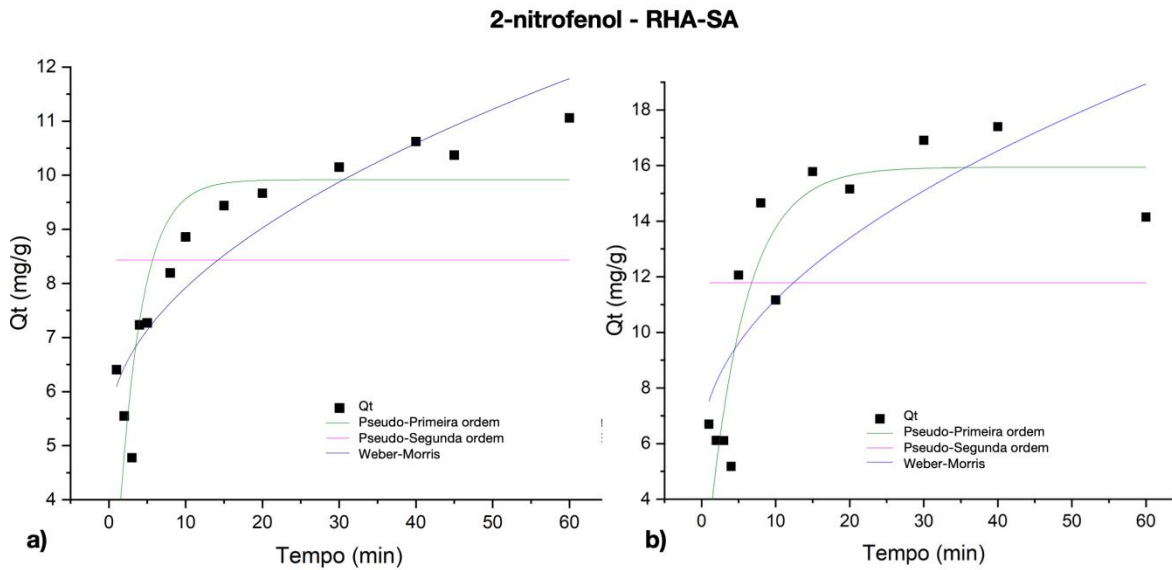
Fonte: Autora (2025).

Na figura 11 a) com concentração de 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, observa-se que a quantidade adsorvida (Q_t) aumenta rapidamente nos primeiros 10 minutos, indicando uma fase inicial de adsorção rápida, típica de disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente. A partir desse ponto, o processo entra em uma fase de equilíbrio, com um aumento mais lento até

estabilizar-se próximo de 30 min por volta dos 12 mg/g. No gráfico de 100 mg·L⁻¹, também o valor de Q_t cresce rapidamente, atingindo valores um pouco maiores que 14 mg/g no equilíbrio, porém com oscilações mais evidente ao longo do tempo, possivelmente indicando fenômenos de saturação ou competição entre moléculas por sítios ativos. Essa variação pode ser atribuída a efeitos de difusão intrapartícula mais pronunciados, especialmente em concentrações mais elevadas. De acordo com (El-Khaiary; Malash, 2011), a difusão intrapartícula torna-se um fator determinante principalmente quando há aumento da concentração inicial do adsorvato, como observado no gráfico de 100 mg·L⁻¹. Esse fenômeno está diretamente relacionado à estrutura porosa do material que influencia o transporte das moléculas até os sítios de adsorção mais internos.

Por outro lado, na Figura 11, é possível analisar a cinética do processo de adsorção do 2-Nitrofenol com a RHA-SA, sendo a) com de 50 mg·L⁻¹ e b) com 100 mg·L⁻¹. Para ambas as concentrações, foi encontrado um comportamento similar ao obtido com a RHA: uma rápida fase inicial de adsorção, de cerca 10 minutos, seguida pelo alcance do equilíbrio em cerca de 30 minutos. Também, oscilações maiores da concentração Q_t do adsorvato foram encontradas no estudo com 100 mg·L⁻¹ de 2-nitrofenol na (figura 11.b). Na cinética de 50 mg·L⁻¹ na (figura 11.a) o equilíbrio na solução foi alcançado em valores próximos de 11 mg/g de adsorvato, inferiores aos encontrados usando a RHA; por outro lado, na cinética de 100 mg·L⁻¹, os valores de Q_t ao equilíbrio foram encontrados um pouco superiores, em 17 mg/g. No geral, esses valores indicam, como também apontado por Varela (2023), uma boa afinidade da RHA com o contaminante, devido à presença do grupo fenila na estrutura do 2-Nitrofenol, que possibilita a formação de ligações hidrogênio com os grupos hidroxilas da superfície da cinza (Budnyak, 2020; Zhang, 2023). A remoção dos oligosacarídeos na RHA-SA aparentemente não afetou de forma pronunciada a eficiência de adsorção após ter diminuído a disponibilidade desses grupos.

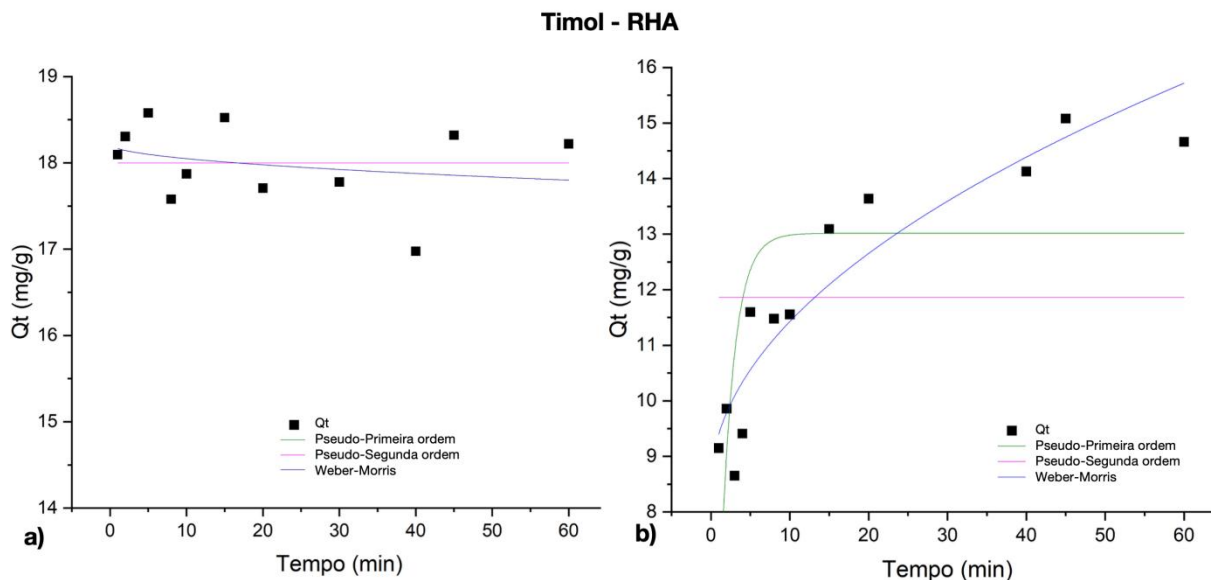
Figura 12 Cinética do 2-Nitrofenol com RHA-SA a) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2025).

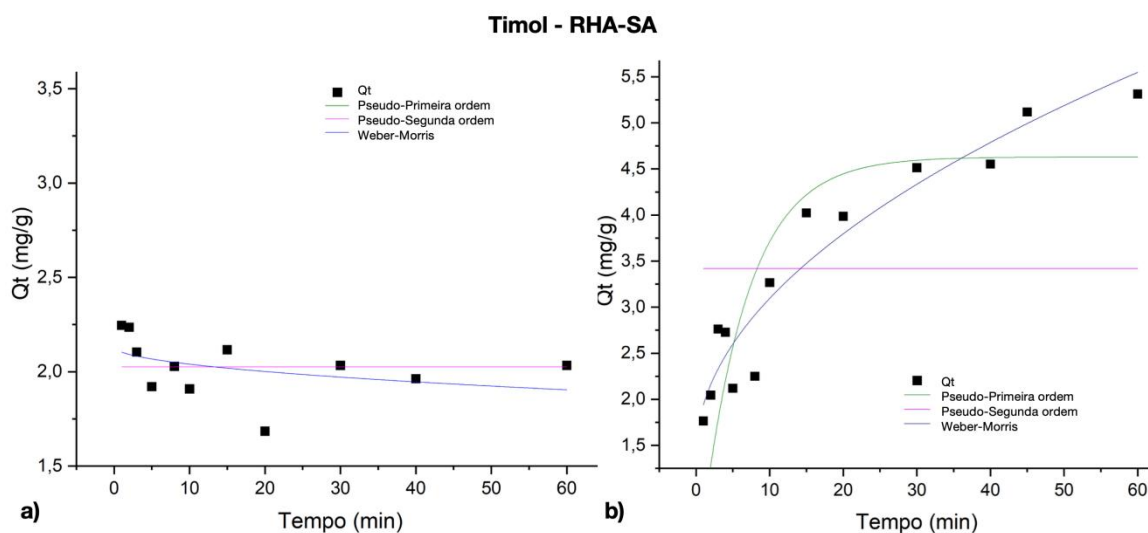
As Figura 11 e 12 mostram a cinética de adsorção do timol, em a) 50 e b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando RHA e RHA-SA ao longo de 60 minutos, respectivamente.

Figura 13 - Cinética do timol com RHA a) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2025).

Figura 14 - Cinética do timol com RHA - SA a) $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2025).

Os gráficos da cinética de adsorção do timol com adsorvente RHA (Figura 13 a e b) revelam um comportamento fortemente dependente da concentração inicial do contaminante. Em $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na (figura 13. a), observa-se uma curva de Q_t praticamente estável em 18 mg/g . Em contraste, a condição de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ apresenta uma curva ascendente de Q_t ao longo do tempo até 15 mg/g , o que evidencia um processo de adsorção eficiente e progressivo. O equilíbrio não parece estar alcançado, sugerindo uma possibilidade de aumento da interação entre o timol e a superfície do adsorvente.

No caso da cinza RHA-SA, também um comportamento similar é encontrado (Figura 14 a e b): na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (figura 14 a), a taxa de adsorção é constante no tempo, em cerca de 2 mg/g . Em contraste, na concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (figura 14 b), a modificação mostrou resultados mais promissores: a cinética de adsorção se apresenta em um formato mais clássico, com uma rápida ascensão nos primeiros minutos. Contudo, em 60 minutos também não foi possível alcançar o equilíbrio, sendo assim um processo mais lento, menos favorecido, e que requer maiores investigações. Em geral, as quantidades adsorvidas dos dois micropoluentes é inferior na RHA-SA, indicando uma afinidade inferior das duas moléculas para a superfície deste adsorvente, devido às interações eletrostáticas menos favorecidas (pH_{pcz} mais básico).

Para poder entender melhor o processo de adsorção, os dados experimentais apresentados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ao modelo de difusão intrapartícula Weber-Morris, conforme possível

verificar nas Figuras 11 á 14. Os resultados das interpolações estão apresentados na Tabela 4. Dentre os modelos avaliados, o modelo de difusão intrapartícula apresentou o melhor coeficiente de determinação (R^2), indicando a melhor correlação com os dados observados. Esse resultado sugere que o processo de adsorção é controlado predominantemente pela difusão das moléculas de adsorvato no interior dos poros do adsorvente, evidenciando a importância das etapas de transporte interno na cinética do sistema. Wang et al. (2007) relataram comportamento parecido no processo de adsorção de nitratos com um adsorvente a base de cinza da palha de arroz: em materiais porosos, a difusão intrapartícula ou seja, o caminho que o contaminante percorre até se fixar dentro do material é essencial para o sucesso da adsorção. Isso pode explicar a maior dispersão dos dados no gráfico de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, onde a competição por poros acessíveis pode ter limitado o alcance do equilíbrio.

O comportamento do 2-Nitrofenol, foi mais estável e compatível com adsorção químico-física. O modelo Weber-Morris se ajustou de forma aceitável aos dados, com coeficientes R^2 mais elevados ($> 0,80$), reforçando o envolvimento de ligações de hidrogênio e interações dipolares, como também descrito por Singh et al. (2019). O composto, por possuir grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NO}_2$, se liga facilmente à superfície rica em sílica amorfa da RHA, com maior presença de grupos hidroxilas, apresentando uma K_{id} maior (constante de velocidade de adsorção), de $1,14 \text{ min}^{-1}$ ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, RHA), revelando menor barreira energética para o processo, compatíveis com adsorção físico-química. Esses resultados apontam para um sistema onde a porosidade e o tempo de contato favorecem a penetração profunda da molécula, especialmente em altas concentrações Bisen et al. (2024).

O timol, em contapartida por sua natureza apolar e estrutura mais hidrofóbica, apresentou comportamento compatível com processos de fisorção, principalmente sobre a RHA tratada. Os dados obtidos do modelo da pseudo-primeira ordem, nos resultados de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ainda que com baixos coeficientes de correlação ($R^2 = 0,70$), indicaram que existe uma interação superficial, mas é instável e fortemente dependente da difusão. Esse padrão está de acordo com os achados de Mohsenibandpi et al. (2016), que identificaram adsorção predominantemente física de compostos apolares em cinzas com poros amplos e sítios superficiais parcialmente acessíveis.

Tabela 4 - Parâmetros de cinética dos processos de adsorção.

Cinza	Molécula	Modelo Cinético	Concentração (ppm)	Qe (mg/g)	K (unidade)	R ²
RHA	TIMOL	Pseudo - primeira ordem	50*	17,99	78,60 min ¹	-
		Pseudo - primeira ordem	100	13,01	0,59 min ¹	0,36
		Pseudo - segunda ordem	50*	17,99	4,40x10 ⁴⁴ g/mg*min	-
		Pseudo - segunda ordem	100*	11,85	4,43 x10 ⁴⁴ g/mg*min	-
		Difusão de intrapartícula	50*	-	Kid=0,06	-
		Difusão de intrapartícula	100	-	Kid=0,93	0,86

Continuação Tabela 4:

Cinza	Molécula	Modelo Cinético	Concentração (ppm)	Qe (mg/g)	K (unidade)	R ²
RHA	2-NITROFENOL	Pseudo - primeira ordem	50	12,31	0,29 min ¹	0,77
		Pseudo - primeira ordem	100	12,95	0,61 min ¹	0,37
		Pseudo - segunda ordem	50*	10,20	4,09x10 ⁴⁵ g/mg*min	-
		Pseudo - segunda ordem	100*	11,91	2,92x10 ⁴⁵ g/mg*min	-
		Difusão de intrapartícula	50	-	Kid=0,90	0,85
		Difusão de intrapartícula	100	-	Kid=1,14	0,89
RHA-SA	TIMOL	Pseudo - primeira ordem	50*	2,02	98,31 min ¹	-
		Pseudo - primeira ordem	100	4,62	0,16 min ¹	0,69

		ordem				
		Pseudo - segunda ordem	50*	2,02	$7,91 \times 10^{44}$ g/mg*min	-
		Pseudo - segunda ordem	100*	3,41	$4,42 \times 10^{45}$ g/mg*min	-
		Difusão de intrapartícula	50	-	Kid=0,01	0,16
		Difusão de intrapartícula	100	-	Kid=0,63	0,91

Continuação Tabela 4:

Cinza	Molécula	Modelo Cinético	Concentração (ppm)	Qe (mg/g)	K (unidade)	R ²
RHA-SA	2-NITROFENOL	Pseudo - primeira ordem	50	9,91	0,33 min ⁻¹	0,59
		Pseudo - primeira ordem	100	15,93	0,19min ⁻¹	0,78
		Pseudo - segunda ordem	50*	8,43	$1,17 \times 10^{45}$ g/mg*min	-
		Pseudo - segunda ordem	100*	11,77	$7,95 \times 10^{45}$ g/mg*min	-
		Difusão de intrapartícula	50	-	Kid=0,84	0,83
		Difusão de intrapartícula	100	-	Kid=5,81	0,60

*O processo de modelagem não chegou à conclusão.

Fonte: Autora, 2025.

4.7 Isotermas de equilíbrio

A avaliação dos dados experimentais de isotermas de adsorção do 2-Nitrofenol e do timol foi conduzida com base nos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips. Cada modelo apresenta premissas específicas que permitem inferir características do processo de adsorção, como a natureza da superfície do adsorvente e o tipo de interação com os

adsorvatos, conforme descrito previamente. Na Tabela 5 encontram-se resumidos os parâmetros encontrados para cada modelo, conforme as diferentes temperaturas, para a RHA.

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de 10, 20 e 30° C , para RHA.

Molécula	Modelo	Temperatura (°C)	Q_{máx} (mg/g)	K	R²	RMSE
2-Nitrofenol	Langmuir	10	21,08	0,07	0,99	0,67
		20	24,13	0,01	0,90	1,96
		30	34,99	0,01	0,97	0,82
	Freundlich	10	14,04	0,90	0,93	0,93
		20	23,13	1,28	0,90	1,90
		30	20,86	4,20	0,96	1,03
	Sips	10	16,87	0,02	0,97	-
		20	34,04	0,02	0,91	-
		30*	-	-	-	-
Timol	Langmuir	10	8,96	0,02	0,96	0,37
		20	16,46	0,01	0,92	0,89
		30	22,25	0,01	0,98	0,59
	Freundlich	10	6,93	0,59	0,91	0,58
		20	11,87	1,04	0,94	0,78
		30	15,72	1,11	0,95	0,96
	Sips	10	7,20	0,03	0,97	-
		20*	-	-	-	-
		30*	-	-	-	-

Fonte: Autora,2025.

*O processo de modelagem não chegou à conclusão.

O modelo de Langmuir, que assume uma adsorção em monocamada sobre superfície homogênea, foi o que melhor representou a adsorção do 2-nitrofenol, especialmente a 10 °C. Os valores de Q_{máx} encontrados foram bastante em acordo com os valores de equilíbrio experimentais, particularmente nas temperaturas mais baixas. O aumento de Q_{máx} com o aumento da temperatura sugerem um processo endotérmico, com interação em sítios equivalentes (El-Khaiary; Malash, 2011). O modelo de Freundlich também apresentou um bom ajuste aos dados, com melhores previsão dos Q_{max} experimentais. Particularmente, aos

20 °C, os dois modelos mostraram baixo ajuste, indicando possível transição no mecanismo de adsorção. Em conjunto, os dados mostram que o modelo de Langmuir predomina na descrição da adsorção, mas a influência da temperatura e da natureza do composto revela que a realidade do sistema pode ser mais complexa. Já o modelo de Sips não conseguiu uma boa representatividade dos dados experimentais e foi descartado.

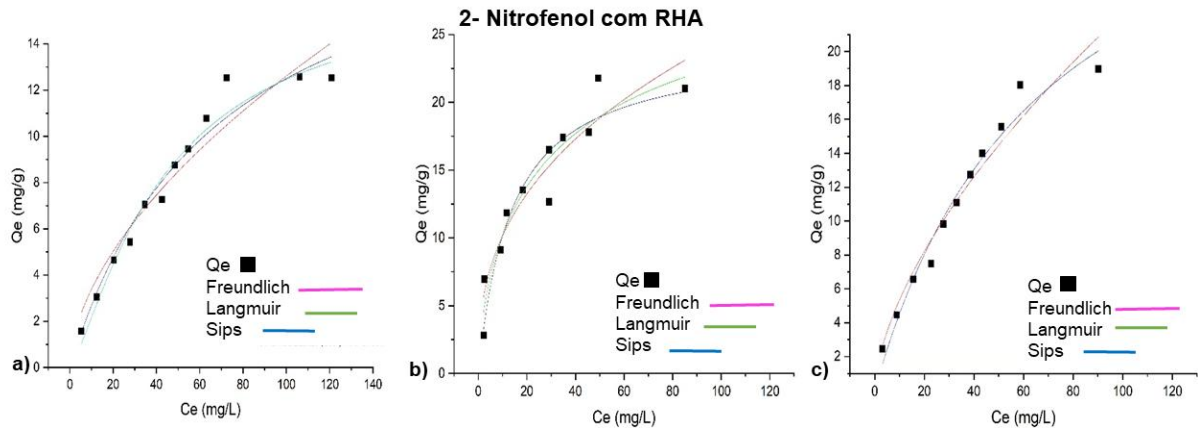
Na literatura, a adsorção de 2-Nitrofenol e fenóis em geral encontra-se descrita principalmente pelos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o primeiro predominante (Gholizadeh, 2013; Lv et al. 2020). No trabalho de Gholizadeh et al. (2013) foi relatado que a máxima capacidade de adsorção de fenóis pela RHA in natura é de 5,9 mg/g; por outro lado, no trabalho de Lv et al. (2020), após modificações químicas da cinza, a capacidade máxima de equilíbrio aumentou até 66,6 mg/g em 30 °C. Neste trabalho, encontramos valores intermediários, o que pode ser atribuído a uma maior porosidade e área superficial da cinza encontrada na nossa região.

O modelo de Freundlich, que considera superfícies heterogêneas, teve melhor desempenho para elucidar o processo de adsorção da molécula de timol, revelando que a heterogeneidade dos sítios e interações mais complexas podem predominar em certas condições (Varela et al., 2023). Os valores de $1/n < 1$ (em torno de 0,7 a 1) indicam que a adsorção foi favorável em todas as temperaturas analisadas, porém sujeita a competição. O modelo de Langmuir teve um desempenho também satisfatório, porém, os valores de $Q_{\text{máx}}$ encontrados foram mais distantes dos valores experimentais. Os valores de erro quadrático médio (RMSE) foram também encontrados próximos entre os dois modelos.

Para o timol, a adsorção também foi favorecida com o aumento da temperatura, alcançando $Q_{\text{máx}}$ de 22,50 mg/g e R^2 de 0,826 a 30 °C, segundo o modelo de Langmuir, o que sugere uma afinidade térmica positiva com os sítios ativos (Mohsenibandpi et al., 2016). O modelo de Freundlich teve desempenho bem satisfatório na interpolação dos dados, em particular, demonstrando melhor previsão dos $Q_{\text{máx}}$ experimentais. Já o modelo de Sips, que combina Langmuir e Freundlich, novamente não conseguiu representar os resultados. Ziyat et al. (2019) também encontraram que o processo de adsorção do timol em argilas ricas em sílicas foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich, apresentando um $Q_{\text{máx}}$ de 6mg/g, inferior aos valores encontrados experimentalmente neste trabalho. De forma parecida, a adsorção do timol em argila estruturada a base de bentonita (alumina e sílica) também foi descrita por El-miz et al. (2014) pelo modelo de Freundlich, encontrando um $Q_{\text{máx}}$ bem superior, de 319 mg/g, devido à grande área superficial do material. Os principais grupos de interação foram confirmados ser o silanol e Al-OH na superfície da argila (El-miz, 2014).

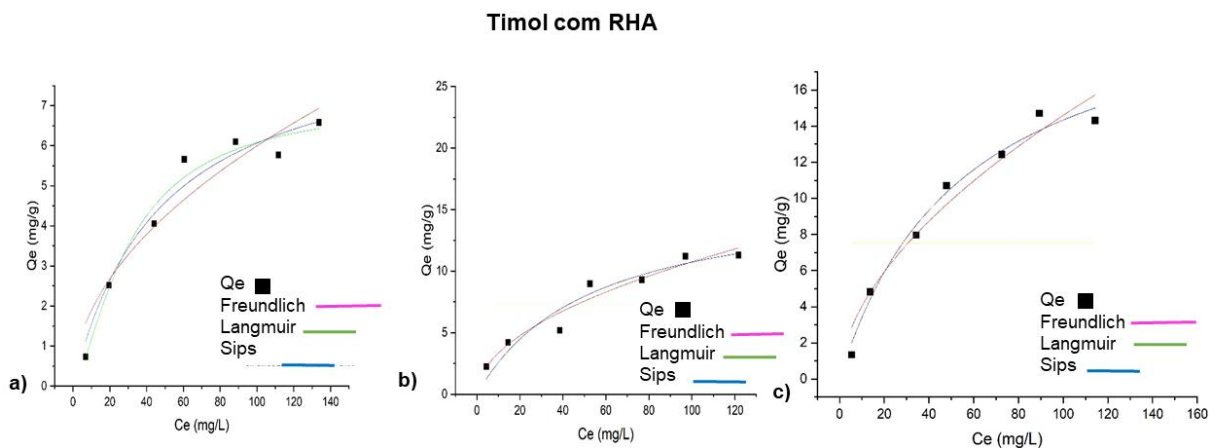
As Figuras 15 e 16 representam os dados experimentais das isotermas do 2-Nitrofenol e timol com RHA, e os respectivos modelos matemáticos interpolados.

Figura 15 - Isotermas de equilíbrio da molécula do 2- nitrofenol com RHA nas distintas temperaturas: a) 10°C, b) 20° e c) 30° graus.



Fonte: Autora, 2025.

Figura 16 - Isotermas de equilíbrio da molécula do 2- timol com RHA nas distintas temperaturas: a) 10°C, b) 20° e c) 30° grau.



Fonte: Autora, 2025.

Por outro lado, os resultados isotérmicos obtidos com o adsorvente modificado RHA-SA estão resumidos na Tabela 6.

Para o 2-nitrofenol, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste em todas as temperaturas ($R^2 > 0,95$), evidenciando um processo de adsorção em monocamada homogênea. A capacidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) aumentou significativamente com a temperatura:

de 22,25 mg/g (10 °C) para 78,95 mg/g (30 °C), sugerindo um processo fortemente endotérmico. Esse aumento pode ser atribuído à maior mobilidade molecular, à ativação de sítios adsorventes e à superação de barreiras energéticas com o calor, conforme discutido por (El-Khaiary; Malash, 2011). Infelizmente o valor de Q_{max} estimado, principalmente a 30 °C, se encontra divergente dos dados experimentais.

Tabela 6 -Parâmetros dos modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e Sips nas temperaturas de 10, 20 e 30° C , para RHA-SA.

Molécula	Modelo	Temperatura (°C)	Q_{max} (mg/g)	K	R²	RMSE
2-Nitrofenol	Langmuir	10	22,25	0,01	0,99	1,97
		20	29,312	0,01	0,97	0,72
		30	78,95	0,00	0,99	0,57
	Freundlich	10	11,92	0,04	0,94	1,62
		20	18,22	0,62	0,96	0,82
		30	29,66	1,19	0,99	0,36
	Sips	10*	-	-	-	-
		20*	80,79	0,01	0,94	-
		30*	-	-	-	-
Timol	Langmuir	10	18,24	0,00	0,97	0,28
		20	14,32	0,02	0,98	0,37
		30	15,67	0,02	0,96	0,66
	Freundlich	10	51,97	0,09	0,97	0,24
		20	11,17	0,99	0,95	0,71
		30	13,39	1,21	0,91	1,05
	Sips	10*	-	-	-	-
		20	12,63	0,03	0,98	-
		30	12,49	0,03	0,97	-

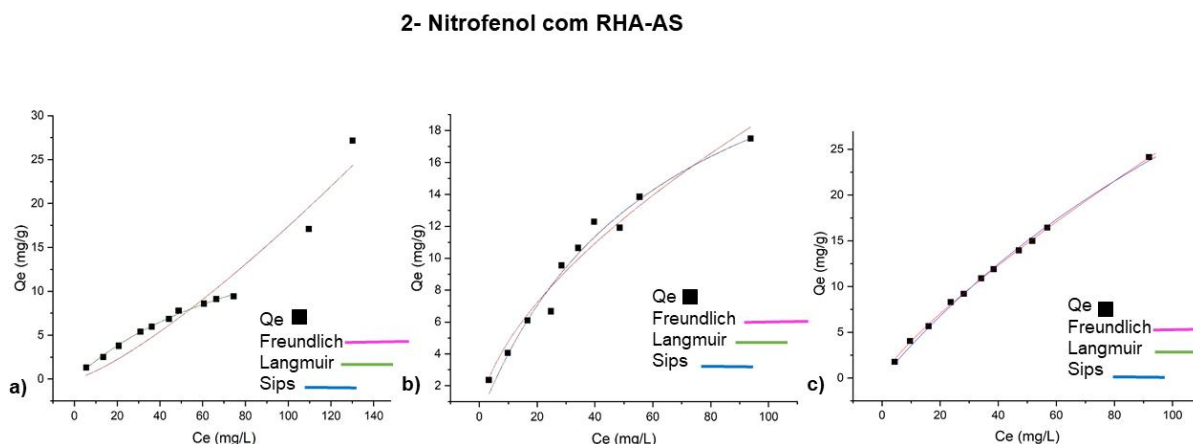
*O processo de modelagem não foi conclusivo.

Fonte: Autora, 2025.

Por outro lado, os valores estimados de $Q_{\text{máx}}$ no modelo de Freundlich foram mais próximo aos resultados experimentais, indicando comportamento mais complexo. A redução de K_F com o aumento da temperatura, acompanhada de valores de $1/n$ entre 0,7 e 1, indica adsorção moderadamente favorável em superfície heterogênea, mas menos eficiente em altas temperaturas, possivelmente pela predominância de sítios de menor energia ou pela saturação progressiva (Vareda et al., 2023). O modelo de Sips, não teve um ajuste satisfatório em todas as temperaturas, e não foi considerado. Na Figura 17 a) é possível verificar uma rápida mudança de concavidade e inclinação da curva para cima: isso indica o processo de saturação dos poros, ou condensação capilar, que acontece preferencialmente em temperaturas mais baixas; a interpolação dos pontos não considerou este intervalo de concentrações.

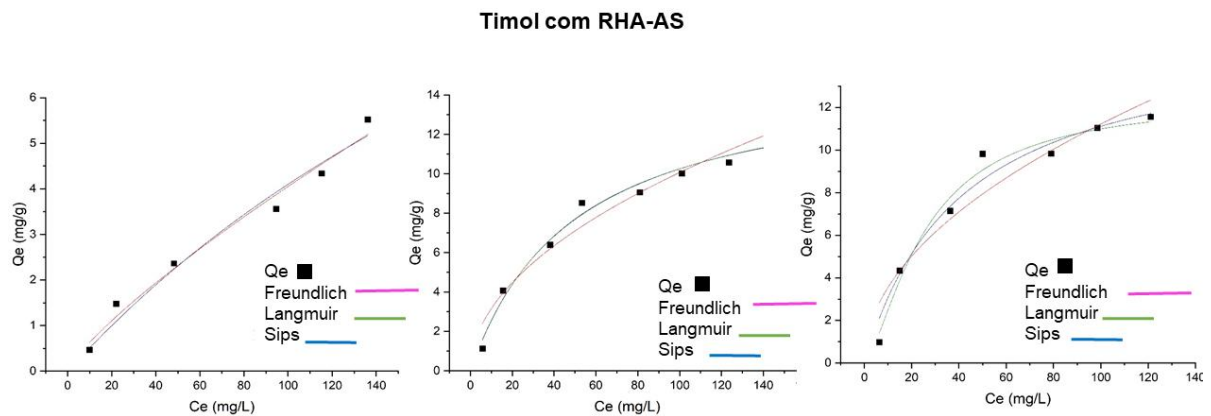
Para o timol, o modelo de Langmuir também apresentaram ótimos ajustes ($R^2 > 0,95$) e RMSE inferiores, a 20 °C e 30 °C, com $Q_{\text{máx}}$ variando de 18,2 a 14,32 mg/g, superiores aos valores experimentais de equilíbrio encontrados, principalmente em baixas temperaturas. Esse desempenho estável e elevado indica uma adsorção em monocamada eficiente, coerente com a natureza hidrofóbica e apolar da molécula, favorecendo sua adesão a superfícies sólidas em meios aquosos (Mousavi et al., 2020). No modelo de Freundlich, os valores de K_F e $1/n$ também apontam para uma adsorção moderadamente favorável, com R^2 um pouco menores, especialmente em 30 °C, porém novamente com melhores ajustes dos $Q_{\text{máx}}$ experimentais.

Figura 17: Isotermas de equilíbrio do 2- nitrofenol com RHA-SA nas temperaturas a) 10°C, b) 20°C e 30°C.



Fonte: Autora, 2025.

Figura 18 - Isotermas de equilíbrio em a)10 °C, b)20 °C e c)30 °C graus do timol com RHA-SA.



Fonte: Autora, 2025.

Na literatura não existem muitos estudos de adsorção de timol em cinzas, mas predominantemente em materiais argilosos, que apresentam sílica e alumínio em sua composição principal, com altas eficiências. Em termos de modificação química, Ziyat et al. (2020) investigaram a argila Rhassoul antes e depois da modificação com CTAB, um surfactante catiônico. A modificação aumentou significativamente a capacidade de adsorção, passando de 6 mg/g para 16 mg/g em respeito à argila *in natura*. O modelo da isoterma de Freundlich foi a que melhor representou a adsorção, indicando uma superfície heterogênea. Neste trabalho, a remoção dos oligosacarídeos não teve um impacto positivo na adsorção de ambas as moléculas de adsorvato, demonstrando que os eventuais ganhos obtidos em termos de área superficial e volume médio de poros não compensaram a perda de grupos superficiais importantes como o -OH para o processo adsorptivo.

4.8 Termodinâmica do processo de adsorção

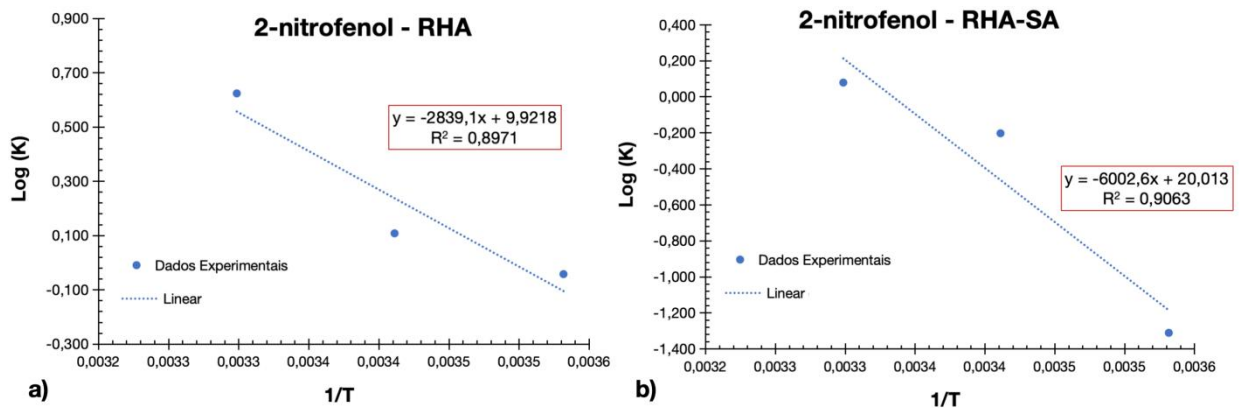
A análise termodinâmica da adsorção foi realizada por meio da equação de Van't Hoff (Equação 12), a partir das constantes determinadas pelas isotermas em 10 °C, 20 °C e 30 °C para os dois compostos investigados e os adsorbatos em estudo. Essa abordagem permite estimar a entalpia do processo de adsorção, a entropia e com isso, a energia livre de Gibbs. Podendo determinar a quantidade de energia envolvida e assim, a espontaneidade do processo.

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

R é a constante ideal dos gases, 8,314 J/(mol K).

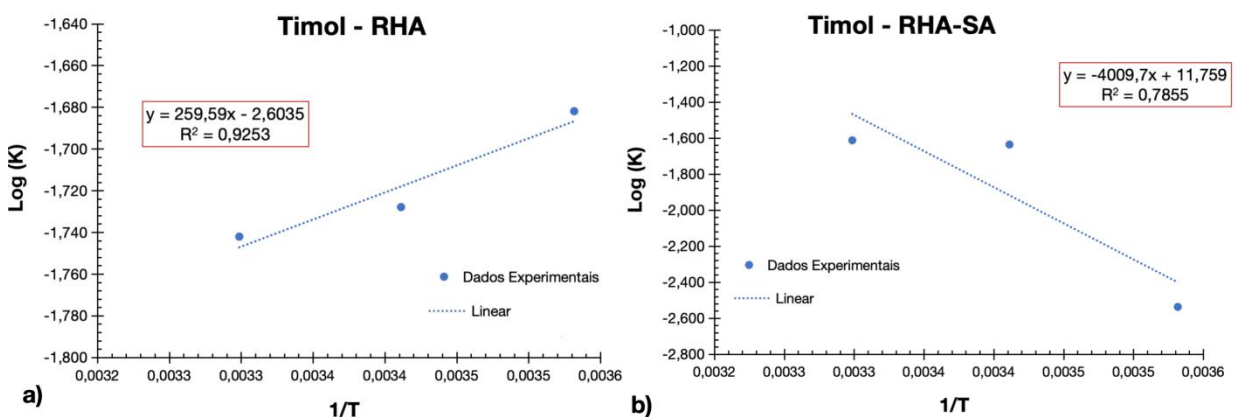
A Figura 18, representa os gráficos de van't Hoff para a molécula de 2-nitrofenol com a) RHA e b) RHA-SA; por outro lado, a Figura 19 representa os gráficos para a molécula de timol com a) RHA e b) RHA-SA. Os coeficientes angulares e interceptas encontradas foram utilizadas para encontrar os valores de entalpia e entropia, e de consequência a energia livre de Gibbs dos processos de adsorção, resumidos na Tabela 7.

Figura 18 - Dependência da temperatura, adsorção da molécula do 2-Nitrofenol.



Fonte: Autora, 2025.

Figura 19 - Dependência da temperatura, adsorção da molécula do timol.



Fonte: Autora, 2025.

Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos dos processos de adsorção.

Adsorvato	Molécula	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/mol	ΔG kJ/mol
RHA	2-Nitrofenol	23,604	0,0825	-1,0
	Timol	-2,158	-0,0217	4,29
RHA-SA	2-Nitrofenol	49,905	0,1664	0,297
	Timol	39,164	0,1312	0,059

Fonte: Autora, 2025.

As interações do adsorvente com o adsorvato podem ser agrupadas em duas categorias, usando a magnitude da entalpia como separador: para uma adsorção física, o valor de entalpia é considerado ser ≤ 40 kJ/mol (Dos Reis, 2021). Os valores de entalpia da adsorção (ΔH) encontrada nos experimentos apresentam valores positivos, com exceção do timol sobre RHA, o que significa que as interações são endotérmicas. Pelos baixos valores encontrados, também é possível afirmar que o processo de adsorção é regulado por fisisorção. Da mesma forma, também houve um aumento na aleatoriedade (desordem) na interface sólido/líquido, pois a variação de entropia (ΔS) apresentou valores positivos, com exceção novamente do timol sobre RHA (Dos Reis, Lima e Thue 2021).

Para compostos orgânicos, como o 2-nitrofenol, a adsorção tende a ser endotérmica ($\Delta H > 0$), ou seja, favorecida por temperaturas mais elevadas. Isso indica que o aumento da energia térmica promove maior interação entre as moléculas do contaminante e os sítios ativos da superfície da RHA, acompanhado de aumento da entropia ($\Delta S > 0$) (Singh, Srivastava e Agarwal, 2019). No trabalho de Mandal et al. (2019), a remoção de 2-nitrofenol com RHA a 25, 30 e 35°C demonstrou ser um processo edotérmico, com um valor de $\Delta H = 23,48$ kJ/mol, extremamente parecido com o encontrado neste trabalho. Também o valor de entropia foi encontrado próximo, porém superior, sendo $\Delta S = 0,0923$ kJ/mol. Com isso, o processo pode ser determinado como espontâneo, com um valor de energia de Gibbs negativo, $\Delta G = -1.0$ kJ/mol. Por outro lado, no trabalho de Jafari et al (2019), o valor de Entalpia encontrado foi inferior (17.4 kJ/mol) com entropia comparável (132 J/mol), obtendo assim uma energia livre de processo mais favorável, de -22 kJ/mol. A confirmação de ser um processo endotérmico subsiste também no fato da quantidade de adsorção Q_e aumentar com a temperatura, conforme relatado na Tabela 7 (isotermas -RHA).

Em respeito à mesma molécula, mas com o adsorvente RHA-SA, o processo de adsorção se demonstrou ser não favorável, apresentando um $\Delta G = 0,297$ kJ/mol, levemente positivo. O processo continua sendo endotérmico, com $\Delta H > 0$, mas com valores mais elevados, quase no limiar da definição da quimissorção.

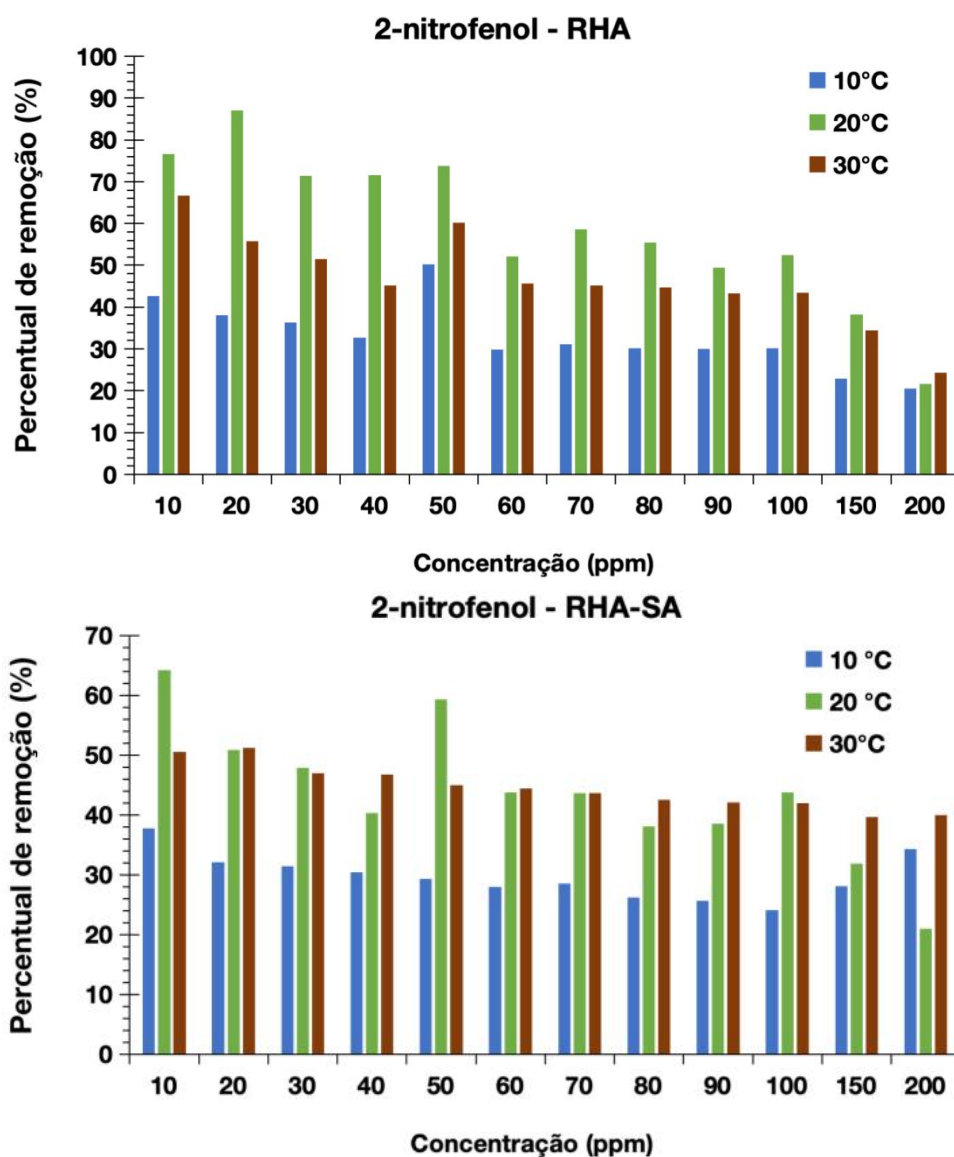
Para a molécula de timol, no trabalho de Nakhli et al. (2017) um modelo estatístico de multicamadas foi introduzido para estudar a adsorção de timol em caulinita e montmorilonita tratadas com policações de ferro. O processo foi encontrado exotérmico ($\Delta H < 0$) e com aumento de entropia ($\Delta S > 0$), conforme este trabalho (RHA), sugerindo reorganização molecular e interações eficazes no sistema. Contudo, o processo de adsorção foi encontrado ser espontâneo ($\Delta G < 0$). Zayat et al. (2020), embora não relataram os valores de entalpia ou entropia, afirmaram que o processo de adsorção de timol em argila Rhassoul foi também espontâneo e favorecido em pH 9.

No geral, infelizmente, os valores de R^2 não são ótimos, impedindo assim uma análise mais precisa e detalhada dos fenômenos estudados.

4.9 Eficiência de remoção

A Figura 21 ilustra o comportamento do percentual de remoção do 2-nitrofenol em diferentes temperaturas (10 °C, 20 °C e 30 °C), com a) a cinza RHA e b) a cinza RHA-SA. Observa-se que para o caso da RHA, a temperatura de 20 °C proporcionou os maiores índices de remoção, com valores que ultrapassam 85% em determinadas concentrações. Esse resultado sugere que, nesse ponto intermediário, há um equilíbrio favorável entre a mobilidade molecular e a estabilidade das interações adsorptivas, conforme destacado por Yadav et al. (2022), que apontam a temperatura como fator modulador tanto da velocidade quanto da afinidade da adsorção.

Figura 21 – Gráfico do percentual de remoção do 2-nitrofenol nas cinza RHA e RHA-SA; em diferentes temperaturas (10 °C, 20 °C e 30 °C).



Fonte: Autora, 2025.

Nota-se que mesmo a 10 °C, o sistema demonstrou desempenho relevante, ainda que inferior ao obtido a 20 °C. Essa tendência pode ser explicada pela redução da energia cinética das moléculas em temperaturas mais baixas, o que dificulta a difusão até os sítios ativos, mas ao mesmo tempo favorece a retenção das moléculas adsorvidas por meio de mecanismos fisissorptivos, como sugerido por Freitas et al. (2021). Nesse contexto, a presença de grupos hidroxila na superfície da RHA amplia a ocorrência de interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio com o 2-nitrofenol, conforme evidenciado por Budnyak et al. (2020) e Zhang et al. (2023).

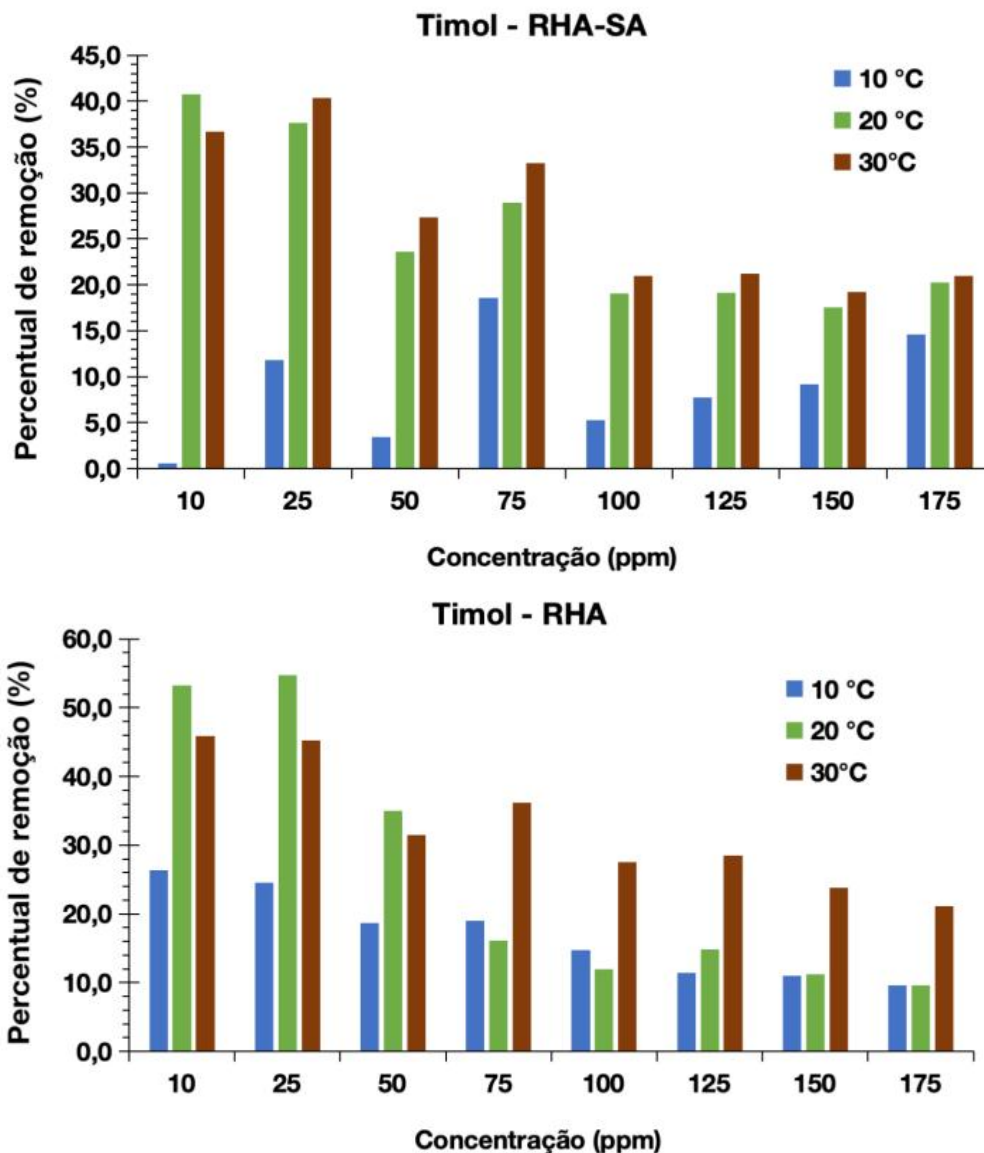
Já a 30 °C, observa-se uma tendência de leve queda nos valores de remoção, com maior variabilidade nos resultados. Isso pode estar associado à possível dessorção induzida pelo excesso de energia térmica, que desfavorece as interações intermoleculares mais frágeis, como as ligações de van der Waals. No entanto, o desempenho ainda se mantém significativo, reforçando a hipótese da RHA possuir características estruturais e químicas que favorecem a adsorção do 2-nitrofenol em uma ampla faixa de temperatura. A cinza RHA-SA demonstrou comportamento semelhante para temperaturas mais baixas, porém, sendo um processo mais desfavorecido e regado pela difusão intrapartícula, já que o adsorvente apresenta uma superfície deprivada de grupos hidroxilas para ligações hidrogênio, o aumento da temperatura melhorou a eficiência de adsorção.

A eficiência de adsorção pode ser descrita como regada por diferentes parâmetros, quais: porosidade do material adsorvente, mobilidade do adsorvato, interações superficiais e termodinâmica e energia de ativação do processo. Esses fatores operam de forma sinérgica: a porosidade aprimorada permite maior acessibilidade às moléculas-alvo, enquanto os grupos funcionais superficiais intensificam a afinidade com o adsorvato. Do ponto de vista termodinâmico, a modificação reduz a energia de ativação do processo, conforme apontado por Freitas et al. (2021), possibilitando uma adsorção eficaz mesmo sob menor energia cinética (Zhang, 2023; Yadav, 2022; Freitas, 2021).

A Figura 22 ilustra de forma clara a influência da temperatura no percentual de adsorção do timol, com RHA e RHA-SA. Ao comparar com os dados obtidos para o 2-nitrofenol, observa-se que o timol apresenta um comportamento mais sensível às variações térmicas e eficiências mais baixas. Novamente, a cinza *in natura* se apresenta como adsorvente mais eficiente, sendo a temperatura de 20 °C a condição mais favorável.

No caso da RHA-SA, os dados do gráfico mostram que, a 30 °C houve um leve aumento na remoção em comparação a temperaturas inferiores, indicando que o aquecimento moderado pode favorecer a difusão, especialmente com adsorventes modificados.

Figura 22 – Gráfico do percentual de remoção do timol nas cinzas RHA e RHA-SA; em diferentes temperaturas (10 °C, 20 °C e 30 °C).



Fonte: Autora, 2025.

No caso de compostos pequenos e voláteis, como o tolueno, o aumento da temperatura pode facilitar a penetração das moléculas nos poros, mas também favorecer a dessorção em faixas mais elevadas, reduzindo a eficiência com o aumento da concentração (Zhang et al., 2023). De fato, o mesmo comportamento foi relatado neste trabalho, sendo que a adsorção em 20 °C e 30 °C se torna equivalente em concentrações mais elevadas.

No geral, a influência da temperatura sobre o desempenho adsorptivo varia conforme as propriedades físico-químicas dos compostos analisados. No caso do 2-Nitrofenol, molécula

polar, o aumento da temperatura tende a favorecer a difusão no meio líquido e a reduzir a viscosidade da solução, resultando em melhor desempenho de remoção em alguns cenários (Budnyak et al., 2020; Yadav & Dasgupta, 2022). Já o timol, por seu caráter hidrofóbico, interage predominantemente por forças de van der Waals, que são mais sensíveis à elevação térmica. Em temperaturas mais altas, essas interações podem ser desestabilizadas, levando à redução da eficiência de adsorção (Zhang et al., 2023; Freitas et al., 2021).

5 CONCLUSÃO

A cinza da casca de arroz revelou-se um material adsorvente tecnicamente eficaz e ambientalmente promissor na remoção dos contaminantes orgânicos timol e 2-Nitrofenol de soluções aquosas. A RHA *in natura* apresentou melhor desempenho em ambos os casos, com mecanismos predominantemente de fisorção, favorecidos por sua superfície mais polar. Já a RHA-SA, após a remoção dos oligossarídeos residuais, demonstrou menor eficiência de remoção, com um mecanismo mais fortemente regulado pela difusão intrapartícula do adsorvato e da temperatura. De fato, o modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais nos quatros processos avaliado foi Weber-Morris, demonstrando que a difusão da molécula é um papel extremamente relevante. No caso das isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir melhor descreveu o processo envolvendo RHA e 2-Nitrofenol, já Freundlich melhor descreveu os processos com RHA timol, RHA-SA com 2-Nitrofenol e timol, encontrando valores de $Q_{\text{máx}}$ próximos aos experimentais. As análises termodinâmicas indicaram que os processos de adsorção ocorreram, em sua maioria, de forma endotérmica, com ganho de entropia, porém com pouca espontaneidade.

Este trabalho comprova a viabilidade técnica do uso da RHA como material adsorvente, e também reafirma o valor econômico, social e ambiental de soluções alternativas baseadas em resíduos agrícolas. O aproveitamento de um subproduto abundante da cadeia do arroz na região sul do Brasil propõe uma estratégia acessível, sustentável e alinhada aos princípios da economia circular, podendo contribuir concretamente para a remoção de poluentes emergentes das águas superficiais.

REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALJAMALI, Nagham Mahmood; KHDUR, R. A.; ALFATLAWI, **Intisar Obaid.** **Adsorção física e química e suas aplicações.** *Revista Internacional de Termodinâmica e Cinética Química*, v. 2, p. 1-8, 2021.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); **American Water Works Association; Water Environment Federation.** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005.
- AMRUTHA, et al., **Multi-component adsorption isotherms: review and modeling studies.***Environmental Processes*, v. 10, n. 2, p. 38, 2023.
- BAYUO, Jonas; PELIG-BA, Kenneth Bayetimani; ABUKARI, Moses Abdullai. **Optimization of adsorption parameters for effective removal of lead (II) from aqueous solution.** *Phys. Chem. Indian J.*, v. 14, n. 1, p. 1-25, 2019.
- BISEN, Divya et al. Thermogravimetric analysis of rice husk and low-density polyethylene co-pyrolysis: kinetic and thermodynamic parameters. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 31798, 2024.
- BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN, S. **Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review,** *Enzyme Research*, v. 2011, p.1-17, 2011.
- BRANDANI, Stefano. **Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments.** *Adsorption*, v. 27, n. 3, p. 353-368, 2021.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-316, 1938.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- BUDNYAK, Tetyana M. et al. **Chitosan deposited onto fumed silica surface as sustainable hybrid biosorbent for Acid Orange 8 dye capture: Effect of temperature in adsorption equilibrium and kinetics.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 28, p. 15312-15323, 2020.
- CHAUDHRY, F. Nn; MALIK, M. F. **Factors affecting water pollution: a review.** *Journal of Ecosystem & Ecography*, v. 7, n. 1, p. 225-231, 2017.

CHEN, X. et al. **Modelos isotérmicos para adsorção de metais pesados da água: uma revisão.** *Quimosphera*, v. 307, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>.

CIMIRRO, Nilton FGM et al. **Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae).** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 21442-21454, 2020.

CRANK, John. **The mathematics of diffusion.** Oxford university press, 1979.

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

DE JESÚS RUÍZ-BALTAZAR, Álvaro et al. **Application of modified silicates with gold nanoparticles on environmental remediation: Study of non-linear kinetic adsorption models focused on heavy metals.** *Inorganic Chemistry Communications*, v. 144, p. 109899, 2022.

DE OLIVEIRA, Gabriel Henrique Horta et al. **Adsorção de água em sementes de chia: modelagem e propriedades termodinâmicas.** *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, v. 5, n. 3, p. 2892-2909, 2022.

DOS REIS, Glaydson S.; LIMA, Eder Claudio; THUE, Pascal Silas. **Conventional and Microwave Pyrolysis for Preparation of Sewage Sludge-Activated Carbons for Pharmaceuticals Removal: A Mini-Review.** *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, v. 18, n. 4, p. 412-421, 2021.

DOS SANTOS, Samuel Gonçalves Ferreira et al. **Propriedades termodinâmicas da adsorção de água de grãos de Coffea arabica L.** *Científica*, v. 48, n. 4, p. 302-310, 2020.

EHIOMOGUE, Precious; AHUCHAOGU, Israel I.; AHANEKU, Isiguzo Edwin. **REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS.** *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, v. 14, n. 4, 2021.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. **Common data analysis errors in batch adsorption studies.** *Hydrometallurgy*, v. 105, n. 3-4, p. 314-320, 2011.

EL MIZ, Mohamed et al. **Caracterização e estudo de adsorção de timol em bentonita pilarizada.** *Open Journal of Physical Chemistry*, v. 4, n. 3, 2014.

FARIAS, JOSIANE PINHEIRO et al. **Comparison of the adsorption kinetics of methylene blue using rice husk ash activated with different chemical agents.** *Revista Brasileira de Ciências Ambientais (RBCIAMB)*, v. 57, n. 2, p. 279-289, 2022.

FERREIRA JUNIOR, Jorge Eduardo Garcia. **Aplicação, aumento de escala e avaliação da viabilidade técnica e econômica da tecnologia bioadsorvente de arsênio preparada a partir do bagaço de cana-de-açúcar.** 2022.

DE FREITAS, Cariny Maria Polesca et al. **Estudo da influência do pH na adsorção do corante vermelho congo utilizando carvão ativado obtido a partir da palha de café.** 2019. FREUNDLICH, H. *Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete.* Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1909.

GALANO, Annia et al. **Empirically fitted parameters for calculating p K a values with small deviations from experiments using a simple computational strategy.** *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 56, n. 9, p. 1714-1724, 2016.

GEETHAKARTHI, A. **Novel Approaches Towards Sustainable Management of an Agricultural Residue-The Rice Husk.** *Nature Environment & Pollution Technology*, v. 20, n. 1, 2021.

GHANBARNEJAD, Hadi; GHOLIPOUR, Vanik; KHALILIAN, Faezeh. **Magnetic Poly (Amidoamine) Dendrimer for the Dispersive Solid Phase Extraction of Nitrophenols from Environmental Water Samples.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 112, n. 4, p. 64, 2024.

GONÇALVES, Gustavo dos Reis. **Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção.** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

GHOLIZADEH, Abdolmajid et al. **Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash.** *Asian Journal of Chemistry*, v. 25, n. 7, p. 3871, 2013.

GUIMARÃES, V. **Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas.** 2015. Projeto (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Maringá, 2015.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong. **Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 296, p. 111850, 2019.

HENRY, W. **Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 93, p. 29-274, 1803. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004>.

HU, Qili et al. **A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies.** *Journal of Environmental Management*, v. 329, p. 117104, 2023.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; POULOPOULOS, Stavros G.; KAZEMIAN, Hossein. **Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 272, p. 166-176, 2018.

ISLAM, Md Akhtarul et al. **Langmuir adsorption kinetics in liquid media: interface reaction model.** *ACS Omega*, v. 6, n. 22, p. 14481-14492, 2021.

JAVED, K. et al. **Rice husk ash adsorbent modified by iron oxide with excellent adsorption capacity for arsenic removal from water.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 20, n. 3, p. 2819-2828, 2023.

KALAM, Shams et al. **Surfactant adsorption isotherms: A review.** *ACS Omega*, v. 6, n. 48, p. 32342-32348, 2021.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Adsorção de BTEX-Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno em cinza de casca de arroz e carvão ativado.** 2016.

KIM, Jung Ho et al. **Synthesis of monodisperse silica spheres with solid core and mesoporous shell: Morphological control of mesopores.** *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v. 313, p. 77-81, 2008.

KOYUNCU, Hülya et al. **Removal of thymol blue from aqueous solution by natural and modified bentonite: Comparative analysis of ANN and ANFIS models for the prediction of removal percentage.** *Pollution*, v. 7, n. 4, p. 959-980, 2021.

KUPETA, A. J. K.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. **Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass.** *Journal of Cleaner Production*, v. 179, p. 191-20. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.034>.

KUMAR, A. et al. **Valorization of Rice Husk for the Production of Porous Biochar Materials.** *Fermentation*, v. 7, n. 2, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5637/7/2/70>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LAWAGON, Chosel P.; AMON, Ramiro Emerson C. **Magnetic rice husk ash 'cleanser' as efficient methylene blue adsorbent.** *Environmental Engineering Research*, v. 25, n. 5, p. 685- 692, 2020.

LI, Zichao et al. **Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on a biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis.** *Chemical Engineering Journal*, v. 371, p. 1-6, 2019.

LIU, Yanxu et al. **Recovery of an acidified food waste anaerobic digestion reactor via NH₄⁺-N and trace metals addition: Performance, microbial community response, and mechanisms.** *Journal of Cleaner Production*, v. 425, p. 138978, 2023.

LIMA, Diana Ramos et al. **Remoção de amoxicilina de efluentes hospitalares simulados por adsorção usando carvões ativados preparados a partir de cápsulas de cajueiro do Pará.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 16396-16408, 2019.

LOU, Zhichao et al. **Study on microscopic physical and chemical properties of biomass materials by AFM.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 24, p. 10005-10026, 2023.

LV, Songlei et al. **A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification.** *Applied surface science*, v. 510, p. 145425, 2020.

MADU, J. O. et al. **Purifications of petroleum products contaminated water using modified rice husk ash filters.** *Materials Today: Proceedings*, v. 38, p. 599-604, 2021.

MAJD, Mahdiah Mozaffari et al. **Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020).** *Science of The Total Environment*, v. 812, p. 151334, 2022.

MANDAL, Ashanendu; MUKHOPADHYAY, Paramartha; DAS, Sudip Kumar. **The study of adsorption efficiency of rice husk ash for removal of phenol from wastewater with low initial phenol concentration.** *SN Applied Sciences*, v. 1, p. 1-13, 2019.

MOHSENI-BANDPI, A. et al. **Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 615- 624, 2016.

MORIN-CRINI, Nadia et al. **Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 20, n. 4, p. 2311-2338, 2022.

MUSAH, Monday et al. **Adsorption kinetics and isotherm models: a review.** *CaJoST*, v. 4, n. 1, p. 20-26, 2022.

NAGY, Boldizsar et al. **Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using Agaricus bisporus macrofungus.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3569-S3579, 2017.

NAKHILI, Asma et al. **Non-linear analysis in estimating model parameters for thymol adsorption onto hydroxyiron-clays.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 244, p. 201-210, 2017.

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

OLIVEIRA, Mariana Gomes et al. **Enhanced degradation and removal of ciprofloxacin and ofloxacin through advanced oxidation and adsorption processes using environmentally friendly modified carbon nanotubes.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 31, n. 20, p. 29957-29970, 2024.

PAULETTO, P. S. et al. **Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model.** *Chemosphere*, v. 269, p. 128748, 2021.

POPOVA, Margarita et al. **Mesoporous silica with an alveolar construction obtained by eco-friendly treatment of rice husks.** *Molecules*, v. 29, n. 15, p. 3540, 2024.

QING, Zhuolin et al. **Simply synthesized sodium alginate/zirconium hydrogel as adsorbent for phosphate adsorption from aqueous solution: Performance and mechanisms.** *Chemosphere*, v. 291, p. 133103, 2022.

QUINTELA, Daniel Uchôa et al. **Utilização da concha de sururu (*Mytella falcata*) na remoção de corantes de solução aquosa.** 2020.

ROUQUEROL, Jean et al. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** Academic press, 2013.

SAADI, Reyhaneh et al. **Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 32, p. 787-799, 2015.

SAID, K. Anwar Mohamad et al. **Application of Freundlich and Temkin isotherm to study the removal of Pb (II) via adsorption on activated carbon equipped polysulfone membrane.** *International Journal of Engineering & Technology*, v. 7, n. 3.18, p. 91-93, 2018.

DOS SANTOS, Débora Federici et al. **Processos não convencionais aplicados para remoção de compostos farmacêuticos em águas: Uma revisão.** *Segurança de Processos e Proteção Ambiental*, v. 167, p. 527-542, 2022.

SELLAOUI, Lotfi et al. **Adsorption of ketoprofen and 2-nitrophenol on activated carbon prepared from winery wastes: a combined experimental and theoretical study.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 333, p. 115906, 2021.

SHIMIZU, Seishi; MATUBAYASI, Nobuyuki. **Adsorbate-adsorbate interactions on microporous materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 323, p. 111254, 2021.

SIDJOU, Alexis Sidjou et al. **Synthesis of alkali-activated volcanic scoria and rice husk ash based composite materials for adsorptive removal of crystal violet: optimization, kinetics, isotherms and mechanism.** *Hybrid Advances*, v. 4, p. 100113, 2023.

SILVA, Jailson dos Santos. **Preparação de carvão ativado usando casca de arroz em um forno micro-ondas modificado.** 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas.

SOSA, Narongrit et al. **Unraveling the adsorption behavior of thymol on carbon and silica nanospheres for prolonged antibacterial activity: experimental and DFT studies.** *ACS Applied Bio Materials*, v. 6, n. 10, p. 4240–4249, 2023.

SWENSON, Hans; STADIE, Nicholas P. **Langmuir's theory of adsorption: A centennial review.** *Langmuir*, v. 35, n. 16, p. 5409-5426, 2019.

Tang, Y., Li, Y., Zhan, L., Wu, D., Zhang, S., Pang, R., & Xie, B. (2022). **Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar.** *Science of the Total Environment*, 805, 150158. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150158>

TRAN, Hai Nguyen et al. **Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 106674, 2021.

UNUABONAH, Emmanuel I.; OMOROGIE, Martins O.; OLADOJA, Nurudeen A. **Modelagem em adsorção: fundamentos e aplicações.** In: *Nanoadsorventes Compostos*. Elsevier, 2019. p. 85-118.

VAREDA, João P. **On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models.** *Journal of Molecular Liquids*, p. 121416, 2023.

VAREDA, João P.; VALENTE, Artur JM; DURÃES, Luisa. **Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 237, p. 28-42, 2016.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. **Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, p. 122156, 2020.

WANG, Jiaqi et al. **Towards a systematic method for assessing the impact of chemical pollution on ecosystem services of water systems.** *Journal of Environmental Management*, v. 281, p. 111873, 2021.

WANG, Xueqing et al. **Multifunctional 3D magnetic carbon aerogel for adsorption separation and highly sensitive SERS detection of malachite green.** *Chemosphere*, v. 339, p. 139654, 2023.

WATWE, Varuna; KULKARNI, Sunil; KULKARNI, Preeti. **Development of dried uncharred leaves of *Ficus benjamina* as a novel adsorbent for cationic dyes: Kinetics, isotherm, and batch optimization.** *Industrial Crops and Products*, v. 195, p. 116449, 2023.

WEBER JR, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

YADAV, Balram Singh; DASGUPTA, Sudip. **Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent.** *Inorganic Chemistry Communications*, v. 137, p. 109203, 2022.

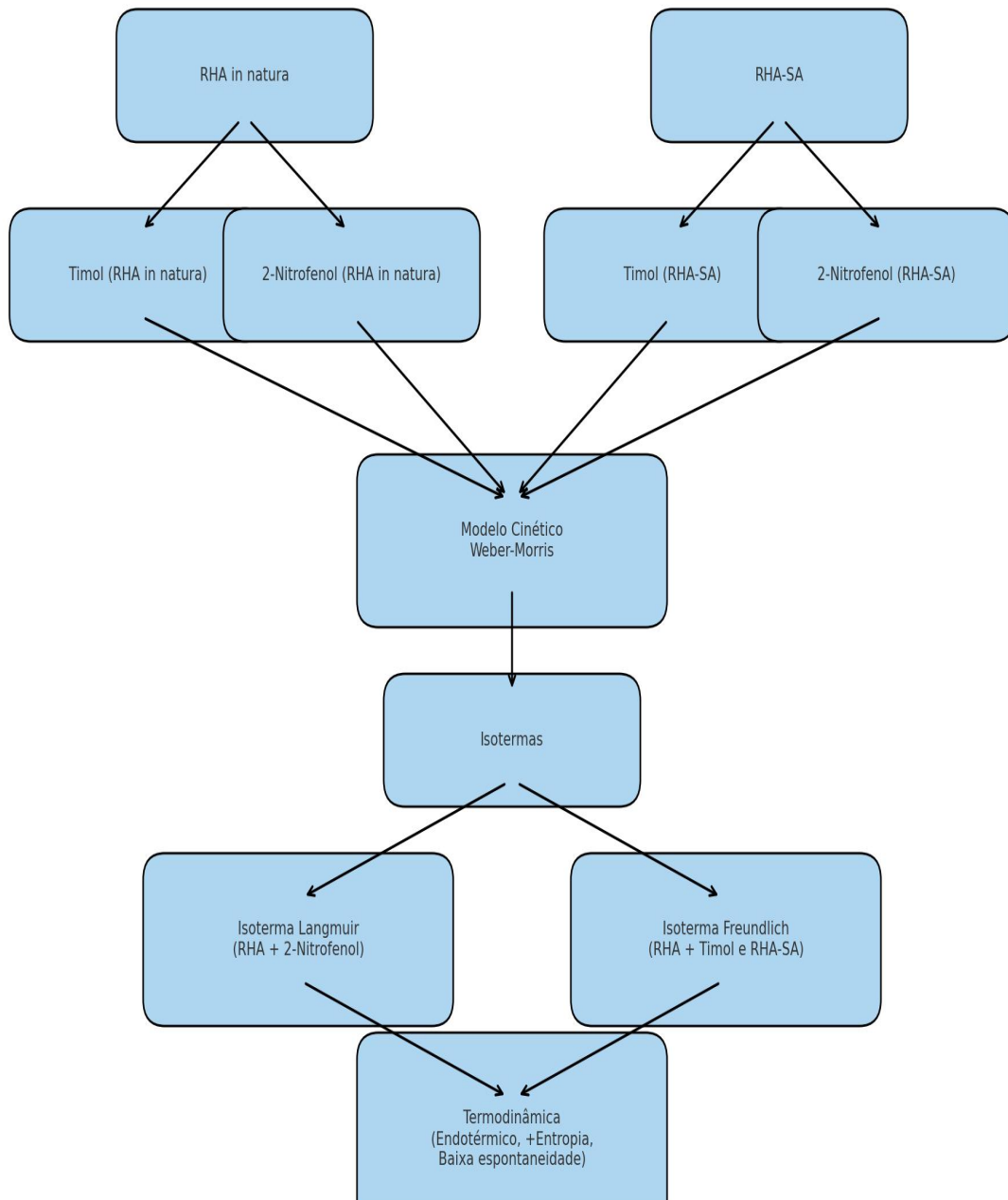
YOUNAS, F.; MUSTAFA, A.; FAROOQI, Z. U. R.; WANG, X. *et al.* **Current and emerging adsorbent technologies for wastewater treatment: trends, limitations, and environmental implications.** *Water*, 13, n. 2, p. 215, 2021.

ZHANG, Junjie et al. **Facile synthesis of Cu-BTC@ biochar with controlled morphology for effective toluene adsorption at medium–high temperature.** *Chemical Engineering Journal*, v. 452, p. 139003, 2023.

ZIYAT, Hamid et al. **Adsorption of thymol onto natural clays of Morocco: kinetic and isotherm studies.** *Journal of Chemistry*, v. 2020, n. 1, p. 4926809, 2020.

ANEXOS

Figure 22 - Fluxograma dos resultados obtidos neste trabalho.



Fonte: Autora, 2025