

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JHON PABLO LIMA CORNÉLIO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR
DO RESÍDUO DA COLHEITA DO ARROZ (*Oryza sativa*) PARA A
REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**Alegrete
2023**

JHON PABLO LIMA CORNÉLIO

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR
DO RESÍDUO DA COLHEITA DO ARROZ (*Oryza sativa*) PARA A
REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Chiara Valsecchi

Coorientador: Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes

**Alegrete
2023**

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

C814d Cornélio, Jhon Pablo Lima

Desenvolvimento de material adsorvente a partir do resíduo da colheita do arroz (oryza sativa) para a remoção de poluentes emergentes em solução aquosa / Jhon Pablo Lima Cornélio.

53 p.

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

"Orientação: Chiara Valsecchi".

1. Remoção de micropoluentes. 2. Adsorção. 3. Resíduos da agricultura. 4. Cinza da Palha de Arroz. I. Título.

JHON PABLO LIMA CORNELIO

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO DA COLHEITA DO ARROZ (*Oryza sativa*) PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

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

Dissertação defendida e aprovada em: 31 agosto de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Chiara Valsecchi

Orientador

Universidade Federal do Pampa

Prof. Dr. Jeferson Rafael Bueno

Universidade Federal do Pampa

Prof. Dr. Pascal Silas Thue
Universidade Federal de Pelotas



Assinado eletronicamente por **CHIARA VALSECCHI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/09/2023, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **JEFERSON RAFAEL BUENO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/09/2023, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **PASCAL SILAS THUE, Usuário Externo**, em 11/09/2023, às 18:09, 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 **1228645** e o código CRC **329C603D**.

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes pela oportunidade e a Prof. Dra. Chiara Valsecchi por todo apoio e compreensão ao longo desta caminhada.

Aos professores do Programa - PPENG -, principalmente ao prof. Dr. Ederli Marangon pelos conhecimentos repassados em aula.

A todos os colegas de curso, principalmente à Patrícia Lira, pela ajuda nas dificuldades no laboratório.

“Se queres vencer o mundo inteiro,
vence-te a ti mesmo”.

Fiódor Dostoiévski

RESUMO

Os adsorventes de origem natural são denominados de biossorventes, diferenciando-se aos de origem sintética. Neste trabalho, foram empregados resíduos de origem agrícola para a biossorção de espécies potencialmente tóxicas de efluentes líquidos. As principais vantagens dos biossorventes, com relação aos adsorventes sintéticos, é que estes materiais são abundantes, com valor comercial indeterminado, geralmente descartados nas áreas de cultivo agrícola. Neste trabalho, foram utilizadas as cinzas oriundas da queima da casca de arroz, um abundante resíduo agrícola da colheita. Os novos biossorventes foram caracterizados através das técnicas analíticas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET), espectroscopia Raman e fluorescência de raios-X. Para verificar a eficiência como material adsorvente foram utilizados como moléculas testes três representantes de poluentes emergentes: o 2-Nitrofenol, o ácido diclorofenoxiacético (2,4 D), o agrotóxico mais utilizado na região, e o ibuprofeno, cujo resíduo se encontra abundantemente nas águas residuais. Foram obtidas isotermas de adsorção dessas espécies moleculares utilizando os biossorventes em sistemas adsorção em batelada. O modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou aos dados experimentais para os três poluentes. O trabalho demonstrou que a superfície apresenta capacidade de remoção dos poluentes testados, destacando-se a remoção de ibuprofeno com $Q_{máx}$ 25,2 mg.g⁻¹.

Palavras-chave: biossorventes; adsorção; tratamento de efluentes

ABSTRACT

Adsorbents of natural origin are called biosorbents, differentiating themselves from those of synthetic origin. In this work, residues of agricultural origin were used for the biosorption of potentially toxic species from liquid effluents. The main advantages of biosorbents, in relation to synthetic adsorbents, is that these materials are abundant, with indeterminate commercial value, generally discarded in agricultural cultivation areas. In this work, ash from the burning of rice husks, an abundant agricultural residue from the harvest, was used. The new biosorbents were characterized using the analytical techniques of scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption-desorption isotherms (BET), Raman spectroscopy and X-ray fluorescence. To verify its efficiency as an adsorbent material, three representatives of emerging pollutants were used as test molecules: 2-Nitrophenol, dichlorophenoxyacetic acid (2,4 D), the most widely used pesticide in the region, and ibuprofen, the residue of which is found abundantly in residual waters. Adsorption isotherms of these molecular species were obtained using biosorbents in batch adsorption systems. The Langmuir model was the one that best fit the experimental data for the three pollutants. The work demonstrated that the surface has the capacity to remove the tested pollutants, highlighting the removal of ibuprofen with Q_{\max} 25.2 mg.g⁻¹.

Keywords: biosorbents; adsorption; wastewater treatment

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura química das duas formas isoméricas do ibuprofeno.
- Figura 2 – Estrutura do 2,4-diclorofenoxiacético
- Figura 3 – Estrutura do 2-Nitrofenol
- Figura 4 – Nomenclatura e fenômenos mais relevantes em processos adsorptivos.
- Figura 5 – Mecanismo proposto por Tomul et al. (Tomul et al., 2020) para adsorção de naproxeno em biocarvão de casca de amendoim.
- Figura 6 – Esquema de ensaio de isoterma de adsorção.
- Figura 7 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.
- Figura 8 – Palha de arroz enfardada
- Figura 9 – Palha de arroz no laboratório
- Figura 10 – A) Palha de arroz moída;
- Figura 10 – B) Palha de arroz incinerada;
- Figura 10 – C) Cinza da Palha de Arroz (CPA)
- Figura 11 – Frascos contendo solução com o contaminante para o ensaio de adsorção.
- Figura 12 – Esquema representativo do procedimento de adsorção em batelada
- Figura 13 – Micrografia MEV de CPA preparado em aumento de 300 X
- Figura 14 – Ponto de carga zero
- Figura 15 – Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de 2,4 D em CPA.
- Figura 16 – Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de 2-Nitrofenol em CPA
- Figura 17 – Espectros FT-IR CPA antes e depois da remoção do poluente
- Figura 18 – Remoção percentual para a) 2-Nitrofenol e b) 2,4-D, usando CPA* como material adsorvente
- Figura 19 – Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de Ibuprofeno em CPA.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da CPA, % em peso

Tabela 2 – Parâmetros obtidos por métodos de análise BET e HK

Tabela 3 – Variações de posição de pico mais importantes após o processo de adsorção

Tabela 4 – Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C

Tabela 5 – Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C

Tabela 6 – Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01. Capacidade de adsorção (q)

Equação 02. Equação para Isoterma de Langmuir

Equação 03. Fator de Separação fase Líquida e fase sólida

Equação 04. Equação para Isoterma de Freundlich

Equação 05. Equação para isoterma de Liu

Equação 06. Equação para isoterma de Sips

LISTA DE SÍMBOLOS

S - Área superficial específica

q_{\max} - Capacidade máxima de adsorção do material

C_e - Concentração do adsorvato em equilíbrio na solução

C_f - Concentração final da solução

C_0 - Concentração inicial da solução

d_{ps} - Diâmetro de partícula

d_p - Diâmetro médio de poros

m_{ad} - Massa do adsorvente

m_i - Massa inicial

m_f - Massa final

t - Tempo

V - Volume da solução

SUMÁRIO

1. Introdução.....	16
2. Objetivos.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos:.....	17
3. Revisão Bibliográfica.....	18
3.1 Importância da Água e reaproveitamento do esgoto.....	18
3.1.1 Consumo de recursos hídricos nas cidades.....	18
3.1.2 Efluentes hospitalares.....	19
3.1.3 Tratamento de águas residuárias.....	20
3.2 Contaminantes emergentes.....	20
3.2.1 Resíduos Farmacológicos - Ibuprofeno.....	21
3.2.2 Resíduos de Agroquímicos - 2,4 D.....	22
3.2.3 Contaminante emergente 2-Nitrofenol.....	23
3.3. Processos adsorptivos: conceito e características.....	23
3.3.1 Modelos matemáticos dos processos de adsorção.....	26
3.3.2 Modificações que favorecem a adsorção.....	30
3.4. Adsorventes de baixo custo.....	30
3.4.1 Resíduos agrícolas na produção de adsorventes.....	31
3.4.1.1 A palha de arroz.....	32
4. Materiais e Métodos.....	34
4.1 Materiais.....	34
4.2 Caracterização dos Materiais Biossorventes.....	35
4.3 Procedimento de Adsorção em Batelada.....	35
5 Apresentação dos Resultados da Pesquisa.....	37
5.1 Caracterização.....	37
5.1.1 Composição.....	37
5.1.2 MEV.....	37
5.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (BET).....	38
5.1.4 Determinação do índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade e ponto de carga zero.....	39
5.2 Isotermas de adsorção.....	40
5.2.1 Isoterma de adsorção de 2,4 D.....	40
5.2.2 Isoterma de adsorção do 2-Nitrofenol.....	41
5.2.3 FTIR - Mecanismo de adsorção.....	43
5.3 Eficiência de Remoção.....	45
5.4 Isoterma de adsorção do Ibuprofeno (Testes preliminares).....	46
6 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS.....	49

1. Introdução

O esgotamento doméstico/sanitário junto com a atividade industrial são responsáveis por gerar um volume muito grande de resíduos contendo diversas espécies nocivas à saúde humana e às espécies aquáticas. Estes resíduos potencialmente tóxicos necessitam ser tratados antes de serem despejados em corpos d'água receptores. Entre as espécies de maior relevância toxicológica presentes, nos resíduos industriais estão principalmente os metais pesados, corantes, pesticidas, derivados farmacológicos e outros que não sofrem degradação biológica. Os procedimentos de tratamento de efluentes industriais visando à remoção desses poluentes envolvem processos químicos e físicos.

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais popular e largamente utilizado no tratamento de efluentes. Apesar de seu uso comum, o carvão ativado de alta qualidade permanece dispendioso. Além desta desvantagem, o carvão ativado requer uso de agentes complexantes para a remoção de espécies inorgânicas, tornando o procedimento oneroso.

Devido ao alto custo dos adsorventes, eleva-se a importância da produção de materiais alternativos, com capacidade de remoção de metais pesados de águas. Estes adsorventes devem ser disponíveis em grandes quantidades (pelo menos nas proximidades do local a ser aplicado) apresentando baixo custo. Entre eles se destacam os resíduos agrícolas, tais como: casca de arroz, casca de coco, resíduos de café e chá, farelo e casca de trigo, sementes mucilaginosas, como também serragem de madeira casca de árvore, materiais ricos em taninos, cortiça, gramíneas, xantato, cactos, musgos algas marinhas e seus derivados.

No presente estudo foi utilizado resíduo agrícola da palha de arroz como adsorvente para a remoção de poluentes emergentes de solução aquosa pelo processo de adsorção em batelada.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência na remoção de micropoluentes potencialmente tóxicos em solução aquosa, as espécies químicas ácido diclorofenoxiacético (2,4D), Ibuprofeno e 2-Nitrofenol, através do processo de adsorção em material produzido com precursor residual agrícola

2.2 Objetivos específicos:

- a) Remover a molécula potencialmente tóxica 2-nitrofenol da solução aquosa
- b) Retirar, através da adsorção, a molécula do ácido diclorofenoxiacético da solução aquosa
- c) Verificar a capacidade máxima de remoção para Cinza da Palha de Arroz
- d) Estudar a viabilidade da remoção do ibuprofeno com a Cinza da Palha de Arroz

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Importância da Água e reaproveitamento do esgoto

Nesta sessão serão apresentadas algumas considerações a respeito da importância da água, aproveitamento de efluentes e águas residuais e algumas técnicas de tratamento desses últimos.

3.1.1 Consumo de recursos hídricos nas cidades

A água é um bem de domínio público, um recurso limitado, dotado de valor econômico. No Brasil, estes fundamentos estão presentes na Política Nacional de Recursos Hídricos (BRASIL, 1997). Grandes cidades consomem volumes imensos de água para dessedentação, para higienização, para geração de energia, agricultura e industrialização. A cidade de São Paulo (SP) é um bom exemplo do impacto do uso humano da água, com uma população aproximada de 11,2 milhões de habitantes (IBGE, 2010), possui cerca de 98,6% da população com acesso à água potável e 87,2 % das residências ligadas a rede de esgoto (IBGE, 2002).

Neste caso, levando em consideração o diagnóstico emitido pelo Sistema Nacional de Água e Esgoto (BRASIL, 2019) que define a média do consumo no Estado de São Paulo em 174,4 litros por habitante por dia, o volume do consumo médio diário ficaria em torno de 1,9 bilhão de litros. Ressalvamos que este consumo pode ser alterado de acordo com algumas variáveis apontadas por Santos (2011), como o aumento na ocasião de falta de chuvas e o aumento da temperatura, e também o decréscimo de consumo nos domingos e feriados.

No relatório denominado O Valor da Água (UNESCO, 2021), são apontados alguns parâmetros potencialmente relevantes para analisarmos o valor agregado aos dados como o que vimos para uma grande população, no exemplo da cidade de São Paulo. Os serviços denominados WASH (water, sanitation and hygiene, no original em inglês) podem agregar melhorias nas oportunidades educacionais e produtividade da força de trabalho e, indiretamente, contribuem para um ambiente mais saudável. Na pandemia de Covid-19 a medida de higiene de lavar as mãos, como uma importante forma de prevenção frente à contaminação, demonstrou que há uma desigualdade no acesso à água em termos de quantidade e qualidade, vulnerabilizando as populações que vivem em assentamentos irregulares e favelas.

O abastecimento hídrico das cidades pode vir de fontes naturais como rios e lagos ou de obras de engenharia como as barragens. Na cidade de Porto Alegre (RS), o Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) realiza a captação e o tratamento da água bruta proveniente do Lago Guaíba e do Rio Jacuí, e faz a distribuição para toda a cidade. Segundo o DMAE (2021) são tratados 214 milhões de metros cúbicos de água por ano.

Após o uso, nas diversas finalidades, é importante verificarmos a oferta de um sistema para esgotamento sanitário nas habitações. De acordo com a Prefeitura de Porto Alegre (DMAE, 2022), atualmente 91,3% da população é atendida com a rede de coleta de esgoto, com potencial para tratar até 80 % deste volume; infelizmente, são tratados apenas 57% do volume coletado devido a necessidade de ampliação das redes e regularização de ramais domiciliares. Estes valores tornam-se extremamente importantes em razão de que este fechamento de ciclo ocorre com o despejo do esgoto tratado nas águas do Lago Guaíba (DMAE, 2022).

A sustentabilidade dos processos de uso da água depende do equilíbrio entre o investimento em tecnologias que propiciem a potabilidade da água e tratamento de esgotos. Especialmente o tratamento de esgotos onde é possível o controle, a redução e a eliminação de substâncias e patógenos solubilizados. Segundo Oliveira (2019),

necessita-se de substancial redução da carga de matéria orgânica biodegradável e de sólidos em suspensão, de macronutrientes como o nitrogênio e o fósforo, de remoção ou inativação de diversos grupos de organismos patogênicos, além do controle das concentrações de inúmeros constituintes químicos com propriedades tóxicas à saúde humana e à biota aquática.

3.1.2 Efluentes hospitalares

Efluente é o termo usado no território brasileiro para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos de interesse humano (BRASIL, 2011). Os efluentes de qualquer fonte poluidora, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos em regulamentação específicas, poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores.

O esgotamento hospitalar junto com a atividade industrial são responsáveis por gerar um volume muito grande de resíduos contendo diversas espécies nocivas à saúde humana e espécies aquáticas. Estes resíduos potencialmente tóxicos necessitam ser tratados antes de serem despejados em corpos d'água receptores. Entre as espécies de maior relevância toxicológica presentes nos resíduos, principalmente, estão os fármacos, metais pesados, corantes, e outros que não sofrem degradação biológica. Os procedimentos de tratamento de efluentes hospitalares visando à remoção de fármacos são baseados em processos químicos e físicos.

Os efluentes oriundos de serviços de saúde devem atender a condições e padrões de lançamento direto ou indireto em corpos receptores confinados por calhas (rios, córregos, etc). Os padrões de lançamento estabelecem os parâmetros orgânicos e inorgânicos e seus valores máximos permitidos. Entre os inorgânicos podemos citar, por exemplo, o nitrogênio amoniacal total e os sulfetos. Os orgânicos compreendem benzeno, clorofórmio e fenóis totais, entre outros. Os efluentes hospitalares são assim potencialmente carregados com poluentes chamados de

contaminantes emergentes. Segundo Farto (2021), estes contaminantes podem ter origem antropogênica e na, maior parte, são compostos por produtos farmacêuticos ativos. E um dos fatores de preocupação com estas substâncias deve-se ao fato de que muitas delas apresentam difícil degradação e resistem aos tratamentos convencionais para águas residuais.

3.1.3 Tratamento de águas residuárias

Sobre os diferentes tipos e métodos de tratamento de esgoto, Cornelli et al.(2014) destacam as características em quatro níveis - preliminar (remoção de sólidos grosseiros, como areia e gorduras), primário (sólidos sedimentáveis, conseqüentemente parte da matéria orgânica), secundário (mecanismos biológicos de degradação de matéria orgânica, fósforo e nitrogênio) e terciário (remoção de poluentes específicos, potencialmente tóxicos). De acordo com Mendonça (2016), em países de clima tropical, como o Brasil, os processos biológicos de tratamento de esgoto tornam-se mais simples e econômicos, uma vez que o clima mais quente facilita o desenvolvimento de microorganismos decompositores.

Entre estes processos biológicos destacam-se os métodos de tratamento que envolvem as lagoas de estabilização e lagoas aeradas mecanicamente. O nível terciário, também conhecido como tratamento avançado, não está presente em todas as estações de tratamento e isto permite que mesmo após a desinfecção o efluente ejetado nos corpos de água (rios e lagos) contenha substâncias potencialmente tóxicas não biodegradáveis, como contaminantes emergentes.

As estações de tratamento de águas residuárias convencionais não são preparadas para eliminar os poluentes emergentes, uma vez que a maior parte apresenta capacidade de eliminação apenas de compostos orgânicos moderadamente degradáveis. Atualmente, a ocorrência da pandemia de Covid-19 colaborou para o aumento do consumo de fármacos elevando a presença destes compostos em águas residuais no esgoto doméstico (Sharma et al., 2021).

3.2 Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes são compostos que apresentam um risco potencial para a fauna e flora aquática, afetando a qualidade da água e do solo, podendo ser de origem antrópica (doméstica, industrial, hospitalar e agropecuária) ou natural (cianotoxinas). Segundo Cartaxo et al.(2020), estes compostos podem causar danos às gerações futuras através da exposição crônica e cumulativa em matrizes aquáticas, prejudicando a vida aquática, a dessedentação de animais, a recreação e a saúde humana. São conhecidos diversos contaminantes emergentes e muitas técnicas adequadas para sua identificação e remoção. Dentre estas operações, podemos citar os processos de adsorção por carvão ativado pulverizado

e carvão ativado granular, a filtração por membrana e os processos oxidativos avançados.

Cartaxo et al. (2020), destacam algumas fontes de contaminação (esgoto doméstico, hospitalar, agricultura e indústrias) relacionadas a categorias de micropoluentes: no caso do esgoto doméstico, ele contribui com fármacos (antibióticos, analgésicos, entre outros), com produtos de cuidado pessoal (filtros solares e desinfetantes, por exemplo), com hormônios esteróides (estrogênio) e com agrotóxicos (inseticidas, fungicidas e herbicidas). Apesar dos evidentes benefícios, há uma preocupação com o que ocorre após a excreção dos resíduos farmacológicos, considerando que são substâncias químicas biologicamente ativas produzidas com o intuito de induzir respostas em organismos vivos.

A preocupação com o descarte destas substâncias na natureza em ambientes aquáticos reside no fato de que podem ocorrer indução de resistência à antibióticos em bactérias patogênicas, pode haver reações de toxicidade biológica e ainda propiciar alterações genéticas em algumas espécies. Precisamos destacar ainda que estes contaminantes, também conhecidos como micropoluentes, apresentam características físicas e químicas como persistência, volatilidade e lipofilicidade que levam a efeitos no ecossistema e na saúde dos seres humanos (CARTAXO, 2020).

3.2.1 Resíduos Farmacológicos - Ibuprofeno

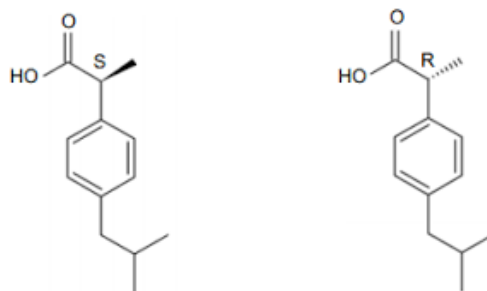
No caso dos fármacos, os compostos da categoria dos anti-inflamatórios não esteroidais são uma classe de medicamentos com prescrição para ação no controle da dor, da febre e da inflamação. Normalmente indicados para tratar problemas como artrite reumatoide, artrose, gota, bursite, cólicas menstruais, traumas e contusões.

Os princípios ativos mais usados são o ácido acetilsalicílico, a dipirona sódica e o ibuprofeno. Estes compostos atuam impedindo ou amenizando o transporte de células do sistema imunológico para a região lesionada, reduzindo os sintomas da inflamação como o calor, rubor e dor.

O ibuprofeno foi sintetizado pela primeira vez em 1961, no Reino Unido. Sendo comercializado a partir de 1969, teve seu uso ampliado em 1983 quando começou a ser vendido sem receita nas farmácias (SEABRA, 2015). Sua nomenclatura IUPAC é ácido (2RS)-2-[4-(2- metil propil)fenil]propanóico o que indica que apresenta um estereocentro no carbono 2, Figura 1.

O enantiômero S possui ação anti-inflamatória, analagésica e antipirética, enquanto o R-ibuprofeno é inativo (Geisslinger et al., 1989). Mesmo assim, devido aos custos de produção, o produto comercializado é uma mistura racêmica dos estereoisômeros. Ocorre ainda que a presença no organismo humano da enzima isomerase 2-aril propionil-CoA epimerase permite converter 50% a 60% de R-(-)-ibuprofeno no enantiômero S-(+)-ibuprofeno (Evans, 2001; Duggan et al., 2011).

Figura 1. Estrutura química das duas formas isoméricas do ibuprofeno.



De acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico, disponibilizada pelo laboratório BASF (2022), o produto denominado Ibuprofeno 50 apresenta uma classificação GHS (Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos) como perigoso para o ambiente aquático - efeito agudo - categoria 3.

Observando os valores informados nesta ficha, percebemos o potencial dano ambiental do despejo descontrolado deste fármaco em corpos de água receptores. Porém, a legislação brasileira, seja na Resolução Conama 357/2005 que trata dos limites de detecção de substâncias para controle dos efluentes líquidos após o tratamento do esgoto, seja na Portaria de consolidação Nº 5/2017 (antiga 2914/2011 do Ministério da Saúde) que estabelece critérios de potabilidade da água, não prevê a padronização de quantidades para o Ibuprofeno.

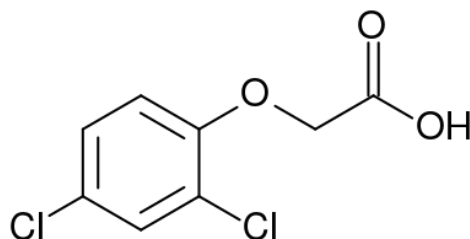
Em caráter de referência do que pode ser encontrado, verificamos que Stelato et al. (2016), destacam que o ibuprofeno é um dos compostos farmacêuticos mais presentes em amostras de água, afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgotos. Neste estudo em Presidente Prudente (SP) encontraram nos rios concentrações desta substância relativamente altas (14 e 42 mg/L) quando comparados com outros estudos na casa de microgramas por litro. Sendo assim, é de extrema importância que medidas para a eliminação desses contaminantes em meio aquoso sejam efetivamente aplicadas.

3.2.2 Resíduos de Agroquímicos - 2,4 D

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (comumente conhecido como 2,4-D) é um dos agroquímicos mais utilizados no mundo. É um herbicida do tipo auxina destinado ao controle seletivo de ervas daninhas. O acúmulo de 2,4-D no meio ambiente é decorrente de vazamentos e efluentes derivados da fabricação, traslado e aplicação agrícola. A Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica o 2,4-D como moderadamente perigoso (classe II) e levemente a moderadamente tóxico (classe II-III) pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (ARCAUTE et. al., 2016). Seus efeitos nocivos dependem da dose, via e frequência de exposição e suscetibilidade do hospedeiro. Nos seres humanos, as principais vias de exposição são ingestão não dietética, inalação e contato dérmico; alguns dos principais efeitos relatados incluem irritação, sensação de queimação, vômitos,

estresse oxidativo, estimulação, efeitos genotóxicos, resistência a antibióticos e alterações no sistema reprodutor masculino (ISLAN et al, 2018).

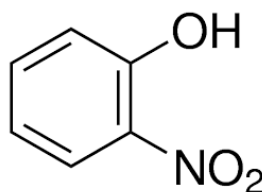
Figura 2. Estrutura do 2,4-diclorofenoxiacético



3.2.3 Contaminante emergente 2-Nitrofenol

O 2-Nitrofenol faz parte de efluentes industriais, principalmente em refinarias de petróleo e fábricas de agroquímicos. Segundo Rashidi (2010), a presença desta substância e seus derivados em água pode ocasionar problemas para a saúde humana. Em casos mais moderados pode causar queimaduras na pele e nos olhos e casos mais extremos, de superexposição, podem ocasionar convulsões e morte.

Figura 3. Estrutura do 2-Nitrofenol

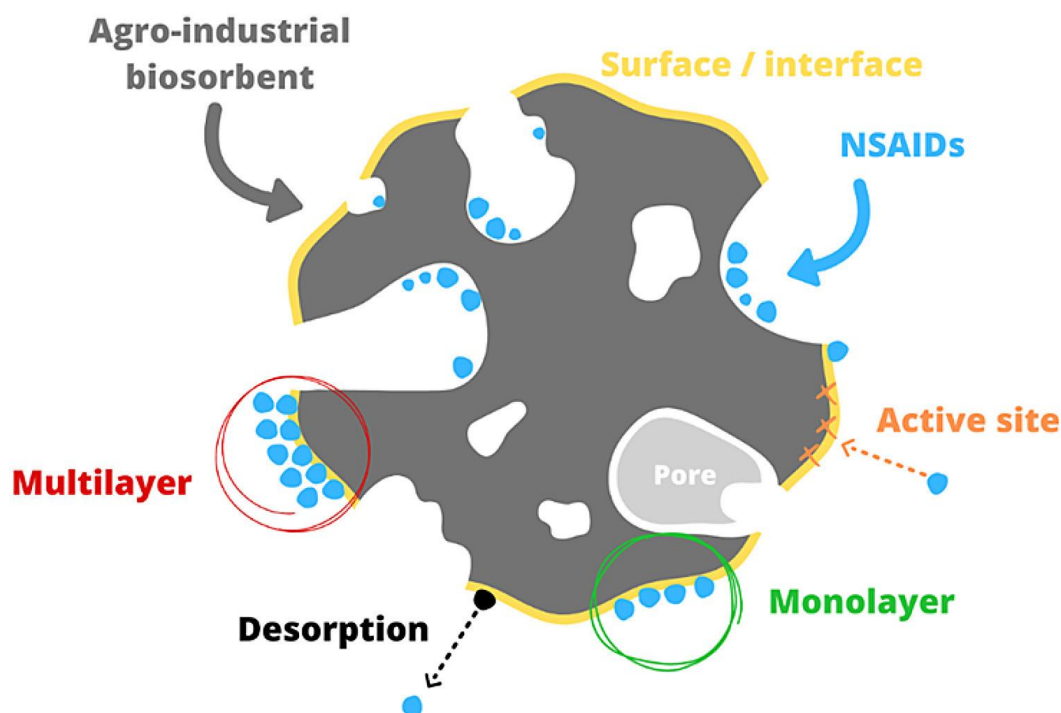


3.3. Processos adsortivos: conceito e características

O processo de adsorção ocorre através de um fenômeno de superfície onde um composto se acumula na interface de duas fases. No caso, os compostos farmacêuticos (adsorvato) em meio aquoso vão se acumular na superfície do sólido adsorvente (biossorvente), e, dependendo da interação e das forças envolvidas, poderá ser classificado como fisissorção (forças de van der Waals) ou quimissorção (ligações iônicas ou covalentes).

Em resumo, o desequilíbrio de cargas na superfície promove esta interação para a transferência de massa entre o sólido e a solução até que se atinja um equilíbrio entre adsorção e dessorção (desprendimento da fase sólida). Os processos adsortivos podem ser melhor compreendidos observando a Figura 4. É possível observar o sólido biossorvente, a região de interface onde ocorre a interação com a superfície, a deposição do adsorvato (NSAIDs), a indicação de sítios ativos, os poros, as acumulações em monocamada e multicamada e a dessorção que ocorre no estado de equilíbrio.

Figura 4. Nomenclatura e fenômenos mais relevantes em processos adsortivos.



Fonte: Michelin et al (2022).

Os mecanismos de transferência mássica entre o adsorvente e o adsorvato podem ser resumidos em processos físicos, ou fisissorção, e processos químicos, ou quimissorção. Na figura 5, podemos ver a representação da potencial organização dos sítios de adsorção na superfície do sólido adsorvente. No recorte menor (embaixo e a direita) estão representadas em forma esférica as espécies adsorvidas (no caso, o naproxeno) preenchendo os poros.

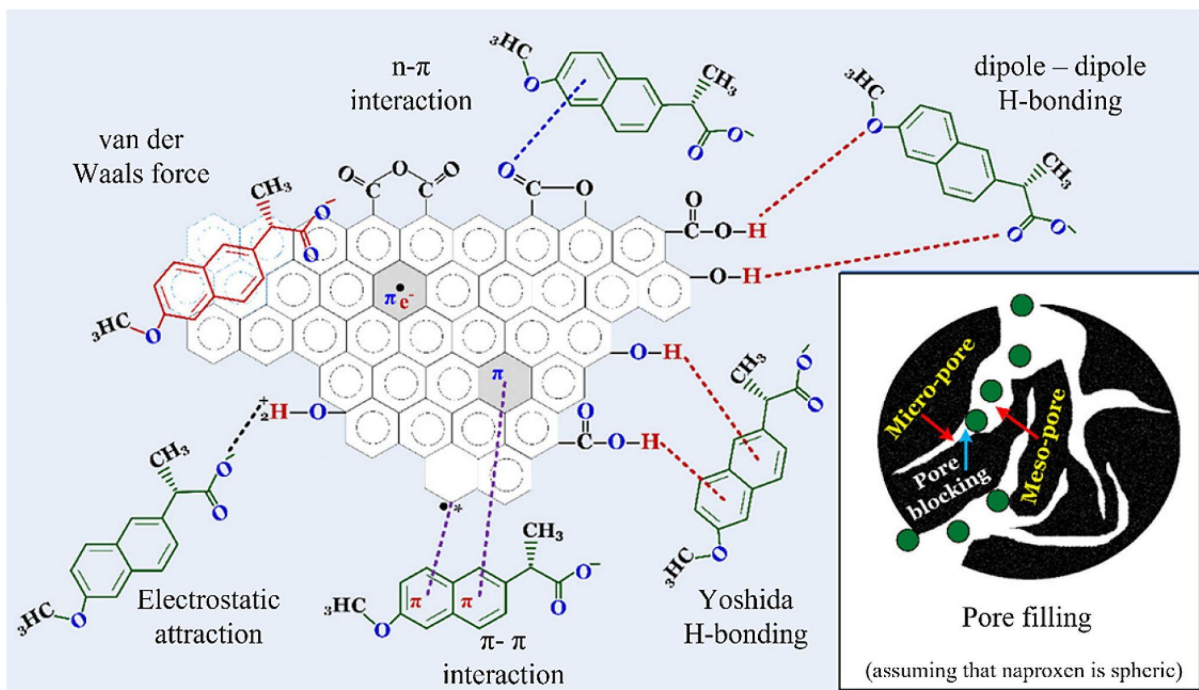
Na parte maior (com o fundo em azul) estão representados os principais mecanismos de interação correspondentes a fisissorção e quimissorção. Sendo eles denominados: forças de van der Waals, interação eletrostática, ligações de hidrogênio (dipolo-dipolo), interações entre orbitais moleculares pi-pi, ligações de hidrogênio de fenol a elétrons pi de aromáticos e interação entre carbonilas e elétrons pi de aromáticos (n-pi).

Para que ocorra uma efetiva remoção através da adsorção precisamos da atuação de três mecanismos: estérico (referente aos poros e suas dimensões características que permitem a entrada de determinadas moléculas), de equilíbrio (diz respeito à habilidade do sólido de permitir a acomodação de diferentes espécies de adsorvatos) e cinético (que engloba as diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes).

Também é importante considerar que a adsorção física pode ocorrer ao longo de toda a superfície do sólido enquanto que a química está limitada aos sítios ativos (Nascimento, 2014). Considerando que a fisissorção ocorre quando as forças de atração entre as moléculas da fase líquida são superadas pela interação com o

sólido, temos uma forma de adsorção rápida e reversível. Além disso, devido a não ocorrerem transformações químicas é possível a formação de várias camadas.

Figura 5. Mecanismo proposto por Tomul et al. para adsorção de naproxeno em biocarvão de casca de amendoim.



Fonte: Tomul et al (2020).

Como estamos tratando de um fenômeno de superfície, um fator de interesse é conhecermos a área superficial do adsorvente. Assim como é importante conhecermos a porosidade, o volume específico de poros, a distribuição do tamanho de poros, os grupos funcionais presentes na superfície do sólido e a natureza do material precursor (Domingues, 2015). No adsorvato importa o tamanho da espécie e a sua polaridade, pois daí decorre uma melhor interação com a superfície do adsorvente.

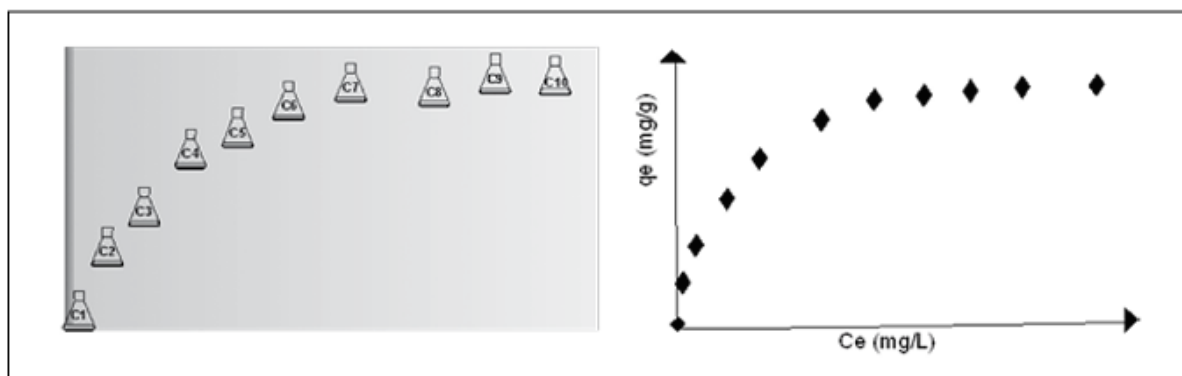
No processo de adsorvidade a temperatura exerce uma influência na constante de velocidade, pois produz efeitos na mobilidade das partículas, na energia cinética, e na difusão que ocorre nos poros. A temperatura pode alterar a viscosidade da solução, alterar o estado de equilíbrio e desobstruir poros no interior da estrutura, modificando a velocidade de processos físico-químicos.

Outro fator importante para ser considerado é o pH no ponto de carga zero. Neste ponto, consideramos que as cargas na superfície são nulas, ou seja, valores abaixo deste ponto indicam que a superfície está positivamente carregada favorecendo a adsorção de ânions, e valores de pH acima deste ponto, favorecem a adsorção de cátions.

3.3.1 Modelos matemáticos dos processos de adsorção

Para analisar um processo de adsorção é preciso conhecer e compreender a ocorrência do equilíbrio, que é quando a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) torna-se constante. É neste estado de equilíbrio que se atinge a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Os valores que vão indicar experimentalmente esta capacidade são oriundos do contato entre um valor fixo de massa de adsorvente com variadas concentrações iniciais de adsorvato (C_0) em um volume (V) de uma série de soluções. A agitação, o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a temperatura devem ser mantidas constantes. Para obter os valores de C_e , a solução é analisada após o contato com o material adsorvente e o conteúdo do sobrenadante remanescente é obtido através de espectrofotometria Uv-vis. A partir dos resultados, plota-se um gráfico relacionando a concentração do adsorvato na fase líquida e na fase sólida, como na Figura 6. Através de experimentos de isotermas de adsorção, é possível obter a capacidade máxima de adsorção e como a interação adsorvente-adsorvato se comporta com a temperatura.

Figura 6. Esquema de ensaio de isoterma de adsorção.



Fonte: adaptado de Nascimento (2014)

Para obter os valores de q , se aplica a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorvato;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

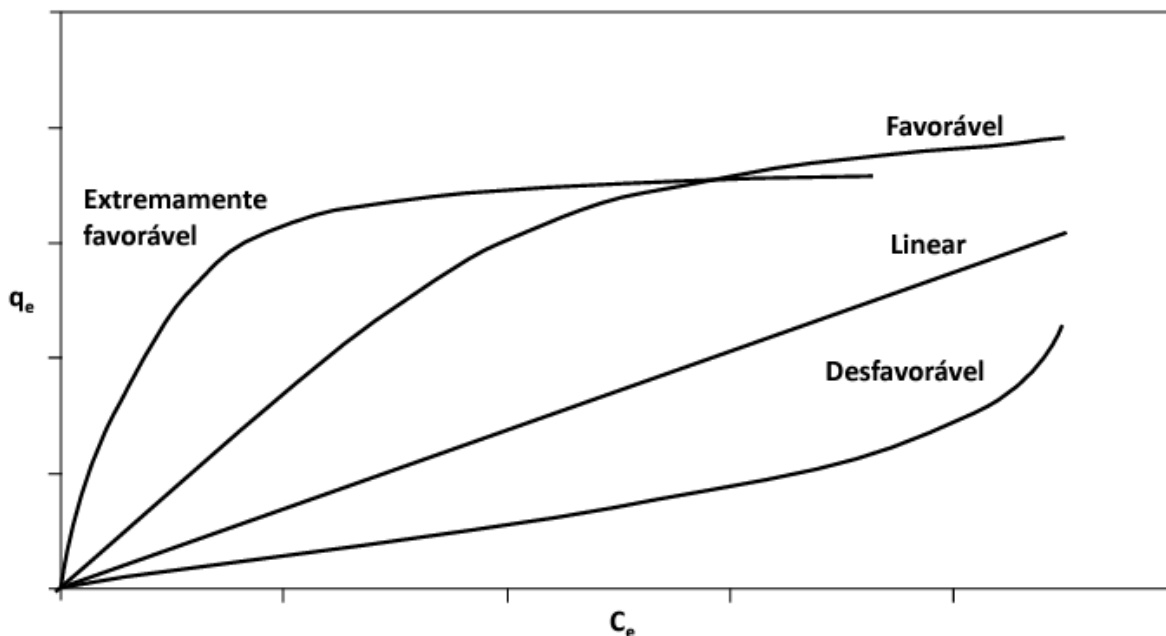
V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

Após as determinações de q e C_e , é possível construir um gráfico denominado isoterma de adsorção ($q \times C_e$). Estes diagramas representam a variação da concentração de equilíbrio na superfície adsorvente em uma determinada

temperatura, assim, para verificar o efeito da temperatura os ensaios devem ser repetidos em temperaturas diferentes. As formas dos gráficos podem fornecer informações importantes sobre os mecanismos de adsorção, conforme demonstrado em Figura 7.

Figura 7. Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Analisando as diferentes formas do diagrama, começando pela linear, podemos observar que a massa retida de adsorvato na superfície do adsorvente é proporcional a quantidade de massa presente na concentração de equilíbrio da fase líquida. Nas curvas favoráveis, a deposição de adsorvato é alta até para uma baixa concentração de equilíbrio na fase líquida. A curva desfavorável indica que a massa retida por unidade de adsorvente é baixa e independente da concentração de equilíbrio (MOREIRA, 2008).

Existem diversas propostas de equações de isotermas para ajustar os dados experimentais de q versus C_e . As mais utilizadas são as propostas por Langmuir e Freundlich (LANGMUIR I, 1916, FREUNDLICH, 1906). Estas equações permitem prever a capacidade máxima de adsorção do material (Langmuir) e descrever o comportamento dos dados experimentais.

A equação do modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 02 , representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916):

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg . g⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg. g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L . mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg . L⁻¹).

A partir desta modelagem matemática comparando sistemas monoelementares é possível estimar a afinidade entre a superfície do adsorvente e os diferentes tipos de adsorvatos (decorrente, por exemplo, da diferença entre os raios iônicos dos elementos, importante para compreender a ocupação dos sítios ativos nos poros). Outro indicativo importante decorrente do modelo de Langmuir é o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, expresso através de um fator de separação R_L. Admitindo-se um valor para este fator acima de 1 indica que o soluto prefere a fase líquida à fase sólida, quando abaixo de 1 denota o contrário. Quando R_L é igual a 1 nós teremos uma isoterma linear (Erdogan et al. 2001). A equação 03 ajuda a compreender esta relação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

R_L: fator de separação

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente

C₀: concentração inicial da solução contendo o adsorvato

Freundlich propõe outro modelo importante decorrente da relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009). A equação 04 apresenta a descrição da isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e : concentração de equilíbrio em solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

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

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

Para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log(K_F)$ (FEBRIANTO, et al., 2009). Este modelo não considera a formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Portanto, não prediz que a cobertura deve se aproximar de um valor constante.

Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Entretanto, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, o que podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999).

No geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Valor de n mais altos (menor valor de $1/n$), indicam uma interação forte entre o adsorvato e o adsorvente, indicando que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001). Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção.

Modelo de isoterma de Liu (LIU et al, 2003).

$$q_e = \frac{(q_m \cdot (K_{liu} \cdot C_e)^{nL})}{1 + (K_{liu} \cdot C_e)^{nL}}$$

(5)

onde $Q_{m\text{máx}}$ representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_g representa a constante de equilíbrio de Liu ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); nL representa em expoente adimensional da equação de Liu; C_e representa a concentração do corante em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Modelo de isoterma de Sips

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}$$

(6)

onde

q_m =Quantidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}),

K_S : Constante de Sips (L.mg^{-1}) e

n_S : Coeficiente de Sips.

Existem outros modelos para isotermas como Temkin, Dubinin-Radushkevish, Redlich-Peterson, que podem ser aplicadas considerando diferentes variáveis e descrevendo com mais ou menos propriedades os fenômenos de adsorção observados (do NACIMENTO et al, 2014). A escolha do melhor modelo para ser aplicado leva em consideração a linearização ou não linearização, e variáveis estatísticas como R^2 e soma do quadrado dos erros (SSE), podendo serem utilizadas ferramentas computacionais como Origin e Excel.

3.3.2 Modificações que favorecem a adsorção

Os materiais adsorventes mais comuns são oriundos de biomassas vegetal ou mineral, como os carvões ativados. Esses materiais podem ser utilizados na sua forma bruta ou com algum tipo de modificação. Uma importante modificação pode ser visualizada na figura a seguir. Conforme mencionado anteriormente, o grau de porosidade e ativação superficial são fatores importantes para o favorecimento da adsorção das moléculas de adsorbatos. Com isso, existem duas modificações simples, que não afetam incisivamente o custo de produção, que podem favorecer a adsorção: modificação química da superfície do adsorvente, ou a alteração de pH da solução de adsorbato.

Segundo Julien (1998), tratamentos com ácido nítrico reagem com grupos básicos como cromenos e pironas, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos e conseqüentemente reduzindo o pH dos carvões. Para a ativação química o tratamento da biomassa pode ocorrer com o agente ativante inorgânico (ZnCl_2 por exemplo) e na sequência carbonização (KASPERINSKI, 2018). A variável mais importante de um processo de adsorção é o ajuste do pH da solução, principalmente quando o mecanismo envolvido for atração eletrostática ou troca iônica (KASPERINSKI, 2018).

3.4. Adsorventes de baixo custo

Conforme afirmado por Vinayagam et al. (2022), a descontaminação através da remoção de poluentes emergentes por adsorção apresenta-se como uma alternativa viável, consideradas as condições técnico-econômicas, sociais e ambientais dos mais diversos países. No entanto, é necessário o uso de adsorventes sustentáveis de baixo custo para que se concretizem como uma solução de longo prazo.

Existem características que favorecem a eficiência dos biossorventes para a remoção, são elas: a porosidade do adsorvente, a área de superfície, o volume de poros e a cobertura do grupo funcional da superfície da fase sólida. Além disso, algumas condições como baixo investimento, capacidade de reutilização e renovação, e ainda a usabilidade em baixas concentrações de adsorvato, podem favorecer o caráter sustentável do material.

Como já citado, o emprego do carvão ativado em pó para a adsorção de moléculas presentes em efluentes demonstra ser um interessante caminho para a redução destes riscos. Apesar de seu uso comum, o carvão ativado de alta qualidade permanece dispendioso. Além desta desvantagem, o carvão ativado requer uso de agentes complexantes para a remoção de espécies inorgânicas, tornando o procedimento oneroso.

Baccar et al. (2012) investigaram a eficiência da remoção de compostos farmacêuticos através da adsorção em carvão ativado em pó de baixo custo. O adsorvente foi obtido a partir de um resíduo agroindustrial conhecido como torta de bagaço de azeitona preparado em escala laboratorial. Os adsorbatos consistiram de quatro fármacos bastante utilizados pela população: ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno e diclofenaco. Foram analisados os efeitos causados pela variação de pH e temperatura de contato entre adsorvente e adsorbato.

Os resultados neste trabalho apontaram que a temperatura não teve efeito significativo na adsorção (4 a 40 °C). O aumento do pH reduziu gradativamente a adsorção, sendo mais significativa em pH alcalino. Este estudo corrobora com outros que indicam que é possível produzir adsorventes de baixo custo principalmente colaborando para a redução de resíduos de biomassa nos processos de produção agrícola e agroindustrial.

De fato, sob o ponto de vista da remoção de anti-inflamatórios não esteroidais de matrizes aquosas, na revisão feita por Michelon et al. (2022) são apresentados potenciais adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais destacados neste trabalho como biossorventes: *resíduos brutos* - o cavaco de madeira, o bagaço de uva, o caule de cogumelo, casca de castanha - , *materiais ativados* - vagem de moringa, casca de feijão - , *biocarvões* - casca de amendoim, fibra de palma, resíduo de poda de pomar, bagaço da planta Fique - , *carvões ativados* - bagaço de cana de açúcar, cascas de batata, casca de noz de cola, madeira da planta Astragalus, casca de cacau, cascas de laranja, nozes de carvalho, caroço de azeitona, casca de soja, entre outros. A diversidade de materiais e os resultados obtidos nos processos empregados permite o entendimento de que fenômenos variados promovem a adsorção, e de consequência, a remoção dos fármacos.

3.4.1 Resíduos agrícolas na produção de adsorventes

Há um potencial muito grande de utilização de resíduos agrícolas nos processos de remoção de poluentes. Isto decorre da disponibilidade e do baixo custo de deposição e incineração, favorecendo o uso sob o ponto de vista

sócio-econômico (Dai et al., 2018). O componente presente nesses resíduos de maior importância no processo de adsorção é a celulose. Contribuem também o amido, a lignina, a hemicelulose, entre outros de menor participação.

A utilização de biomassa para adsorção é considerada uma técnica ecologicamente correta, econômica e eficiente para o tratamento de água (Gupta et al., 2018). Apresenta uma ação importante na redução da concentração de diferentes poluentes da água para os limites indicados por diferentes regulamentações ambientais (Krstić et al., 2018).

A reciclagem dessas biomassas (bio-resíduos) produz inúmeros benefícios, podendo ser utilizada tanto em suas formas naturais como em formas modificadas atuando diretamente na remoção de resíduos. A relação entre o baixo custo operacional e de fabricação e a eficiência da remoção é uma característica que se destaca no uso de biomassa. Entre os possíveis resíduos agrícolas se destacam os resíduos agrícolas, tais como: casca de arroz, casca de coco, resíduos de café e chá, farelo e casca de trigo, sementes mucilaginosas, como também serragem de madeira casca de árvore, materiais ricos em taninos, cortiça, gramíneas, xantato, cactos, musgos algas marinhas e seus derivados.

3.4.1.1 A palha de arroz

A palha de arroz (PA) é um material com características de biomassa vegetal fibrosa. Na sua composição destacam-se as ligninas, celulosas e hemicelulosas. Para Balbinot Jr. (2003) as variedades de plantas com maior cobertura de solo apresentam maior capacidade de competir com invasoras e reduzem o efeito de competição vegetal.

Assim, segundo Rocha (2020), uma característica morfo agrônômica que é buscada no melhoramento em genótipos do arroz situa-se no aumento dos perfilhos com relação direta observada no ganho em produtividade. Por isso, percebe-se uma tendência na seleção de plantas com maior produção de partes vegetativas incluindo colmo, perfilhos e folhas.

Em consequência desta seleção há um aumento na produção de resíduos pós colheita na lavoura de arroz, formando uma camada de biomassa em decomposição sobre o solo. De acordo com Rosa (2021), a cultura do arroz irrigado apresenta uma importante contribuição para a liberação de metano na atmosfera, sendo este um dos gases que contribuem para o aquecimento global.

Acúmulos de biomassa em decomposição sobre o solo fornecem o substrato necessário para a ação de microrganismos metanogênicos. Segundo Brasil (2014), em nota técnica, o cultivo de arroz é um dos grandes geradores de biomassa residual agrícola (Fig. 8) com uma produção média de 1,55 tonelada de palha seca /tonelada de arroz e recomenda que 60 % deste material seja mantido no solo (em cobertura) para evitar a degradação. Indica-se ainda o poder calorífico para a palha de arroz de 16 GJ/t, semelhante aos valores para a palha do trigo, resíduos de algodão e palha de feijão.

Figura 8. Palha de arroz enfardada



Fonte: repositório de imagens da internet.

Em oposição ao que ocorre em outras culturas agrícolas, o manejo para a cultura orizícola com baixa cobertura residual de palha não prejudica a produtividade do arroz irrigado por inundação, devido a ação promovida pela água facilitando o desenvolvimento e penetração das raízes entre as partículas de solo (BEUTLER, 2014). Portanto, a remoção parcial do resíduo de colheita sobre o solo pode contribuir para a redução nas emissões de gases que contribuem para o aquecimento global sem causar prejuízo ao cultivo deste vegetal.

Em termos de aproveitamento deste resíduo, alguns trabalhos demonstraram a formação de açúcares fermentescíveis obtidos por hidrólise da palha de arroz. De acordo com Fadel (2003), a PA, embora apresente baixa digestibilidade, pode ser ofertada como um suplemento na alimentação de ruminantes após receber tratamentos químicos, físicos ou biológicos, destacando a reação de amoniólise das ligações do tipo éster existente entre cadeias de hemicelulose e grupos de carboidratos, tornando-a mais aproveitável aos ruminantes. Lin (2015), aponta que os polissacarídeos, celulosas e hemicelulosas presentes na PA podem ser decompostos para monossacarídeos em uma reação química de hidrólise subcrítica, permitindo a produção do biocombustível etanol. Morsy (2022) apresenta uma aplicação para PA, na forma de cinzas, incorporadas na fabricação de tijolos adobe com resultados interessantes para as propriedades de condutividade térmica e resistência a umidade.

O investimento em desenvolvimento de ciência, tecnologia e inovação nas alternativas de aproveitamento deste resíduo envolve a coleta do material e remoção para um local de transformação. Assim, um tratamento como a carbonização, se for realizado próximo ao local da colheita, viabiliza o processo de transformação com a redução da massa e do volume para transporte.

As cinzas da queima de biomassa apresentam algumas aplicações ambientalmente interessantes para o aproveitamento de resíduos da agricultura. Outras diversas fontes de biomassa residual, como a cana-de-açúcar, o milho, a soja e o arroz foram reintroduzidos no solo para aumento da fertilidade, podem ser introduzidos na construção civil, e também Cacuro (2015) cita a produção de cenosferas para compósitos. Por fim, a utilização como adsorventes para tratamento

de efluentes industriais aparece como uma alternativa interessante de reaproveitamento, possibilitando a produção de material adsorvente a baixo custo.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

a) Palha de Arroz (PA)

A PA é um resíduo da colheita do arroz, contendo caule e folhas, que se caracteriza como um material vegetal fibroso com umidade abaixo de 5%. A amostra foi coletada em uma propriedade rural, acondicionada em um fardo na região conhecida como Vasco Alves, no Município de Alegrete (RS). Foi coletada uma fração desta amostra de PA em um saco de 10 Litros de volume. Para uma preparação inicial foi esta fração foi submetida a lavagem para remover partículas de solo da superfície. Em seguida, a palha foi levada para secagem em estufa entre 60-75°C. Após este processo, a PA foi moída em moinho de faca tipo Willey Macro (SL-32) com peneira 30 mesh (abertura de 0,595 mm), e armazenada em frascos de vidro com fechamento em tampa rosqueável.

Figura 9. Palha de arroz no laboratório



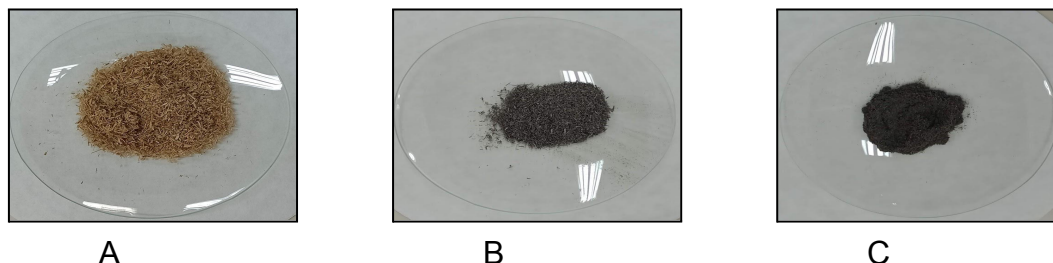
Fonte: autoria própria.

b) Cinza da Palha de Arroz (CPA)

O preparo da CPA consiste em submeter a palha de arroz (Fig. 10 A) preparada na fase anterior em uma queima controlada em forno mufla na temperatura de 600°C por 4 horas. O material obtido após a incineração (Fig. 10 B) foi encaminhado para um processo de extração de oligossacarídeos derivados de hemicelulose, através da técnica descrita por Brodeur (2011) como um pré-tratamento de biomassa lignocelulósica em água quente líquida (LHW). Para atingir a remoção desejada neste pré-tratamento, o material foi colocado em panela de pressão (por 15 minutos após a fervura) e sucessivamente filtrado em peneira de 100 mesh. Esta extração foi necessária devido ao fato que a cinza após a incineração libera um conteúdo solúvel em água que interfere nas leituras do espectrofotômetro. Com o pré-tratamento este problema foi eliminado. Então, após a

filtração o sólido seco constitui-se no material que denominamos Cinza da Palha de Arroz, CPA (Fig.10 C).

Figura 10. Aspecto físico do material adsorvente. A) Palha de arroz moída; B) Palha de arroz incinerada; C) Cinza da Palha de Arroz (CPA)



Fonte: autoria própria.

c) Soluções com contaminantes

O ibuprofeno foi adquirido pela Sigma Aldrich, já o agrotóxico 2,4D foi cedido por agricultores locais no seu formato mais puro. As soluções desses poluentes foram preparadas em laboratório a partir de água destilada, nas concentrações de 1ppm a 300ppm, armazenadas em frascos de 100 mL. As soluções foram preparadas em três diferentes pH, ácido, neutro e básico, para testar a influência deste parâmetro no processo de adsorção.

4.2 Caracterização dos Materiais Biossorbentes

Os biossorbentes (com e sem modificação química) da cinza da palha de arroz foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de fluorescência de raios-X, análise elementar de C, H e N, além de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (BET).

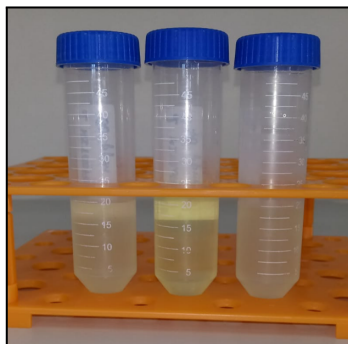
Já as soluções de contaminantes emergentes foram caracterizadas por UV-Vis, ao fim de encontrar o espectro de absorção no intervalo de 190-800 nm e determinar qual comprimento de onda (máximo coeficiente de extinção molar) irá ser utilizado para comparar as concentrações das moléculas antes e depois do processo adsorativo.

4.3 Procedimento de Adsorção em Batelada

Uma alíquota de 20,00 ml da espécie de interesse com pH ajustado foi adicionada a 20mg de biossorvente num frasco cônico tipo Falcon de 50 mL (Figura 11). O frasco tampado foi colocado no agitador orbital a 100 rpm e permaneceu por 24 h.

Após este tempo, as soluções foram centrifugadas em quatro ciclos. Sendo que cada ciclo foi de 10 minutos em 3000 RPM; então, o líquido sobrenadante foi retirado e colocado em um frasco limpo e reiniciado o ciclo. O tempo e a rotação foram determinados em experimentos prévios até a eliminação de interferentes sólidos na solução, prejudiciais para a análise no espectrofotômetro.

Figura 11. Frascos contendo solução com o contaminante para o ensaio de adsorção.



Fonte: autoria própria.

O experimento foi realizado com o contato da CPA em soluções de 15 concentrações diferentes (de 1 ppm a 300 ppm), em triplicata, totalizando 45 amostras para leitura no espectrofotômetro UV-Vis (marca Bel photonics), obtendo-se leituras de absorvância no espectrofotômetro.

Em primeiro lugar, utilizando as soluções preparadas, foi obtida a curva de calibração com equação entre a relação absorvância-concentração correspondente. A partir desta, foram obtidos os valores de concentração inicial experimental, ponto de partida da avaliação de remoção. A mesma equação oriunda da curva de calibração foi utilizada para determinar a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (após 24 horas de contato com CPA).

A capacidade de adsorção do adsorvente foi calculada na relação massa de adsorvato removida por massa de adsorvente (CPA). Os dados experimentais foram processados estatisticamente no software editor de planilhas Microsoft Excel. Os resultados obtidos permitiram estabelecer o gráfico $q \times C_e$ podendo analisar o comportamento segundo as isotermas de adsorção conhecidas. O esquema da Figura 12 representa de forma esquemática o processo de análise desenvolvido.

Figura 12. Esquema representativo do procedimento de adsorção em batelada



Fonte: autoria própria.

5 Apresentação dos Resultados da Pesquisa

5.1 Caracterização

5.1.1 Composição

A composição química foi obtida através de FRX e os principais constituintes são apresentados na Tabela 1. Podemos observar a predominância de SiO_2 com percentual em massa superior a 62%, juntamente à presença de óxidos alcalinos. Este valor para a sílica é perfeitamente em concordância com quanto encontrado por Zaki et al. (2008) em queima em ar de palha de arroz. Contudo, este valor é 26% inferior em respeito ao que normalmente é encontrado na queima da casca de arroz, onde o teor de sílica se aproxima dos 85% (YIN, 2022; NASCIMENTO, 2015).

Tabela 1 – Composição da CPA, % em peso.

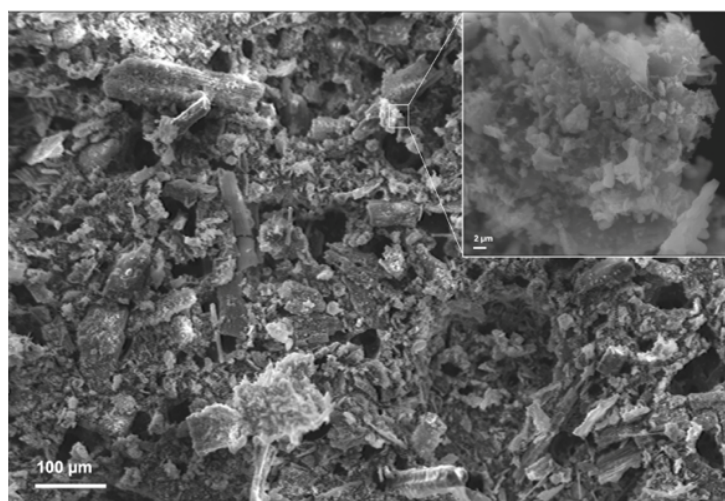
Material	SiO_2	K_2O	MgO	SO_3	P_2O_5	CaO
CPA	62.543	3.663	1.626	0,709	1.678	4.023

Fonte: autoria própria.

5.1.2 MEV

A imagem do microscópio eletrônico de varredura do CPA (Figura 13) mostra que o material após a queima apresenta ainda estruturas de formato irregular bastante porosas, como pode ser visto no detalhe ampliado.

Figura 13 – Micrografia MEV de CPA preparado em aumento de 300 X. Os detalhes na inserção foram obtidos com uma ampliação de 5000 X. EHT: 20,0 kV. Corrente: 2,7 A.



Fonte: autoria própria.

5.1.3 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (BET)

A área superficial da cinza da palha de arroz (CPA), organizada na Tabela 2, foi determinada em 42,77m²/g e o volume de poros em 0,0528 cm³/g. O diâmetro médio dos poros encontrado foi de 11,56 Å, podendo ser classificado assim o material como microporoso (Rouquerol, 1994). Em termos de comparação, Sun (2022) relatou uma área de superfície específica e volume total de poros de palha de arroz carbonizada de 113,58 cm²/g e 0,062cm³/g, respectivamente, com o diâmetro médio de poros de 4,22 nm. A maior área de superfície encontrada se deve ao fato do processo de carbonização ser realizado a 500°C sob condições limitadas de oxigênio, conseguindo manter uma alta percentagem de carbono no produto final.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos por métodos de análise BET e HK

Parâmetro	Valor
Área de Superfície	42,77 m ² /g
Diâmetro médio dos poros	11,56 Å
Volume Médio de Poros	0,0528 cm ³ /g

Fonte: autoria própria.

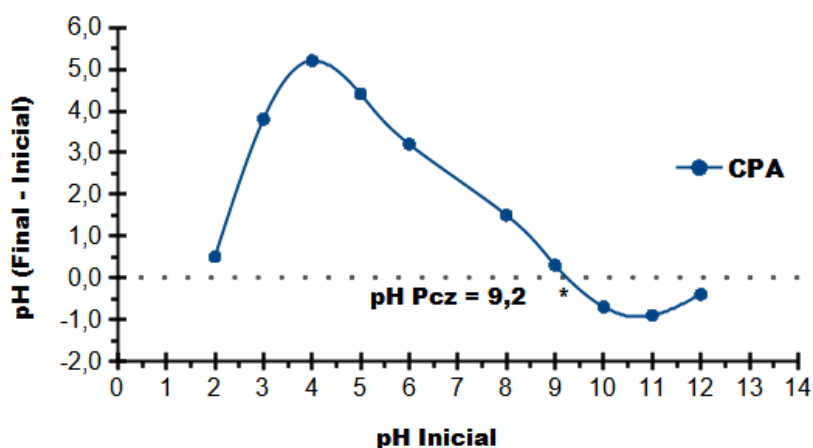
5.1.4 Determinação do índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade e ponto de carga zero

Para melhor compreensão do processo de adsorção, o material adsorvente foi caracterizado por dois parâmetros importantes a respeito da superfície do material: o índice hidrofóbico (HI) e o pH superficial de carga zero (pH_{pcz}). O resultado para o HI foi de $1,492 \pm 0,061$ para CPA (Figura 14), mostrando um comportamento hidrofóbico (LIMA et al., 2019). Este deve-se ao fato de ter extraído os oligossacarídeos, assim como o menor teor de sílica em geral, limitando a presença de grupos álcool e favorecendo assim a adsorção do n-heptano do que a água.

O ponto de carga zero indicou o pH no qual as cargas positivas e negativas na superfície do material estão equilibradas. Para CPA obtivemos o Pcz em pH = 9,2. Comparando com cinzas produzidas a partir da casca de arroz, tendo assim a mesma origem biológica, este resultado é bastante parecido: no próprio grupo de pesquisa já foi encontrado um Pcz da cinza da casca de arroz em pH = 9,0.

No geral, é possível inferir que o material apresentou um comportamento básico, não possuindo assim uma grande quantidade de grupos hidroxilas, devido ao baixo teor de Si (e conseqüentemente Si-OH) e a remoção dos açúcares. Isto demonstra que a cinza da palha de arroz apresenta propriedades diferentes de outras das cinzas de outras gramíneas, como a cevada por exemplo, onde Arshadi (2014) encontrou uma Pcz em pH 5,95, indicando que a superfície tinha predominância de cargas negativas.

Figura 14 – Ponto de carga zero.



Fonte: autoria própria.

A presença de grupos carregados negativamente é particularmente importante, já que como descrito por Wang(2011) para palha de trigo e Liu (2020) para biochar em geral, o método predominante de adsorção em biossorventes é de transferência de elétrons causado por atração eletrostática.

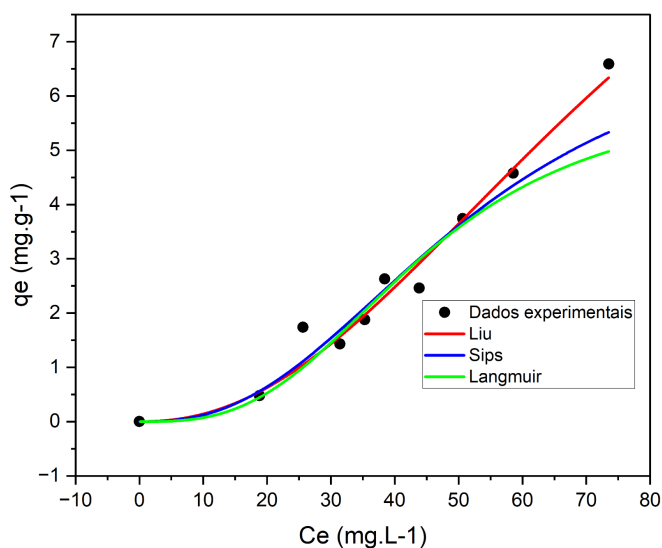
5.2 Isotermas de adsorção

Os experimentos para obtenção das isotermas foram realizados nos valores de pH de 6,8 e os tempos de contato com a cinza da palha de arroz (CPA) utilizados foram de 24 horas para os três micropoluentes analisados: o Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D), o Ibuprofeno e o 2-Nitrofenol. Os experimentos foram obtidos em triplicata, em temperatura ambiente de 25 °C. Os resultados obtidos foram interpolados utilizando três dos modelos mais comuns aplicados em processos de adsorção de biossorventes: os modelos de Liu, Sips e Langmuir. Os gráficos de q_e versus C_e para cada estudo e os parâmetros não lineares de cada modelo obtidos para cada estudo estão apresentados nos próximos subitens.

5.2.1 Isoterma de adsorção de 2,4 D

O modelo que melhor se ajustou aos dados de adsorção de 2,4 D em CPA foi o modelo de Langmuir, e isso pode ser observado pelo gráfico de q_e versus C_e para esse estudo (Figura 15) considerando o melhor R^2 ajustado e o menor erro padrão para Q_{max} (Tabela 4). A aproximação por este modelo implica que a superfície possui sítios de interação equamente energéticos e favorecidos, assim como só é possível atingir uma monocamada de adsorção (LIMA, 2018). O valor obtido para Q_{max} de $6,106 \text{ mg.g}^{-1}$ pode ser considerado importante e relevante quando comparado com biossorventes oriundos de cinza de palha de arroz: Benoit et al. (1998) obteve valores em torno de $1,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Por outro lado, o resultado obtido é relativamente baixo se comparado com o carvão ativado em fluxo contínuo e em batelada conforme relatos de Belmouden (2001) e também Aksu (2004), os quais atingiram valores acima de 140 mg.g^{-1} .

Figura 15. Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de 2,4 D em CPA.



Fonte: autoria própria.

Tabela 4. Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C.

Isotermas		
Liu	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	14,206±10,028
	K_g (L.mg ⁻¹)	0,012
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,96
Sips	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	7,571±0,236
	K (L.mg ⁻¹)	0,019
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,98
Langmuir	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	6,106±0,049
	K_L (L.mg ⁻¹)	1,354 E-5
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,99

Fonte: autoria própria.

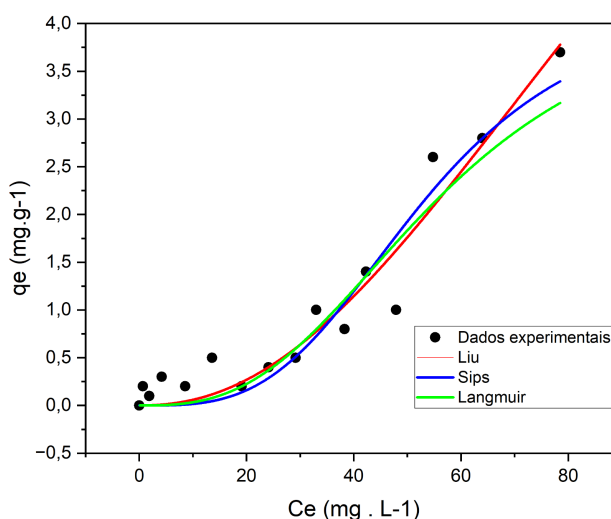
5.2.2 Isoterma de adsorção do 2-Nitrofenol

No caso da adsorção do 2-nitrofenol, os dados da Figura 16 e da Tabela 5 apontam que o modelo Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para o adsorvente CPA, apresentando maior R^2 ajustado e menores

valores de erro padrão; isso significa que os valores q teóricos apresentados pelo modelo de isoterma Langmuir foram mais próximos dos valores q medidos experimentalmente, novamente indicando uma distribuição equiprovável de energia de sítios de adsorção e formação de monocamada.

A capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) obtida através do modelo Langmuir foi de $4,426 \text{ mg.g}^{-1}$, inferior à capacidade encontrada de adsorção do 2,4-D. Esta discrepância é provavelmente devida ao fato de que nas condições experimentais de $\text{pH} = 6,8$ a superfície do adsorvente tende a ser positiva, diminuindo a possibilidade de interação eletrostática com o nitrogênio do grupo $-\text{NO}_2$ carregado positivamente. A capacidade de adsorção máxima obtida corrobora também com as propriedades texturais da CPA (área superficial BET e volume total de poros), não muito elevadas, como já observado para outros fenóis relatadas na literatura (MAGDY, 2018).

Figura 16. Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de 2-Nitrofenol em CPA.



Fonte: autoria própria.

Tabela 5. Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C .

Isotermas		
Liu	$Q_{\max} (\text{mg.g}^{-1})$	$11,508 \pm 16,228$
	$K_g (\text{L.mg}^{-1})$	0,009
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,93
Sips	$Q_{\max} (\text{mg.g}^{-1})$	$4,347 \pm 1,297$
	$K (\text{L.mg}^{-1})$	0,018
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,91

 Langmuir

$Q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$4,426 \pm 0,119$
$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$1,172\text{E}-5$
$R^2_{\text{Ajust.}}$	$0,97$

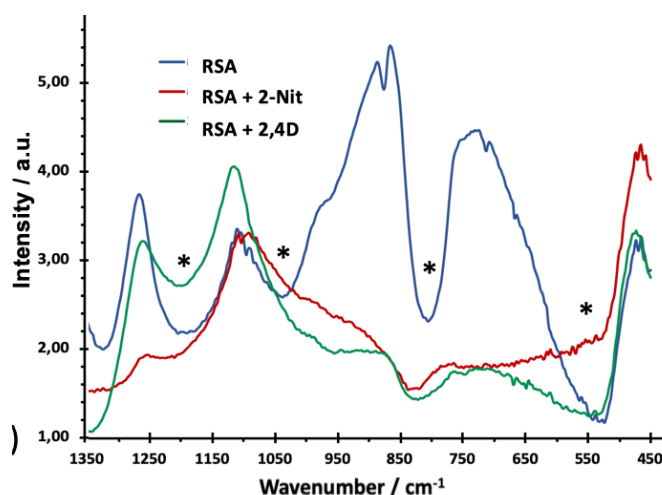
Fonte: autoria própria.

5.2.3 FTIR - Mecanismo de adsorção

Para poder entender mais em detalhes o mecanismo de adsorção entre os adsorbatos e adsorventes usados neste trabalho, a CPA foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho para entender a composição e reatividade da superfície antes da adsorção e, após o contato com as soluções poluentes, o material foi novamente analisado. Os espectros para CPA (Figura 17) foram coletados na faixa entre $450\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$; as principais mudanças de pico também são relatadas na Tabela 3. Em detalhes, os espectros antes da adsorção são representados com linhas azuis; os espectros após a adsorção do 2-Nitrofenol estão representados pelas linhas vermelhas e os da adsorção do 2,4 D pelas linhas verdes. As estrelas destacam as principais diferenças encontradas entre os espectros.

O espectro do material puro corresponde ao que já é relatado na literatura para CPA (MUNSHI, 2018; ABAIDE, 2019). Particularmente, a banda em 530 cm^{-1} pode estar relacionada ao trecho Si-H, enquanto a banda em $805\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 1040 cm^{-1} podem estar associadas ao Si-O-Si assimétrico e simétrico vibração de alongamento, respectivamente. Esta característica é típica da sílica amorfa. A banda centrada em 1200 cm^{-1} está relacionada ao alongamento do álcool residual dos compostos orgânicos, como a lignina. O estiramento do grupo alcoólico, devido aos grupos Si-OH residuais, também pode ser observado em torno de 1360 cm^{-1} (WANG,2019).

Figura 17 – Espectros FT-IR CPA (RSA*, no gráfico) antes e depois da remoção do poluente. Linha azul: material adsorvente puro; linha vermelha: após a adsorção do 2-nitrofenol; linha verde: após a adsorção do 2,4D.



Fonte: autoria própria. *sigla em inglês RSA (Rice Straw Ash).

Tabela 3 . Variações de posição de pico mais importantes após o processo de adsorção.

Material		Posição (cm ⁻¹)			
CPA	puro	806	1043	1191	532
	2-nitrofenol	825	-	1211	532
	2,4D	828	-	1205	-

Fonte: autoria própria.

Como pode ser visto na Tabela , após o processo de adsorção, ambas as bandas de estiramento do Si-O-Si mudaram para números de onda mais altos, enquanto a banda do grupo alcoólico mudou ligeiramente para números de onda mais baixos ou foi totalmente suprimida. Essas modificações do ambiente da rede tetraédrica da sílica e do CO presente na superfície confirmam a adsorção da molécula, conforme relatado por (DAFFALLA, 2020). O fato de o grupo Si-H não ter sido afetado pela presença do 2-nitrofenol carregado positivamente também confirma que a interação eletrostática principalmente através do grupo negativo é o principal mecanismo de adsorção, conforme encontrado em outros lugares (ABAIDE, 2019; ALINNOR, 2010; ANDRADE, 2020) Não foi possível identificar nenhum

aparecimento de banda aromática devido à presença dos adsorbatos, provavelmente devido à baixa concentração (< 70 ppm).

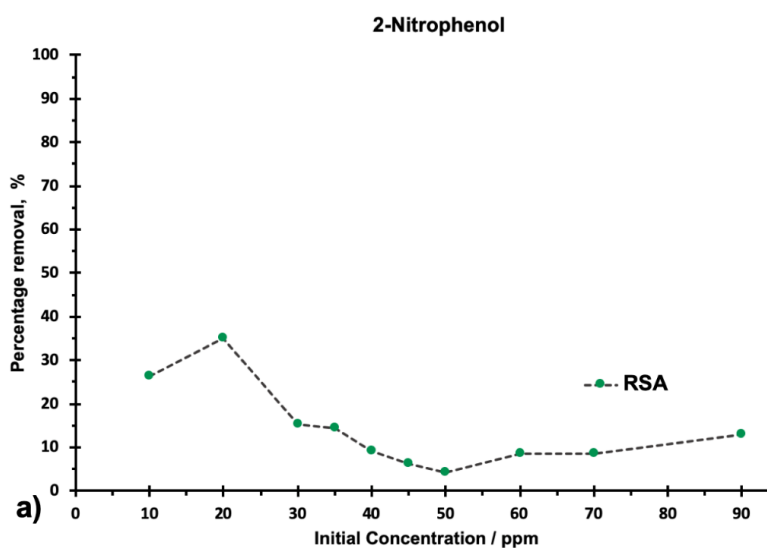
5.3 Eficiência de Remoção

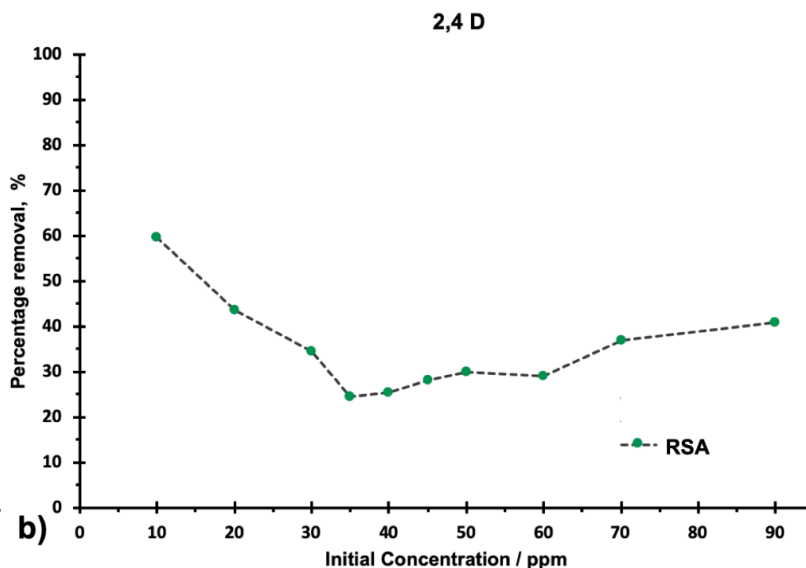
O desempenho dos absorventes também foi avaliado pela porcentagem de remoção em diferentes concentrações iniciais, como pode ser visto na Figura 18. Os valores plotados são a média de três testes de adsorção separados; os erros calculados a partir dos desvios padrão foram sempre inferiores a 8%. Particularmente, a Figura 18a relata o valor do percentual de remoção para 2-Nitrofenol, enquanto a Figura 18b mostra a eficiência para a adsorção de 2,4-D.

Para ambas as moléculas a eficiência de remoção não foi muito elevada, sendo principalmente inferior a 20% para o 2-Nitrofenol e 40% em média para o 2,4-D. A baixa eficiência de adsorção apresentada pelo CPA só pode ser explicada pelas interações químicas de superfície, conforme mencionado anteriormente, e características morfológicas.

Conforme relatado por (DOS REIS, 2016), é a sinergia do grupo doador de silanol, álcool/carbonila e hidrogênio presente na superfície que promove a adsorção. Neste caso, como demonstrado pelos resultados do HI, a extração do oligossacarídeo modificou a superfície do CPA de tal forma que a presença do grupo -OH foi comprometida.

Figura 18 - Remoção percentual para a) 2-Nitrofenol e b) 2,4-D, usando CPA* como material adsorvente.





Fonte: autoria própria. *nos gráficos, CPA é representada pela sigla em inglês RSA (Rice Straw Ash)

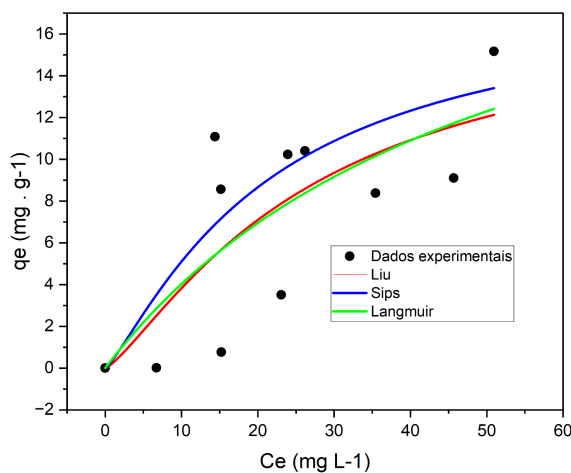
Valores com mais de 90% de eficiência de remoção ou mais já foram reportados na literatura para fenóis com materiais adsorventes da mesma natureza, como CCA não modificada ou outras biomassas (BRODEUR, 2011). Por outro lado, esses materiais adsorventes que apresentam desempenho superior ao deste trabalho, normalmente requerem mais etapas de preparação ou ativação química, o que pode limitar seu uso prático em grandes escala.

Em respeito do adsorbato 2,4-D, já foi encontrado por Arefieva et al. relataram uma eficiência de remoção entre 23-35%, inferior ao relatado neste trabalho. Além disso, o aspecto mais importante é que, normalmente, são encontradas as melhores eficiências de adsorção de soluções de 2,4-D em pH baixo, (MANDAL,2019; KHAN, 2019), entre 2 e 3. Esta condição não reflete o que é encontrado em efluentes de água comuns, portanto, nossos resultados são muito interessantes para aplicações reais de purificação de água.

5.4 Isoterma de adsorção do Ibuprofeno (Testes preliminares)

Por fim, foram aplicados os primeiros testes de remoção da molécula de ibuprofeno, importante poluente farmacológico. Observando o gráfico das isotermas não lineares de adsorção de Ibuprofeno (Figura 19), o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Analisando o coeficiente de correlação dos modelos, o melhor ajuste também foi encontrado ser o modelo de Langmuir, porém, com um R^2 ajust = 0,51 bem baixo. Infelizmente houveram problemas de dissolução da molécula durante as análises experimentais, dificultando a correta determinação da concentração da mesma através da técnica de UV-Vis.

Figura 19. Gráfico dos modelos de Liu, Sips e Langmuir não lineares obtidos para adsorção de Ibuprofeno em CPA.



Fonte: autoria própria.

Tabela 6. Parâmetros das Isotermas não linearizadas de Liu, Sips e Langmuir utilizando CPA em 25°C.

Isotermas		
Liu	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	17,425 ± 27,682
	K_g (L.mg ⁻¹)	0,037
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,44
Sips	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	17,965 ± 23,238
	K (L.mg ⁻¹)	0,047
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,35
Langmuir	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	25,276 ± 22,099
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,018
	$R^2_{\text{Ajust.}}$	0,51

Fonte: autoria própria.

6 CONCLUSÃO

O uso da Cinza Palha de Arroz, como precursora na confecção de material adsorvente para remoção de substâncias potencialmente tóxicas, demonstrou um razoável potencial como alternativa para os processos de desintoxicação da água. Os estudos que foram empreendidos demonstraram sua viabilidade para adsorver espécies químicas como o 2-Nitrofenol, o 2,4 D e o Ibuprofeno.

Verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para descrever o sistema de adsorção das moléculas alvo. A caracterização por MEV confirmou uma estrutura superficial compatível com a análise da formação dos poros do material.

As capacidades máximas de adsorção ($Q_{Máx}$) foram de $4,426 \text{ mg.g}^{-1}$ para 2-Nitrofenol e $6,106 \text{ mg.g}^{-1}$ para 2,4 D (ambos com $R^2 > 0,9$). O estudo preliminar com Ibuprofeno, embora tenha apresentado a capacidade de remoção de maneira qualitativa, apresentou $R^2_{ajust} = 0,51$, necessitando de ajustes no processo. O estudo de eficiência de remoção corroborou para identificar que a interação eletrostática principalmente através do grupo negativo é o principal mecanismo de adsorção.

A abundância da palha de arroz, a subutilização industrial e sua facilidade de obtenção permitem indicar que os custos de produção em escala maior seriam adequados para a escalabilidade do uso no tratamento de águas residuárias.

Para trabalhos futuros, poderão ser investigados os efeitos da variação da temperatura, a velocidade da agitação e a granulometria do material adsorvente como fatores que podem afetar a adsorção. Outra possibilidade de via de trabalho é a modificação do material para facilitar a retirada do meio aquoso, como a magnetização. Bem como o teste com moléculas menores, como metais pesados (Cádmio e Chumbo).

REFERÊNCIAS

ABAIDE, E. R. et al. Hidrólise subcrítica de palha e cascas de arroz para obtenção integrada de açúcares fermentescíveis e material adsorvente. 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Adsorção em lote de ácido 2, 4-diclorofenoxi-acético (2, 4-D) de solução aquosa por carvão ativado granular. Tecnologia de separação e purificação , v. 35, n. 3, pág. 223-240, 2004.

BACCAR, R.; SARRA, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLANQUEZ, P. Removal Of Pharmaceutical Compounds By Activated Carbon Prepared From Agricultural By-Product. Chemical Engineering Journal, Volumes 211–212, 15 November 2012, Pages 310-317.

BASF. Ficha De Informação De Segurança De Produto Químico Data / Revisada: 10.10.2017 Versão: 5.0 Produto: Ibuprofeno 50

BELMOUDEN, M.; ASSABBANE, A.; ICHOU, Y. A. Remoção do ácido 2,4-dicloro fenoxiacético da solução aquosa por adsorção em carvão ativado. Um estudo cinético. In: Annales de Chimie Science des Matériaux .

BENOIT, P.; BARRIUSO, E.; CALVET, R. Caracterização da biossorção de herbicidas, 2, 4-D e atrazina, e dois clorofenóis em micélio fúngico. Quimosfera , v. 37, n. 7, pág. 1271-1282, 1998.001. p. 79-85.

BEUTLER, A. N. et al. Manejo do solo, palha residual e produtividade de arroz irrigado por inundação. Semina: Ciências Agrárias, v. 35, n. 3, p. 1153-1162, 2014.

BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M., WITEK-KROWIAK, A., (2015). Agricultural Waste Peels As Versatile Biomass For Water Purification - A Review. Chem. Eng. J. 270, 244-271.

BLÁZQUEZ G., CALERO M., RONDA A., TENORIO G., MARTI'N-LARA. M.A. (2014) Study Of Kinetics In The Biosorption Of Lead Onto Native And Chemically Treated Olive Stone Journal Of Ind. Eng. Chem. 20 2754–2760.

BRASIL, Ministério De Minas E Energia. Nota Técnica 15/14 Inventário Energético De Resíduos Rurais. 2014.

_____. Laboratório Pharma Basf. Ficha de informação de segurança de produto químico - FISPQ. 2022. Ibuprofeno 50. Disponível em <https://pharma.basf.com/files/brochures/Portuguese_Ibuprofen_Technical_Brochure.pdf>

_____. Departamento Municipal de Água e Esgoto. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. Informações sobre Água. 2022. Disponível em: <<https://prefeitura.poa.br/dmae/informacoes-agua>>

_____. Documentação do Censo 2000. Rio de Janeiro: IBGE, 2002.

_____. Lei nº 9.433 de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 135, n. 6, p. 470-474, de 09 de janeiro de 1997.

_____. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2019. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

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.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas Da Queima De Biomassa: Aplicações E Potencialidades. *Rev. Virtual Quim.*, 2015,7 (6), 2154-2165. Data De Publicação Na Web: 7 De Julho De 2015

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., ROYER, B., BACH, M.V., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., CALVETE, T., (2012). Comparison Of Spirulina Platensis Microalgae And Commercial Activated Carbon As Adsorbents For The Removal Of Reactive Red 120 Dye From Aqueous Effluents. *J. Hazard. Mater.* 146–153.

CARTAXO, A.S.B.; ALBUQUERQUE, M.V.C.; SILVA, M.C.C.P.; RODRIGUES, R.M.M.; RAMOS, R.O.; SÁTIRO, J.R.; LOPES, W.S. Contaminantes Emergentes Presentes Em Águas Destinadas Ao Consumo Humano: Ocorrência, Implicações E Tecnologias De Tratamento. *Braz. J. Of Develop., Curitiba*, V.6, N.8, aug.2020.

CORNELLI, R.; AMARAL, F. G.; DANILEVICZ, A. M. F.; GUIMARÃES, L. B. M. Métodos De Tratamento De Esgotos Domésticos: Uma Revisão Sistemática. *Revista De Estudos Ambientais (Online)*V.16, N. 2, P.20-36, Jul./Dez. 2014

DE ARCAUTE, C. Ruiz; SOLONESKI, S.; LARRAMENDY, Marcelo Luis. Efeitos tóxicos e genotóxicos do herbicida à base de ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D) sobre o peixe neotropical *Cnesterodon decemmaculatus*. *Ecotoxicologia e segurança ambiental* , v. 128, p. 222-229, 2016.

DMAE. Departamento Municipal de Água e Esgoto. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. Informações sobre esgoto cloacal. 2021. Disponível em: <<https://prefeitura.poa.br/dmae/informacoes-esgoto-cloacal>>

DO NASCIMENTO, R.F.; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: Aspectos Teóricos E Aplicações Ambientais. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

DUGGAN, K. C. et al. (R)-Profens are substrate-selective inhibitors of endocannabinoid oxygenation by COX-2. *Nature chemical biology*, v. 7, n. 11, p. 803-809, 2011.

EVANS, A. M. Comparative pharmacology of S (+)-ibuprofen and (RS)-ibuprofen. *Clinical rheumatology*, v. 20, n. 1, p. 9-14, 2001.

FADEL, R. et al. Avaliação de diferentes proporções de água e de uréia sobre a composição bromatológica da palha de arroz. 2003.

FARTO, C. D., ATHAYDE JÚNIOR, G. B., SENA, R. F., & Rosenhaim Contaminantes De Preocupação Emergente No Brasil Na Década 2010-2019 – Parte I: Ocorrência Em Diversos Ambientes Aquáticos. Revista De Gestão De Água Da América Latina, 18, E6. 2021.

FURLANI, P. R. Et Al. Composição Química Inorgânica De Três Cultivares De Arroz. Bragantia [Online]. 1977, V. 36, N. 1 [Acessado 14 Outubro 2022] , Pp. 109-115. Disponível Em: <<https://doi.org/10.1590/S0006-87051977000100008>>. Epub 19 Dez 2007. Issn 1678-4499. <https://doi.org/10.1590/S0006-87051977000100008>.

GEISSLINGER, G. et al. Pharmacological differences between R (-)-and S (+)-ibuprofen. Agents and actions, v. 27, n. 3, p. 455-457, 1989.

HAN X., WANG W., MA X., (2011). Adsorption Characteristics Of Methylene Blue Onto Low Cost Biomass Material Lotus Leaf, Chem. Eng. J. 171 1–8.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Censo Demográfico 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2013

ISLAM, F. et al. Impacto potencial do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético nos seres humanos e nos ecossistemas. Meio ambiente internacional , v. 111, p. 332-351, 2018.

JULIEN, F., BAUDU, M., MAZET, M. “Relationship Between Chemical And Physical Surface Properties Of Activated Carbon”, Water Research, V. 32, Pp. 3414–3424, 1998.

KASPERISKI, F. M. et al. Produção de carvões ativados porosos a partir de resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea*: Remoção altamente eficiente de captopril de soluções aquosas. Revista Produção Mais Limpa , v. 197, p. 919-929, 2018.

KHOSLA E, KAUR S, DAVE PN. (2013). Tea Waste As Adsorbent For Ionic Dyes. Desalin. Water Treat. 13 1–10.

LIMA, E. C. et al. Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment, in: Hadi Dehghani, M., Karri, R., Lima, E. (Eds.), Green Technologies for the Defluoridation of Water. Elsevier, pp. 41–88, 2021.

LIN, Richen et al. Hidrólise subcrítica da água da palha de arroz para redução da produção de açúcar com foco em subprodutos de degradação e análise cinética. Tecnologia de biorecursos , v. 8-14, 2015.

LOUREIRO, L. F. Avaliação da adsorção do herbicida 2, 4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. 2012.

MACHADO, L. M. M. et al. Pirólise de resíduos cervejeiros para a produção de adsorventes. 2020.

MAGDY, YM, ALTAHER, H. & ELQADA, E. Remoção de três nitrofenóis de soluções aquosas por adsorção em cinzas de carvão: equilíbrio e modelagem cinética. *Appl Water Sci* 8 , 26 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0666-1>

MENDONÇA, S. R. *Sistemas Sustentáveis De Esgotos: Orientações Técnicas Para Projeto E Dimensionamento De Redes Coletoras, Emissários, Canais, Estações Elevatórias, Tratamento E Reúso Na Agricultura*(Livro Eletrônico). - São Paulo: Blucher, 2017.

MICHELON, A.; BORTOLUZ, J.; RAOA, C.S.; GIOVANELA, M. Agro-Industrial Residues As Biosorbents For The Removal Of Anti-Inflammatories From Aqueous Matrices: An Overview. *Environmental Advances*. Volume 9, October 2022, 100261

MITTAL A., MITTAL J., MALVIYA A., KAUR D., GUPTA V.K., (2010) Adsorption Of Hazardous Dye Crystal Violet From Wastewater By Waste Materials, *J. Colloid Interface Sci.* 343. 463–473.

MONTAGNER, CC, VIDAL, C., & ACAYABA, RD (2017). Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova* , 40 , 1094-1110.

MORAES, L. F.; PEREIRA, R. Y. F.; BARROSO, V. B.; PACHÊCO, M. B.; MOURA, M. S.; OLIVEIRA NETO, E. D.; SOUSA, A. E. S.; LEITE, M. R. L.; FREITAS JÚNIOR, F. G. B. F.; MATOS, R. R. S. S.. Palha De Arroz Carbonizada E Caule Decomposto De Babaçu Na Produção De Girassol Dobrado 'anão Sungold Amarelo'. *Nature And Conservation*, V.13, N.4, P.104-112, 2020.

MORSY, M. I. et al. Reciclagem de cinza de palha de arroz para produzir tijolos de adobe geopoliméricos de baixa condutividade térmica e resistentes à umidade. *Revista Saudita de Ciências Biológicas* , v. 29, n. 5, pág. 3759-3771, 2022.

NASUHA, N., HAMEED B.H. (2011). Adsorption Of Methylene Blue From Aqueous Solution Onto Naoh-Modified Rejected Tea Chem. Eng. J. 166 783–786.

OLIVEIRA, E. N.; FERREIRA, M. F.; OLIVEIRA, W. F.; OLIVEIRA, R. R.. Estudo Bibliográfico Das Tecnologias Utilizadas No Tratamento Do Esgoto E A Legislação Em Vigor No Brasil. *Natural Resources*, V.9, N.1, P.20-27, 2019.

PACHECO, I.S. Remoção Dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco E Ibuprofeno Por Adsorção Em Argilas Aniônicas: Processo Em Batelada. Trabalho De Conclusão De Curso. Universidade Federal De Uberlândia. 2019.

RAGUGNETTI, Marilaine et al. Ibuprofen genotoxicity in aquatic environment: an experimental model using *Oreochromis niloticus*. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 218, p. 361-364, 2011.

RASHIDI, A. M. et al. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. Volume 256, Issue 14, 1 May 2010, Pages 4447-4455

SEABRA, C.I.S. *Farmacocinética Do Ibuprofeno*. Dissertação. Universidade Fernando Pessoa Faculdade De Ciências Da Saúde Porto 2015

SHARMA, Pooja; KUMAR, Sunil. Biorremediação de metais pesados de efluentes industriais por endófitos e sua atividade metabólica: avanços recentes. *Bioresource Technology* , v. 339, p. 125589, 2021.

SONG J.Y., ZOU W.H., BIAN Y.Y., SU F.Y., HAN R.P., (2011). Adsorption Characteristics Of Methylene Blue By Peanut Husk In Batch And Column Modes, *Desalination* 265 119–125.

STELATO, E.S.; OLIVEIRA, T.G.; STUNGES, G.M.; SILVA, E.C.P. Avaliação Da Presença De Resíduos De Anti-inflamatórios Não Esteroides Nos Córregos Veado E Cedro Do Município De Presidente Prudente (Sp), Brasil. 2016.

U KALAPATHY, A PROCTOR, J SHULTZ, An Improved Method For Production Of Silica From Rice Hull Ash, *Bioresource Technology*, Volume 85, Issue 3, 2002, Pages 285-289.

UNESCO. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. O Valor da Água: Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2021. Paris, França. 2021.

VIJAYARAGHAVAN, K; PREMKUMAR, Y; JEGAN, J. (2016). Malachite Green And Crystal Violet Biosorption Onto Coco-Peat: Characterization And Removal Studies *Desalination Water Treatment* 57 6423-6431.

VINAYAGAM, V.; MURUGAN, S.; KUMARESAN, R.; NARAYANAN, M.; SILLANPAA, M.; VO, D.V.N.; KUSHWAHA, O.S.; JENIS, P.; POTDAR, P.; GADIYA, S. Sustainable Adsorbents For The Removal Of Pharmaceuticals From Wastewater: A Review. *Chemosphere*. Volume 300, August 2022, 134597