

Estudo da adsorção na remoção do fármaco atenolol a partir de aluminossilicatos nanoestruturados

Daniel Moro Druzian^{1*}; Leandro Rodrigues Oviedo¹; Alencar Kolinski Machado¹; Yolice Patricia Moreno Ruiz²; Giovani Pavoski³; Denise Crocce Romano Espinosa³; William Leonardo da Silva¹

¹Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana (UFN), Santa Maria – RS, Brasil. E-mail: daniel.druzian@ufn.edu.br; leandro.roviedo@gmail.com; alencar.machado@ufn.edu.br; w.silva@ufn.edu.br

²Laboratório de Compostos Híbridos e Coloides, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife – PE, Brasil. E-mail: ypmoreno@gmail.com

³Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, Brasil. E-mail: giovanipavoski@gmail.com; espinosa@usp.br

* autor correspondente: daniel.druzian@ufn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A qualidade dos recursos hídricos é um aspecto fundamental para o desenvolvimento sustentável. Entretanto, a problemática dos fármacos como o despejo e o tratamento inadequado do atenolol (AtL) ocasiona problemas sócio ambientais. Dessa forma, processos avançados de tratamento de água são necessários para remoção parcial ou totalmente do AtL, com destaque para a adsorção. Como potenciais adsorventes, os aluminossilicatos são amplamente utilizados em virtude da elevada capacidade de troca iônica e versatilidade estrutural. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar aluminossilicatos zeólicas a partir da casca de arroz e do lodo residual para aplicar em adsorção de batelada na remoção do AtL. Os aluminossilicatos apresentaram fases cristalinas específicas (Si/Al), tamanho médio de cristalito de 20-82 nm e propriedades adequadas para adsorção. Os pré-testes de adsorção demonstraram que a zeólita sodalita (zSod) demonstrou uma elevada remoção de AtL de 82,5% ($q_e = 24,7 \text{ mg.g}^{-1}$) comparado com carvão ativado de 42,5% ($q_e = 12,8 \text{ mg.g}^{-1}$). Deste modo, o delineamento experimental da adsorção de AtL por zSod demonstrou a condição ideal de $[\text{AtL}] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{zSod}] = 1,46 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ e $T = 298 \text{ K}$ com uma remoção de 100% de AtL ($q_e = 25,7 \text{ mg.g}^{-1}$). As variáveis influenciáveis encontradas para adsorção de AtL foram a [zSod], pH da solução, pH_{PCZ} e o sódio na composição elementar da zeólita respectiva. Em relação a análise de cluster, 4 grupos de clusters foram denotados com elevada similaridade (> 70%). Os estudos de adsorção demonstraram um processo favorável ($-4,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$), endotérmico ($86,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e interações cooperativas entre as moléculas adsorvidas. O efeito de reutilização de zSod após V ciclos foi realizado, onde apresentou remoção de AtL de 100% ($q_e = 25,7 \text{ mg.g}^{-1}$) para 79,4% ($q_e = 15,7 \text{ mg.g}^{-1}$) após o V ciclo. Portanto, diferentes tipos de aluminossilicatos podem ser efetivamente utilizados para adsorção do poluente orgânico AtL.

Palavras-chave: clusterização, estudo de isotermas e cinético, fármaco, sustentabilidade.

ABSTRACT – The quality of water resources is a fundamental aspect for sustainable development. However, the problem of pharmaceuticals such as dumping and inadequate treatment of atenolol (AtL) causes socio-environmental problems. Advanced water treatment processes are necessary for partial or total removal of AtL, with emphasis on adsorption. As potential adsorbents, aluminosilicates are widely used due to their high ion exchange capacity and structural versatility. In this context, the present work aims to develop and characterize aluminosilicates from rice husk and residual sludge to apply in batch adsorption for the removal of AtL. The aluminosilicates presented specific crystalline phases (Si/Al), average crystallite size of 20-82 nm and properties suitable for adsorption. The adsorption pre-tests demonstrated that the sodalite zeolite (zSod) demonstrated a high AtL removal of 82.5% ($q_e = 24.7 \text{ mg g}^{-1}$) compared to activated carbon of 42.5% ($q_e = 12.8 \text{ mg g}^{-1}$). Thus, the experimental design of the adsorption of AtL by zSod demonstrated the ideal condition of $[\text{AtL}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{zSod}] = 1.46 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ and $T = 298 \text{ K}$ with a removal of 100% of AtL ($q_e = 25.7 \text{ mg g}^{-1}$). The influential variables found for AtL adsorption were [zSod], solution pH, pH_{PCZ} and sodium in the elemental composition of the zeolite respectively. Regarding clustering, 4 groups of clusters were denoted with high similarity (> 70%). The adsorption studies demonstrated a favorable ($-4.55 \text{ kJ mol}^{-1}$), endothermic ($86.74 \text{ kJ mol}^{-1}$) process and cooperative interactions between the adsorbed molecules. The reuse effect of zSod after V cycles was performed, which showed AtL removal from 100% ($q_e = 25.7 \text{ mg g}^{-1}$) to 79.4% ($q_e = 15.7 \text{ mg g}^{-1}$). Therefore, different types of aluminosilicates can be effectively used for adsorption of the organic pollutant AtL.

Keywords: clusterization, isotherm and kinetic study, drug, sustainability.

Introdução

A qualidade dos recursos hídricos é um aspecto fundamental no desenvolvimento sustentável, sendo necessário projetar e avaliar tecnologias eficientes para tratamento adequado e correto das águas residuárias com contaminantes persistentes (1). Dessa forma, um dos maiores problemas são os poluentes orgânicos persistentes, como o fármaco atenolol (AtL), o qual é classificado como estável e tóxico, devido à sua baixa biodegradabilidade e bioacumulação em organismos aquáticos, requerendo tratamentos avançados, como a adsorção (2-3). A adsorção é uma operação unitária constituída de um absorbato geralmente íons ou moléculas aderem-se a superfície do adsorvente podendo ser química ou física (4). Dentre os adsorventes, os aluminossilicatos são compostos químicos formados principalmente por formados principalmente por átomos de Al, Si e O, podendo conter outros elementos como Na, K, Ca e Mg, onde são amplamente utilizados na adsorção de poluentes em virtude da elevada capacidade de troca iônica, versatilidade estrutural e estabilidade térmica (5). Paralelamente, os resíduos (agro)industriais constituem um grande problema socioambiental, visto que geralmente são gerenciados incorretamente e/ou dispostos sem o devido tratamento, tornando-os passivos ambientais. Neste sentido, a casca de arroz caracteriza-se pelo elevado tempo de decomposição emitindo grandes quantidades de metano, sendo um resíduo rico em sílica (6). Enquanto, o lodo residual apresenta em sua composição sódio, cálcio e hidróxido de alumínio (chegando a 72%), podendo ser utilizado na obtenção de alumina (7). Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar diferentes aluminossilicatos a partir de resíduos (agro)industrial da casca de arroz e do lodo residual, para avaliar a potencialidade de remoção do AtL por adsorção.

Experimental

Pré-tratamento dos resíduos

Inicialmente, os resíduos de casca de arroz e lodo residual foram coletados das indústrias de beneficiamento de grãos e de tratamento de água, respectivamente. Eles foram utilizados como precursores na síntese dos aluminossilicatos como fonte de Si e Al, respectivamente. Deste modo, a casca de arroz foi tratada quimicamente por lixiviação ácida e calcinada (600 °C / 240 min / 30 °C.min⁻¹). Enquanto, o lodo residual foi pré-calcinado em 400 °C por 120 min e 30 °C.min⁻¹.

Síntese e caracterização dos aluminossilicatos

Silicato (Silc) foi sintetizada pelo método sol-gel (8), onde foi utilizado tetraetilortossilicato, ácido nítrico e hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich®) para gelificação, hidrólise e condensação, respectivamente. Vale salientar que a amostra foi seca (353,1 K) e calcinada (873,1 K) após o processo de condensação.

Adicionalmente, a zeolita do tipo faujasita Y intermediária (zFau-Y(Na)), zeolita do tipo sodalita (zSod), zeolita analcima (zAna), zeolita sodalita contendo SiO₂ (zSod-SiO₂) e zeolita wairakita (zHeu-Ca) foram sintetizadas por meio do método hidrotérmico (9) modificando a temperatura (423,1 - 493,1 K) e tempo do procedimento (6 - 48 horas). Vale salientar que as amostras após o processamento hidrotérmico foram filtradas e secadas (343,1 K).

Os aluminossilicatos foram caracterizados por diferentes técnicas, por exemplo, difração de raios X (DRX), sendo utilizada para avaliar as fases cristalinas em um difratômetro Bruker (D2 Advance) com $\lambda_{Cu-\alpha} = 0,154$ nm variando o ângulo de Bragg de 5° a 70°, comparando com o banco de dados do ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*), determinando o tamanho médio de cristalito (d_c) (Eq. 1) e a distância interplanar (d).

$$d_c = \frac{0,94 * \lambda_{Cu-\alpha}}{\beta * \cos(\theta)} \quad (1)$$

$$d = \frac{\lambda_{Cu-\alpha}}{2 * \operatorname{sen}(\theta)} \quad (2)$$

Onde: θ é o ângulo de difração (°) e β é a largura total na metade do máximo do pico (FWHM).

As propriedades texturais foram determinadas por porosimetria de N₂ (BET e BJH) (10) em um Sistema de Área de Superfície Acelerada e Porosimetria ASAP 2020. O espalhamento de luz dinâmica (DLS) foi realizado para analisar o tamanho médio hidrodinâmico (Z-tamanho) e a polidispersão (P_d). A microscopia de alta resolução foi utilizada para avaliar as propriedades morfológicas, bem como determinar o tamanho médio de partícula, em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo TESCAN MIRA3. O sistema Oxford EDX foi usado para a determinar a composição elementar em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo TESCAN MIRA3 com uma ampliação de 400x. O potencial zeta (PZ) foi avaliado em um Malvern-Zetasizer® (nanoZS, modelo ZEN3600) usando um eletrodo (BI-SREL ou BI-ZEL) com um ângulo de espalhamento de 15° a 298,1 ± 2 K. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado utilizando usando o teste de 11 pontos calculando o ΔpH (11).

Estudo de adsorção

Inicialmente, foram realizados pré-testes em batelada contendo o AtL (30 mg.L⁻¹), com 1 g.L⁻¹ de adsorvente e pH natural (6,5), durante 180 min. Assim, alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados, centrifugadas (5000 rpm / 5 min) e analisadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Varian Cary 100) a $\lambda = 275$ nm (12). Além disso, foi determinada a porcentagem de remoção do AtL (%R) (Eq. 2) e a capacidade de adsorção (q_t, mg.g⁻¹) (Eq. 3). Vale ressaltar que os resultados da adsorção de AtL pelos

aluminossilicatos foram comparadas com o carvão ativado comercial (CA).

A partir dos pré-testes o aluminossilicato que apresentou a maior remoção de AtL foi realizado um planejamento experimental 2² utilizando o delineamento do composto central rotacional (DCCR), com as variáveis influenciáveis concentração de adsorvente e pH da solução e, como resposta a remoção de AtL.

Adicionalmente, o estudo de adsorção foi realizado baseado: (a) estudo cinético: modelos de pseudo primeira-ordem (PPO) (Eq. 4), pseudo segunda-ordem (PSO) (Eq. 5), difusão intrapartícula (Eq. 6) e Avrami (Eq. 7); (b) estudo de equilíbrio: isotermas Langmuir (Eq. 8), Freundlich (Eq. 9), Sips (Eq. 10), Redlich-Peterson (Eq. 11), Khan (Eq. 12) e Toth (Eq. 13); (c) termodinâmica: para determinação da variação padrão de Gibbs (Eq. 14), entalpia e entropia (Eq. 15).

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad (3)$$

$$q_t = q_1 * (1 - \exp(-k_1 * t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 * q_2^2}\right) + \frac{t}{q_2}} \quad (5)$$

$$q_t = k_{dif} * t^{0.5} + C \quad (6)$$

$$q_t = q_e + [1 - \exp(-K_{av} * t^{n_{av}})] \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (8)$$

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{max} * (K_S * C_e)^m}{1 + (K_S * C_e)^m} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} * C_e}{1 + a_{RP} * C_e^{b_{RP}}} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{Q_K * B_K * C_e}{(1 + B_K * C_e)^{\alpha_K}} \quad (12)$$

$$q_e = q_{max} * \frac{b * C_e}{[1 + (b * C_e)^a]^{1/a}} \quad (13)$$

$$\Delta G = -R * T * \ln(\rho * K_L) \quad (14)$$

$$\ln(\rho * K_L) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R * T} \quad (15)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial do AtL (mg.L⁻¹); C_t é a concentração do AtL em $t = t$ (mg.L⁻¹); q_e é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); q_t é a capacidade de adsorção em $t = t$ (mg.g⁻¹); V é o volume da solução (L); m é a massa do adsorvente (g); k_1 é a constante cinética para PPO (min⁻¹); q_1 é o valor teórico da capacidade de adsorção (mg.g⁻¹); k_2 é a constante cinética para PSO (g.mg⁻¹.min⁻¹); q_2 é o valor teórico da capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) para PSO; k_{dif} é a constante cinética para modelo de difusão intrapartícula (mg.g⁻¹.min^{-0.5}); C é a

constante relacionada à resistência à difusão (mg.g⁻¹); K_{av} é a constante cinética de Avrami (min⁻¹); n_{av} é a expoente de Avrami; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg.g⁻¹); K_L é a constante de Langmuir (L.mg⁻¹); C_e é a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L⁻¹); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg.g⁻¹).(L.mg⁻¹)^{1/n}; n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_S é a constante de Sips (mg. L⁻¹); m é o expoente fracionário relacionado ao mecanismo de adsorção de Sips; K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson (L.g⁻¹); a_{RP} é a constante de Redlich-Peterson (L.mg⁻¹); b_{RP} o expoente do modelo de Redlich-Peterson; Q_K é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Khan (g.mg⁻¹); B_K é o parâmetro de adsorção para o modelo de Khan (L.mg⁻¹); A_K é o parâmetro adsorvente-adsorvato específico; b é a constante isotérmica de Toth; α o parâmetro de heterogeneidade de Toth; ρ é a densidade da solução (g.L⁻¹); T é a temperatura utilizada no processo (K); R é a constante geral dos gases de 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹; ΔG é a variação da energia livre de Gibbs (kJ.mol⁻¹); ΔH é a variação da entalpia (kJ.mol⁻¹); e o e ΔS é a variação da entropia (kJ.mol⁻¹.K⁻¹).

Posteriormente, foram utilizados método de correlação de Pearson e clusterização K-means para avaliar as possíveis propriedades influenciáveis no processo de adsorção de AtL, bem como ensaios de reuso do adsorvente.

Estudo de regeneração

Para investigar os efeitos da adsorção em diferentes ciclos da zSod, foram realizados 5 ciclos de adsorção de AtL na condição ideal do DCCR 2² em quatro etapas: (a) teste de adsorção; (b) separação pela filtração ($\phi = 12,5$ cm) e centrifugação (4000 rpm / 10 min); (c) secagem (328 K / 120 min); e (d) o adsorvente foi reinserido em um novo teste de adsorção.

Análise estatística

O método de correlação de Pearson e clusterização K-means foram utilizados para avaliar as possíveis propriedades influenciáveis no processo de adsorção de AtL utilizando o software Origin 2024b.

Resultados e Discussão

Caracterização dos aluminossilicatos

As caracterizações dos aluminossilicatos são apresentadas na Figura 1. Os difratogramas da Figura 1(a) demonstraram as seguintes fases: (a) Fau-Y(Na): denotou a fase cristalina zeolita do tipo faujasita Y sódica (Na_{50,24}Al₅Si₁₃₅O₃₈₄, ICDD PDF n° 96-153-0446, $d_c = 51,3 \pm 3,1$ nm com relação Si/Al de 2,4, íons de Na⁺ compatível com as cargas AlO₄⁻ alta capacidade em troca iônica e poros em torno de 7,4 Å) em ângulos principais de 6,17° (111, $d = 14,31$ Å), 10,3° (022, $d = 8,76$ Å), 11,8° (131, $d = 7,47$ Å), 23,51° (353, $d = 3,77$ Å), 26,89° (264, $d = 3,31$ Å) e 30,1° (373, $d = 3,02$ Å); (b) zSod: apresentou a fase cristalina zeolita do tipo sodalita (Na_{8,00}Al_{6,00}Si_{6,00}O_{24,00}Cl_{2,00}, ICDD

PDF n° 96-900-3327, $d_c = 56,2 \pm 2,2$ nm com relação Si/Al de 1, baixa capacidade de troca iônica e poros em torno de 2 Å) em ângulos principais de 13,96° (011, $d= 6,33$ Å), 24,31° (121, $d= 3,65$ Å), 34,65° (222, $d= 2,58$ Å) e 42,78° (141, $d= 2,11$ Å); (c) zAna: demonstrou a fase cristalina zeolita do tipo analcima ($\text{Na}_{16,00}\text{Al}_{16,00}\text{Si}_{32,00}\text{O}_{96,00}$, ICDD PDF n° 96-901-5470, $d_c = 65,3 \pm 3,7$ nm com relação Si/Al de 2, elevada capacidade de troca iônica e poros em torno de 4,1 Å) em ângulos principais de 15,97° (-221, $d= 5,54$ Å), 26,06° (-404, $d= 3,42$ Å) e 30,67° (132, $d= 2,90$ Å); (d) Silc: evidenciou a fase cristalina dióxido de silício (SiO_2 , ICDD PDF n° 00-033-1161 e $d_c = 85,9 \pm 7,8$ nm) em ângulos principais de 26,65° (101, $d= 3,34$ Å) e 39,04° (102, $d= 2,28$ Å); (e) zSod- SiO_2 : apresentou duas fases cristalina de dióxido de silício (SiO_2 e $d_c = 72,5 \pm 6,9$ nm) em ângulos principais de 26,57° (101, $d= 3,33$ Å) e 39,32° (102, $d= 2,26$ Å) e zeolita sodalita ($\text{Na}_{16,00}\text{Al}_{16,00}\text{Si}_{32,00}\text{O}_{96,00}$ e $d_c = 42,2 \pm 4,3$ nm) em picos principais 14,04° (011, $d= 6,32$ Å) e 24,34° (121, $d= 3,65$ Å); e (f) zHeu-Ca: denotou uma fase cristalina de zeolita wairakita ($\text{Na}_{1,11}\text{Ca}_{7,19}\text{Si}_{32,80}\text{Al}_{15,20}\text{O}_{112,00}$, ICDD PDF n° 96-900-0728, $d_c = 44,1 \pm 1,9$ nm com relação Si/Al de 2,16, elevada capacidade de troca iônica e poros em torno de 4,5 Å) em ângulos principais de 15,92° (-311, $d= 5,56$ Å), 26,26° (-404, $d= 3,38$ Å), 30,77° (-532, $d= 2,90$ Å), 32,13° (-224, $d= 2,78$ Å) e 33,44° (-531, $d= 2,67$ Å). Neste sentido, todos aluminossilicatos apresentaram diferentes fases cristalinas possivelmente ser devido a temperatura (tempos menores há maior formação de SiO_2) e tempo de reação (tempos de reações maiores têm um equilíbrio entre Si e Al).

As propriedades dos aluminossilicatos demonstrados na Tabela 1 apresentam grande diferença principalmente em termos de composição e área superficial. Os resultados esperados sugerem que a zFau-Y(Na) apresente uma maior remoção de AtL devido a elevada área superficial ($214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) aumentando o número de interações no meio reacional (13). O pH_{PCZ} evidenciado na Figura 1(c) combinados com o resultado de PZ auxiliam no entendimento da adsorção. Deste modo, o pH abaixo do pH_{PCZ} indica que a superfície do adsorvente está desprotonada, enquanto ao contrário sugere que a superfície esteja protonada (14). Estas propriedades são fundamentais para processos de remoção de poluentes orgânicos devido a atração e repulsão de adsorvente e adsorvato resultando em modificações nos valores da adsorção de AtL.

Nas Figuras 1(c-g) são apresentadas as micrografias e a distribuição de tamanho das partículas, onde: (a) zFau-Y(Na): denotou morfologia heterogênea, superfície predominantemente rugosa com presença de aglomerados de diferentes tamanhos de partículas ($60,5 \pm 9,9$ nm) sugerindo elevada área superficial; (b) zSod: evidenciou morfologia heterogênea (lamelares ou fragmentadas), superfície rugosa de microfissuras e microporos visíveis com partículas variando de esféricas a lamelares com

tendência à aglomeração ($57,7 \pm 15,2$ nm); (c) zAna: denotou morfologia heterogênea (arredondadas e bastonetes), superfície altamente rugosa e porosa contendo estruturas nanométricas anisotrópicas (e.g., nanobastões) dentro de aglomerados maiores e tamanho médio ($79,5 \pm 16,8$ nm) indicando cristalinidade direcionada ou crescimento controlado de partículas; (d) zSod- SiO_2 : apresentou morfologia heterogênea de grandes aglomerados, superfície porosa de estrutura fractal com partículas micro a nanométricas ($29,4 \pm 7,1$ nm) de forte aglomeração e forma irregular; e (e) zHeu-Ca: indicou morfologia heterogênea de cristais prismáticos/nanocúbicos e estruturas aciculares, superfície lisa e facetada (sugerindo elevada cristalinidade) com partículas variando a bastonetes e cubos de formas alongadas e tamanho médio ($139,4 \pm 33,8$ nm). Os diferentes resultados podem ser devidos a aglomeração e homogeneidade no processo hidrotérmico principalmente relacionando ao aumento da cristalinidade direcionado e controle de tamanho de partículas.

Estudo de adsorção dos aluminossilicatos - Pré-testes, desenho experimental, clusterização e correlação do processo de adsorção de AtL

A Figura 2(a) são apresentados os pré-testes de adsorção. Deste modo, a zSod demonstrou um valor elevado de remoção de AtL de 82,5% ($q_e = 24,75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) comparado ao CA de 42,8% ($q_e = 12,85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Dessa forma, a zSod foi escolhida para realizar o delineamento experimental.

O delineamento experimental demonstrado nas Figuras 2(b e c) evidenciou a condição ideal de $[\text{AtL}] = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{zSod}] = 1,46 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ e $T = 298,1 \text{ K}$ com uma remoção de 99,9% de AtL ($q_e = 25,72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Além disso, foi possível observar que a concentração linear e a quadrática foram positivamente influenciáveis no processo de adsorção de AtL devido ao aumento de número de sítios ativos para o adsorvato. O pH quadrático apresentou influência em virtude das mudanças eletrostáticas da interação das moléculas do AtL e da zSod em relação ao pH da solução. Vale destacar que o modelo foi predito demonstrando um F_{tabelado} de 5,6 indicando o ajuste dos valores experimentais de adsorção de AtL de 77%. A superfície de resposta 2D demonstra que em elevados valores de zSod ($> 1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) espera-se uma remoção elevada de AtL ($> 90\%$).

Os resultados obtidos na Figura 2(d) apresentam 4 grupos de clusters hierárquicos, onde o cluster 1 indicou a maioria das propriedades dos aluminossilicatos demonstrando uma alta similaridade ($> 70\%$). No entanto, o cluster 4 demonstra a porcentagem de remoção de AtL relacionando a composição elementar dos aluminossilicatos contendo Na e o pH_{PCZ}. Este resultado possivelmente é devido ao Na facilitar a remoção de poluentes orgânicos principalmente por auxiliar na troca iônica e modificação do pH da solução.

A correlação de Pearson apresentada na Figura 2(e) confirma a influência elevada e direta do Na e do pH_{PCZ}

como explicado anteriormente. Além disso, as propriedades texturais (S_{BET} , V_p e D_p) demonstraram uma certa variação na remoção de AtL principalmente pelo aumento de número de sítios ativos dos aluminossilicatos.

Estudo das isotermas, cinético, termodinâmico e reuso da adsorção de AtL utilizando a zSod

A Figura 3(a) apresenta o estudo cinético da adsorção de AtL utilizando parâmetros da condição ideal da zSod, onde o melhor ajuste foi no modelo de Avrami (indicando uma adsorção física) com parâmetros de $q_e = 1014 \text{ mg.g}^{-1}$, $K_{AV} = 1014 \text{ min}^{-1}$, $n = 0,34$ e $R^2_{adj} = 0,981$ provavelmente em virtude da capacidade de explicar vias de reação complexas principalmente com fármacos. Adicionalmente, as constantes n e K_{av} representam a dimensionalidade do crescimento dos sítios de adsorção sugerindo um crescimento unidimensional da zSod adsorvendo AtL. Vale destacar que a constante cinética de Avrami é independente da concentração inicial do AtL sugerindo um modelo otimizado para vários adsorventes usados no processo de adsorção. As isotermas de adsorção de AtL apresentadas na Figura 3(b) demonstram que os dados experimentais de adsorção foram bem ajustados para as isotermas de Sips ($q_{max} = 27,80 \text{ mg.g}^{-1}$, $K_s = 0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ e $m = 5,59$). Deste modo, o valor de K_s baixo reflete em uma afinidade mais fraca, onde a adsorção ocorre em menor extensão necessitando uma maior concentração do AtL.

A Figura 3(c) apresenta os resultados termodinâmico para adsorção de AtL, onde os avaliados para variação de entalpia e entropia foram de $86,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-0,306 \text{ kJ.mol}^{-1.K}^{-1}$, respectivamente, sugerindo que a adsorção é um processo endotérmico (quimissorção) com uma redução da desordem no sistema após a adsorção possivelmente devido à ligação da superfície da zSod as moléculas de AtL perdendo parte de sua liberdade de movimento. O ΔG apresentou valores negativos de $-4,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicando um processo favorável para adsorção de AtL (15).

A Figura 3(d) mostra o efeito de reutilização da zSod após V ciclos, onde a reutilização de zSod mostrou a remoção de AtL de 100% ($q_e = 25,70 \text{ mg.g}^{-1}$) para 79,48% ($q_e = 15,78 \text{ mg.g}^{-1}$) no ciclo V possivelmente devido à aglomeração de AtL nos sítios ativos e a forte quimissorção, causando uma redução nos sítios ativos devido à incrustação dos poros disponíveis, diminuindo assim a capacidade de adsorção de ciclos repetidos. Vale ressaltar que a massa perdida de adsorvente foi em torno de 0,2 g após o ciclo V, o qual foi considerado baixo.

Conclusões

Com o presente trabalho foi possível sintetizar diferentes aluminossilicatos utilizando os resíduos da casca de arroz e do lodo residual. As propriedades obtidas dos aluminossilicatos foram diferentes para cada caso devido a temperatura e tempo de processo. A zSod demonstrou uma maior remoção de AtL comparado ao CA por adsorção. O

desenho experimental, clusterização e a correlação de Pearson demonstraram a condição ideal de $[\text{AtL}] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{zSod}] = 1,46 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ e $T = 298,1 \text{ K}$ com uma remoção de 100% de AtL; identificaram as variáveis influenciáveis como a $[\text{zSod}]$, pH da solução, pH_{PCZ} e o sódio na composição elementar, e 4 grupos de clusters. Os estudos de adsorção demonstraram um processo favorável, endotérmico e interações cooperativas entre as moléculas adsorvidas. Assim, a zSod apresentou boa capacidade de adsorção para remoção de AtL relacionando a questões de nanotecnologia e sustentabilidade.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela (CAPES), Código de Financiamento 001.

Referências

1. A.O. Adeola; P.B.C. Forbes, *WER*, **2021**, 93, 343-359.
2. Z. Ran; L. Wang; P. Yuanhang; C. Ma; S. Li, *Catalysts*, **2019**, 9, 876-893.
3. H.G. Rosero; L.A.R. Cano; A.A. Aguilar; E.B. García; A.P. Carvalho; A.F.P. Cadenas; F.C. Marín, *JWPE*, **2022**, 49, 102987-102996.
4. Y. Hu; N.M. Fitzgerald; G. Nível; X. Xing; W.T. Jiang; Z. Li, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, 2015, 897870-897879.
5. Q. Zhao; C. Gao; Y. Zhang; Y. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* **2025**, 152, e101450.
6. Guo; G. Lia; Y. Zheng; K. Lia, *RSC Adv.* **2021**, 11, 34915-34922.
7. J.D.S.S. Silva; R.L. Lopes; D.M. Torres; R.D.R. Silva, *Res. Soc. Dev.* **2023**, 10, 8-21.
8. S. Miao; P. She; X. Chang; C. ZHAO; Y. Sun; Z. Lei; S. Sun; W. Zhang; M. Jia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, 334, 111777-111792.
9. L.R. Oviedo; D.M. Durzian; G.E. Montagner; Y.P.M. Ruiz; A. Galembeck; G. Pavoski; D.C.R. Espinosa; L.D.D. Nora; W.L. da Silva, *J. Mol. Liq.* **2024**, 402, e124763.
10. M. Thommes; K. Kaneko; A.V. Neimark; J.P. Olivier; F.R. Reinoso; J. Rouquerol; K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051-1069.
11. F.I.A. El-Fadl; A.M. Elbarbary, *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 272, 118972-118986.
12. A. Ponkshea; P. Thakur, *Mater. Today: Proc.* **2019**, 18, 1162-1175.
13. L.A.M. Mahmoud; J.L. Rowlandson; D.J. Fermin; V.P. Ting; S. Nayak, *RSC Appl. Interfaces* **2024**, 2, 25-55.
14. V.J. Davila; F.S. Silveira; L.R.C. Costa; K.G.P. Nunes; L.A. Féris, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2024**, 22, e100972.
15. M. Aguareles; E. Barrabés; T. Myers; A. Valverde, *Phys. D: Nonlinear Phenom.* **2023**, 448, e133690.

Figura 1. (a) Difratogramas; (b) Ponto de carga zero (pH_{PCZ}); (c-g) Micrografias e tamanho médio de partícula das zeolitas zFau-Y(Na), zSod, zAna, zSod-SiO₂ e zHeu-Ca, respectivamente.

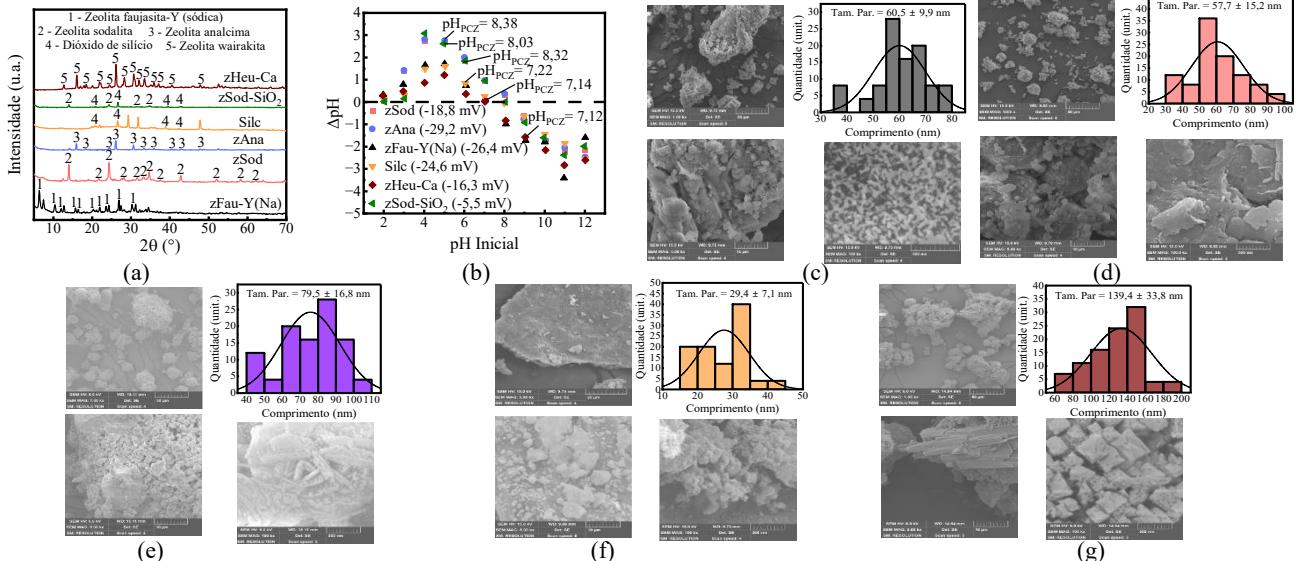


Figura 2. (a) Pré-testes de adsorção de AtL na condição de $[AtL] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, [adsorvente] = 1 g.L^{-1} , pH = 6,5 e T = 298,1 K; (b) Gráfico de pareto da remoção de AtL; (c) Superfície de resposta 2D da [zSod] pelo pH; (d) clusterização hierárquica; e (e) correlação de Pearson para propriedades dos aluminossilicato comparada a remoção de AtL. Abreviaturas: Z-Tam. = tamanho hidrodinâmico, V_c = volume da célula unitária, MM = massa molecular, Tam. Poro = tamanho dos poros e Tam. Part. = tamanho das partículas.

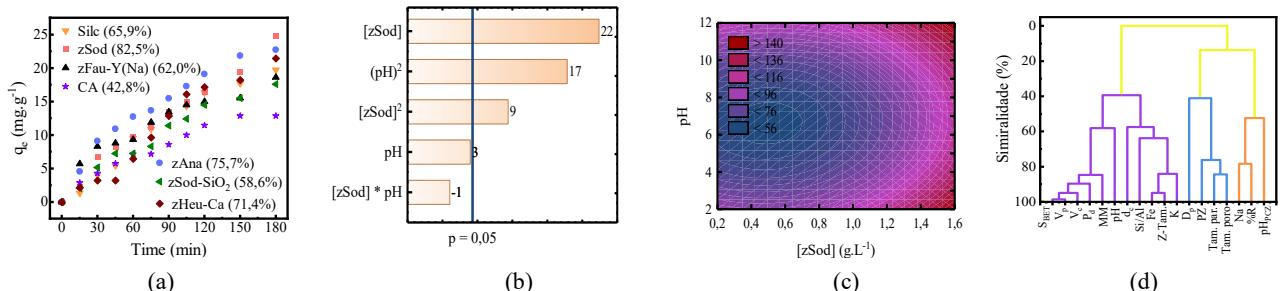


Figura 3. (a) Curva cinética; (b) Isotermas; (c)Termodinâmica e (d) regeneração do adsorvente. Condição reacional: $[AtL] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, [zSod] = $1,46 \text{ g.L}^{-1}$ e pH = 6,5.

