

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**LUAN COSTA CAVALCANTE**

**REMOÇÃO DE PRETO REATIVO 5 E BISFENOL A POR ADSORÇÃO COM**  
**CARVÃO ATIVADO E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

**CURITIBA**  
**2021**

**LUAN COSTA CAVALCANTE**

**REMOÇÃO DE PRETO REATIVO 5 E BISFENOL A POR ADSORÇÃO COM  
CARVÃO ATIVADO E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

**Removal of reactive black 5 and bisphenol A by adsorption with activated carbon and  
rice husk ash**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Orientador(a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucila Adriani de Almeida Coral

**CURITIBA  
2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.



---

LUAN COSTA CAVALCANTE

**REMOÇÃO DE PRETO REATIVO 5 E BISFENOL A POR ADSORÇÃO COM CARVÃO  
ATIVADO E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 30 de Abril  
de 2021

Prof.a Lucila Adriani De Almeida Coral, Doutorado - Universidade

Tecnológica Federal do Paraná Prof.a Fatima De Jesus Bassetti, Doutorado -

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Marcelo Kaminski Lenzi, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/04/2021.

Dedico esta dissertação à mulher mais forte,  
minha grande amiga e acima de tudo mãe, Ilza.  
Que sempre me deu total apoio em todas as  
escolhas e nas dificuldades ao decorrer desse  
trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar, proteger e conceder uma nova oportunidade na hora mais inesperada. Agradeço imensamente a minha mãe, Ilza, por todo o amor, amizade e por todos os ensinamentos de vida e de índole. Sem você nada disso seria possível. Seus puxões de orelha e palavras amigas foram fundamentais e necessários em alguns momentos dessa etapa, minha eterna gratidão. Essa não é apenas minha conquista, e sim nossa. Agradeço a todos meus familiares, Arthur, Eudis, Lourdes, Daniele, Bruno, e meu Pai. Agradeço aos meus Amigos por todo o suporte durante esse período, Jean Luan, Henrique, Natasha, Isla, Eduardo, entre todos outros que possa ter esquecido de citar. Tenho uma gratidão eterna por todo apoio e palavras de conforto em alguns momentos que me deparei com dificuldades, meu muito obrigado. E ao meu dog Sushi, pelos momentos de carinho quando mais precisei.

À minha orientadora Lucila Coral, pela amizade, gentileza, apoio e principalmente paciência, durante esse trabalho. Obrigada pela sua integridade e por toda a sua garra em auxiliar seus alunos de forma tão imediata

Agradeço à minha família da UTFPR Curitiba, que estiveram comigo nessa fase, especialmente a Renata Tremea, pela companhia e pelo “help” e ao Fernando Diniz pelos atendimentos remotos quando o computador não queria trabalhar; agradeço também Jonar, Thiago, Thaineh, Raquel, Bruno H., Gabi, levarei comigo cada momento que passamos juntos.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pela estrutura oferecida na qualidade de serviços e por me auxiliarem durante todo o decorrer do mestrado, junto de seus professores e funcionários. Em especial, meu agradecimento à professora Fátima Bassetti por todo o auxílio durante minha permanência no LTPA e a professora Karina Carvalho por auxiliar no fechamento do trabalho.

Agradeço também aos laboratórios: LAMAQ (Rúbia), CMCM (Alexandre) e PPGEC (Felipe) pelo auxílio nas análises do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

*“Todos os nossos sonhos podem se tornar realidade,  
se tivermos a coragem de persegui-los”.*

**Walt Disney**

## RESUMO

CAVALCANTE, Luan Costa. **Remoção de preto reativo 5 e bisfenol A por adsorção com carvão ativado e cinza de casca de arroz**. 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Desde a década de 70, tem sido cada vez mais comum a presença de micropoluentes na água, tais como o corante azo preto reativo 5 (PR5), muito utilizado na indústria têxtil, e desreguladores endócrinos como o bisfenol A (BPA), utilizado em larga escala na fabricação de plásticos. Esses e outros micropoluentes podem trazer alterações adversas, causando danos ambientais e à saúde devido ao seu elevado potencial carcinogênico e alteração hormonal. A adsorção é um processo empregado na remoção de micropoluentes em água, e a utilização de resíduo agroindustrial pode ser uma alternativa viável como material adsorvente, tal como a casca de arroz, resíduo do qual o Brasil conta com a geração de mais de 20 milhões de toneladas/ano. O presente estudo teve como objetivo avaliar a remoção de PR5 e BPA em água utilizando carvão ativado pulverizado (CAP) comercial e cinza da casca de arroz (CCA) como materiais adsorventes. O estudo foi inicialmente realizado com CAP para avaliar a melhor remoção de PR5, considerando-se diferentes valores de pH (2-12). Para a realização de ensaios cinéticos do PR5 com CAP e CCA, foram adotadas como melhores dosagens  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  para CAP e  $15 \text{ g L}^{-1}$  para CCA, e concentração da solução de PR5 igual a  $90 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a avaliação da isoterma variou-se a concentração do corante PR5 de 60 a  $240 \text{ mg L}^{-1}$ , tendo-se obtido equilíbrio de adsorção ( $q_e$ ) após 40 minutos para o CAP, com maior  $q_e$  em pH 2. O modelo de adsorção que mais se mostrou favorável foi o de Langmuir ( $R^2 = 0,974$ ) com capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{max}$ ) de  $154,17 \text{ mg g}^{-1}$ . Foram realizados estudos termodinâmicos em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K) para os dois materiais avaliados (CAP e CCA) e os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  foram negativos, indicando que a adsorção no sistema ocorre de forma exotérmica e espontânea. Assim como para o PR5, a remoção de BPA por CCA também foi avaliada em função do pH (2-12). Nos estudos cinéticos do BPA com CCA, foi utilizada a dosagem de  $15 \text{ g L}^{-1}$  e concentração da solução de BPA igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a avaliação da isoterma, variou-se a concentração de 60 a  $240 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA, tendo-se obtido equilíbrio de adsorção ( $q_e$ ) após 240 minutos, com maior  $q_e$  em pH 2. O modelo de adsorção que mais se mostrou favorável foi o de Redlich-Peterson ( $R^2 = 0,986$ ), apresentando um  $\alpha_{RP}$  igual a 0,689, o que indica que o modelo se adapta ao modelo de Langmuir, e capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{max}$ ) de  $5,76 \text{ mg g}^{-1}$ . Foram realizados estudos termodinâmicos em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 °K), tendo-se observado no sistema com CCA que na adsorção de BPA os valores  $\Delta G^\circ$  foram negativos e os valores de  $\Delta H^\circ$  positivos, indicando que a adsorção no sistema ocorreu de forma espontânea e endotérmica. Estudos granulométricos com CCA na remoção de PR5 em 100 e 200 *mesh* indicaram remoção próxima a 60% em pH 2, não sendo observada diferença significativa na remoção em pH 7. No estudo de remoção de BPA não houve diferença variando-se pH e granulometria. Embora a CCA tenha demonstrado menor capacidade adsorvente na remoção de PR5 e BPA, considera-se que este material possa vir a ser uma alternativa econômica para a adsorção de micropoluentes em baixas concentrações.

**Palavras-chave:** Adsorção. Tratamento de Água. Corante azo. Bisfenol A. Carvão Ativado. Cinza de Casca de Arroz.

## ABSTRACT

CAVALCANTE, Luan Costa. **Removal of reactive black 5 and bisphenol A by adsorption with activated carbon and rice husk ash.** 2021. 91 f. Qualification Project (Master in Environmental Science and Technology) - Postgraduate Program in Environmental Science and Technology, Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2021.

Since the 1970s, the presence of micropollutants in water has been increasingly common, such as the azo dye reactive black 5 (RB5), which is widely used in the textile industry, and endocrine disruptors such as bisphenol A (BPA), that have been used in large scale manufacturing of plastics. These and other micropollutants can have adverse effects on the environment, causing damage to both the environment and public health due to their high carcinogenic potential and hormonal changes. Adsorption is a process used to remove micropollutants from water, the use of agro-industrial waste can be a viable alternative as an adsorbent material, such as rice husk, a waste material from which Brazil generates more than 20 million tons per year. This study aimed to evaluate the removal of RB5 and BPA in water using commercial powdered activated carbon (PAC) and rice husk ash (RHA) as adsorbent materials. The study was initially carried out with PAC to evaluate the best RB5 removal under different pH conditions (2-12). For the performance of RB5 kinetic tests with PAC and RHA,  $0.4 \text{ g L}^{-1}$  for PAC and  $15 \text{ g L}^{-1}$  for RHA were adopted as the best dosages, and  $90 \text{ mg L}^{-1}$  of RB5 solution's concentration. To perform the isotherm studies, RB5 concentration was varied from  $60$  to  $240 \text{ mg L}^{-1}$ , and the adsorption equilibrium ( $q_e$ ) for PAC was obtained after 40 minutes with a higher  $q_e$  at pH 2. The most favorable adsorption model was Langmuir ( $R^2 = 0.974$ ) with a maximum monolayer adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of  $154.17 \text{ mg g}^{-1}$ . Thermodynamic studies were carried out at different temperatures (298, 308 and 318 K) for both materials (PAC and RHA) and  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  values were negative, indicating that the adsorption is an exothermic and spontaneous process. As with RB5, the removal of BPA by RHA was also evaluated as a function of pH (2-12). For the kinetic study of BPA using RHA, a  $15 \text{ g L}^{-1}$  adsorbent dosage and  $100 \text{ mg L}^{-1}$  concentration of BPA solution were used. For the evaluation of the isotherm, the BPA concentration varied from  $60$  to  $240 \text{ mg L}^{-1}$ , reaching the adsorption equilibrium ( $q_e$ ) after 240 minutes, and a higher  $q_e$  at pH 2. The most favorable adsorption model was the Redlich-Peterson model ( $R^2 = 0.986$ ), showing a  $\alpha_{RP}$  of 0.689, which indicates that the model fits better the Langmuir model, with a maximum monolayer adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of  $5.76 \text{ mg g}^{-1}$ . Thermodynamic studies were carried out at different temperatures (298, 308 and 318 K), and the results shown through the study using RHA for BPA adsorption is that the  $\Delta G^\circ$  values were negative and the  $\Delta H^\circ$  values were positive, indicating that the adsorption was a spontaneous and endothermic process. Particle size effect studies with RHA for RB5 removal for 100 and 200 *mesh* showed removal of approximately 60% at pH 2, and no significant difference was observed in the removal. In the study of BPA removal, there was no difference in varying pH and particle sizes. Although the RHA has shown lower adsorption capacity in the removal of RB5 and BPA, this material may prove to be an economical alternative for the adsorption of micropollutants in low concentrations.

**Keywords:** Adsorption. Water treatment. Azo dye. Bisphenol A. Activated Carbon. Rice Husk Ash.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes formas de interação com a superfície adsorvente.....	19
Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção .....	22
Figura 3 – Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.....	24
Figura 4 – Possíveis formas de modelos de isotermas com base no fator de separação (RL) do material. ....	27
Figura 5 – Diagrama de especiação química do BPA. ....	38
Figura 6 – Sequência experimental de adsorção do PR5: 1. Caracterização; 2. Teste de dosagem de adsorvente; 3. Teste de pH; 4. Cinética; 5. Isoterma; e 6. Teste de granulometria. ....	39
Figura 7 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CAP em (A) 200 X e (B) 5000 X, e da CCA em (C) 200 X e (D) 5000 X.....	48
Figura 8 – Gráfico de caracterização do potencial de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) dos materiais adsorventes carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA). ....	50
Figura 9 – Difratoograma de raios-X do carvão ativado pulverizado (CAP) e da cinza da casca de arroz (CCA). ....	51
Figura 10 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> nos materiais adsorventes pelo método BET.....	53
Figura 11 – Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado pulverizado (CAP) (A) e cinza da casca de arroz (CCA) (B) e após adsorção com PR5. ....	53
Figura 12 – Avaliação da dosagem dos adsorventes CAP (a) e CCA (b) em relação ao percentual de remoção do PR5 (0,2, 0,3 e 0,4 g L <sup>-1</sup> de CAP e 5, 10 e 15 g L <sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução a 90 mg L <sup>-1</sup> de PR5; 200 rpm por 60 minutos; 25 ± 2 °C). ....	55
Figura 13 – Avaliação de desempenho do CAP e CCA com base no pH de remoção do PR5 em valores de pH de 2, 4, 7, 8 e 10 (0,4 g L <sup>-1</sup> de CAP e 15 g L <sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução a 90 mg L <sup>-1</sup> de PR5; 200 rpm por 60 minutos; 25 ± 2 °C). ....	57
Figura 14 – Cinética da remoção de PR5 em CAP avaliada pela variação da concentração pelo tempo (A) e ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (B) (0,4 g L <sup>-1</sup> de CAP; 50 mL de solução a 90 mg L <sup>-1</sup> de PR5; pH 2 e 7; 200 rpm; 25 ± 2 °C). ....	58
Figura 15 – Gráfico de isoterma de adsorção de PR5 em CAP, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (0,4 g L <sup>-1</sup> mg de CAP; 25 mL de solução 60-240 mg L <sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 40 minutos). ....	60

Figura 16 – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), no sistema de remoção de PR5 com CAP. ....	61
Figura 17 – Cinética da remoção de PR5 em CCA avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (20 g L <sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução 90 mg L <sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C).....	62
Figura 18 – Gráfico de isoterma de adsorção de PR5 em CCA, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (15 g L <sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução 60 - 240 mg L <sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos). ....	64
Figura 19 – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), no sistema de remoção de PR5 com CCA.....	65
Figura 20 – Gráfico de remoção de PR5 em CCA com diferentes granulometrias (100, 200 e 250 <i>mesh</i> ), utilizando os seguintes parâmetros (5 g L <sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução na concentração de 90 mg L <sup>-1</sup> para PR5; pH 2 e 7; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos). ....	67
Figura 21 – Sequência experimental do BPA: 1. Caracterização; 2. Teste de dosagem de adsorvente; 3. Teste de pH; cinética, 5. Isoterma; e 6. Teste de granulometria. ....	69
Figura 22 – Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a cinza da casca de arroz (CCA) antes e após adsorção de BPA. ....	72
Figura 23 – Avaliação de desempenho da CCA com base no pH de remoção do BPA em valores de pH de 2, 4, 7, 8 e 10 (15 g L <sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução a 100 mg L <sup>-1</sup> de BPA; 200 rpm por 120 minutos; 25 ± 2 °C).....	73
Figura 24 – Cinética da remoção de BPA em CCA avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (15 g L <sup>-1</sup> de CCA; 25 mL de solução 100 mg L <sup>-1</sup> de BPA; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C).....	74
Figura 25 – Gráfico de isoterma de adsorção de BPA em CCA, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (15 g L <sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução 60-240 mg L <sup>-1</sup> de BPA; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos). ....	76
Figura 26 – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), no sistema de remoção de BPA com CCA.....	77
Figura 27 – Gráfico de remoção de BPA em CCA com diferentes granulometrias (100, 200 e 250 <i>mesh</i> ), utilizando os seguintes parâmetros (5 g L <sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução na concentração de 100 mg L <sup>-1</sup> para BPA; pH 2 e 7; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos).....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulário dos modelos cinéticos utilizados em ensaios de adsorção.....	23
Tabela 2 – Classificação do tipo e formato da isoterma de acordo com o fator de separação (RL). .....	27
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do Preto Reativo 5.....	35
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do Bisfenol A. ....	37
Tabela 5 – Características físico-químicas do carvão ativado (Norit <sup>®</sup> SAE Super).....	40
Tabela 6 – Área superficial total do carvão ativado pulverizado (CAP) e da cinza da casca de arroz (CCA). .....	41
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos utilizados na remoção de PR5 com carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA). .....	45
Tabela 8 – Parâmetros isotérmicos de PR5 com carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA).....	46
Tabela 9 – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) do Carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA). .....	49
Tabela 10 – Resultado da análise de área específica e porosidade (método BET e <i>t-plot</i> ) do Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Cinza da Casca de Arroz (CCA).....	52
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de PR5 em CAP. ....	59
Tabela 12 – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a remoção de PR5 em CAP. ....	60
Tabela 13 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de PR5 em CAP. ....	61
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de PR5 em CCA.....	63
Tabela 15 – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, para a remoção de PR5 em CCA. ....	64
Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de PR5 em CCA.....	65
Tabela 17 – Parâmetros cinéticos utilizados na remoção de BPA com a cinza da casca de arroz (CCA). .....	70
Tabela 18 – Parâmetros isotérmicos de PR5 com a cinza da casca de arroz (CCA).....	71
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de BPA em CCA.....	75

Tabela 20 – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a remoção de BPA em CCA. ....	76
Tabela 21 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BPA em CCA.....	77

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CCA	Cinza da Casca de Arroz
DE	Desreguladores Endócrino
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>PCZ</sub>	Potencial de Carga Zero
PR5	Preto Reativo 5
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Introdução .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Objetivos .....</b>	<b>17</b>
1.2.1 Objetivo Geral.....	17
1.2.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>CAPÍTULO 2: REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Referencial Teórico.....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Adsorção .....	18
2.1.2 Fundamentos da Adsorção.....	18
2.1.3 Fatores que Influenciam a Adsorção .....	20
2.1.4 Cinética de Adsorção .....	21
2.1.5 Equilíbrio de Adsorção .....	23
2.1.6 Isoterma de adsorção .....	24
2.1.7 Termodinâmica .....	30
<b>2.2 Adsorventes .....</b>	<b>31</b>
2.2.1 Adsorção com carvão ativado.....	31
2.2.2 Resíduos Agrícolas e Agroindustriais.....	32
2.2.2.3 <i>Adsorção com cinza da casca de arroz</i> .....	33
<b>2.3 Corantes .....</b>	<b>34</b>
2.3.1 Preto Reativo 5.....	34
<b>2.4 Bisfenol A.....</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO PRETO REATIVO 5.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Objetivos .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Metodologia .....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Materiais .....	40
3.2.2 Métodos .....	41
3.2.2.1 <i>Caracterização dos adsorventes CAP e CCA</i> .....	41
3.2.2.2 <i>Procedimento experimental</i> .....	43
3.2.2.2.1 <i>Remoção de PR5 em carvão ativado pulverizado (CAP)</i> .....	43
3.2.2.2.2 <i>Remoção de PR5 em cinza da casca de arroz (CCA)</i> .....	44
3.2.2.2.3 <i>Aplicação dos modelos cinéticos e de isoterma</i> .....	45

3.2.2.2.4 <i>Estudo de otimização granulométrica da cinza da casca de arroz (CCA) na remoção de PR5</i> .....	46
3.2.2.2.5 <i>Procedimentos analíticos</i> .....	47
<b>3.3 Resultados e Discussão</b> .....	<b>47</b>
3.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes.....	47
3.3.2 Remoção de PR5 com Carvão Ativado Pulverizado e Cinza da Casca de Arroz... 54	
3.3.2.1 <i>Teste de dosagem de CAP e CCA</i> .....	54
3.3.2.2 <i>Avaliação de desempenho do CAP e CCA em diferentes valores de pH</i> .....	56
3.3.2.3 <i>Estudo cinético e isoterma de remoção do PR5 com CAP</i> .....	57
3.3.2.4 <i>Estudo cinético e isoterma de remoção de PR5 com CCA</i> .....	62
3.3.2.5 <i>Remoção de PR5 com cinza de casca de arroz em diferentes granulometrias</i> .	66
<b>3.4 Conclusão</b> .....	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 4: ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO BISFENOL A COM CINZA DE CASCA DE ARROZ</b> .....	<b>68</b>
<b>4.1 Objetivos</b> .....	<b>68</b>
<b>4.2 Metodologia</b> .....	<b>68</b>
4.2.1 Reagentes .....	69
4.2.2 Procedimento experimental .....	69
4.2.2.1 <i>Remoção de BPA em cinza da casca de arroz (CCA)</i> .....	69
4.2.2.2 <i>Estudo de otimização granulométrica da cinza da casca de arroz (CCA) na remoção de BPA</i> .....	71
4.2.2.3 <i>Procedimentos analíticos</i> .....	72
<b>4.3 Resultados</b> .....	<b>72</b>
4.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes.....	72
4.3.2 Avaliação de desempenho da cca em diferentes valores de pH .....	73
4.3.3 Remoção de BPA com Cinza de Casca de Arroz .....	74
4.3.4 Remoção de BPA com Cinza de Casca de Arroz com diferentes granulometrias .	78
<b>4.4 Conclusão</b> .....	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>80</b>
<b>5.1 Conclusões</b> .....	<b>80</b>
<b>5.2 Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>82</b>

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 Introdução

Desde 1970, uma nova classe de contaminantes orgânicos, também chamados de "micropoluentes" (MPs), tais como corantes (ASHRAFI et al., 2014; ISLAM et al., 2018), desreguladores endócrinos (ORIMOLADE et al., 2018; SUDHAKAR et al., 2015), fármacos (ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016; CUNHA et al., 2019), entre outros, vêm sendo sistematicamente detectados em corpos d'água no mundo. Podem causar diferentes efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente mesmo em baixas concentrações (WARDENIER et al., 2019).

O corante preto reativo 5 é um dos corantes mais empregados na indústria têxtil, o qual produz a coloração azul escuro após a dissolução, devido à presença de anéis aromáticos ligados aos grupos azo, grupamento que apresenta alta resistência à degradação biológica, gerando como subproduto aminas, que são substâncias tóxicas que causam graves danos ao organismo dos seres vivos podendo atingir o sistema nervoso central, sistema digestivo, particularmente no fígado de seres humanos e com potencial mutagênico e carcinogênico (AFSHARNIA et al. 2017; BILAL et al. 2017; EL-ZAWAHRY et al. 2016).

Outro poluente presente no ambiente, devido ao aumento no consumo de produtos plásticos, é o Bisfenol A (BPA), que é amplamente utilizado na produção desse setor industrial (BAUTISTA-TOLEDO, 2014). O BPA é um desregulador endócrino, que apresenta efeito semelhante ao estrogênio, e é uma molécula que vem sendo estudada devido à sua característica antioxidante e por ser altamente resistente à degradação química e biológica (TOLEDO et al., 2005). Sua detecção tem ocorrido em concentrações traço ( $\text{ng L}^{-1}$ ) em água potável (BAUTISTA-TOLEDO, 2014) e a exposição constante a esse poluente pode acarretar bioacumulação no organismo ou biotransformação, podendo transformar-se em subprodutos com maior potencial de dano ao corpo humano (BILA; DEZOTTI, 2007).

Devido ao aumento da presença de micropoluentes em água, como os corantes e o BPA, que apresentam em suas estruturas moleculares ligações fortes que não são facilmente biodegradáveis, metabolizados ou divididos em compostos menos tóxicos, comparado com outros tipos de contaminantes (GAN et al., 2018; KAMALUDIN et al., 2018), métodos eficientes e financeiramente viáveis na remoção de contaminantes em água vêm sendo estudados. O tratamento de água, em sua maioria, é realizado utilizando-se tratamento físico,



químico ou combinação de ambos (AKDOGAN, 2014). O tratamento físico pode envolver o processo de evaporação da água e decantação do corante, tendo como produto final a formação de lodo, que precisa ser destinado a um local apropriado, como por exemplo, aterro industrial (AKKAYA, 2015). O tratamento químico envolve a utilização de processos oxidativos do contaminante, transformando ou eliminando-os parcialmente, e por utilizarem reagentes químicos neste tipo de tratamento, pode haver formação de um novo subproduto (KAMMRADT, 2004), demandando tratamento do subproduto gerado.

A adsorção é bem aplicada e estudada na remoção de poluentes, sendo considerada uma técnica vantajosa por apresentar potencial de utilização em plantas de tratamento de água com espaço reduzido, e com fácil adaptação em processos de estações que já estão em funcionamento dependendo das propriedades do adsorvente. O carvão ativado, derivado de diferentes materiais, é utilizado já há muito tempo, apresentando bons resultados para a remoção de contaminantes presentes na água (WONG et al., 2018). Visando à obtenção de carvão ativado de baixo custo, o uso de biossorbentes é considerado uma alternativa interessante (AKDOGAN et al., 2014; PEREIRA et al. 2018; WONG et al., 2018), com especial atenção aos resíduos agroindustriais, o que agrega vantagem econômica e de caráter ambiental a um material que seria descartado (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; HOPPEN, 2019).

Estudos utilizando carvão ativado derivado de resíduos agroindustriais, tem demonstrado boa aplicabilidade e eficiência na remoção de contaminantes (PEREIRA et al., 2018; WAKKEL et al., 2019), dentre eles a casca de arroz. Este subproduto é um dos resíduos agroindustriais com maior geração no Brasil, o que se deve ao fato do país ser um dos maiores produtores do mundo, com produção de aproximadamente 7,21 milhões de toneladas por ano (CONAB, 2020). Na literatura pode-se encontrar a aplicação da casca de arroz em estudos de remoção de contaminantes como os metais pesados como alumínio, cádmio, cobre, chumbo e zinco em águas residuárias (FENG et al., 2004), e a remoção de corantes como o Direct Red-31, Direct Orange-26 (SAFA; BATTI, 2011) e a remoção de bisfenol A (BALARAK et al., 2019).

Baseando-se no contexto da presença de micropoluentes em água ser uma realidade, o presente estudo buscou avaliar a utilização de um resíduo agroindustrial, a cinza de casca de arroz, na remoção de micropoluentes como o corante preto reativo 5 (PR5) e o bisfenol A (BPA), com a finalidade de garantir a ausência destes em água.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a eficiência dos adsorventes carvão ativado comercial (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA) na remoção dos micropoluentes corante preto reativo 5 (PR5) e Bisfenol A (BPA) em água, averiguando a eficiência de um carvão derivado de resíduo.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar a influência dos parâmetros tempo de contato, dosagem de adsorvente, pH da solução e concentração de PR5 sobre a adsorção do contaminante em carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA);
- Avaliar o comportamento adsorptivo da cinza da casca de arroz na remoção de Bisfenol A;
- Investigar a cinética por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, e definir qual melhor descreve a remoção de PR5 e BPA em CAP e CCA;
- Averiguar a capacidade adsorptiva dentre os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, qual melhor descreve a isoterma de adsorção de PR5 e BPA em CAP e CCA;
- Avaliar o efeito da granulometria da cinza de casca de arroz na remoção de PR5 e BPA

## **CAPÍTULO 2: REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Referencial Teórico**

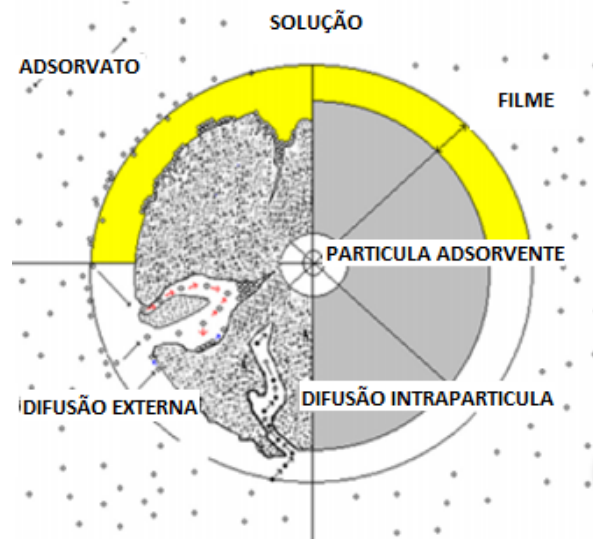
#### **2.1.1 Adsorção**

Um método que vem sendo estudado e empregado no tratamento de água é a adsorção (AKDOGAN, 2014). Esta técnica tem se mostrado potencialmente vantajosa por poder ser utilizada em plantas de tratamento de água com espaço reduzido ou facilmente adaptável em estações que já estão em funcionamento. Para avaliar a eficácia de um adsorvente no processo de adsorção, podem ser avaliados parâmetros como a sua capacidade de adsorção, taxa de adsorção, resistência mecânica, possibilidade de regeneração e opções de reutilização. Entre estes, a capacidade adsorvente é o parâmetro mais importante que desempenha um papel vital no processo geral de adsorção. De forma geral, para avaliar o desempenho do material adsorvente, são realizados experimentos de equilíbrio e isotermas de sorção que descrevem a interação do adsorvente com o adsorvato (YADAV; SINGH, 2017).

#### **2.1.2 Fundamentos da Adsorção**

De modo geral, a adsorção envolve a interação de duas fases podendo ser líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido (COONEY, 1999). No processo de adsorção, tem-se de modo geral, dois componentes: a espécie que se acumula na superfície do adsorvato, e a superfície sólida onde há o acúmulo no adsorvente (RUTHVEN, 1984). O processo adsorptivo fundamenta-se na separação através de interação de fenômenos físicos na transferência de massa. Quando o adsorvato entra em contato com a superfície do adsorvente, há uma interação do componente diluído com a superfície do adsorvente, como representado na Figura 1.

**Figura 1** – Diferentes formas de interação com a superfície adsorvente



**Fonte:** Adaptado de Belaid et al. (2013).

A adsorção pode ocorrer na forma de adsorção química ou adsorção física, sendo classificada pelas forças envolvidas no processo, as quais podem ocorrer separadamente ou associadas. A adsorção física é classificada como reversível, ocorre em multicamada com atuação das forças de ligação de Van der Waals que apresentam longo alcance, porém são ligações fracas. Na adsorção química, as moléculas do processo são sobrepostas na superfície do adsorvente devido a atuação de ligações covalentes, e ocorrem em monocamadas (LAVRENKO et al., 2018). No Quadro 1 é possível analisar as principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

**Quadro 1** – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível em uma faixa ampla de temperaturas
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não ocorre transferência de elétrons apesar de poder ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons ocorre, levando à formação de ligações entre o adsorvato e a superfície

**Fonte:** Ruthven (1984).

### 2.1.3 Fatores que Influenciam a Adsorção

Alguns fatores podem influenciar a adsorção, como o pH do meio, a solubilidade do soluto, a natureza do adsorvente, a temperatura e a dosagem de adsorvente (JAVADIAN; GHAEMY; TAGHAVI, 2014). A combinação desses fatores juntamente com a característica da superfície do material, pode gerar condições ideais para um melhor desempenho no processo de adsorção (NASCIMENTO, 2014). Dentre os fatores, pode-se destacar:

- **Área Superficial**

Diante de um processo, que de modo geral envolve contato de uma substância líquida ou gasosa com uma superfície sólida, quanto menor a partícula e dependendo da porosidade do material, maior pode ser a sua área superficial de contato livre, o que tende a tornar o processo adsorptivo mais eficiente. Em partículas maiores a área superficial de contato é menor, reduzindo a capacidade adsorptiva do material (SEKAR et al., 2004), podendo tornar o processo menos eficiente pela menor disponibilidade de superfície do adsorvente para a interação com o adsorvato.

- **Temperatura**

Segundo Nascimento (2014), o aumento da temperatura no sistema afeta diretamente o grau de agitação das moléculas, mudando sua energia cinética, mobilidade das espécies do adsorvato, podendo ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, o que ocasiona mudança na solubilidade do adsorvente. Além disso, pode alterar a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda a camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, se houver alteração na viscosidade da solução. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção, podendo alterar também o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006). Os processos físico-químicos podem ter alterações consideráveis das taxas de velocidade da reação com a variação da temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005).

- **pH e o potencial de carga zero (PZC)**

O pH pode influenciar no comportamento do material em relação ao tipo de carga que pode estar presente na superfície do material e o grau de ionização do soluto (GUILHEN, 2018). O Ponto de Carga Zero (PCZ) do material indica o valor do pH em que a superfície

do material se encontra neutro (SILVA, 2012). Este valor indica que quando o pH da solução se encontra acima do  $pH_{PCZ}$  do adsorvente, a superfície do mesmo se encontra carregada negativamente. Por sua vez, quando o pH da solução está abaixo do  $pH_{PCZ}$  do material, este estará carregado predominantemente com cargas positivas (ACEVEDO et al., 2015). O pH é considerado um parâmetro muito importante nos estudos de adsorção, principalmente ao avaliar os íons hidrogênio que apresentam forte capacidade competitiva e podem ionizar as superfícies de adsorventes (RATTANAPAN et al., 2017; TOTLANI et al., 2012). A mudança no pH da solução pode causar a dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente no processo de adsorção em solução aquosa (ISLAM et al., 2018).

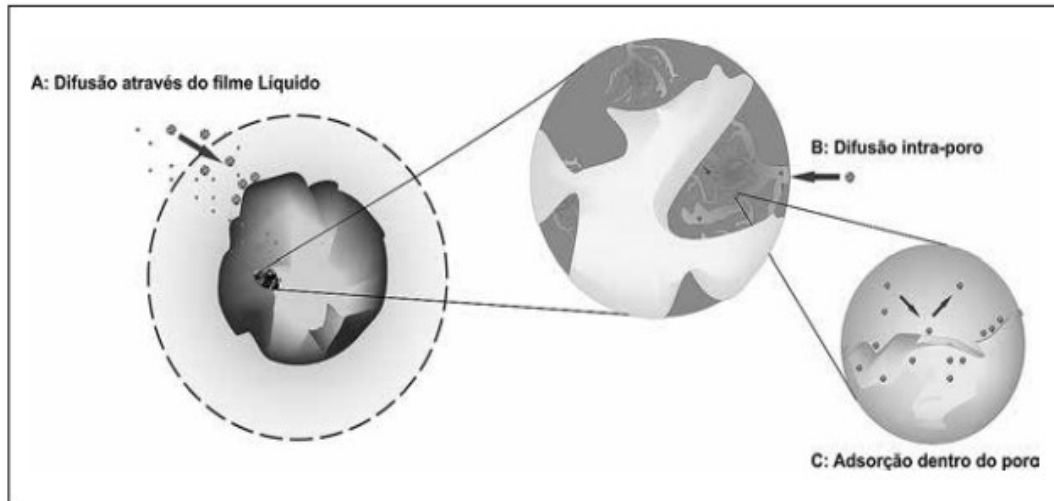
#### 2.1.4 Cinética de Adsorção

Cinética de adsorção pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais internas desta partícula. A velocidade de interação adsortiva pode ser alterada ao mexer em algumas variáveis, tais como: temperatura, pH, tamanho das partículas e distribuição dos poros (NASCIMENTO, 2014).

Quando o adsorvato entra em contato com a superfície do adsorvente, há uma interação do componente diluído com a superfície do adsorvente. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (NASCIMENTO, 2014), conforme representado na Figura 2:

- *Transferência de massa externa:* corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- *Difusão no poro:* a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.
- *Difusão na superfície:* a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

**Figura 2** – Etapas da cinética de adsorção



**Fonte:** Nascimento (2014).

Segundo Nascimento (2014), a transferência de massa pode ser afetada com a alteração de concentração do adsorvato e pela agitação, ou seja, o aumento na concentração do sistema pode aumentar a difusão da solução na superfície do adsorvente. Na difusão do poro, principalmente em materiais microporosos, a adsorção pode ter sua eficiência e velocidade afetada com modificações no sistema como a temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. A difusão da superfície ocorre em adsorventes homogêneos e esféricos, onde o adsorvato difundirá no interior da partícula que apresenta poros distribuídos de forma homogênea.

Para avaliar a velocidade com que o poluente pode ser removido, alguns modelos cinéticos são utilizados para estudar os controles das reações químicas, difusão e transferência de massa que ocorrem na adsorção (NASCIMENTO, 2014). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 1 – Tabela 1) descreve a fisissorção, sendo utilizado em sistemas líquido-sólido, onde a adsorção é baseada na capacidade do sólido em reter o analito na superfície, e na maioria dos estudos é utilizada em casos específicos, onde o tempo inicial de contato é avaliado entre 20 e 30 minutos. Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreve a quimissorção utilizando forças de valência na troca e compartilhamento de elétrons no sistema entre adsorvente e adsorvato (Equação 2 – Tabela 1) (NASCIMENTO, 2014). Weber e Morris desenvolveram o modelo de difusão intrapartícula em 1962 (WU; TSENG; JUANG, 2009) e de acordo com este modelo, a adsorção de um soluto é controlada pelo processo de difusão; um gráfico da capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) versus a raiz

quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) deverá gerar uma linha reta (Equação 3 - Tabela 1) (CHAKRAPANI et al., 2010).

**Tabela 1** – Formulário dos modelos cinéticos utilizados em ensaios de adsorção.

Modelo	Equação	Equação linearizada	Número da Equação
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(1)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	(2)
Difusão Intrapartícula		$q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + C$	(3)

**Legenda:** ( $q_e$ ) razão entre a massa de contaminante/adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ); ( $q_t$ ) massa de contaminante adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ); ( $k_1$ ) constante do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ); ( $k_2$ ) constante do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ); ( $C$ ) constante associada à largura da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ); ( $k_p$ ) constante do modelo de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

**Fonte:** Tran et al. (2017).

### 2.1.5 Equilíbrio de Adsorção

De modo geral, o equilíbrio de adsorção ocorre em um sistema quando a concentração da fase líquida atinge uma concentração constante, o equilíbrio (NASCIMENTO, 2014). Para quantificar a eficiência de remoção do adsorvente no equilíbrio, são utilizadas equações para averiguar a taxa de remoção (Equação 4) e a capacidade adsortiva do material em estudo (Equação 5) (EREN; ACAR, 2006).

$$n (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q_e \text{ exp} = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \cdot V \quad (\text{Eq. 5})$$

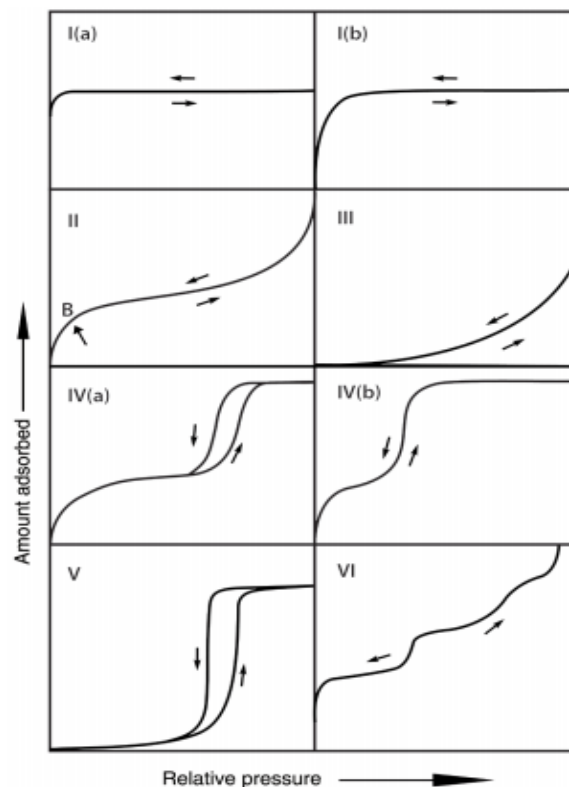
em que:  $q_e$ : capacidade adsortiva no ponto de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_0$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$ : volume da solução (L);  $W$ : proporção de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ ).



### 2.1.6 Isoterma de adsorção

Isotermas são modelagens matemáticas que podem expressar a capacidade adsorviva de um material experimentalmente. São diagramas que demonstram a variação da concentração do adsorvato em um sistema com o adsorvente, em uma temperatura específica (COONEY, 1999). De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), há oito tipos de isoterma, as quais podem ser separadas e classificadas de acordo com o tamanho dos poros: isotermas do tipo I podem ser aplicadas a materiais microporosos ( $<200\text{\AA}$ ), isotermas do tipo II, III e VI podem ser aplicadas a materiais não-porosos ou macroporos, e as isotermas do tipo IV e V a materiais mesoporosos ( $200\text{-}500\text{\AA}$ ). Os diferentes tipos de isoterma estão representadas na Figura 3.

**Figura 3** – Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.



**Fonte:** Thommes et al. (2015).

Segundo Thommes et al. (2015), as isotermas do tipo I, em sua maioria ocorrem em sólidos microporosos. Apresentam um formato côncavo em relação ao eixo  $p/p_0$ . Podem se dividir em dois tipos: tipo I (a) são características em materiais com diâmetro de poro inferior a 1 nm e tipo I (b) encontradas em materiais com maior distribuição de poros na superfície e com diâmetro superior a 1 nm e inferior a 2,5 nm.

As isotermas do tipo II são mais comuns na fisissorção de gases em adsorventes não porosos ou macroporos (diâmetro superior a 2,5 nm), e podem ser reversíveis. Apresentam como característica um ponto B, região que indica a saturação da monocamada e o início da sobreposição da multicamada do material adsorvente.

Isotermas do tipo III apresentam uma forma convexa, as interações entre a molécula e o material adsorvente são fracas, e em geral as moléculas se agrupam sobre locais favoráveis da superfície do adsorvente. Diferente da isoterma do tipo II, a isoterma de tipo III não apresenta um ponto B, mas o material tem uma saturação finita.

Isoterma do tipo IV são determinadas em relação a interação entre adsorvente e as moléculas no estado de condensação. Se assemelham a de tipo II, por apresentar adsorção em mono e multicamada. Nesse tipo de isoterma há condensação de gases no poro do adsorvente, tendo-se pressão  $p$  menor que a pressão de saturação do líquido  $p_0$  ( $p < p_0$ ). Outra característica da isoterma do tipo IV é a formação de platô de saturação final, que divide a isoterma do tipo IV em duas: a do tipo IV(a), que é acompanhada da histerese da condensação capilar, ou seja, o comportamento da largura do poro está ligado ao sistema e a temperatura; e do tipo IV(b), que são completamente reversíveis e comuns em mesoporos cônicos e cilíndricos.

Isotermas do tipo V se assemelham a de tipo III devido à baixa interação adsorvente adsorbato. Na parte alta ( $p < p_0$ ) o preenchimento dos poros ocorre devido ao agrupamento molecular sobre o material adsorvente.

A isoterma do tipo VI ocorre em superfície uniforme não porosa em camada por camada (multicamada), e sua capacidade adsorptiva é fortemente influenciada pela temperatura.

Os modelos de isotermas mais utilizadas na maioria dos estudos são Langmuir e Freundlich, por levarem em consideração a avaliação de dois parâmetros (*qe versus Ce*), sendo possível a avaliação da capacidade máxima de adsorção do material analisado. Já as isotermas envolvendo três ou mais parâmetros, como o modelo de Redlich-Peterson, requererem o desenvolvimento de métodos não lineares (GIRISH, 2017; YADAV; SINGH, 2017; NASCIMENTO, 2014).

### ***Isoterma de Langmuir***

A equação do modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção (CONNERY, 1999). Essa isoterma 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.

Segundo Faust (1929), a equação de Langmuir foi originalmente derivada de considerações cinéticas. Mais tarde, ela foi derivada com base na mecânica estatística, termodinâmica, a lei da ação de massa, a teoria das taxas de reação absolutas e a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann. A derivação cinética considerou a camada adsorvida em equilíbrio dinâmico com a fase gasosa. Uma certa fração das moléculas que atingem os locais descobertos se condensará e será mantida pelas forças da superfície por um tempo finito e será considerada como adsorvida; o restante será refletido. Aquelas moléculas que atingem os locais já ocupados irão imediatamente evaporar novamente como se tivessem sido refletidas.

A Equação 6 representa o modelo não linear e a Equação 7 a forma linearizada do modelo (LANGMUIR I, 1916).

$$qe = \frac{q_{max} \cdot KL \cdot Ce}{1 + KL \cdot Ce} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{Ce}{qe \text{ exp}} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{Ce}{q_{max}} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que:  $q$  é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $KL$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ); e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Um fator a ser analisado e considerado neste modelo é o  $RL$  (fator de separação) (Tabela 2), que se refere ao grau de desenvolvimento adsorptivo, em que os gráficos podem apresentar várias formas e fornecer o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 4. É calculado com base nos valores obtidos de  $q_{max}$  e  $KL$  e é dado pela Equação 8.

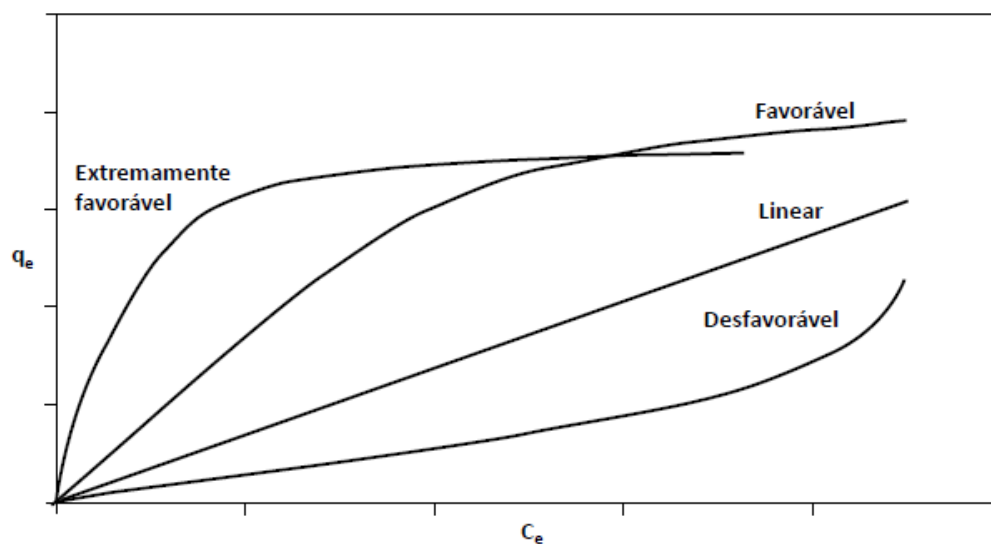
$$RL = \frac{1}{1 + KL \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 8})$$

**Tabela 2** – Classificação do tipo e formato da isoterma de acordo com o fator de separação (RL).

FATOR DE SEPARAÇÃO	TIPO DE ISOTERMA	FORMATO
$RL = 0$	Irreversível	Horizontal
$RL < 1$	Favorável	Côncava
$RL = 1$	Linear	Linear
$RL > 1$	Desfavorável	Convexo

Fonte: Silva (2017); Tran et al. (2017).

Com base nos dados da isoterma com o fator de separação (RL) apresentados na Tabela 2, os gráficos podem se apresentar de diferentes formas, conforme Figura 4, fornecendo informações importantes sobre o possível mecanismo de adsorção. Ao analisar as diferentes formas de isotermas é possível fazer uma análise preliminar sobre o processo de adsorção no sistema. Por exemplo, analisando a forma linear, é possível considerar que a massa de adsorvente é proporcional a concentração no sistema do líquido (NASCIMENTO, 2014).

**Figura 4** – Possíveis formas de modelos de isotermas com base no fator de separação (RL) do material.

Fonte: Nascimento (2014).

### ***Isoterma de Freundlich***

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida que descreve uma adsorção não ideal e reversível, não restrita a formação de monocamada. O modelo é uma expressão empírica que considera sólidos heterogêneos e a distribuição exponencial dos sítios de

adsorção e suas energias, podendo ser aplicada para adsorção em multicamadas (FOO; HAMEED, 2010), e um dos primeiros a trazer a relação quantidade de material adsorvido e a concentração na solução (NASCIMENTO, 2014). No modelo de Freundlich não se assume que o volume de moléculas adsorvidas apresente um valor limite à medida que  $C_e$  aumenta, implicando que o modelo apresente falhas em altas concentrações (SHAW, 1992). A isoterma de Freundlich é representada na forma não linear pela Equação 9 e linear pela Equação 10 (COONEY, 1998):

$$qe = KF \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\log qe_{exp} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 10})$$

em que:  $qe$  é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (g ou mol de adsorvato por g de adsorvente);  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ );  $K$ ,  $n$  são coeficientes determinados empiricamente, sendo  $K$  relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, e  $n$  dado em função da força de ligação da adsorção.

Na determinação de  $K_F$  e  $1/n$ , a partir da regressão linear, um gráfico de  $q$  versus  $\log C_e$  fornecerá uma inclinação de  $1/n$  e um intercepto  $\log K_F$  (NASCIMENTO, 2014). A heterogeneidade do material no modelo de Freundlich é representado por  $1/n$ , sendo que quanto mais próximo de zero é esta razão, mais heterogênea é a superfície do material (BELHACHEMI; ADDOUN, 2011) e melhor sua capacidade adsortiva (FAUST, 1929).

### ***Isoterma de Redlich-Peterson***

A equação da isoterma de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos adsortivos em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (FAUST, 1929). É representada pela Equação 11.

$$qe = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (\text{Eq. 11})$$

em que:  $qe$  é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (g ou mol de adsorvato por g de adsorvente);  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ );  $K$ ,  $n$  são coeficientes determinados empiricamente, sendo  $K$  relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, e  $n$  dado em função da força de ligação da adsorção.

A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando  $\beta$  tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando  $\beta$  tende a zero (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Redlich-Peterson é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados e, na maioria destes casos, o valor de  $\beta$  é próximo de 1, indicando que os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir (NASCIMENTO, 2014).

#### ***Isoterma de Adsorção Brunauer, Emmett e Teller (BET)***

A isoterma BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), com a finalidade da generalização do tratamento ideal de monocamada (modelo de Langmuir) para contabilizar a adsorção em multicamadas. O modelo BET é baseado nas suposições simplificadas de que cada molécula na primeira camada adsorvida serve como um local para a adsorção de uma molécula na segunda e assim por diante. O conceito de localização, portanto, prevalece em todas as camadas, e as forças de interações mútuas são negligenciadas. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de van der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente (FAUST, 1929; NASCIMENTO, 2014). O calor de adsorção, da segunda e das camadas subsequentes é considerado igual ao calor de liquefação do líquido, portanto, diferente do calor de adsorção da primeira camada. A expressão da isoterma BET pode ser derivada por uma extensão do argumento cinético apresentado para a isoterma de Langmuir ou por um argumento termodinâmico. A Equação (Equação 12) resultante para a isoterma de equilíbrio BET é:

$$qe = \frac{BC_e \cdot Q_{BET}}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (B-1) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (\text{Eq. 12})$$

em que:  $C_s$  é a concentração de saturação de um adsorvato ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $B$  é a constante relacionada à energia de interação com a superfície; e  $QBET$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação de monocamada ( $\text{mol g}^{-1}$ ).

Através do formato da isoterma de BET, é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material. As isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio, cujo objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume ( $V_a$ ) em condição padrão de temperatura e pressão ( $0^\circ\text{C}$  e  $760\text{ Torr}$ ), enquanto a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura utilizada (FAUST, 1929). Com base no gráfico BET torna-se possível realizar a classificação da isoterma segundo a IUPAC (Figura 3).

### 2.1.7 Termodinâmica

Na termodinâmica as propriedades do adsorvente são consideradas independentes da temperatura e concentração das moléculas adsorvidas. Ou seja, o adsorvente é termodinamicamente inerte. Nessas condições, pode-se considerar as moléculas adsorvidas como uma fase distinta, e o efeito do adsorvente é limitado à criação de campo de força, cuja natureza detalhada não precisa ser especificada. O sistema, portanto, é dividido em duas partes, uma consistindo em toda a parte que está sob a influência das forças superficiais, que é a fase superficial, e a outra é o restante da solução, a fase em massa, que está livre dos efeitos de superfície (FAUST, 1929).

Segundo Nascimento (2014), o estudo termodinâmico é utilizado para avaliar o comportamento de um material adsorvente. De modo geral, é definida com base no comportamento da energia do material e na energia do sistema em uma determinada temperatura. Os parâmetros envolvidos no estudo da adsorção estão ligados a variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), que pode ser calculada pela Equação 13, ou com base na entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) e a entropia ( $\Delta S^\circ$ ) representado pela Equação 14.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 14})$$

em que:  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia de Gibbs;  $\Delta H^\circ$  é a variação da entalpia de adsorção,  $\Delta S^\circ$  é a variação da entropia;  $T$  é a temperatura (K); e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/(K mol)).

A energia de Gibbs pode definir como o sistema se comporta, se de forma espontânea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) ou não espontânea ( $\Delta G^\circ > 0$ ). Quando não houver deslocamento no sistema, define-se como equilíbrio ( $\Delta G^\circ = 0$ ). O processo de adsorção pode ser classificado quanto á energia de entalpia, onde a reação é exotérmica ( $\Delta H^\circ < 0$ ) se no processo é liberada energia, e endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0$ ) se a energia foi absorvida.

A entropia ( $\Delta S$ ) está relacionada a desordem do sistema, quanto mais desordenado o sistema maior sua entropia ( $\Delta S^\circ > 0$ ); do mesmo modo, quanto menor a desordem menor a entropia ( $\Delta S^\circ < 0$ ) (NASCIMENTO, 2014; TAN et al., 2008).

## 2.2 Adsorventes

No processo de adsorção podem ser utilizados diversos materiais adsorventes, sendo o carvão ativado o mais empregado. Para viabilizar economicamente sua utilização, o carvão ativado pode ser derivado de diferentes materiais, e fontes de baixo custo como resíduo agroindustrial têm despertado interesse, trazendo vasta vantagem econômica e de caráter ambiental (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010). Estudos que utilizam resíduo na produção de carvão ativado demonstraram um bom potencial na remoção de contaminantes como metais pesados, hidrocarbonetos, pesticidas e fenóis (WAKKEL et al., 2019).

### 2.2.1 Adsorção com carvão ativado

O carvão é uma das formas do carbono, e apresenta característica anfótera (BARBOSA et al., 2014). De modo geral, sua capacidade adsortiva está ligada a características como a área superficial, a estrutura de poros, a baixa porcentagem de material inorgânico e aos grupos químicos de superfície (ALSLAIBI et al., 2013), características que podem ser atingidas com a ativação térmica ou química do material, melhorando sua capacidade adsortiva. Muitos estudos já foram realizados utilizando carvão ativado avaliando a remoção de contaminantes como fármacos, desreguladores endócrinos, pesticidas (JEIRANI et al., 2016) e até compostos radioativos (FISCHER et al., 2019).



O carvão ativado pode ser utilizado na forma granular ou pulverizada. O carvão ativado granular (CAG) é utilizado em maior frequência como adsorvente de gases devido ao tamanho médio de poros ser superior àquele observado para o carvão ativado pulverizado (CAP), podendo ser também usado em líquidos, mas necessita de um tempo maior para a adsorção. Já o carvão pulverizado é mais utilizado no tratamento de líquidos, por apresentar uma superfície de contato superior ao granular (FISCHER et al., 2019). Em estudo que avaliou a remoção de corantes como violeta de metil e preto reativo utilizando carvão ativado granular, foram encontrados valores de capacidade adsortiva de 95 mg g<sup>-1</sup> (AZIZIAN et al., 2009) e 39,02 mg g<sup>-1</sup> (AHMAD; HAMEED, 2010), respectivamente. Já em estudos que utilizaram carvão ativado pulverizado na remoção do corante *direct orange*, foi encontrado o valor de capacidade adsortiva de 147,30 mg g<sup>-1</sup> (CARVALHO et al., 2019).

A melhor capacidade adsortiva utilizando carvão ativado pulverizado, pode estar associado a fatores como ao comportamento do pH<sub>pzc</sub> do adsorvente, interação eletrostática (ACEVEDO et al., 2015; GIACOMNI et al., 2017) e a disponibilidade de maior área superficial nos ensaios com carvão ativado pulverizado, o que implica no aumento da área de contato (FISCHER et al., 2019).

### 2.2.2 Resíduos Agrícolas e Agroindustriais

O Brasil é considerado o celeiro do mundo, devido seu grande potencial de produção agrícola, o que após o beneficiamento desses alimentos há um grande volume e variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais gerados (ASIM et al., 2015). Visando dar um fim sustentável e agregar valor a esses resíduos, a transformação em carvão ativado ou aplicação direta desses subprodutos como adsorvente é uma alternativa viável e pode ser promissora em tratamento para a remoção de micropoluentes, já que carvão ativado comercial é o que acaba encarecendo o processo adsortivo (SANTOS et al., 2017). Além disso, a utilização desses resíduos pode ser favorecida pela composição destes: lignina, celulose e hemicelulose (FURLA et al., 2018), que tem presente em sua estrutura sítios adsortivos como éter, carbonil, carboxil, grupos amina e hidroxila, capazes de adsorver espécies metálicas por meio de troca iônica ou processos de complexação (SALLEH et al., 2011).

### 2.2.2.3 Adsorção com cinza da casca de arroz

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção mundial de arroz foi de 497,82 milhões de toneladas referente à safra 2019/2020 (CONAB, 2019). No Brasil, a safra 2019/2020 de produção de arroz foi de 7,21 milhões de toneladas, com destinação quase que exclusivamente para o mercado interno (CONAB, 2019). Deve-se destacar que o parâmetro utilizado para avaliar a produção do arroz internacionalmente é a casca de arroz, ou seja, pode-se dizer que o que é produzido de arroz também se produz em termos de quantidade de casca de arroz.

A utilização da casca de arroz, além de evitar o descarte no meio ambiente, agrega valor econômico ao resíduo (SAIDELLES et al., 2012), além de apresentar diferentes finalidades, tais como matéria prima na produção de compostos sílicos, produção de cimento e concreto (FOLETTTO et al., 2005), podendo ainda ser aplicado nas indústrias de polpa de suco para aumentar a quantidade de fibra do produto, na indústria de celulose e como material combustível em indústrias (LORENZETT et al., 2012).

Apesar de sua grande utilidade nos setores citados anteriormente, o problema associado a utilização de casca de arroz como combustível é o grande volume de cinzas que são produzidas (LORENZETT et al., 2012). Em um levantamento realizado em uma única indústria de beneficiamento de arroz, diariamente são produzidos 54 m<sup>3</sup> de cinza na queima da casca (SAIDELLES et al., 2012).

Uma alternativa viável que vem sendo estudada e empregada com a cinza de casca de arroz é a sua aplicação como adsorvente (FOLETTTO et al., 2005) na remoção de diversos contaminantes como íons metálicos (SRIVASTAVA et al., 2006), óleo em superfícies (CHOU et al., 2001; PROCTOR, 2000), remoção de arsênio de água (SAHA et al., 2001), metais como chumbo e mercúrio (FENG et al., 2004), tetraciclina (CHEN et al., 2016), corantes (VASQUES et al., 2011) e Bisfenol A (ORIMOLADE et al., 2018; SUDHAKAR et al., 2015). A cinza de casca de arroz é um material que vem sendo estudado e demonstra ser uma alternativa viável, devido ao grande volume gerando em escala nacional e pelo custo de produção. Diante do exposto, a utilização da adsorção utilizando casca de arroz pode ser interessante no tratamento de água, podendo a etapa de adsorção ser implementada junto aos métodos usuais (físicos, químicos e físico-químicos) e até implementada em plantas de estação de tratamento de água em funcionamento (BOEHLER et al., 2012).

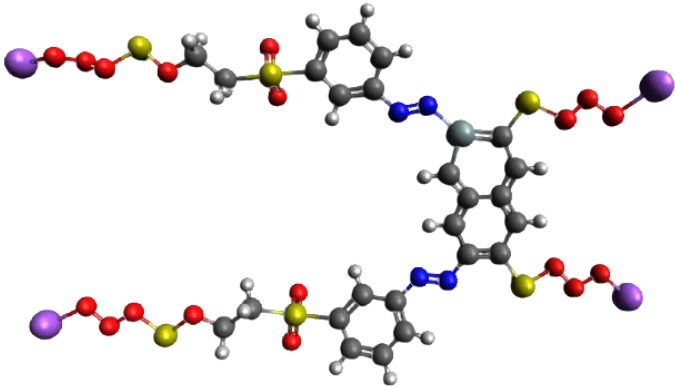
## 2.3 Corantes

No mundo, diversas indústrias de diferentes setores utilizam corantes. Estima-se que são produzidos 100.000 diferentes corantes direcionados à indústria têxtil de acabamento, com uma produção anual estimada em 2016 de 700.000 toneladas (JÓ'ZWIAK et al., 2016). Os corantes podem ser classificados pela interação com a fixação na fibra do tecido, são eles: Reativos, Diretos, Ácidos, Cuba, Enxofre, Pré-Metalizados, Branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 2000). O grupo dos corantes reativos com a função Azo representa mais de 65% da utilização dos corantes comerciais disponíveis (ZANONI; YAMANAKA, 2016), e por serem pertencentes a classe dos corantes dispersos, são muito utilizados na fixação de tecidos sintéticos, tendo como característica o grupo cromóforo azo ( $-N=N-$ ) na molécula, ligação ( $\sigma-\pi$ ) resistente e sua oxidação pode gerar como subproduto aminas e outras substâncias tóxicas (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estudos demonstram que a ingestão de água contendo corantes Azo, aumenta as chances de desenvolver câncer no intestino delgado, além de mutações genéticas (AFSHARNIA et al., 2017; EL-ZAWAHRY et al., 2016).

### 2.3.1 Preto Reativo 5

O corante preto reativo 5 (PR5) pertence ao grupo cromóforo azo e é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil. Em sua estrutura há uma fração diazo e quatro grupos fenólicos. Apresenta uma cor azul escura após ser diluído em solução aquosa, fato que ocorre pela presença de anéis aromáticos ligados aos grupos azo (MANE et al., 2007), conforme representado na Tabela 3. Além de sua característica recalcitrante e difícil degradação, é considerado um composto tóxico, principalmente em sua forma hidrolisada, segundo estudo realizado com bactérias e crustáceos (BILAL et al., 2017; RAMSAY; NGUYEN, 2002). Para sua fixação em fibras de tecido, é necessária uma concentração relativamente alta, aproximadamente 40 g de corante em 70 a 150 L de água, devido à grande competitividade do grupo vinilsulfona da molécula, sendo que a porção que não é fixada à fibra é lançada no efluente. Devido à sua característica recalcitrante, um estudo realizado com corante preto reativo 5 averiguou que o tempo de meia-vida nas condições de pH 7 a 25 °C pode ser de aproximadamente 46 anos, além de ser considerado agente genotóxico em sua forma hidrolisada testado em bactérias bioluminescentes (VASCONCELOS et al., 2016; WEBER; STICKNEY, 1993).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do Preto Reativo 5.

CARACTERÍSTICAS	FÓRMULA MOLECULAR
	
<b>Nome genérico</b>	Cl Reativo Preto 5
<b>Fórmula química</b>	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
<b>Absorbância máx. no comprimento de onda</b>	$\lambda_{MÁX}$ (nm) 597-599
<b>Massa molecular</b>	991,8 g mol <sup>-1</sup>
<b>Classe</b>	Vinilsufona
<b>Cromóforo</b>	Azo
<b>pKa</b>	3,8-6,9

Fonte: PUBCHEM (2020); Saroyan et al. (2019).

A presença de corantes pode acarretar danos relativos ao meio ambiente como poluição visual e problemas relacionados à saúde que o corante pode trazer se não tratado corretamente, como problemas associados ao sistema nervoso central, sistema digestivo, particularmente no fígado de seres humanos e com potencial mutagênico e carcinogênico (AFSHARNIA et al. 2017; BILAL et al., 2017; EL-ZAWAHRY et al., 2016), devido aos danos, se faz necessário a remoção de contaminantes com o corante da água. Estudos foram realizados, avaliando a remoção de preto reativo 5, via adsorção, utilizando semente de macadâmia, com a concentração inicial de 91 mg L<sup>-1</sup>, obtendo a dosagem de 50 g L<sup>-1</sup>, com uma capacidade adsortiva de 1,14 mg g<sup>-1</sup> (FELISTA; WANYONYI; ONGERA, 2020). Em estudo utilizando casca de banana, o autor utilizou a concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, dosagem de 0,6 g L<sup>-1</sup>, obtendo uma capacidade adsortiva de 13,14 mg g<sup>-1</sup> (MUNAGAPATI et al., 2018), no estudo com dolomita, o autor utilizou a concentração inicial de 80 mg L<sup>-1</sup>, a dosagem de 1 g L<sup>-1</sup> obtendo a capacidade adsortiva de 13,14 mg g<sup>-1</sup> (ZIANE et al., 2018), dentre outros. Em estudo utilizando casca de batata, a concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>,

dosagem de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , obtendo uma capacidade adsortiva de  $4,71 \text{ mg g}^{-1}$  (SAMARGHANDY et al., 2011).

## 2.4 Bisfenol A

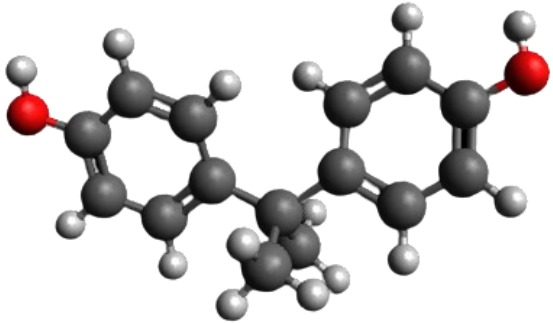
Segundo Bila e Dezotti (2007), a exposição a algumas substâncias químicas pode trazer efeitos colaterais à saúde, mesmo em quantidades muito baixas, podendo desregular o sistema endócrino, podendo acarretar problemas como o crescimento e a reprodução nos humanos. Desreguladores endócrinos (DEs) são compostos de origem exógena que exercem várias funções endócrinas quando em doses específicas, como síntese e transporte hormonal, mas ao serem desregulados podem trazer efeitos adversos à saúde em um organismo ou em seus descendentes. Uma substância muito aplicada na indústria na produção de bens de consumo é o Bisfenol A (BPA) (SUNGUR et al., 2014), que tem sido encontrado em amostras de esgoto doméstico, efluente e lodo biológico (BILA; DEZOTTI, 2007).

O Bisfenol A (BPA), que é um desregulador endócrino pode ser encontrado em adesivos, papéis para fax, revestimentos de latas de conservas, frascos de alimentos para bebês, em alguns polímeros usados no tratamento dentário (BILA; DEZOTTI, 2007), na fabricação de resinas fenólicas, poliacrilatos, poliésteres, produção de resinas epóxi e policarbonatos, tornando a resina utilizada na produção de plásticos mais líquida e facilitar o processo de laminação (SUNGUR et al., 2014). Em 2018, o uso estimado somente nos Estados Unidos chegou a 5 milhões de toneladas (JALAL et al., 2018), fato que implica em uma maior presença de BPA no meio ambiente. Estudo realizado por Petrakis et al. (2017) demonstrou que a exposição ao BPA durante a gravidez pode agregar triglicerídeos hepáticos em descendentes, além dos riscos associados a obesidade gerada pela desregulação hormonal, doenças cardiovasculares, diabetes tipo 2, distúrbios osteomusculares e alguns tipos de câncer (BLUHER, 2016; JAKOBSEN et al., 2018; KAMALUDIN et al., 2018).

Segundo Arnold et al. (2013), o autor traz algumas quantidades média de detecção de BPA e a legislações da quantidade permitida em água superficial em alguns continentes, na Europa variou de  $0,014$  a  $5,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e na Ásia de  $0,095$  a  $0,19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Os limites toleráveis de ingestão de BPA na Europa pelas autoridades de segurança alimentar e nos Estados Unidos da América pela Agência de proteção ambiental é de  $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de massa corpórea/dia. A dose oral de referência proposta pelo Sistema Integrado de Informação de

Risco da USEPA (IRIS) para o BPA é de 0,05 mg kg<sup>-1</sup> de massa corporal/dia. Estudo realizado em água superficial por Souza et al. (2012) quantificaram valores de BPA abaixo do limite de detecção, valores de 0,007 µg L<sup>-1</sup>. No Brasil não há um limite máximo estabelecido pelas autoridades. Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades físico-químicas do Bisfenol A.

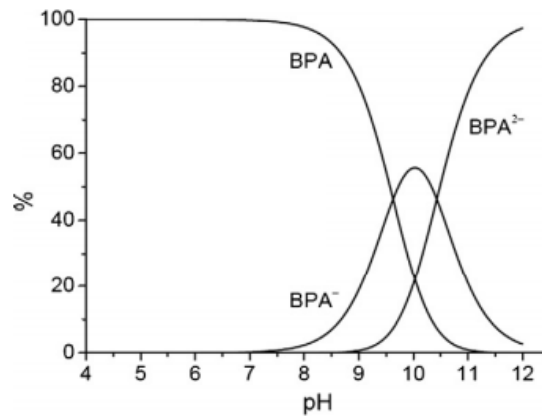
**Tabela 4** – Propriedades físico-químicas do Bisfenol A.

CARACTERÍSTICAS	FÓRMULA MOLECULAR
	
<b>Nome genérico</b>	Bisfenol A
<b>Fórmula química</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
<b>Absorbância máx. no comprimento de onda</b>	λ <sub>MÁX</sub> (nm) 271-276
<b>Massa molecular</b>	228,1 g mol <sup>-1</sup>
<b>Ponto de Fusão</b>	153,0 (°C)
<b>Ponto de Ebulição</b>	360,5(°C)
<b>pKa</b>	9,6 a 10,2

Fonte: PUBCHEM (2020); Tsai et al. (2006).

O estudo do pH é um fator importante e determinante no tratamento, sendo que sua variação pode aumentar ou diminuir a remoção e capacidade adsorptiva, alterando a ionização e especiação de adsorvato (SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019), como é o caso do BPA, em que a variação do pH da solução pode resultar em diferentes espécies químicas de do composto, como representado na Figura 5 (DONG et al., 2010). O pKa do bisfenol A está na faixa de 9,6-10,2, formando o ânion bisfenolato entre pH 9-10 (TSAI; LAI; SU, 2006).

**Figura 5** – Diagrama de especiação química do BPA.



**Fonte:** Adaptado Dong et al. (2010).

Pode-se observar que o pH das soluções encontram-se em equilíbrio aproximadamente no intervalo de 9,6 a 11,2. O BPA pode estar na forma ionizada, principalmente ânions monos ou divalentes (BPA<sup>-</sup> e BPA<sup>2-</sup>), em valores de pH entre 7 e 12, mantendo sua forma praticamente inalterada em pH de 4 a 7 (DONG et al., 2010). Essa característica pode resultar em uma redução na remoção do BPA por adsorção em pH mais alcalino devido às interações eletrostáticas repulsivas presentes na superfície carregada do material (BHATNAGAR; ANASTOPOULOS, 2017). Comportamento oposto pode também ocorrer, dependendo do pH<sub>pcz</sub> do material, fazendo com que ocorra uma melhor interação com a superfície do material se esta estiver carregada positivamente.

Na literatura, é possível encontrar trabalhos utilizando diferentes materiais adsorventes para a remoção de BPA. **Orimolade et al. (2018) realizaram estudo de remoção de bisfenol A utilizando cinza de casca de arroz** com ativação química, aplicando dosagem de 8 g L<sup>-1</sup>, em que os autores obtiveram uma remoção de 4,29 mg g<sup>-1</sup>. Chang et al. (2012), em estudo de remoção de bisfenol A também utilizando cinza de casca de arroz modificada com ativação química e sob pressão com gás inerte, conseguiram utilizar uma dosagem inferior a 0,1 g L<sup>-1</sup> obtendo remoção de 181,19 mg g<sup>-1</sup>. Em outro estudo, Lazim et al. (2015) avaliaram a remoção de bisfenol A utilizando casca de coco e a fibra de coco com tratamento químico, utilizando uma dosagem de adsorvente de 3 g L<sup>-1</sup>, e obtiveram capacidade de remoção de 4,31 e 4,16 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO PRETO REATIVO 5

Este capítulo refere-se à primeira e segunda etapa do presente trabalho. Na primeira etapa foram realizadas as caracterizações dos materiais adsorventes (carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA)) na remoção do corante preto reativo 5 (PR5).

### 3.1 Objetivos

- Determinar as características físico-químicas dos materiais adsorventes utilizados neste trabalho (Carvão Ativado Pulverizado - CAP e Cinza da Casca de Arroz - CCA), bem como avaliar como essas características influenciam na adsorção de PR5.
- Avaliar a capacidade adsorvente dos materiais adsorventes na remoção do corante PR5.

### 3.2 Metodologia

O trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA), com objetivo de verificar a eficiência da cinza da casca de arroz em comparação ao carvão ativado pulverizado comercial na remoção do corante Preto Reativo 5. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma com as etapas do estudo proposto.

**Figura 6** – Sequência experimental de adsorção do PR5: 1. Caracterização; 2. Teste de dosagem de adsorvente; 3. Teste de pH; 4. Cinética; 5. Isoterma; e 6. Teste de granulometria.

Caracterização	Dosagem	pH
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH pcz</li> <li>✓ DRX</li> <li>✓ MEV</li> <li>✓ EDS</li> <li>✓ FTIR</li> <li>✓ BET</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2</li> <li>✓ PR5 = 25 mL 90 mg L</li> <li>✓ CAP = 0,2, 0,3 e 0,4 g L</li> <li>✓ CCA = 5, 10 e 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2, 4, 7, 8 e 10</li> <li>✓ PR5 = 25 mL 90 mg L</li> <li>✓ CAP = 0,4 g L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>
Cinética	Isoterma	Granulometria
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2 e 7</li> <li>✓ PR5 = 25 mL 90 mg L</li> <li>✓ CAP = 0,4 g L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2</li> <li>✓ PR5 = 25 mL 60, 90,120, 180 e 240 mg L</li> <li>✓ CAP = 0,4 g L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25, 35 e 45 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 40 min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2 e 7</li> <li>✓ PR5 = 25 mL 90 mg L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Granul.= 100, 200, 250 mesh</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>

Fonte: Próprio autor.



### 3.2.1 Materiais

Os ensaios foram realizados com padrão analítico de Preto Reativo 5 ( $\geq 99\%$  pureza), com massa molar  $991,8 \text{ g mol}^{-1}$ , adquirido da empresa Sigma-Aldrich®.

Como materiais adsorventes, foram utilizados carvão ativado pulverizado e cinza de casca de arroz. O carvão ativado pulverizado (Norit® SAE Super) foi cedido pela empresa Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda, cujas especificações podem ser observadas na Tabela 5. Previamente a seu uso, o material foi seco a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa por 24 horas, e armazenado em dessecador.

**Tabela 5** – Características físico-químicas do carvão ativado (Norit® SAE Super).

<b>Características do carvão ativado (Norit® SAE Super) da Cabot Ltda</b>	
Número de iodo	1050
Índice de adsorção pelo azul de metileno (IAM)	$24 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$
Área superficial total	$1150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Densidade aparente	$425 \text{ kg m}^{-3}$
Diâmetro de partícula $> 150 \text{ }\mu\text{m}$ (% em massa)	3%
Diâmetro de partícula $D_{50}$	$15 \text{ }\mu\text{m}$
pH	Alcalino

**Fonte:** Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda.

A Cinza da Casca de Arroz (CCA) foi cedida por uma indústria de beneficiamento de arroz, localizada no município de Turvo (SC). Na usina de beneficiamento do grão, a casca de arroz é queimada para o aquecimento das caldeiras atingindo a temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , e desta forma, são geradas as cinzas como subproduto do beneficiamento energético. A granulometria do material foi determinada a partir de peneiramento utilizando peneiras granulométricas, obtendo-se tamanhos de  $60 \text{ mesh}$  (*in natura*) e de  $100$  a  $250 \text{ mesh}$ , granulometria da cinza da casca de arroz *in natura*. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais - UTFPR, no Departamento de Engenharia Civil.

A determinação da área superficial dos materiais (CAP e CCA) foi realizada a partir de análise BET, conforme apresentado na Tabela 6.

**Tabela 6** – Área superficial total do carvão ativado pulverizado (CAP) e da cinza da casca de arroz (CCA).

Material adsorvente	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Carvão ativado pulverizado comercial (CAP)	914,3
Cinza da casca de arroz (CCA) 60 <i>mesh</i>	57
Cinza da casca de arroz (CCA) 100 <i>mesh</i>	68,16
Cinza da casca de arroz (CCA) 200 <i>mesh</i>	67,68

**Fonte:** Próprio autor.

### 3.2.2 Métodos

#### 3.2.2.1 Caracterização dos adsorventes CAP e CCA

De forma a investigar as características físico-químicas do carvão ativado em pó (CAP) e da cinza de casca de arroz (CCA) e como estas poderiam influenciar no comportamento do processo adsorptivo de preto reativo 5 (PR5), os materiais adsorventes foram submetidos a diferentes análises de caracterização, os quais serão descritos na sequência. Os resultados obtidos a partir dessa caracterização serão consideradas quanto à adsorção de Bisfenol A (Capítulo 4).

Foram consideradas como técnicas de caracterização a determinação da morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (KAMANGKOON; SAENJUM; SIRITHUNYALUG, 2016), a identificação da estrutura cristalina por difração de raio-x (DRX) (CORDEIRO et al., 2014; ZHANG et al., 2015), a análise química dos grupos funcionais a partir da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (CHAVES et al., 2009; FERREIRA et al., 2015), a determinação da área superficial e porosidade a partir do método BET, e o estado elétrico da superfície dos adsorventes (carga superficial) a partir do método pH<sub>PCZ</sub> (PERILLI et al., 2014; VIJAYAKUMAR et al., 2012).

A avaliação da morfologia do material adsorvente a partir do MEV foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura (TESCAN VEGA3 LMU), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A avaliação da composição do material foi realizada por EDS utilizando o microscópio eletrônico de varredura (ZEISS EVO MA 15), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Nos procedimentos de MEV e EDS,

ambos os materiais foram colocados sobre um porta amostras, fixados com fita de cobre e levados à metalização com ouro, para posteriormente serem analisadas.

A avaliação da estrutura cristalina dos materiais foi realizada em aparelho DRX (Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu-K $\alpha$ ), localizada no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR.

A análise de infravermelho indica a existência dos diversos grupos funcionais na superfície dos materiais. A partir dessa análise, pode-se justificar como a presença ou ausência de determinados grupos podem estar relacionadas aos mecanismos de remoção, auxiliando na avaliação da eficiência de cada material. Para a esta análise, uma massa do material (CAP e CCA) *in natura* foi misturada com brometo de potássio (KBr) na proporção de 1:100, ambos previamente secos em estufa a 100 °C por 24 horas, para a máxima evaporação da água dos materiais, sendo a pastilha obtida com o auxílio de uma prensa hidráulica. A análise foi realizada utilizando espectrofotômetro (Shimadzu IRAffinity-1 FTIR), localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Os dados de área superficial e porosidade dos materiais foram obtidos pelo método BET utilizando o analisador de área superficial (NOVA 4000e- Quantachrome), pertencente ao Laboratório de Mineralogia do Solo pertencente ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR. Empregou-se como adsorvato o gás nitrogênio e como líquido refrigerante o nitrogênio líquido, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção. A análise de cada amostra durou cerca de 4h, e foi realizada a temperatura ambiente, na faixa de pressão relativa (p/p<sub>0</sub>) entre 0,04 – 1,0.

A determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) do CAP e da CCA foi realizada a partir da adaptação das metodologias descritas por Perilli et al. (2004) e Vijaiakumar et al. (2012). O procedimento foi realizado utilizando-se incubadora com agitação orbital temporizada modelo TE-4200 (Tecnal®) e medidor de pH modelo mPA-210 (MS TECNOPON®). Em Erlenmeyers de 125 mL, adicionou-se como eletrólito 50 mL da solução de KCl (0,01 mol L<sup>-1</sup>) e 50 mg de adsorvente. Os valores de pH nominais (2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12) foram ajustados com soluções de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e os frascos foram mantidos sob agitação constante por 24 horas a 200 rpm e temperatura de 25 ± 1 °C. Após o período de agitação, novas medidas de pH foram realizadas.

### 3.2.2.2 Procedimento experimental

Em todos os ensaios referentes à remoção de PR5, foram realizados testes com branco (água) para verificar uma possível interferência nos resultados por fatores paralelos às variáveis pré-definidas (temperatura, pH, agitação), não tendo-se observado qualquer alteração. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 3.2.2.2.1 Remoção de PR5 em carvão ativado pulverizado (CAP)

Primeiramente, foi averiguada a melhor dosagem de adsorvente a ser utilizada. Para tanto, foi adicionado em erlenmeyers de 125 mL, volume de 25 mL de solução de PR5 a 90 mg L<sup>-1</sup> e três diferentes doses de CAP (0,2, 0,3 e 0,4 g L<sup>-1</sup>). As amostras foram submetidas a agitação constante a 200 rpm, temperatura de 25 ± 1 °C por 120 minutos em agitador orbital temporizado (modelo TE-4200 - Tecnal®). Os parâmetros selecionados foram escolhidos com base nos estudos realizados pelo grupo de estudos do LTPA.

A segunda etapa consistiu em averiguar um melhor desempenho do CAP e CCA na remoção de PR5 em relação ao pH do meio. O estudo foi realizado utilizando a melhor dosagem de adsorvente, com variação do pH da solução em 2, 4, 7, 9, 10 e 12.

O estudo cinético de PR5 por CAP foi realizado em triplicata e em dois valores de pH, 2 e 7. Em cada erlenmeyer de 125 mL, foi adicionada massa de carvão pulverizado na proporção de 0,4 g L<sup>-1</sup>, adicionando-se volume de 25 mL de solução contendo corante PR5 a 90 mg L<sup>-1</sup> em ambos os valores de pH, temperatura ambiente de 25 ± 2 °C durante 60 min, na rotação de 200 rpm. Durante o estudo cinético, foram recolhidas alíquotas da solução nos tempos 2,5, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, de forma a avaliar o comportamento do processo ao longo do tempo. Cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo da marca Unifil (gramatura de 80 g m<sup>-2</sup>, faixa branca) e a quantificação foi realizada a partir da leitura da absorbância das amostras em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 598 nm, considerando-se a curva de calibração apropriada.

Para o ensaio das isotermas e termodinâmica, em cada erlenmeyer de 125 mL foi adicionada massa de carvão de 0,4 g L<sup>-1</sup> e volume de 25 mL de solução de diferentes concentrações de PR5 (60, 90, 120, 180, 240 mg L<sup>-1</sup>), sendo submetidos a agitação constante a 200 rpm por um período de 40 minutos, em três temperatura diferentes (25, 35 e 45 ± 2 °C). Cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo, e a quantificação foi realizada a partir da leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 598 nm, considerando-se curva de calibração.

### ***3.2.2.2 Remoção de PR5 em cinza da casca de arroz (CCA)***

Os ensaios de remoção de PR5 por CCA foram realizados em pH 2, devido a uma maior remoção se comparado a outras faixas analisadas no pré-teste. Assim como avaliado para o PR5, foi averiguada a melhor dose de adsorvente, considerando-se volume de 25 mL de PR5 a  $90 \text{ mg L}^{-1}$  e três diferentes doses de CCA ( $5, 10$  e  $15 \text{ g L}^{-1}$ ), sendo essas dosagens superiores devido à diferença do material e ativação utilizada. As amostras submetidas a agitação constante a 200 rpm, temperatura de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  por 120 minutos.

Para o ensaio cinético, em cada erlenmeyer de 125 mL foi adicionada massa de CCA na proporção de  $15 \text{ g L}^{-1}$ , e volume de 25 mL de solução contendo corante PR5 a  $90 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo o conjunto submetido a agitação constante a 200 rpm por um período de 480 minutos em temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Foram recolhidas alíquotas da solução nos tempos 2,5, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 e 360 minutos, de forma a avaliar o comportamento do processo ao longo do tempo. Cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo, e a quantificação foi realizada a partir da leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 598 nm, considerando-se curva de calibração.

Para o ensaio das isotermas e termodinâmica, em cada erlenmeyer de 125 mL foi adicionada massa de cinza de casca de arroz correspondente a  $15 \text{ g L}^{-1}$  e volume de 25 mL de solução de diferentes concentrações de PR5 ( $60, 90, 120, 180, 240 \text{ mg L}^{-1}$ ), foram submetidos a agitação constante a 200 rpm por um período de 60 minutos, analisando em três temperatura diferentes  $25, 35$  e  $45 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298, 308$  e  $318 \text{ K}$ , respectivamente). Cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo, e a quantificação foi realizada a partir da leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 598 nm, considerando-se curva de calibração apropriada. Os parâmetros cinéticos na remoção de PR5 com CAP e CCA podem ser visualizados de forma resumida no Tabela 7.

**Tabela 7** – Parâmetros cinéticos utilizados na remoção de PR5 com carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA).

Parâmetros	CAP	CCA
Volume (mL)	25	25
Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	0,4	20
PR5 (mg L <sup>-1</sup> )	90	90
pH	2 e 7	2
Temperatura (°C)	25 ± 2	25 ± 2
Rotação (rpm)	200	200
Faixa de coleta (min)	2,5 - 60	5 - 360

Fonte: Próprio autor.

### 3.2.2.2.3 Aplicação dos modelos cinéticos e de isotermas

No estudo cinético, é possível analisar a redução da concentração do PR5 na solução com o passar do tempo ( $t$ ) de contato com o material. Com base nos resultados obtidos, os dados foram tratados em um gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , sendo aplicado o ajuste linear. Com o valor de  $q_e$  calculado obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem, foi possível analisar os dados pelo modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 1), já que este modelo precisa do valor de  $q_e$  antes de sua aplicação. Na aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem (Eq. 2), um gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  foi utilizado, e novamente utilizou-se o ajuste linear. Por fim, para a cinética foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula (Eq. 3), onde o gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  é ajustado não-linearmente.

Os dados obtidos no estudo, vão ser aplicados nos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O valor de  $q_e$  *exp*, capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>) obtida experimentalmente, foi calculada pela Equação 5. Para aplicação da equação do modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, um gráfico de  $q_e$  *exp* versus  $C_e$  foi construído, utilizando-se as Equações 6, 9 e 11, respectivamente. Os parâmetros no estudo da isoterma de PR5 utilizando os adsorventes CAP e CCA podem ser visualizados de forma resumida no Tabela 8.

**Tabela 8** – Parâmetros isotérmicos de PR5 com carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA).

Parâmetros	CAP	CCA
Volume (mL)	25	25
Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	0,4	20
PR5 (mg L <sup>-1</sup> )	60	60
	90	90
	120	120
	180	180
	240	240
Tempo de equilíbrio (min)	40	240
pH	2	2
Rotação (rpm)	200	200

Fonte: Próprio autor.

#### 3.2.2.2.4 Estudo de otimização granulométrica da cinza da casca de arroz (CCA) na remoção de PR5

Buscando melhorar a eficiência de remoção de PR5 com a cinza de casca de arroz, foram realizados ensaios utilizando diferentes granulometrias do material, obtidas de acordo com a NBR NM 248 (2003). Para obtenção das diferentes granulometrias, a cinza de casca de arroz foi colocada em estufa a 100 °C por período de 24 horas. Em seguida, realizou-se a moagem da cinza com o auxílio de um moinho de panelas, encaminhando-se o material para peneiramento em peneira analíticas de 100 e 200 *mesh*, que foram colocadas em ordem crescente, por 5 minutos.

Para esta avaliação, em um erlenmeyer de 125 mL, em pH 2 e 7, utilizou-se as dosagens de 5 g L<sup>-1</sup> e 25 mL de PR5 e concentração de 90 g L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers permaneceram sob agitação por 4 (quatro) horas, em uma rotação de 200 rpm a 25 ± 2 °C. As amostras foram filtradas utilizando-se filtro de seringa 0,22 µm e a concentração residual foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (Adaptado de CHERIFI et al., 2013; PRAPAGDEE et al., 2016; XU et al., 2014). Para esse experimento, foi necessário o uso de filtro de seringa visto que a reduzida granulometria do material (100 e 200 *mesh*), o adsorvente não era retido pelo filtro quantitativo. Ainda, foram realizados testes de retenção do analito, não tendo-se verificado retenção do mesmo pelo filtro.

### 3.2.2.2.5 Procedimentos analíticos

As amostras foram quantificadas utilizando espectrofotometria UV-vis, em um comprimento de onda específico, que para o PR5 é de 598 nm.

Para a determinação da concentração residual dos contaminantes nas amostras foram construídas curvas analíticas para quantificação do PR5 utilizando as concentrações de 0,5, 1, 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup> de PR5. Para cada pH testado com PR5 foi construída uma curva analítica de calibração, o menor ajuste das curvas analíticas de calibração do PR5 no presente estudo foi ( $R^2 > 0,997$ ). Com base nas curvas analíticas foi possível averiguar a concentração adsorvida.

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

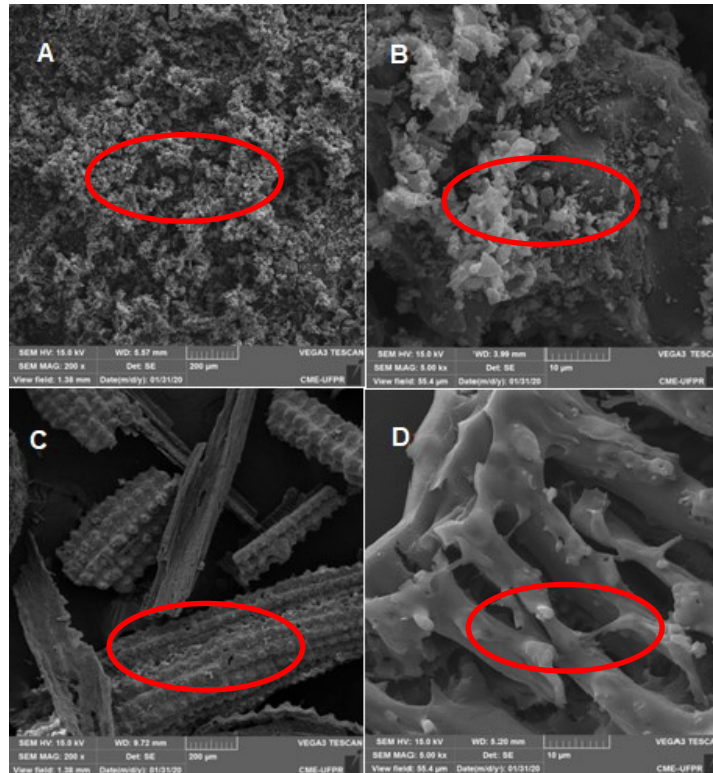
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CAP e CCA**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de averiguar a morfologia da superfície dos adsorventes do presente estudo. Com a análise foi possível observar as fibras que fazem parte da morfologia da estrutura de casca de arroz e a rugosidade do carvão ativado pulverizado. As superfícies do CAP e CCA aparentam irregularidade e presença elevada de sílica (DELLA et al., 2001), o que pode evidenciar uma tendência em reter moléculas em sua estrutura facilitando a acumulação na superfície do material.

Na Figura 7, com aumento de 200 e 5000 vezes, é possível observar as irregularidades da superfície dos materiais adsorventes, que possuem dimensões e morfologias variadas sobre toda a superfície do carvão ativado pulverizado (A; B) e da cinza da casca de arroz (C; D).



**Figura 7** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do CAP em (A) 200 X e (B) 5000 X, e da CCA em (C) 200 X e (D) 5000 X.



**Fonte:** Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR.

Segundo Li et al. (2017), a superfície do carvão ativado pulverizado (CAP) tem como característica superfície plana e áspera, sendo um material poroso. No presente estudo, considerando a análise de MEV, não foi possível visualizar a porosidade dos materiais analisados.

Bie et al. (2015) e Battezzore et al. (2014), em seus estudos com cinza de casca de arroz, obtiveram imagens semelhantes e descreveram o material como uma superfície externa lisa e estrutura densa, coberta por protuberâncias ordenadas. A análise EDS revela que a superfície externa é constituída por  $\text{SiO}_2$  denso. Nas superfícies externas há uma camada intermediária reticular solta, que é feita de placas cruzadas, conhecidas como colmeias reticulares estruturais, que podem ser visualizadas no presente trabalho. A análise elementar das amostras de CAP e CCA foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), representado no Tabela 9.

**Tabela 9** – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) do Carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA).

ELEMENTOS	CAP	CCA
C	87,96%	-
O	8,44%	57,61%
Na	0,22%	-
Mg	0,70%	-
Al	0,20%	-
Si	0,38%	41,88%
S	0,42%	-
Ca	1,44%	0,15%
Fe	0,24%	-
K	-	0,36%

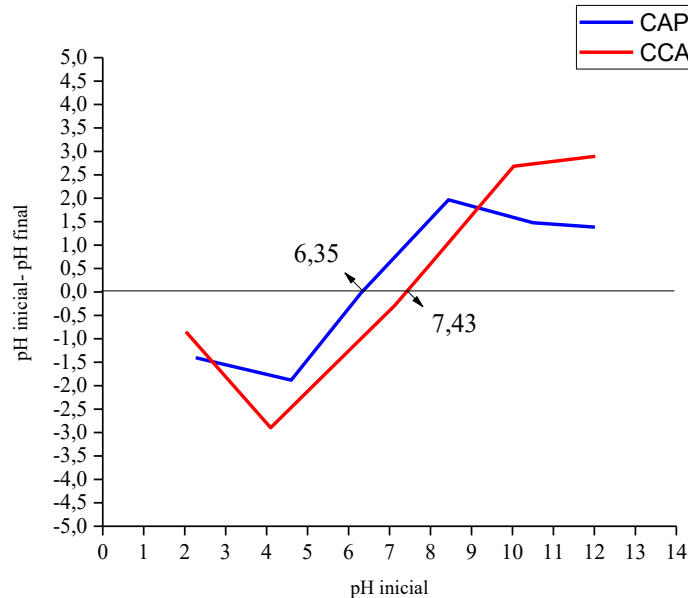
Fonte: Próprio autor.

- **Ponto de Carga Zero do CAP e CCA**

Os carvões ativados, classificados como material anfótero, podem apresentar comportamento ácido ou básico, dependendo de como sua superfície está ionizada (ACEVEDO et al., 2015), o que leva a definir a carga superficial do adsorvente e o estado do contaminante na solução (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016). De modo geral, o potencial de carga zero (PZC) é definido como a condição de solução na qual a densidade de carga superficial é igual zero (TRAN et al., 2017).

Em substâncias aniônicas, a adsorção é favorável em pH ácido, devido ao  $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , onde a superfície do material adsorvente se encontrará carregada positivamente, com cátions. Em substâncias que possuam característica catiônica, a adsorção será mais favorável em superfícies com cargas negativas devido ao  $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  (ACEVEDO et al., 2015; AL-DEGS et al., 2000). Na Figura 8 é possível visualizar a representação gráfica indicando o ponto de carga zero dos adsorventes utilizados no estudo (CAP e CCA).

**Figura 8** – Gráfico de caracterização do potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) dos materiais adsorventes carvão ativado pulverizado (CAP) e cinza da casca de arroz (CCA).



**Fonte:** Próprio autor.

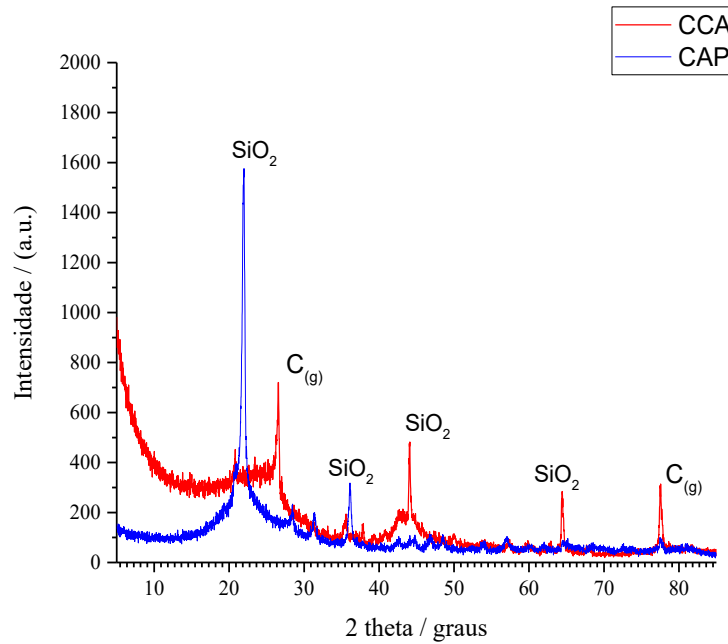
Para este estudo foram obtidos valores de  $pH_{PCZ}$  de 6,35 para o CAP e 7,43 para a CCA. Esses valores são semelhantes aos encontrados por Carvalho et al. (2019) para o CAP (6,00) e Vieira et al. (2012) para a CCA (7,45). O conhecimento do  $pH_{PCZ}$  pode ser um fator importante para favorecer a adsorção e a capacidade adsortiva do material. Dependendo do comportamento do contaminante e do tipo do comportamento do material com base nas cargas disponíveis, a adsorção pode ser favorecida pela atração de cargas opostas do adsorvente com a molécula do contaminante. O valor de  $pK_a$  auxilia na identificação do comportamento eletrostático do contaminante em relação ao meio, podendo favorecer ou dificultar a adsorção dependendo do meio em que se encontra. Para o PR5, tem-se  $pK_a$  variando de 3,8 a 6,9 (TSAI; LAI; SU, 2006). Quando o pH coincide com a faixa do  $pK_a$  do corante, o PR5 encontra-se na forma catiônica, havendo uma atração do PR5 com a superfície do material, já que o adsorvente apresentará cargas negativas em pH abaixo do seu ponto de carga zero (PCZ).

- **Difração de Raio-X do CAP e CCA**

Segundo Alberts et al. (2002), a difração de raio-x (DRX) permite fazer um comparativo na determinação e identificação das fases cristalinas presentes na maioria dos sólidos. De modo geral, a incidência de raio-x sobre um sólido faz com que ocorra uma interação que origina o fenômeno da difração estabelecendo a distância e o ângulo de difração

entre o plano originário seguindo a Lei de Bragg. Para os materiais em estudo, foi possível analisar a presença de fases cristalinas do material, mas não foi possível especificar a forma como estão arranjados. Na Figura 9 é possível observar a presença de carbono e sílica utilizando o difratograma de raios-x na análise de CAP e CCA.

**Figura 9** – Difratograma de raios-X do carvão ativado pulverizado (CAP) e da cinza da casca de arroz (CCA).



**Fonte:** Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR.

No CAP, a presença de um pico em aproximadamente 28° (2θ) indica a transformação do material em carbono grafite (KUMAR; KANNAN; KADIRVELU, 2017; TANG et al., 2017).

Foram encontrados picos entre aproximadamente 15° e 35° (2θ), o que indica a presença de sílica (TARLEY; ARRUDA, 2004) em CAP e CCA, demonstrando a transformação das fases, com a observação da formação do pico de cristobalita (polimorfo do quartzo). Cordeiro et al. (2014) e Vieira et al. (2012), em estudos com a cinza da casca de arroz, obtiveram gráficos de DRX semelhantes ao do presente estudo para CCA em 650 °C (temperatura na qual a cinza foi obtida), em que o pico de área estreita é reduzido à medida que a temperatura aumenta, demonstrando o rearranjo dos compostos cristalinos e seu teor de amorfismo, que pode ser confirmado em 22° (2θ) no CAP e 27° (2θ) na CCA. A análise mineralógica demonstra que a presença de sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) na amostra está diretamente ligada à temperatura de queima do material; quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas

temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa. Análise semelhante foi realizada com CCA por Islam et al. (2018), em que os autores apresentaram gráfico de DRX semelhante ao do presente estudo.

- **Análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

Para auxiliar na compreensão da capacidade adsortiva dos materiais em estudo, área específica e tipo de poro presente nos materiais podem ser enquadradas com base em dados da IUPAC. Os dados obtidos das isotermas de nitrogênio para os dois materiais a 77 K estão listados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Resultado da análise de área específica e porosidade (método BET e *t-plot*) do Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Cinza da Casca de Arroz (CCA).

AMOSTRAS	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>Externa</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>Microporos</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Microporos</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>médio</sub> (nm)
CAP	914,3	144,8	745,6	0,278	0,692	3,026
CCA	57,0	5,3	70,5	0,002	0,005	3,242

Legenda: S<sub>g</sub> – Área Superficial Específica; S<sub>Externa</sub> – Área Externa; S – Área; V – Volume; D - diâmetro.

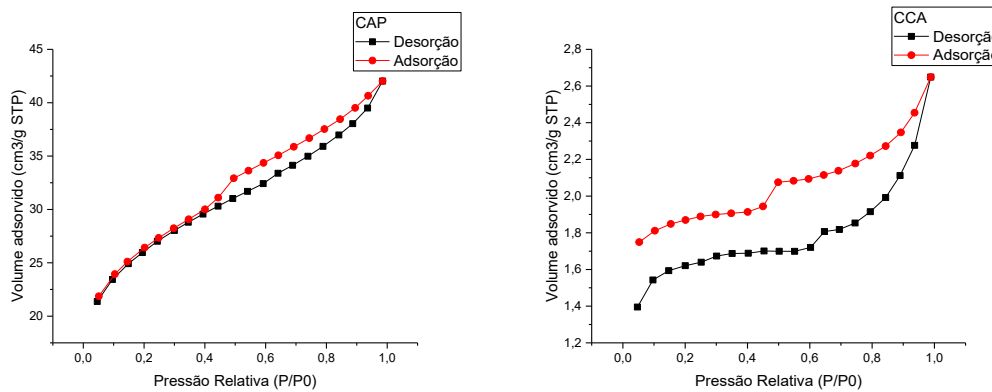
Fonte: Laboratório de Mineralogia do Solo – UFPR (2017).

Como observado na Tabela 10, a área específica do carvão ativado pulverizado (914,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), mostrou-se superior a encontrada na cinza da casca de arroz (57,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), assim como a área externa, 144,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 5,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, o que está associado a quantidade de sítios ativos no material para o processo de adsorção. Em estudos realizados avaliando a área específica de carvão ativado pulverizado e cinza de casca de arroz, foram encontrados valores de 962,0 e 80,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para CAP e CCA, respectivamente. Além da área específica, o volume total dos poros do CAP (0,692 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) é superior ao encontrado na cinza de casca de arroz (0,005 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) (BIE et al., 2015; LI et al., 2017).

Com base no gráfico de BET é possível classificar o tipo de isoterma avaliando a adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> que fornecem informações para compreensão das possíveis texturas dos materiais. O formato da isoterma de adsorção por N<sub>2</sub> (Figura 10) do CAP tem o comportamento da isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Já a CCA, apresenta uma isoterma que se assemelha as do tipo II e IV, o que se atribui à presença de sílica na CCA (SYAHBARDIA et al., 2019); as isotermas do tipo II têm como característica predominante a fisissorção, e podem ser reversíveis, em que o ponto B indica a saturação da monocamada. Também foi observado que ambas as isotermas apresentaram histerese tipo H3, ou seja, a curva referente ao processo de dessorção do N<sub>2</sub> não coincidiu com a curva de

adsorção. Os resultados da análise podem ajudar a descrever a variação das propriedades texturais entre os adsorventes examinados, neste caso, diferença entre a carvão ativado pulverizado e a cinza da casca de arroz. O fato de a CCA apresentar menor área específica e menor volume total de poros interfere diretamente na eficiência da capacidade adsortiva na remoção dos micropoluentes estudados.

**Figura 10** – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> nos materiais adsorventes pelo método BET

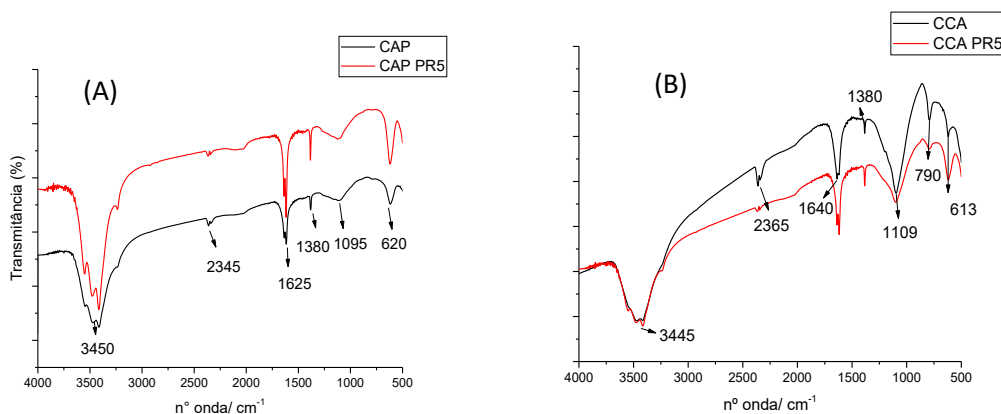


Fonte: Próprio autor.

- **Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Para detecção e especificação das superfícies dos materiais adsorventes quanto aos grupos funcionais presentes no CAP e na CCA, foi aplicada a técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), representado na Figura 11.

**Figura 11** – Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado pulverizado (CAP) (A) e cinza da casca de arroz (CCA) (B) e após adsorção com PR5.



Fonte: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - UTFPR.

Segundo Carvalho et al. (2019), picos em 1635 e 3450  $\text{cm}^{-1}$  apareceram em todos os adsorventes, e são gerados pela deformação axial da ligação C = O dos grupos carbonil, e axial deformação das ligações O-H e C-O dos grupos álcool e fenol, respectivamente. O autor ainda apresenta que, os carbonos apresentaram absorção próxima em 1109  $\text{cm}^{-1}$ , causada por ligações C-O do álcool ou por ramificações presentes nos carbonos ao lado do oxigênio, gerando uma subdivisão nas bandas das bandas C-O-C do éter.

No presente estudo, os resultados da CCA se assemelham, e o que diferencia o carvão ativado comercial da cinza da casca de arroz é o surgimento do pico em 790  $\text{cm}^{-1}$  na CCA. A presença de uma banda intensa causada pelas deformações axiais de ligações O-H na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser gerada tanto pela presença de água, quanto de grupamentos O-H de silanois (Si-OH) e siloxanos (Si-O-Si-OH), fato que é confirmado pela absorção intensa em 1095  $\text{cm}^{-1}$  (BATTEGAZZORE et al., 2014; CHAVES et al., 2009). A banda na região de 1638  $\text{cm}^{-1}$  é associada à flexão de grupos de ligação H-O-H, presença de água (FERREIRA et al., 2015) e a banda 1380  $\text{cm}^{-1}$  é associada à deformação característica da presença de  $\text{CH}_3$  (PINTO et al., 2013). A banda em 790  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibrações de estiramento simétrico Si-O-Si. A absorção fraca observada em 620  $\text{cm}^{-1}$  é característica de cristobalita cristalina, demonstrando que a cinza apresenta grupos com potencial de adsorção, o que pode favorecer o processo de remoção de contaminantes (CHAVES et al., 2009). Segundo Batteggazzore et al. (2014), os picos  $\nu$  (OH) em 3374  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $\text{CH}_2$ ) em 2920  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (OH) em 1637  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) em 1463  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$  (CH) e  $\delta$  (OH) em 961  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, para a hemicelulose um pico menos intenso em 1730  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à vibração de alongamento C=O dos grupos carboxila. Por outro lado, a presença de lignina é detectável apenas para a presença de grupos metil e vibrações esqueléticas aromáticas (em 2851 e 1637  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). Paredes-Laverde et al. (2019) e Vieira et al. (2012), em estudo de remoção de metais utilizando casca de arroz como adsorvente, obtiveram valores e construção gráfica semelhante ao do presente estudo.

### 3.3.2 Remoção de PR5 com Carvão Ativado Pulverizado e Cinza da Casca de Arroz

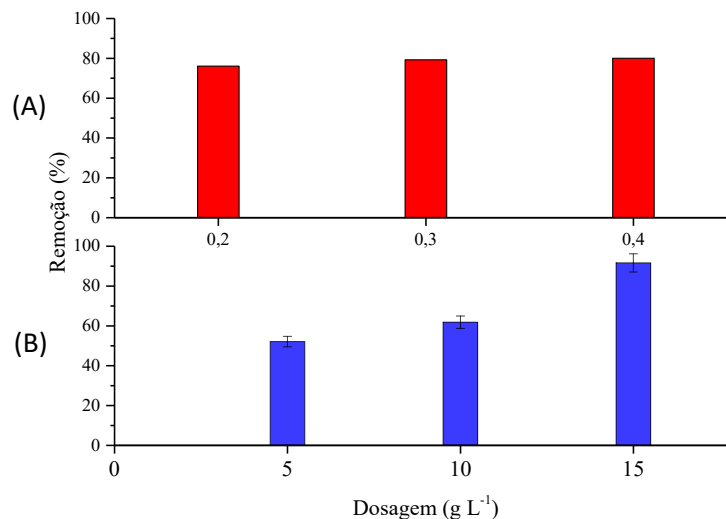
#### 3.3.2.1 Teste de dosagem de CAP e CCA

Para avaliar a melhor dosagem de adsorvente, foi realizado estudo de dosagem para CAP (0,2, 0,3 e 0,4  $\text{g L}^{-1}$ ) e CCA (5, 10, 20  $\text{g L}^{-1}$ ), em pH 2, concentração inicial 90  $\text{mg L}^{-1}$

PR5 com tempo de contato de 120 minutos. A diferença de dosagem dos materiais deu-se devido à elevada eficiência do CAP, sendo necessária uma dosagem maior para que a CCA apresentasse uma remoção de PR5 próxima ao obtido com o CAP.

Na Figura 12 tem-se retratado o teste de dosagem em relação à concentração da solução e o percentual de remoção, respectivamente. Após 120 minutos, das três dosagens testadas para o CAP, a dosagem de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  foi a que permitiu obter remoção de 80% de PR5. Valor próximo a este foi obtido utilizando-se  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de CCA (92%).

**Figura 12** – Avaliação da dosagem dos adsorventes CAP (a) e CCA (b) em relação ao percentual de remoção do PR5 ( $0,2, 0,3$  e  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de CAP e  $5, 10$  e  $15 \text{ g L}^{-1}$  de CCA;  $50 \text{ mL}$  de solução a  $90 \text{ mg L}^{-1}$  de PR5;  $200 \text{ rpm}$  por  $60$  minutos;  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fonte:** Próprio autor.

Em estudo realizado por Felista, Wanyonyi e Ongera (2020) com o PR5 utilizando semente de macadâmia, os resultados também revelaram que a porcentagem de remoção do corante aumentou com o aumento da dose do adsorvente. Os autores destacam ainda que foi possível usar uma dose menor de adsorvente quando elevada a temperatura para  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  em comparação à temperatura ambiente para a sorção do corante PR5, fato que pode ser atribuído à uma dilatação na área do poro quando a temperatura aumenta. Afsharnia et al. (2017) realizaram estudo de dosagem com semente de uva na adsorção de PR5 variando de  $1$  a  $10 \text{ g L}^{-1}$ , e constataram que o aumento da dosagem elevou a eficiência de remoção e a concentração de corante residual diminuiu, tendo-se alcançado o maior rendimento de remoção ( $83,08\%$ ) com dosagem de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

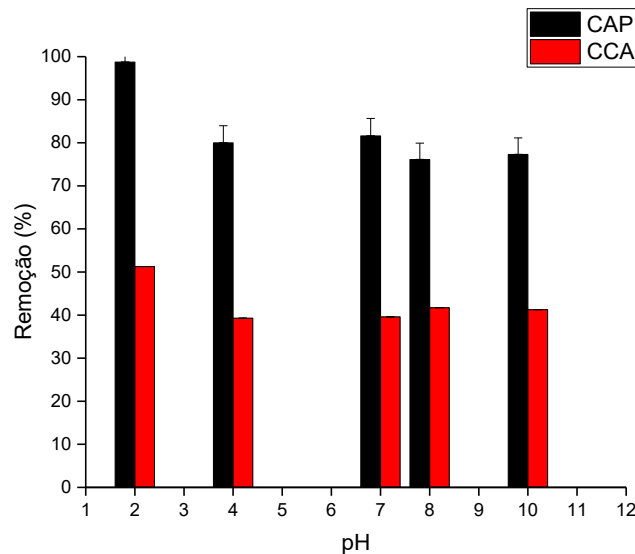


### 3.3.2.2 Avaliação de desempenho do CAP e CCA em diferentes valores de pH

Nesta etapa, avaliou-se o melhor desempenho da adsorção do carvão ativado pulverizado (CAP) e da cinza da casca de arroz (CCA) em relação ao pH do meio (2 a 10). Os testes de pH foram realizados de 2 a 12, mas foi observado que em valores acima de pH 10, ocorre uma modificação no grupo cromóforo, no caso do PR5 o grupamento azo, o que torna a solução incolor. A variação de pH não degrada os anéis aromáticos (VASCONCELOS et al., 2016). Foram obtidas remoções para CAP próximas de 80%, observando-se uma maior remoção em pH 2 (99,0%). Já para a CCA, foi observada remoção mínima de 40% e máxima de 51% em pH 2, conforme pode ser observado na Figura 13. O melhor desempenho em pH 2 pode ter relação com o  $pH_{pzc}$  dos materiais, CAP (6,35) e CCA (7,43) (Figura 7); os valores próximos de remoção mesmo com a variação do pH podem estar relacionados ao fato dos materiais utilizados no estudo terem característica anfótera (BARBOSA et al., 2014; VASCONCELOS et al., 2016); neste caso, quanto menor o pH do meio, maior a quantidade de elétrons na superfície dos materiais, melhorando, dessa forma, o desempenho adsorptivo do CAP e CCA, pelo comportamento catiônico da molécula do contaminante em estudo, representados na Figura 13.

Segundo Saroyan et al. (2019), o  $pK_a$  do preto reativo 5 encontra-se entre 3,8 e 6,9, o que implica no comportamento adsorptivo do sistema. Para valores de pH inferiores a 3,8, as moléculas do corante encontram-se na forma aniônica favorecendo materiais que estejam com a superfície carregadas de cátions já para valores de  $pK_a$  acima de 6,9, em pH superior a 6,9 as moléculas de corante estão em sua forma catiônica, o oposto se aplica, haverá melhor adsorção em materiais com a superfície aniônica. A carga superficial dos materiais adsorventes depende do pH do meio, podendo ter atração eletrostática ou repulsão. Uma vez que a descoloração do meio máxima ocorreu em pH 2 para CAP e CCA, experimentos de equilíbrio e cinética foram realizados neste pH.

**Figura 13** – Avaliação de desempenho do CAP e CCA com base no pH de remoção do PR5 em valores de pH de 2, 4, 7, 8 e 10 (0,4 g L<sup>-1</sup> de CAP e 15 g L<sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução a 90 mg L<sup>-1</sup> de PR5; 200 rpm por 60 minutos; 25 ± 2 °C).



Fonte: Próprio autor.

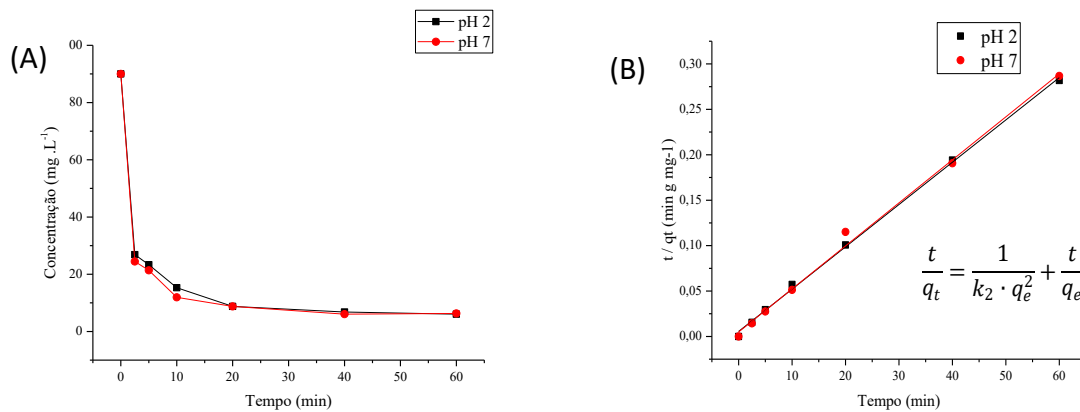
Em estudo com uma dosagem de 0,1 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado pulverizado, a melhor remoção com o corante alaranjado ácido 7 também ocorreu em pH 2 (ABER et al., 2007). Bhuvanewari et al. (2017) realizaram estudo de remoção do corante vermelho cresol com dosagem de 2,6 g L<sup>-1</sup> do adsorvente, obtendo melhor remoção em menores valores de pH (2,8). O melhor desempenho do carvão ativado pulverizado na remoção de PR5 em menores valores de pH, pode estar ligado ao comportamento do corante com o ponto de carga zero do material. Afsharnia et al. (2017), avaliando os efeitos das mudanças de pH na adsorção do corante PR5 na faixa de pH de 2-10, ao aumentar o pH de 2 para 3 houve uma redução na adsorção de corante, levando a uma tendência decrescente de adsorção, ou seja, quanto menor o pH do meio, maior a porcentagem de remoção (83,08%). Moura et al. (2016) utilizaram quitosana para a remoção de PR5 de soluções aquosas, e relatou que o aumento do pH diminuiu o rendimento de remoção, em que reduzindo-se o pH de 8 para 4, o rendimento atingiu cerca de 99% de remoção.

### 3.3.2.3 Estudo cinético e isoterma de remoção do PR5 com CAP

A avaliação cinética foi realizada com base na remoção de PR5 pelo CAP, onde obteve-se melhor condição em pH 2. O pH 7 também foi avaliado a fim de averiguar o desempenho do material em pH neutro. A dosagem do CAP que apresentou melhores

resultados foi de  $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . Como pode ser visualizado na Figura 14a, a remoção mostrou-se rápida nos primeiros 10 minutos de tempo de contato, sendo removidos mais de 80% de PR5 nas duas faixas de pH estudadas. O equilíbrio foi alcançado em 40 minutos, com valor máximo de remoção similar para os dois valores de pH avaliados (98%).

**Figura 14** – Cinética da remoção de PR5 em CAP avaliada pela variação da concentração pelo tempo (A) e ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (B) ( $0,4 \text{ g L}^{-1}$  de CAP; 50 mL de solução a  $90 \text{ mg L}^{-1}$  de PR5; pH 2 e 7; 200 rpm;  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fonte:** Próprio autor.

Os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, foram utilizados, o melhor ajuste obtido foi em pH 2 ( $R^2 = 0,998$ ) e pH 7 ( $R^2 = 0,942$ ) para o modelo de pseudo-segunda. O modelo de pseudo-segunda ordem avaliado apresentou um  $q_e$  calculado em pH 2 e pH 7 de  $107,41 \text{ mg g}^{-1}$  e  $106,61 \text{ mg g}^{-1}$ , constante do modelo ( $k_2$ ) de  $7,87 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $6,52 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , e  $q_e$  experimental igual a  $103,04 \text{ mg g}^{-1}$  e  $104,91 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Na Tabela 11 é possível comparar os modelos e os parâmetros obtidos.

Os dados obtidos no presente estudo não se ajustaram adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem nos pH 2 e 7, uma vez que apresentou o menor ajuste  $R^2$  igual a 0,631 e 0,767 e um valor de  $q_e$  calculado ( $17,74 \text{ mg g}^{-1}$ ) e ( $1,18 \times 10^{-1} \text{ mg g}^{-1}$ ). O modelo de difusão intrapartícula apresentou ajuste ( $R^2 = 0,942$ ) e ( $R^2 = 0,633$ ),  $C$  de  $4,33 \text{ mg g}^{-1}$  e  $2,75 \text{ mg g}^{-1}$ , valor bem inferior ao obtido nos outros modelos. Eren e Acar (2006) estudaram a remoção de PR5 por carvão ativado pulverizado e obtiveram o melhor ajuste também para o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2=0,999$ ), com capacidade adsortiva de  $51,55 \text{ mg g}^{-1}$ , atingindo o tempo de equilíbrio em 40 minutos de tempo de contato e área superficial igual a  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Apesar dos autores terem utilizado condições semelhantes como o pH e concentração de PR5, o valor de  $q_e$  foi inferior ao encontrado nesse estudo.

**Tabela 11** – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de PR5 em CAP.

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> calculado (mg g <sup>-1</sup> )
Pseudo-primeira ordem	2	$\log(q_e - q_t) = 1,2491 - 0,01864 \cdot t$	0,631	-1,86 x 10 <sup>-2</sup>	17,74
	7	$\log(q_e - q_t) = 1,31363 - 0,01896 \cdot t$	0,767	-1,9 x 10 <sup>-2</sup>	1,18 x 10 <sup>-1</sup>

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> calculado (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> exp. (mg g <sup>-1</sup> )
Pseudo-segunda ordem	2	$t/q_t = 0,01101 + 0,00931 \cdot t$	0,998	7,87 x 10 <sup>-3</sup>	107,41	103,04
	7	$t/q_t = 0,01349 + 0,00938 \cdot t$	0,942	6,52 x 10 <sup>-3</sup>	106,61	104,91

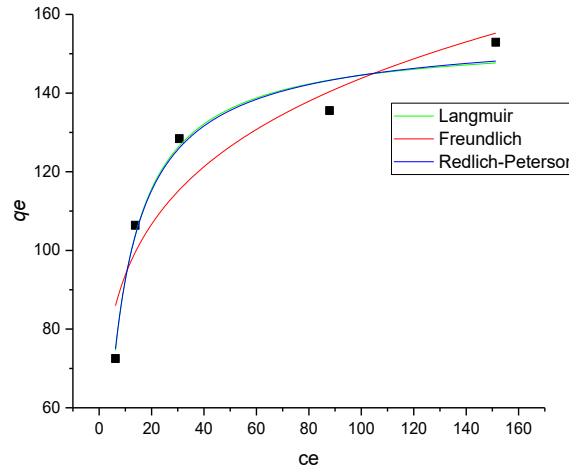
  

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	k <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )
Difusão intrapartícula	2	$q_t = 75,1768 + 4,3274 \cdot t^{1/2}$	0,942	75,18	4,33
	7	$q_t = 83,585 + 2,750 \cdot t^{1/2}$	0,633	83,58	2,75

Fonte: Próprio autor.

Para a construção da isoterma do CAP na remoção do PR5, foi avaliado o melhor desempenho do material e adequado nos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, representados na Tabela 9. A construção gráfica do modelo de isoterma foi realizada avaliando-se os dados de remoção obtidos em pH 2 por este apresentar um melhor coeficiente de ajuste nos modelos cinéticos ( $R^2 > 0,998$ ), e valores de  $q_e$  versus  $C_e$  das concentrações estudadas (60, 90, 120, 180 e 240 mg L<sup>-1</sup>). Na Figura 15 é possível analisar que houve a formação de uma isoterma de aparência côncava ascendente, conforme pode ser observado na Figura 4 (Seção 2.1.6). Adsorventes que geram isotermas com formato de uma curvatura ascendente côncava, como é o caso do CAP em estudo, apresentam adsorção favorável ou fortemente favorável (NASCIMENTO, 2014). O aumento nos valores de  $q_e$  com a concentração inicial de contaminante é esperada, já que a concentração fornece uma força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre o adsorvente e o adsorvato (ÖZBAY et al., 2013).

**Figura 15** – Gráfico de isoterma de adsorção de PR5 em CAP, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (0,4 g L<sup>-1</sup> mg de CAP; 25 mL de solução 60-240 mg L<sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 40 minutos).



**Fonte:** Próprio autor.

Os parâmetros obtidos e os melhores ajustes podem ser avaliados nos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, visualizados abaixo na Tabela 12.

**Tabela 12** – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a remoção de PR5 em CAP.

MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	b (L mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	
Langmuir	NL	$q_{e\text{exp}} = (154,17 \cdot 0,149 \cdot C_e) / (1 + 0,149 \cdot C_e)$	0,974	$1,49 \times 10^{-1}$	154,17	
	L	$C_e / q_{e\text{exp}} = 0,05064 + 0,00634 \cdot C_e$	0,996	$1,24 \times 10^{-1}$	158,73	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	1/n	KF (mg g <sup>-1</sup> ) (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	
Freundlich	NL	$q_{e\text{exp}} = 61,16 \cdot C_e^{0,185}$	0,889	0,185	61,16	
	L	$\log q_{e\text{exp}} = 1,39 + 0,208 \cdot \log C_e$	0,889	0,208	1,39	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	K <sub>RP</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	$\alpha_{RP}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	g
Redlich-Peterson	NL	$q_{e\text{exp}} = (0,143 \cdot C_e) / (1 + 0,99 \cdot C_e^{24})$	0,954	$1,62 \times 10^{-1}$	$9,90 \times 10^{-1}$	24

Legenda: R<sup>2</sup> = coeficiente de ajuste; n = coeficiente determinado empiricamente; K = capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente; e  $\alpha$  = dado em função da força de ligação da adsorção; NL = não linear; L = linear.

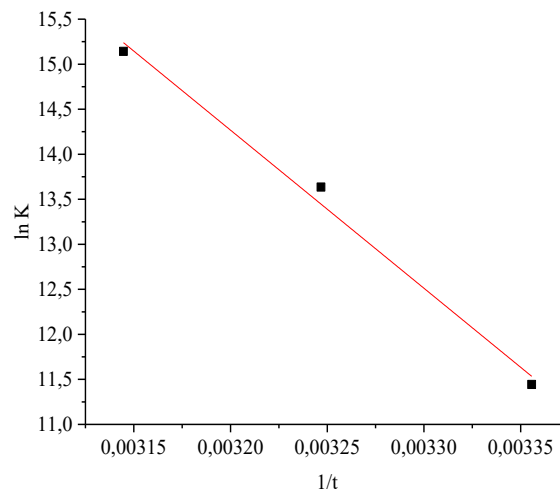
**Fonte:** Próprio autor.

No presente estudo, foi obtido o melhor ajuste (R<sup>2</sup> = 0,996) no modelo de Langmuir linear para o CAP com uma capacidade adsorptiva  $q_{max} = 158,73$  mg g<sup>-1</sup>. Com base no fator de separação (RL) (Tabela 2, Figura 4 – Seção 2.1.6), a isoterma mostrou-se favorável e tem formato côncava (RL < 1). O modelo não linearizado de Langmuir apresentou um ajuste menor (R<sup>2</sup> = 0,974) e um  $q_{max} = 154,17$ , valor com pouca diferença do modelo linear. Belhachemi e Addoun (2011) realizaram estudo de remoção de azul de metileno utilizando carvão ativado com uma área superficial semelhante à do presente estudo, e obtiveram um

bom coeficiente de ajuste ( $R^2 = 0,987$ ) e uma capacidade adsortiva semelhante ( $q_{max} = 152,9$  mg g<sup>-1</sup>).

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos do CAP, os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico entre  $\ln K_d$  versus  $1/t$  (Figura 16), sendo a constante de Langmuir utilizada por estar relacionada com a energia de adsorção do material estudado. Os valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  indicam a natureza exotérmica e espontânea da adsorção no sistema em estudo. Os valores calculados de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  estão listados na Tabela 13.

**Figura 16** – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), no sistema de remoção de PR5 com CAP.



**Fonte:** Próprio autor.

**Tabela 13** – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de PR5 em CAP.

$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
		298 K	308 K	318 K
-155,98	0,58	-28,3647	-32,1069	-33,9623

**Fonte:** Próprio autor.

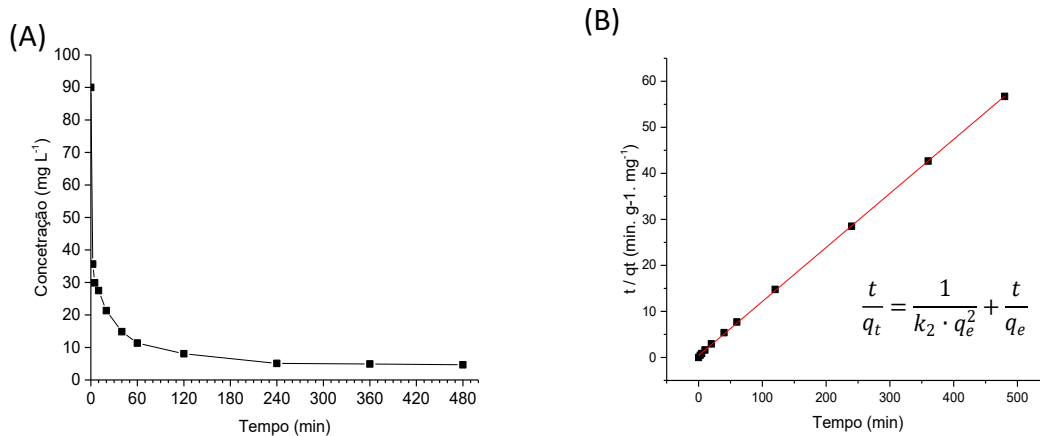
No presente trabalho foi possível avaliar que para todas as temperaturas, a energia de Gibbs apresentou valores negativos, indicando que o processo adsortivo ocorreu em vias favoráveis ( $\Delta G^\circ < 0$ ) e que as interações ocorreram de forma espontânea. O valor negativo de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indica que o processo é exotérmico. Segundo Jodeh et al. (2014), valores de  $\Delta H^\circ$  inferiores a 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicam a natureza física do processo. Já os processos em que  $\Delta H^\circ$  varia entre 40 e 400 kJ mol<sup>-1</sup>, a adsorção é de natureza química. Neste experimento, foi obtido valor de entalpia igual a -155,98 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando a ocorrência de adsorção física.

Em estudo visando à remoção de índigo carmine com carvão ativado, Herrache et al. (2019) obtiveram faixa de valores negativos de energia de Gibbs ( $\Delta G^\circ < 0$ ), indicando o processo favorável de adsorção, como no presente estudo, mas encontraram valor positivo de entalpia ( $\Delta H^\circ = -155,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), indicando que o processo de adsorção é endotérmico, ocorre a liberação de calor e por apresentar um valor de entalpia menor que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , há o predomínio da fisissorção.

### 3.3.2.4 Estudo cinético e isoterma de remoção de PR5 com CCA

Na avaliação cinética de remoção de PR5 pela CCA, o equilíbrio foi alcançado após 240 minutos de tempo de contato, com máxima remoção observada de 94%, conforme pode ser visualizado na Figura 17.

**Figura 17** – Cinética da remoção de PR5 em CCA avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (20 g L<sup>-1</sup> de CCA; 50 mL de solução 90 mg L<sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm;  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fonte:** Próprio autor.

Assim como para o CAP, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados ( $R^2 = 0,999$ ) para a CCA, com um  $q_e$  calculado de  $4,26 \text{ mg g}^{-1}$  e uma constante do modelo ( $k_2$ ) de  $5,7 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . O  $q_e$  obtido experimentalmente ( $q_e$  experimental) foi igual a  $4,21 \text{ mg g}^{-1}$ , conforme indicado na Tabela 14. A cinética de remoção utilizando CAP obteve um melhor valor de  $q_e$  ( $107,41 \text{ mg g}^{-1}$ ), desempenho de adsorção que pode estar ligado a uma maior área superficial disponível do material, devido ao método de ativação deste. Os dados obtidos no presente estudo não se ajustaram adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, o que pode ser relacionado ao baixo coeficiente da constante do modelo ( $k_2$ ) de  $-3,6 \times 10^{-2}$  quanto pelo valor obtido para  $q_e$  calculado ( $9,17 \times 10^{-2}$ ), valor inferior ao obtido

experimentalmente ( $4,21 \text{ mg g}^{-1}$ ). Para o modelo de difusão intrapartícula o estudo não obteve um bom coeficiente de ajuste ( $R^2 = 0,782$ ).

**Tabela 14** – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de PR5 em CCA.

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ calculado (mg g <sup>-1</sup> )
Pseudo-primeira ordem	2	$\log(q_e - q_t) = -0,0373 - 0,0036 \cdot t$	0,889	$-3,6 \times 10^{-2}$	$9,17 \times 10^{-2}$

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ calculado (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e$ exp. (mg g <sup>-1</sup> )
Pseudo-segunda ordem	2	$t/q_t = 0,9645 + 0,2345 \cdot t$	0,999	$5,7 \times 10^{-2}$	4,26	4,21

Modelo	pH	Equação	R <sup>2</sup>	$k_p$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )
Difusão intrapartícula	2	$q_t = 2,9971 + 0,0701 \cdot t^{1/2}$	0,782	2,997	$7,28 \times 10^{-2}$

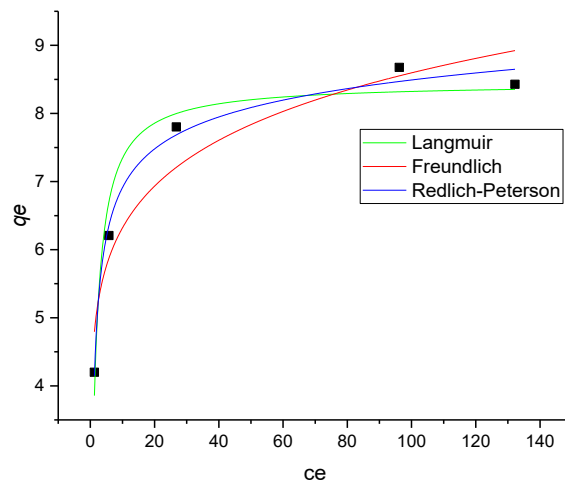
Fonte: Próprio autor.

Chowdhury et al. (2009), em estudos de adsorção com cinza de casca de arroz na remoção do corante vermelho congo, obtiveram melhor remoção em pH 2 utilizando proporção de massa de CCA de  $40 \text{ g L}^{-1}$ , com tempo de equilíbrio de 180 minutos, e melhor ajuste do processo para pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,977$ ), obtendo um  $q_e$  experimental de  $3,65 \text{ mg g}^{-1}$ . Felista, Wanyonyi e Ongera (2020), em estudos de adsorção com semente de macadâmia na remoção do PR5 na mesma concentração do presente estudo ( $90 \text{ mg L}^{-1}$ ), obtiveram melhor remoção em pH 3 utilizando proporção de massa de CCA de  $50 \text{ g L}^{-1}$ , com tempo de equilíbrio maior que 360 min, e melhor ajuste do processo para pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,984$ ), obtendo um  $q_e$  experimental de  $1,14 \text{ mg g}^{-1}$ . Os valores encontrados pelos autores foram inferiores ao encontrado no presente trabalho.

A construção gráfica da isoterma da CCA na remoção do PR5 ocorreu com base nos valores de  $q_e$  versus  $C_e$  e as mesmas concentrações para CAP ( $60, 90, 120, 180$  e  $240 \text{ mg L}^{-1}$ ), alterando-se apenas a massa de CCA utilizada, que foi de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme representado na Figura 18.



**Figura 18** – Gráfico de isoterma de adsorção de PR5 em CCA, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (15 g L<sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução 60 - 240 mg L<sup>-1</sup> de PR5; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos).



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros obtidos e os melhores ajustes para a CCA na remoção de PR5 podem ser avaliados nos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, visualizados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, para a remoção de PR5 em CCA.

MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	b (L mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	
Langmuir	NL	$q_{e,exp} = (8,49 \cdot 0,663 \cdot Ce) / (1 + 0,663 \cdot Ce)$	0,961	$6,63 \times 10^{-1}$	8,49	
	L	$Ce / q_{e,exp} = 0,2181 + 0,1157 \cdot Ce$	0,999	$5,43 \times 10^{-1}$	8,64	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	1/n	KF (mg g <sup>-1</sup> ) (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	
Freundlich	NL	$q_{e,exp} = 4,65 \cdot Ce^{0,134}$	0,922	0,134	4,65	
	L	$\log q_{e,exp} = 0,393 + 0,149 \cdot \log Ce$	0,927	0,149	$3,93 \times 10^{-1}$	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	KRP (L mg <sup>-1</sup> )	$\alpha RP$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	g
Redlich-Peterson	NL	$q_{e,exp} = (1,31 \cdot Ce) / (1 + 0,942 \cdot Ce^{0,651})$	0,981	1,31	$9,42 \times 10^{-1}$	8,65

Legenda: R<sup>2</sup> = coeficiente de ajuste; n = coeficiente determinado empiricamente; K = capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente; e  $\alpha$  dado em função da força de ligação da adsorção; NL = não linear; L = linear.

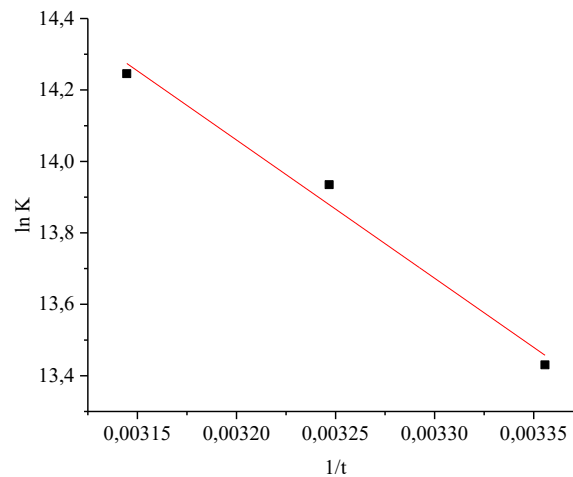
Fonte: Próprio autor.

O modelo de Langmuir linear foi o que apresentou melhor coeficiente (R<sup>2</sup> = 0,999), com q<sub>max</sub> = 8,64 mg g<sup>-1</sup>. Já o modelo não linear de Langmuir apresentou um coeficiente de ajuste menor (R<sup>2</sup> = 0,961), com capacidade adsorptiva próxima ao modelo linear (q<sub>max</sub> = 8,49 mg g<sup>-1</sup>). A isoterma obtida a partir do modelo não linear de Langmuir para a CCA (Figura 18), com base no fator de separação (RL), apresentou tendência favorável e formato côncavo (RL < 1) (Tabela 2, Figura 4 – Seção 2.1.6). Em estudo utilizando a cinza de casca de arroz

modificada na remoção do corante *direct red* 81, Ashrafi et al. (2014) obtiveram capacidade adsortiva  $q_{max} = 14,77 \text{ mg g}^{-1}$ , valor superior ao encontrado no presente estudo, evidenciando que o material pode ser um bom adsorvente na remoção de corante em água. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos no presente trabalho, e se baseia na suposição de que os sítios podem acomodar apenas uma molécula ou átomo, os sítios de adsorção são bem distribuídos e a energia de adsorção é constante (CHANG et al., 2012).

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos obtidos no estudo com CCA, os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico entre  $\ln K_d$  versus  $1/t$  (Figura 19). Foram obtidos valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ , indicando que o processo é exotérmico e espontâneo. Os valores calculados de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  estão listados na Tabela 16.

**Figura 19** – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), no sistema de remoção de PR5 com CCA.



**Fonte:** Próprio autor.

**Tabela 16** – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de PR5 em CCA.

$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
		298 K	308 K	318 K
-32,18	0,22	-33,2915	-37,941	-37,6808

**Fonte:** Próprio autor.

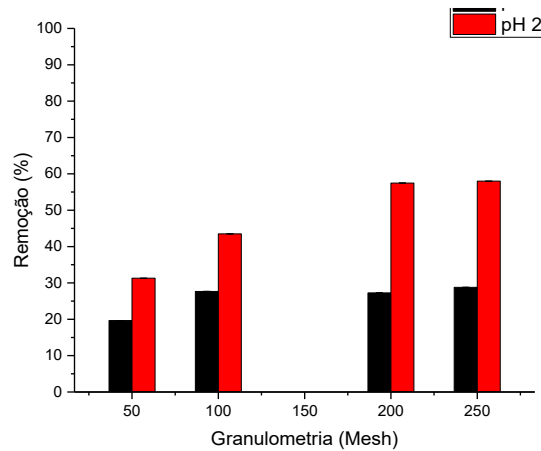
A partir dos resultados, pode-se observar que o comportamento da CCA se assemelhou àquele verificado para o CAP, em que na avaliação da energia de Gibbs obtiveram-se valores negativos, o que indica que o processo adsortivo também ocorreu em vias favoráveis e espontâneas ( $\Delta G^\circ < 0$ ), e os valores negativos de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indicam

que o processo é exotérmico e há predomínio da fisissorção. A ligação entre adsorvente-adsorvato é regida por interações de Van der Waals na fisissorção, enquanto na quimissorção a interação é formada por ligações químicas. Valores maiores de  $\Delta G^\circ$ , entre -12,59 e -14,25  $\text{kJ mol}^{-1}$ , foram encontrados na remoção de corante por adsorção em carvão derivado de resíduo de casca de romã (AHMAD et al., 2014), e entre -9,95 e -12,14  $\text{kJ mol}^{-1}$  para cinza de casca de arroz (SHARMA et al., 2010) na remoção de azul de metileno. Os valores negativos indicaram que o processo adsorptivo também ocorreu em vias favoráveis ( $\Delta G^\circ < 0$ ), como observado no presente estudo.

#### *3.3.2.5 Remoção de PR5 com cinza de casca de arroz em diferentes granulometrias*

Buscando uma melhor eficiência do material, podem ser aplicados métodos como a redução do tamanho da partícula. A redução da granulometria da cinza da casca de arroz (CCA) para avaliar a remoção de PR5 está diretamente ligada à área superficial do material, tendo-se com esta redução possível tendência de uma maior adsorção utilizando uma menor dosagem de adsorvente, mantendo-se a concentração de analito (HAMEED et al., 2020). No presente estudo, avaliando a remoção de PR5 pela CCA em pH 7 não se observou diferença significativa. Já em valores de pH 2 houve um aumento da remoção em quase 15% com a redução granulométrica, o que pode ser visualizado na Figura 20. Os resultados apresentados demonstram que uma diminuição no tamanho da partícula resultou em uma maior capacidade de remoção em relação a partículas maiores do mesmo material. Uma vez que a adsorção se caracteriza como um fenômeno que ocorre em superfície, quanto menor o tamanho do material adsorvente maior a sua área superficial, ocorrendo assim uma maior adsorção (FENG et al., 2004).

**Figura 20** – Gráfico de remoção de PR5 em CCA com diferentes granulometrias (100, 200 e 250 *mesh*), utilizando os seguintes parâmetros (5 g L<sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução na concentração de 90 mg L<sup>-1</sup> para PR5; pH 2 e 7; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos).



**Fonte:** Próprio autor.

Foi possível avaliar aos valores de remoção em pH 2 e 7, após a redução do tamanho da partícula o melhor resultado se deu em menor valor de pH. Estudo granulométrico realizado utilizando carvão ativado na remoção do corante azul de metileno, apresentou um comportamento semelhante ao do presente estudo, em que, ao diminuir o tamanho da partícula, houve aumento na remoção do corante, podendo ser explicado pela redução no tamanho da partícula, assim aumentando a área de superfície disponível para o processo de adsorção (EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006). Tendência semelhante foi observada por Poots et al. (1976), em estudo com turfa na remoção de corantes ácidos, em que o aumento da adsorção teve ligação com a área de superficial disponível.

### 3.4 Conclusão

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adaptou para os dois adsorventes avaliados na remoção de PR5, podendo-se concluir o predomínio da fisissorção no processo adsorptivo. Em relação ao modelo de isoterma, também houve um melhor ajuste para o modelo de Langmuir linear com uma capacidade adsorptiva  $q_{e\text{ máx}} = 158$  e  $8,64$  mg g<sup>-1</sup> para CAP e CCA, respectivamente. Com base na classificação do modelo de Langmuir, o modelo descreve que o material apresenta um número definido de sítios, os quais apresentam energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ocorrem em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Apesar da CCA apresentar menor capacidade de remoção se comparado ao CAP, a CCA pode ser uma fonte alternativa com menor custo para remover o PR5 da água.

## **CAPÍTULO 4: ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO BISFENOL A COM CINZA DE CASCA DE ARROZ**

Esse capítulo trata do estudo referente a remoção de bisfenol A (BPA) por cinza de casca de arroz (CCA). Cabe destacar que experimentos de remoção de BPA por carvão ativado pulverizado (CAP) não foram realizados no presente estudo, visto que tais experimentos já foram realizados em outro estudo no Laboratório com tal finalidade, optando-se por utilizá-lo como base. Konzen (2018) obteve um bom ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2$  0,999), com um  $q_e$  calculado de 229,88 mg g<sup>-1</sup>, demonstrando uma boa remoção do bisfenol A pelo carvão ativado pulverizado.

### **4.1 Objetivos**

- Determinar as características físico-químicas do adsorvente utilizado neste trabalho (Cinza da Casca de Arroz - CCA), bem como avaliar como essas características influenciaram na adsorção do Bisfenol A.
- Avaliar a capacidade adsortiva do material adsorventes na remoção do Bisfenol A.

### **4.2 Metodologia**

O trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA), com objetivo de verificar a eficiência da cinza da casca de arroz em na remoção do Bisfenol A. Na Figura 21 é apresentado um fluxograma com as etapas do estudo proposto.

**Figura 21** – Sequência experimental do BPA: 1. Caracterização; 2. Teste de dosagem de adsorvente; 3. Teste de pH; cinética, 5. Isoterma; e 6. Teste de granulometria.

<p><b>Caracterização</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH pcz</li> <li>✓ DRX</li> <li>✓ MEV</li> <li>✓ EDS</li> <li>✓ FTIR</li> <li>✓ BET</li> </ul>	<p><b>Dosagem</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2</li> <li>✓ BPA = 25 mL 100 mg L</li> <li>✓ CCA = 5, 10 e 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>	<p><b>pH</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2, 4, 7, 8 e 10</li> <li>✓ BPA = 25 mL 100 mg L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>
<p><b>Cinética</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2</li> <li>✓ BPA = 25 mL 10 mg L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 480 min</li> </ul>	<p><b>Isoterma</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2</li> <li>✓ BPA = 25 mL 60, 90,120, 180 e 240 mg L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25, 35 e 45 °C</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 240 min</li> </ul>	<p><b>Granulometria</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pH = 2 e 7</li> <li>✓ BPA = 25 mL 100 mg L</li> <li>✓ CCA = 15 g L</li> <li>✓ Temp.= 25°C</li> <li>✓ Granul.= 100, 200, 250 mesh</li> <li>✓ Rotação = 200 rpm</li> <li>✓ Tempo = 120 min</li> </ul>

Fonte: Próprio autor.

Ressalta-se que algumas das informações referentes à equipamentos, técnicas de preparação ou caracterização do material adsorvente já foram destacados no Capítulo 3, não sendo novamente incluídas nesse capítulo.

#### 4.2.1 Reagentes

Os ensaios foram realizados com padrão analítico do Bisfenol A ( $\geq 99\%$  pureza), com massa molar  $228,1 \text{ g mol}^{-1}$ , ambos adquiridos da empresa Sigma-Aldrich®.

Como material adsorventes foi utilizada cinza de casca de arroz, que foi cedida por uma indústria de beneficiamento de arroz, localizada no município de Turvo (SC). As características inerentes ao material foram previamente indicadas no Capítulo 3.

#### 4.2.2 Procedimento experimental

##### 4.2.2.1 Remoção de BPA em cinza da casca de arroz (CCA)

Essa etapa consistiu em averiguar um melhor desempenho da CCA na remoção de BPA em relação ao pH do meio. O estudo foi realizado utilizando a melhor dosagem de adsorvente, com variação do pH da solução em 2, 4, 7, 9, 10 e 12, com uma dosagem igual a  $15 \text{ g L}^{-1}$  e volume de 25 mL de solução de BPA na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a concentração escolhida é a usualmente utilizada. Os erlenmeyer foram submetidos a agitação

constante em agitador orbital a 200 rpm por um período de 120 minutos e em temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

Os ensaios de remoção de BPA utilizando-se a cinza de casca de arroz foram realizados em triplicata em pH 2, utilizando-se dosagem igual a  $15 \text{ g L}^{-1}$  e volume de 25 mL de solução de BPA na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; a concentração escolhida é a usualmente utilizada. Os erlenmeyer foram submetidos a agitação constante em agitador orbital a 200 rpm por um período de 360 minutos e em temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). No decorrer da agitação, foram recolhidas alíquotas da solução nos tempos 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 minutos, avaliando-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio. Cada amostra foi inserida em tubo Falcon de 15 mL e submetida a centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos. Em seguida, foi retirada uma alíquota e realizada a leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 276 nm, considerando-se curva de calibração preparada previamente.

Os parâmetros cinéticos na remoção de BPA com a cinza da casca de arroz podem ser visualizados de forma resumida no Tabela 17.

**Tabela 17** – Parâmetros cinéticos utilizados na remoção de BPA com a cinza da casca de arroz (CCA).

Parâmetros	CCA
Volume (mL)	25
Dosagem de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )	15
BPA ( $\text{mg L}^{-1}$ )	100
pH	2
Temperatura (°C)	$25 \pm 2$
Rotação (rpm)	200
Tempo (min)	5 - 360

**Fonte:** Próprio autor.

Os dados obtidos foram aplicados nos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O valor de  $q_{e \text{ exp}}$ , capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtido experimentalmente, foi calculado através da Equação 5. Para aplicação da equação do modelo de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, um gráfico de  $q_{e \text{ exp}}$  versus  $C_e$  foi construído, utilizando-se as Equações 6, 9 e 11, respectivamente. Os parâmetros no estudo

da isoterma de BPA utilizando a cinza da casca de arroz podem ser visualizados de forma resumida no Tabela 18.

**Tabela 18** – Parâmetros isotérmicos de PR5 com a cinza da casca de arroz (CCA).

Parâmetros	CCA
Volume (mL)	25
Dosagem de adsorvente (g L <sup>-1</sup> )	15
BPA (mg L <sup>-1</sup> )	60
	90
	120
	180
	240
Tempo de equilíbrio (min)	240
pH	2
Rotação (rpm)	200

Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.2.2 Estudo de otimização granulométrica da cinza da casca de arroz (CCA) na remoção de BPA

Visando uma melhoria na eficiência de remoção de BPA com a cinza de casca de arroz, foram realizados ensaios utilizando diferentes granulometrias do material, obtidas de acordo com a NBR NM 248 (2003), como consta no Capítulo 3, seção 3.2.2.2.4.

Para esta avaliação, em um erlenmeyer de 125 mL, utilizou-se os pH 2 e 7, a dosagem de 5 g L<sup>-1</sup> e 25 mL de BPA na concentração de 100 g L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers permaneceram sob agitação por 4 (quatro) horas, em uma rotação de 200 rpm a 25 ± 2 °C. As amostras foram filtradas utilizando-se filtro de seringa 0,22 µm a concentração residual foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis (Adaptado de CHERIFI et al., 2013; PRAPAGDEE et al., 2016; XU et al., 2014). O filtro de seringa foi utilizado ao avaliar as granulometrias de 100 e 200 *mesh*, uma vez que o carvão passava pelo filtro de papel quantitativo. Foram feitos testes e não foi identificada a retenção do analito no filtro de seringa.



#### 4.2.2.3 Procedimentos analíticos

As amostras foram quantificadas utilizando espectrofotometria UV-vis, a qual cada composto apresenta um comprimento de onda específico para o BPA, sendo 276 nm.

Para a determinação da concentração residual dos contaminantes nas amostras foram construídas curvas analíticas para quantificação de BPA utilizando as concentrações de 0,5, 1, 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup> de BPA. Para todos os valores de pH testados com o BPA (2-10), obteve-se como ajuste valor superior a 0,999. As curvas analíticas de calibração foram utilizadas para averiguar alteração na absorvidade molar do composto, devido a mudanças no pH do meio.

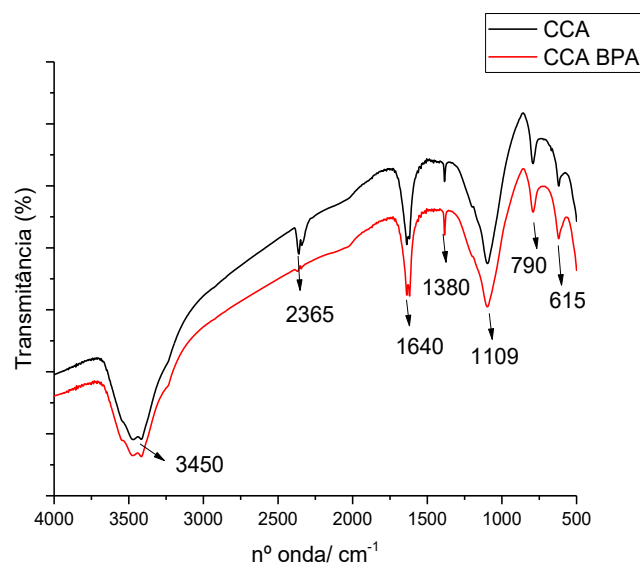
### 4.3 Resultados

#### 4.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

As informações referentes à caracterização da CCA por MEV, DRX, Ponto de Carga Zero e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, foram apresentadas no Capítulo 3, Seção 3.3.1.

Referente à detecção e especificação dos grupos funcionais da CCA em presença de BPA, tem-se o espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresentado na Figura 22.

**Figura 22** – Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a cinza da casca de arroz (CCA) antes e após adsorção de BPA.



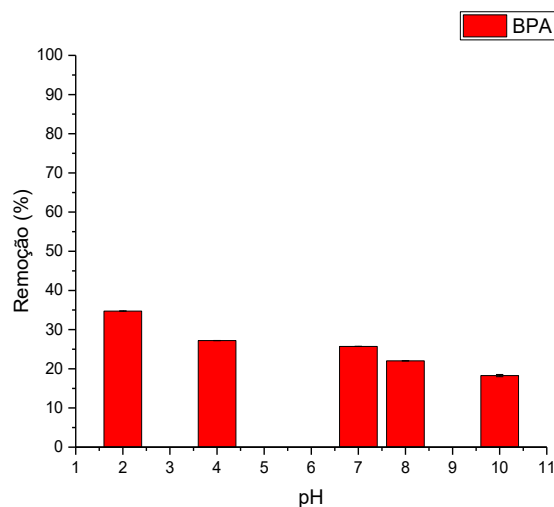
**Fonte:** Laboratório Multiusuário de Análises Químicas - UTFPR

No estudo realizado por Balarak et al. (2019) na adsorção de BPA, os autores apresentaram resultado semelhante ao presente estudo, em que se identificou o pico de banda larga em  $3.412\text{ cm}^{-1}$  como o alongamento da vibração de grupos hidroxila, o pico em  $1.640\text{ cm}^{-1}$ , devido às vibrações de alongamento assimétrico de  $\text{C}=\text{O}$ , sendo os demais picos proeminentes devidos à  $\text{NH}_2$  e  $\text{C}=\text{O}$  ( $1.459$  e  $1.395$ ,  $1.065$  e  $875\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Após a adsorção do BPA, observou-se uma mudança notável nas posições de  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e picos do grupo  $-\text{C}-\text{C}-$ , o que indica ligação de BPA principalmente para grupos  $\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ ; a presença de lignina é detectável apenas quando da existência de grupos metil e vibrações esqueléticas aromáticas (em  $2851$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) (BATTEGAZZORE et al., 2014). As mudanças nos espectros de FTIR confirmam a complexação do BPA com os grupos funcionais presentes nos adsorventes.

#### 4.3.2 Avaliação de desempenho da CCA em diferentes valores de pH

Nesta etapa, avaliou-se o melhor desempenho da adsorção da cinza da casca de arroz (CCA) em relação ao pH do meio (2 a 10). A CCA apresentou remoção mínima de 18% em pH 10 e remoção máxima de 34% em pH 2 (Figura 23). O melhor desempenho em pH 2 pode ter relação com o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  da CCA (7,43).

**Figura 23** – Avaliação de desempenho da CCA com base no pH de remoção do BPA em valores de pH de 2, 4, 7, 8 e 10 ( $15\text{ g L}^{-1}$  de CCA;  $50\text{ mL}$  de solução a  $100\text{ mg L}^{-1}$  de BPA;  $200\text{ rpm}$  por  $120\text{ minutos}$ ;  $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ).



Fonte: Próprio autor.

Um comportamento semelhante foi obtido por Chang et al. (2012) em estudo de remoção de BPA com CCA com ativação química. Os autores relacionaram a capacidade de

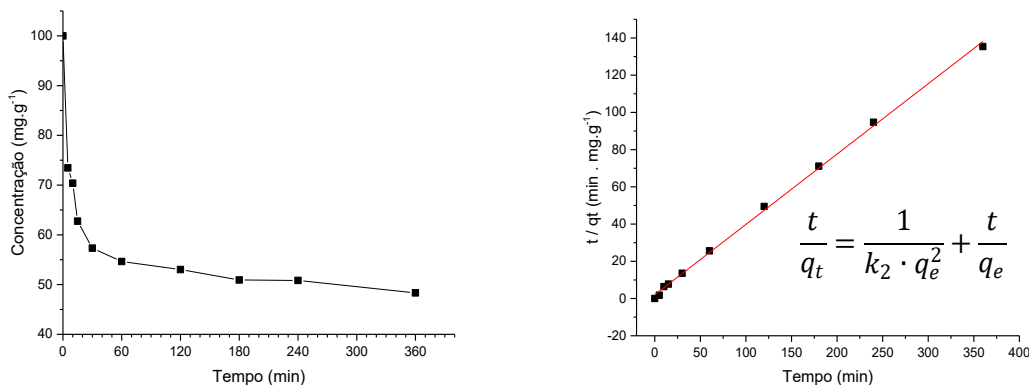
adsorção do material com o pH. O BPA apresenta diferentes estados de equilíbrio dependendo do pH em uma solução aquosa, podendo ser encontrado em sua forma molecular em pH inferior a 8, e a desprotonação do mono ânion de bisfenolato ocorre acima do pH 8, em que a redução na adsorção ocorre devido à força de repulsão gerada com as interações eletrostáticas entre superfície do carvão ativado (carregada negativamente) e o ânion bisfenolato.

Segundo Tursi et al. (2018), o estado de ionização dos grupos funcionais presentes no adsorvente e adsorbato (BPA) depende do pH, assim a sua hidrofobicidade pode determinar o comportamento adsorvente-adsorbato. A molécula de BPA apresenta pKa igual a 9,6, e a fração entre o ionizado ( $\text{BPA}^{2-}$ ) e o não ionizado (BPA) aumenta com o pH, atingindo uma quantidade considerável no pH 9. Portanto, em valores de pH mais elevados, a solubilidade do BPA aumenta em água, ou seja, torna-se mais hidrofílico e tende a ser adsorvido pela característica hidrofóbica. No presente estudo, obteve-se uma melhor remoção em pH 2, provavelmente devido à interação hidrofóbica ideal entre a cinza de casca de arroz (CCA) e o bisfenol A (BPA).

#### 4.3.3 Remoção de BPA com Cinza de Casca de Arroz

Na avaliação cinética do comportamento na remoção de BPA com CCA, o equilíbrio foi alcançado após 240 minutos de tempo de contato, com um ajuste ( $R^2$ ) no modelo de pseudo-segunda ordem de 0,998), com um  $q_{e \text{ exp}}$  6,24  $\text{mg g}^{-1}$ , representado na Figura 24

**Figura 24** – Cinética da remoção de BPA em CCA avaliada pela (A) variação da concentração pelo tempo e (B) ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem (15  $\text{g L}^{-1}$  de CCA; 25 mL de solução 100  $\text{mg L}^{-1}$  de BPA; pH 2; 200 rpm;  $25 \pm 2$  °C).



Fonte: Próprio autor.

Balarak et al. (2019) realizaram estudo para a remoção de BPA em casca de arroz com ativação química, tendo os autores obtido um  $R^2$  de 0,999, com a capacidade adsortiva  $q_{e\ max}$  de 21,45  $\text{mg g}^{-1}$ , e tempo de contato de 150 minutos, com a dosagem de 4  $\text{g L}^{-1}$  de adsorvente e concentração de BPA de 25  $\text{mg L}^{-1}$ . A remoção obtida pelos autores foi superior ao encontrado no presente estudo ( $q_{e\ max} = 6,24 \text{ mg g}^{-1}$ ). A diferença na capacidade adsortiva em comparação com o presente estudo, pode estar relacionada ao método de ativação e preparo do material, processos que podem ter causado danos na superfície do material aumentando o número e tamanho do poro disponível. A partir do ajuste aos modelos cinéticos, foi possível obter os parâmetros apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19** – Parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula na remoção de BPA em CCA.

Modelo	pH	Equação	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
Pseudo-primeira ordem	2	$\log(q_e - q_i) = 3,8998 - 0,0001 \cdot t$	0,618	$-3,6 \times 10^{-2}$	$9,17 \times 10^{-2}$	
Modelo	pH	Equação	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ Calcul. ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ exp. ( $\text{mg g}^{-1}$ )
Pseudo-segunda ordem	2	$t/q_t = 1,1749 + 0,1883 \cdot t$	0,998	$3,02 \times 10^{-2}$	5,31	6,24
Modelo	pH	Equação	$R^2$	$k_p$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
Difusão intrapartícula	2	$q_t = 2,2566 + 0,2044 \cdot t^{1/2}$	0,636	2,56	$2,04 \times 10^{-1}$	

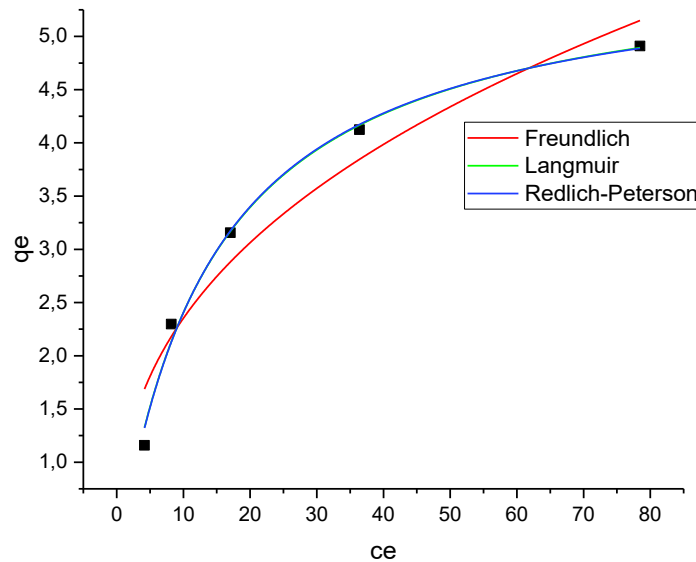
Fonte: Próprio autor.

Um bom ajuste foi obtido com o modelo de pseudo-segunda ordem na remoção de BPA com a CCA ( $R^2 = 0,998$ ), com  $q_e$  calculado de 5,31  $\text{mg g}^{-1}$  e uma constante do modelo ( $k_2$ ) de  $3,02 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , e o  $q_e$  obtido experimentalmente ( $q_e$  experimental) foi igual a 6,24  $\text{mg g}^{-1}$ . Os dados obtidos no presente estudo não se ajustaram adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, por apresentar  $R^2$  igual a 0,618 e valor de  $q_e$  calculado de  $9,17 \times 10^{-2} \text{ mg g}^{-1}$ , muito superior ao obtido experimentalmente.

Para a construção da isoterma da CCA na remoção do BPA, foi avaliado o melhor desempenho do material e adequado nos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, representados na Tabela 20. Os modelos cinéticos apresentaram ajuste ( $R^2$ ) superior a 0,998, e os valores de  $q_e$  versus  $C_e$ , representados na Figura 25. O aumento nos valores de  $q_e$  com a concentração inicial de contaminante é esperada, já que a concentração

fornece uma força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre o adsorvente e o adsorvato (ÖZBAY et al., 2013).

**Figura 25** – Gráfico de isoterma de adsorção de BPA em CCA, com dados ajustados aos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Com os seguintes parâmetros (15 g L<sup>-1</sup> mg de CCA; 25 mL de solução 60-240 mg L<sup>-1</sup> de BPA; pH 2; 200 rpm; 25 ± 2 °C; 240 minutos).



Fonte: Próprio autor.

Os parâmetros obtidos e os melhores ajustes podem ser avaliados nos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, visualizados na Tabela 20.

**Tabela 20** – Parâmetros obtidos com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a remoção de BPA em CCA.

MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	b (L mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	
Langmuir	NL	$q_{e\text{exp}} = (5,76 \cdot 0,0716 \cdot C_e) / (1 + 0,0716 \cdot C_e)$	0,993	$7,16 \times 10^{-2}$	5,76	
	L	$C_e / q_{e\text{exp}} = 2,5286 + 0,01714 \cdot C_e$	0,997	$6,78 \times 10^{-2}$	5,83	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	1/n	KF (mg g <sup>-1</sup> ) (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	
Freundlich	NL	$q_{e\text{exp}} = 61,16 \cdot C_e^{0,185}$	0,942	2,62	$9,8 \times 10^{-1}$	
	L	$\log q_{e\text{exp}} = 0,3138 + 0,4682 \cdot \log C_e$	0,916	0,468	2,06	
MODELO		EQUAÇÃO	R <sup>2</sup>	K <sub>RP</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	$\alpha_{RP}$ (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-g</sup>	g
Redlich-Peterson	NL	$q_{e\text{exp}} = (0,407 \cdot C_e) / (1 + 0,0689 \cdot C_e^{1,02})$	0,986	$4,07 \times 10^{-1}$	$6,89 \times 10^{-2}$	1,02

Legenda: R<sup>2</sup> = coeficiente de ajuste; n = coeficiente determinado empiricamente; K = capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente; e  $\alpha$  = dado em função da força de ligação da adsorção; NL = não linear; L = linear.

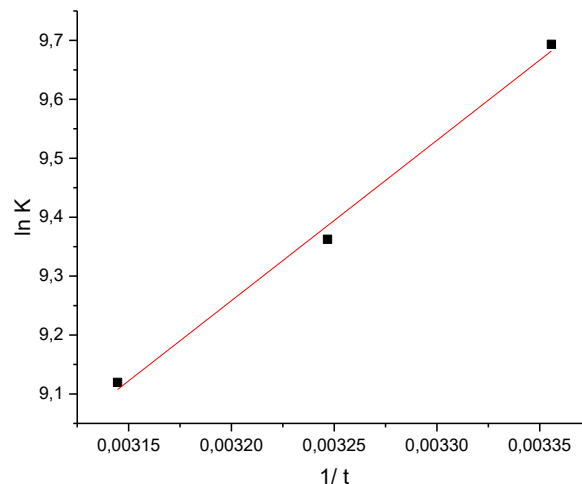
Fonte: Próprio autor.

No presente estudo, foi obtido um bom coeficiente no modelo de Langmuir linear (R<sup>2</sup> = 0,997) para a CCA com uma capacidade adsorvativa  $q_{\text{max}} = 5,83$  mg g<sup>-1</sup>. Com base no

fator de separação (RL), a isoterma é favorável e tem formato côncavo ( $RL < 1$ ) (Figura 4, da Seção 2.1.6). O modelo não linearizado apresentou um ajuste menor ( $R^2 = 0,993$ ) e um valor de capacidade adsortiva bem próximo ( $q_{max} = 5,76 \text{ mg g}^{-1}$ ) do modelo linearizado. Chang et al. (2012) realizaram estudo de remoção de BPA ( $27 \text{ mg L}^{-1}$ ) em cinza de casca de arroz com ativação química e técnica a vácuo, e obtiveram bom ajuste ao modelo de Langmuir ( $R^2 0,990$ ), com a capacidade adsortiva  $q_{e \text{ max}}$  de  $174,88 \text{ mg g}^{-1}$ , em tempo de contato igual a 90 minutos. Além de uma concentração de analito menor de BPA se comparado ao presente trabalho, o tratamento químico utilizado pelos autores pode ter aumentado a área superficial do material. Os autores não indicaram o valor da área superficial antes do tratamento do material, apenas após tratamento químico, tendo-se valor igual a  $1.304.\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , superior a encontrada no presente trabalho.

Para avaliar os parâmetros termodinâmicos da CCA na remoção de BPA, os valores de  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram calculados a partir da inclinação e interceptação do gráfico  $\ln K_d$  versus  $1/t$  (Figura 26), sendo a constante de Langmuir é utilizada por estar relacionada com a energia de adsorção do material estudado. Os valores calculados de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  estão listados na Tabela 21.

**Figura 26** – Gráfico da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), no sistema de remoção de BPA com CCA.



**Fonte:** Próprio autor.

**Tabela 21** – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BPA em CCA.

$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
		298 K	308 K	318 K
22,63	4,55	-24,03	-23,99	-24,12

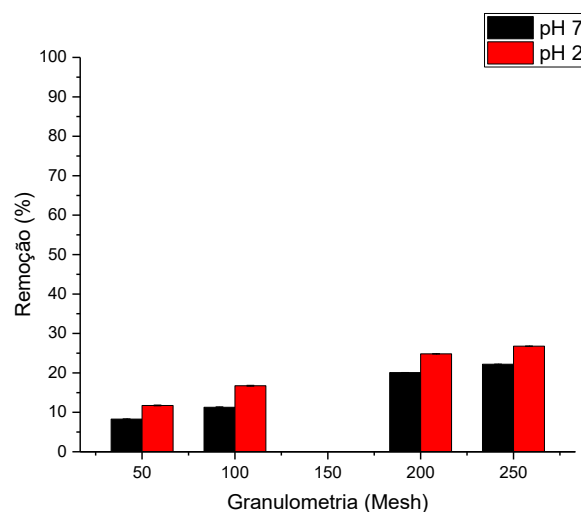
**Fonte:** Próprio autor.

Analisando os valores de  $\Delta G^\circ < 0$ , indicam que a adsorção foi espontânea e favorável. Já os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sugerem que a adsorção foi endotérmica e que a desordem aumentou após a operação. Comportamento diferente foi observado por Balarak et al. (2019) na remoção de BPA por casca de arroz, em relação a energia de Gibbs. O resultado encontrado também foi não espontâneo, mas em relação à entalpia os autores obtiveram valor negativo, ou seja, sendo um processo exotérmico, diferente do presente estudo em que a entalpia foi positiva, caracterizando processo endotérmico. Segundo Jodeh et al. (2014), valores de  $\Delta H^\circ$  inferiores a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicam a natureza física do processo. Já os processos em que  $\Delta H^\circ$  varia entre  $40$  e  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  se caracterizam como processos de adsorção química. No presente experimento, obteve-se valor de  $\Delta H^\circ$  igual a  $22,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que indica o predomínio da fisissorção no processo da adsorção do BPA na casca de arroz.

#### 4.3.4 Remoção de BPA com Cinza de Casca de Arroz com diferentes granulometrias

A redução da granulometria da cinza da casca de arroz foi um processo aplicado visando uma melhor eficiência do material para avaliar a remoção de BPA. No presente estudo, foi avaliada a eficiência da cinza da casca de arroz (CCA) na remoção de bisfenol A (BPA), onde o aumento na remoção com a variação no tamanho do material não ultrapassou 5%, não havendo diferença também quando da variação do pH (Figura 27).

**Figura 27** – Gráfico de remoção de BPA em CCA com diferentes granulometrias (100, 200 e 250 *mesh*), utilizando os seguintes parâmetros ( $5 \text{ g L}^{-1}$  mg de CCA; 25 mL de solução na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para BPA; pH 2 e 7; 200 rpm;  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 240 minutos).



Fonte: Próprio autor.

A maior variação na remoção foi na granulometria de 50 para 200 *mesh*, dobrando a capacidade de remoção. Apesar da diferença de granulometria dos materiais adsorventes utilizados no presente estudo, não houve diferença percentual de remoção avaliando a partícula de 200 e 250 *mesh*. Avaliando isoladamente cada granulometria, diferentemente do PR5, o BPA não apresentou diferença percentual relevante, mesmo com a variação do pH.

#### 4.4 Conclusão

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adaptou para a remoção de Bisfenol A (BPA) com a cinza da casca de arroz (CCA), em que se pode concluir o predomínio da fisissorção no processo adsorativo. Em relação ao modelo de isoterma, também houve um melhor ajuste para o modelo de Langmuir linear com uma capacidade adsorativa  $q_{e\text{ máx}} = 5,83 \text{ mg g}^{-1}$ . Com base no modelo de isoterma é possível descrever características do material. Na variação granulométrica de CCA na remoção de BPA em pH 2 e 7 não foi observada diferença expressiva, verificando-se uma diferença sutil de 50 para 200 *mesh*, com uma variação de 12 para 27%.



## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1 Conclusões

As principais conclusões obtidas pelo presente trabalho são descritas a seguir.

A análise de DRX demonstrou que a CCA apresenta forma amorfa, a presença de diferentes fases de sílica, o CAP investigado pelo estudo mostrou resultados interessantes na remoção de PR5 da água, mostrou-se uma adsorção favorável com equilíbrio em 40 minutos e uma capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{max}$ ) de 158 mg g<sup>-1</sup> foi obtida com o material. A CCA testado no estudo demonstrou menor eficiência se comparado ao CAP, com um tempo de equilíbrio em 240 minutos e uma capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{max}$ ) de 8,64 mg g<sup>-1</sup>. Nos dois sistemas avaliados a adsorção de PR5 utilizando CAP e CCA, o modelo de isoterma que mais se adaptou foi o de Langmuir, obtendo-se valores negativos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ , o que indica um processo exotérmico e espontâneo. A redução da granulometria da cinza da casca de arroz na remoção de PR5 em pH 7 não resultou em alterações na eficiência de remoção; já em valores de pH 2 houve um aumento da remoção em quase 15% com a redução granulométrica.

Na remoção de BPA utilizando a CCA, a adsorção mostrou-se favorável com equilíbrio em 240 minutos e uma capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $q_{max}$ ) de 5,83 mg g<sup>-1</sup> foi obtida com o material. O sistema avaliando a adsorção de BPA em CCA se adaptou ao modelo de Langmuir, encontrando-se valor negativo de  $\Delta G^\circ$  e valor positivo de  $\Delta H^\circ$ , o que indica que o processo foi espontâneo e endotérmico. Em relação a redução da granulometria da cinza da casca de arroz na remoção de BPA em pH 2 e 7 não foi observada diferença representativa, podendo-se considerar apenas diferenças na remoção quando comparadas as granulometrias de 50 e 200 *mesh*, apresentando uma variação de 12 para 27%. Apesar de ter apresentado valor de remoção inferior ao encontrado em outros estudos, sugere-se que a CCA possa ser aplicada na remoção do BPA e na remoção de PR5, sendo eficiente na remoção de quantidades traço dos contaminantes avaliados.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A fim de complementar este estudo, analisando de forma integral as vantagens e desvantagens do uso da CCA como adsorvente para a remoção de preto reativo 5 e bisfenol A da água, algumas possíveis etapas para trabalhos futuros poderiam ser consideradas:

- Testar modificações de superfície, como ativação química e térmica, a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material;
- Testar a regeneração da CCA após sua utilização como adsorvente, a fim de averiguar a quantidade de utilização do adsorvente até perder sua eficiência;
- Testar a remoção de PR5 e BPA com CCA em águas naturais, avaliando a interferência de substâncias presentes que possam interferir na capacidade adsorptiva;

## REFERÊNCIAS

- ABERA, S.; DANESHVARA, N.; SOROUREDDINA, S. M.; CHABOKA, A.; ASADPOUR-ZEYNALI, K. Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modelling of experimental results by artificial neural network. **Desalination**, v. 211, p. 87-95, 2007.
- ACEVEDO, B.; ROCHA, R. P.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Journal of Colloid and Interface Science Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 189-198, 2015.
- AFSHARNIA, M.; BIGLARI, H.; JAVID, A.; ZABIHI, F. Removal of Reactive Black 5 dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon of Grape Seed. **Iranian Journal of Health Sciences**, v. 5, p. 48-61, 2017.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010.
- AHMAD, M. A.; PUAD, N. A. A.; BELLO, O. S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 18-35, 2014.
- AKDOGAN, A. H.; TOPUZ, M. C.; URHAN, A. A. Studies on decolorization of reactive blue 19 textile dye by *Coprinus plicatilis*. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 12, n. 49, p. 1-7, 2014.
- AKKAYA A.; OZSEKER E. E.; AKDOGAN H. A. Degradation of dyes by laccase. **Analytical Letters**, v. 49, p. 790-798, 2015.
- AKSU, Z., KARABAYIR, G. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. **Bioresour. Technol.** 99, 7730-77, 2008.
- ALSLAIBI, T. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; FOUL, A. A. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1183-1190, 2013.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936-947, 2016.
- ANDRADE, C. A.; ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A.; OLIVEIRA, N. S.; VIEIRA, J. S.; QUIROZ-FERNÁNDEZ, L. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. Adsorption behavior and mechanism of oxytetracycline on rice husk ash: kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the process. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 3, 16 p., 2020.
- ASHRAFI, S. D.; KAMANI, H.; MAHVI, A. H. The optimization study of direct red 81 and methylene blue adsorption on NaOH-modified rice husk. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 2, p. 738-746, 2014.
- ASIM, N.; EMDADI, Z.; MOHAMMAD, M.; YARMO, M. A.; SOPIAN, K. Agricultural solid wastes for green desiccant applications: an overview of research achievements, opportunities and perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 26-35, 2015.
- ATKINS, P. W. Físico-química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASHIRI, H. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 36-41, 2009.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; JOGHATAEI, A. Adsorption of acid blue 225 dye by multi walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters. **Der Pharma Chemica**, v.8, p.138-145, 2016.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; MOK LEE, S.; JEON, C. Adsorption of Bisphenol A Using Dried Rice Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Appl. Chem. Eng.**, v. 30, n. 3, p. 316-323, 2019.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R. F.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Rev. Técnico Científica**, v. 15, n. 2, p. 1-6, 2009.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARIN, F.; SANCHEZ-POLO, M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014.

BELHACHEMI, M.; ADDOUN, F. Comparative adsorption isotherms and modelling of methylene blue onto activated carbons. **Applied Water Science**, v. 1, p. 11-117, 2011.

BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, v. 168, p. 885-902, 2017.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

BHUVANESWARI, R.; ARIVALAGAN, K.; TAMILARASAN, R. Isotherms, kinetics and thermodynamics of adsorption study in dye removal of albizzia lebbeck seed activated carbon. **International Journal of Innovative Research and Advanced Studies**, v. 4, n. 11, p. 108-113. 2017.

BIE, R.-S.; SONG, X.-F.; LIU, Q.-Q.; JI, X.-Y.; CHEN, P. Studies on effects of burning conditions and rice husk ash (RHA) blending amount on the mechanical behavior of cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 162-168, 2015.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X. Toxicological assessment and UV/TiO<sub>2</sub>-based induced degradation profile of reactive black 5 dye. **Environmental Management**, v. 61, p. 171-180, 2017.

BLUHER, M. Adipose tissue inflammation: a cause or consequence of obesity-related insulin resistance? **Clinical Science**, v. 130, p. 1603-1614, 2016.

BOEHLER, M.; ZWICKENPFLUG, B.; HOLLENDER, J.; TERNES, T.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. **Water Science & Technology**, v. 66, n. 10, p. 2115-2121, 2012.

CARVALHO, L. A. S. J.; KONZEN, R. A.; CUNHA, A. C.M.; BATISTA, P. R.; BASSETTI, F. J.; CORAL, L. A. Efficiency of activated carbons and natural bentonite to remove direct orange 39 from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 103496 p., 2019.

CHATTERJEE, S.; LEE, M. W.; WOOA, S. H. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with multi-walled carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1800-1806, 2010.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.

CHANG, K.; HSIEH, J.; OU, B.; CHANG, M HSEIH, W.; LIN, J.; HUANG, P.; WONG, K.; CHEN, S. Adsorption Studies on the Removal of an Endocrine-Disrupting Compound (Bisphenol A) using Activated Carbon from Rice Straw Agricultural Waste. **Separation Science and Technology**, v. 47, p. 1514-1521, 2012.

CHEN, Y.; WANG, F.; DUAN, L.; YANG, H.; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487-494, 2016.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52-59, 2013.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Perspectivas para a agropecuária / Companhia Nacional de Abastecimento – v. 1 – Brasília: Conab, 2019- Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 24 Jul 2020.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. **Lewis Publishers**, 1999.

CORDEIRO, L. N. P.; MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C. **Revista Matéria**, v. 19, n. 2, p. 150-158, 2014.

CUNHA, D. L.; KUZNETSOV, A.; ARAUJO, J. R. Optimization of Benzodiazepine Drugs Removal from Water by Heterogeneous Photocatalysis Using TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Composite. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 230, n. 141, p. 1-17, 2019.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006.

DONG, Y.; WU, D.; CHEN, X.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 585-590, 2010.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado,

terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 1-13, 2008.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 103-110, 2006.

EL-ZAWAHRY, M. M.; ABDELGHAFAR, F.; ABDELGHAFAR, R. A.; HASSABO, A.G. Equilibrium and Kinetic Models on the Adsorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution using Eichhornia Crassipes/Chitosan Composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 507-515, 2016.

EL-ZAWAHRY, M. M.; ABDELGHAFAR, F.; ABDELGHAFAR, R. A.; AHMED G. Equilibrium and Kinetic Models on the Adsorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution 9 using Eichhornia Crassipes/Chitosan Composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 507-515, 2016.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, p. 1-10, 2006.

FAUST, S. D. Adsorption Processes for Water Treatment. Butterworth Publishers. United States of America, 1929.

FELISTA, M. M.; WANYONYI, W. C.; ONGERA, G. Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies. **Scientific African**, v. 7, p. 1-8, 2020.

FERREIRA, C. S.; SANTOS, P. L.; BONACIN, J. A.; PASSOS, R. R.; POCRIFKA, L. A. Rice husk reuse in the preparation of  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  nanocomposite. **Materials Research**, v. 3, n. 18, p. 639-643, 2015.

FISCHER, H. C. V.; LIMA, L. S.; FELSNER, M. L.; QUINÁIA, S. P. Study of adsorption capacity of commercial activated carbon versus storage time. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 3, p. 1090-1099, 2019.

FURLAN, L.; CONSOLIN FILHO, CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAMA, P.; GENENA, A. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 2, e2181, 2018.

GAN, L.; LI, H.; CHEN, L.; XU, L.; LIU, J.; GENG, A.; MEI, C.; SHANG, S. Graphene oxide incorporated alginate hydrogel beads for the removal of various organic dyes and bisphenol A in water. **Colloid and Polymer Science**, v. 296, p. 607-615, 2018.

GIRISH, C. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**. v. 8, n. 10, p. 80-86, 2017.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. 325 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

HABEEB, G. A.; MAHMUD, H. B. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. **Materials Research**, v. 13, n. 2, p. 185-190, 2010.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modelling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 121-126, 2009.

HARRACHE, Z.; ABBAS, M.; AKSIL, T.; TRARI, M. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 180-189, 2019.

HETTIARACHCHI, E.; PERERA, A. D. L. R.; PERERA, C.; KOTTEGODA, N. Activated coconut coir for removal of sodium and magnesium ions from saline water. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 22341-22352, 2016.

HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. C.; PASSIG, F. H.; PEREIRA, I. C.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; LENZI, M. K.; BOTTINI, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 102862, 2019.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNKI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v. 15, p. 14-27, 2016.

ISLAM, T.; LIU, J.; SHEN, G.; YE, T.; PENG, C. Synthesis of chemically modified carbon embedded silica and zeolite from rice husk to adsorb crystal violet dye from aqueous solution. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 16, n. 4, p. 3955-3967, 2018.

IUPAC. Recommendations for the porous solids, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems**, v. 54, p. 2001-2218, 1982.

JAKOBSEN, G.S.; SMÅSTUEN, M. C.; SANDBU, R.; NORDSTRAND, N.; HOFSE, D.; LINDBERG, M.; HERTEL, J. K.; HJELMESÆTH, J. Association of bariatric surgery vs medical obesity treatment with long-term medical complications and obesity-related comorbidities. **Journal American Medical Association**, v. 319, p. 291-301, 2018.

JALAL, N.; SURENDRANATH, A. R.; PATHAK, J. L.; YU, S.; CHUNG, C. Y. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. **Toxicology Reports**, v. 5, p. 76-84, 2018.

JAVADIAN, H.; GHAEMY, M.; TAGHAVI, M. Adsorption kinetics, isotherm, and thermodynamics of  $Hg^{2+}$  to polyaniline/hexagonal mesoporous silica nanocomposite in water/wastewater. **Journal of Material Sciences**, v. 49, n. 1, p. 232-242, 2014.

JEIRANI, Z.; NIU, C. H.; SOLTAN, J. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, p. 491-522, 2017.

JIUHUI, Q. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 1, p. 1-13, 2008.

JÓZWIĄK, T.; FILIPKOWSKA, U.; SZYMCZYK, P.; ZYŚK, M. Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of reactive black 5 from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 95, p. 1169-1178, 2016.

KAMALUDIN, R.; OTHMAN, M. H. D.; KADIR, S. H. S. A.; ISMAIL, A. F.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. Visible-Light-Driven Photocatalytic N-Doped TiO<sub>2</sub> for Degradation of Bisphenol A (BPA) and Reactive Black 5 (RB5) Dye. **Water, Air and Soil Pollut**, v. 229, n. 11, p. 329-363, 2018.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de hidráulica e Saneamento) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KIELING, A. G.; MENDEL, T.; CAETANO, M. O. Efficiency of rice husk ash to adsorb chromium (VI) using the Alliumcepa toxicity test. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 1-9, 2018.

KONZEN, R. A. Aplicação de carvão pulverizado e óxido de grafeno na remoção de bisfenol a da água. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba – Paraná, 2018.

KUMAR, R. D.; KANNAN, G. K.; KADIRVELU, K. Populus tree wood: a noble bioresource from western Himalayas for the development of various carbon types for the effective application in environment protection i.e., phenol adsorption from wastewater. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 8, n. 6, p. 1-11, 2017

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of The American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LAVRENKO, V. A.; PODCHERNYAEVA, I. A.; SHCHUR, D. V.; ZOLOTARENKO, NA D.; ZOLOTARENKO, AL D. Features of physical and chemical adsorption during interaction of polycrystalline and nanocrystalline materials with gases. **Nanostructured Materials**, v. 56, p. 504-511, 2018.

LAZIM, Z. M.; HADIBARATA, T.; PUTEH, M. H.; YUSOP, Z. Adsorption characteristics of bisphenol A onto low-cost modified phyto-waste material in aqueous solution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 34, 2015.

LI, Z.; KIM, J. K.; CHAUDHARI, V.; MAYADEVI, S.; CAMPOS, L. Degradation of metaldehyde in water by nanoparticle catalysts and powdered activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 21, p. 17861-17873, 2017.

LORENZETT, D. B.; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Waste management and the rice beneficiation industry. **Revista Gestão Industrial**, v. 8, n. 1, p. 219-232, 2012.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 390-400, 2007.

MOKRI GHAZI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.



MOURA J. M.; GRÜNDMANN, D.D.; CADAVAL, T.R.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2259-2267, 2016.

MUNAGAPATI, V. S.; WEN, J.; PAN, C.; GUTHA, Y.; WEN, J.; REDDY, J. M. Adsorptive removal of anionic dye (Reactive Black 5) from aqueous solution using chemically modified banana peel powder: kinetic, isotherm thermodynamic, and reusability studies. **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, p. 267-278, 2019.

NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza-Ceará, 2014.

NASCIMENTO, J. L.; MAGALHÃES JR, G. A.; PORTELA, R. R.; NETO, V. O. S.; BUARQUE, P. M. C.; OLIVEIRA, M. S.; MOURA, C. P. Application of adsorptive process for desulphuration of fuel using coconut fiber as adsorbents. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, p. 1-12, 2019.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Bisphenol A, CID=6623. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623>> Acesso em: 6 Jul. 2020.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Reactive Black 5, CID=135442967. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135442967>>. Acesso em: 6 Jul. 2020.

OHORE, O. E.; SONGHE, Z. Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review. **Scientific African**, v. 5, p. 1-12, 2019.

ORIMOLADE, B. O.; ADEKOLA, F. A.; MOHAMMED, A. A.; IDRIS, A. O.; SALIU, O. D.; YUSUF, T. Removal of Bisphenol-A from Aqueous Solution Using Rice Husk Nanosilica: Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 12, n. 3, p. 8-21, 2018.

ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. S.; YARBAY-SAHIN, R. Z.; ÖNAL, E. Full factorial experimental design analysis of reactive dye removal by carbon adsorption. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-13, 2013.

PAREDES-LAVERDE, M.; SALAMANCA, M.; SILVA-AGREDO, J.; MANRIQUE-LOSADA, L.; TORRES-PALMA, R. A. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physical-chemical interactions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, n. 5, 103318 p., 2019.

POOTS, V. J.; MCKAY, G.; HEALY, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbent-I peat, **Water Research**, v. 10, p. 1061-1066, 1976.

PRAPAGDEE, S.; PIYATIRATITIVORAKUL, S.; PETSOM, A. Physic-chemical activation on rice husk biochar for enhancing of cadmium removal from Aqueous Solution. **Asian Journal of Water, Environment and Pollution**, v. 13, n. 1, p. 27-34, 2016.

RAFII, F.; FRANKLIN, W.; W FRANKLIN, CERNIGLIA, C. E. Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, p. 2146-2151, 1990.

RAMSAY, J. A.; NGUYEN, T. Decoloration of textile dyes by *Trametes versicolor* and its effect on dye toxicity. **Biotechnology Letters**, v. 24, p. 1757-1761, 2002.

- RUSSEL, J. B. Química Geral. 2 Ed. **Makron Books do Brasil**, 1994.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons**, 1984.
- SAFA, Y.; H.N. BHATTI. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**, v. 272, p. 313-322, 2011.
- SAIDELLES, A. P. F.; SENNA, A. J. T.; KIRCHNER, R.; BITENCOURT, G. Gestão de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, p. 904-916, 2012.
- SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; ABDUL KARIM, W. A. W.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.
- SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 41-48, 2011.
- SAMARGHANDY, M. R.; HOSEINZADEH, E.; TAGHAVI, M.; RAHMANI, A. Biosorption of reactive black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of potato peel waste. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4840-4855, 2011.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Adsorption-Coagulation for the Decolorisation of Textile Dye Solutions. **Water Quality Research Journal**, v. 38, n. 3, p. 553-562, 2003.
- SANTOS, M. P. F.; BRITO, M. J. P.; ALVES, A. N.; VELOSO, C. M.; SOUZA JUNIOR, E. C.; DE SANTANA, V. O.; LIMA, J. L. S.; SAMPAIO, V. S. Utilization of activated charcoal synthesized from agroindustrial waste and its study on the adsorption of  $\beta$ -lactoglobulin. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, p. 60-66, 2017.
- SARKER, N.; FAKHRUDDIN, A. N. M. Removal of phenol from aqueous solution using rice straw as adsorbent. **Applied Water Science**, v. 7, p. 1459-1465, 2017.
- SAROYAN, H.; NTAGIOU, D.; REKOS, K.; DELIYANNI, E. Reactive Black 5 Degradation on Manganese Oxides Supported on Sodium Hydroxide Modified Graphene Oxide. **Applied Science**, v. 9, n. 10, p. 1-18, 2019.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.
- SHAMSOLLAHIA, Z.; PARTOVINIA, A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 314-323, 2019.
- SHARMA, P.; KAUR, R.; BASKAR, C.; CHUNG, W. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, p. 249-257, 2010.
- SHAW, D. J. Introduction to colloid & surface chemistry. **Elsevier Science**, 4<sup>o</sup> ed., 1992.
- SILVA, L. A. **Avaliação da Capacidade adsortiva de carvão ativado e bentonita para remoção de micropoluentes**. 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 119-125, 2011.

SONGHE, J. U.; LEE, J.; YOON, H. Application of electrical conductivity method for adsorption of lead ions by rice husk ash. **Measurement**, v. 144, p. 126-134, 2019.

SUDHAKAR, P.; DEO MALL, I.; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon - A comparative study. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 26, p. 12375-12984, 2015.

SUNGUR, S.; KÖROGLU, M.; ÖZKAN, A. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets. **Food Chemistry**, v. 142, p. 87-91, 2014.

SUTHERLAND, C.; VENKOBACHAR, C. A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*. **International Research Journal of Plant Science**, v. 1, n. 4, p. 107-117, 2010.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, n. 21, p. 2565-2571, 2010.

TANG, H.; WANG, M.; LU, T.; PAN, L. Porous carbon spheres as anode materials for sodium-ion batteries with high capacity and long cycling life. **Ceramics International**, v. 43, p. 4475-4482, 2017.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, S. W. K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TOLEDO, I. B.; GARCÍA, M. A. F.; UTRILLA, A. J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; SU, T. Y. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1, p. 169-175, 2006.

TURSI, A.; CHATZISYMEON, E.; CHIDICHIMO, F.; BENEDUCI, A.; CHIDICHIMO, G. Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 11, 2419, 2018.

UTRILLA, J. R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 1-23, 2011.

VASCONCELOS, V. M.; SOUZA, F. L.; GUARALDO, T. T.; MIGLIORINI, F.L.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1051-1058, 2016.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B. Adsorption of dyes RO16, RR2 and RR141 using residual sludge of textile industry. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; CARLOS DA SILVA, M.G.; NÓBREGA. C.C.; MELO FILHO. A. A. Characterization and use of *in natura* and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 619-633, 2012.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R. DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye rhodamine-b from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 1, p. 157-170, 2012.

WARDENIER, N.; VANRAES, P.; NIKIFOROV, A.; VAN HULLE, S. W. H.; LEYS, C. Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 238-245, 2019.

WEBER, A.; MOREIRA, D. P.; MELO, R. M. C.; VIEIRA, A. B. C.; PRADO, P. S.; SILVA, M. A. N.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 693-703, 2017.

WEBER, J. W.; STICKNEY C. V. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. **Water Research**, v. 27, p. 63-67, 1993.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 1-8, 2009.

XU, J.; CHEN, L.; QU, H.; JIAO, Y.; XIE, J.; XING, G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674-680, 2014.

YADAV, M.; SINGH, N. K. Isotherm investigation for the sorption of fluoride onto Bio-F: comparison of linear and non-linear regression method. **Applied Water Science**, v. 7, p. 4793-4800, 2017.

ZANONI, M. V. B; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. Editora cultura Acadêmica. 1 ed. São Paulo, 2016.

ZHANG, H.; HINES, D.; AKINS, D. L. Synthesis of nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 6, p. 2670-2675, 2014.