

Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz *in natura*

Lilium Quelem Tavares¹

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa²

Luciana Melo Coelho³

José Guilherme Martins Siqueira⁴

Resumo: Neste trabalho estudou-se a cinética de adsorção do contaminante sulfametoxazol pela casca de arroz, na busca de um adsorvente alternativo que além de contribuir para a descontaminação ambiental, é considerado como um possível recurso de baixo custo. A casca de arroz foi preparada adequadamente em laboratório, sendo as curvas cinéticas obtidas em diferentes taxas de agitação do sulfametoxazol com o material adsorvente. A cinética foi avaliada de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula, definindo qual se ajusta melhor aos dados experimentais. Através dos resultados de cinética observou-se adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem e que a difusão intrapartícula não é o único recurso de adsorção, pois ocorrem outras interações entre adsorvente e adsorvato. Os resultados demonstraram que a casca de arroz é um adsorvente alternativo de baixo custo com capacidade satisfatória para remover o sulfametoxazol.

Palavras-chave: Sulfametoxazol. Casca de arroz. Capacidade de adsorção. Estudo Cinético.

1 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: liliamaytavares@gmail.com. Bolsista FAPEG.

2 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com

3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: guilhermejms22@hotmail.com

1 Apresentação

No Brasil produtos agrícolas são produzidos em grande escala devido a intensificação das ações humanas, do consumo, produções e exploração de matéria-prima, advindo do crescente populacional e industrial, e seus resíduos se não forem descartados ou aproveitados adequadamente podem acarretar grande impactos ambientais, principalmente nos solos e recursos hídricos. Este fato tem se tornado cada vez mais motivo de preocupação, uma vez que o acúmulo desses resíduos implica na presença de substâncias altamente tóxicas dependendo da sua concentração, sendo prejudiciais ao meio ambiente prejudicando a qualidade das águas, dos solos e a saúde humana (FERNANDES et al., 2011; REBOUÇAS, BRAGA e TUNDISI, 2002).

Devido à grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agroindustriais, eles têm sido aplicados em pesquisas como adsorventes para a remoção de contaminantes por processo de adsorção, devido à sua alta capacidade de troca iônica, por apresentarem possibilidade de recuperação do adsorbato eficiência na descontaminação (NURCHI e VILLAESCUSA, 2008; SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Alguns dos materiais que estão sendo aplicados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de diferentes matrizes são a casca de amendoim, casca de banana, casca de laranja, resíduo de café, fibra coco e casca de arroz (NAIYA et al., 2009; SHAFEY, 2010).

A casca de arroz é constituída principalmente de proteína bruta (3%), cinza (incluindo a sílica 17%), lignina (20%), hemicelulose (25%), e celulose (35%) (KRISHNANI et al., 2008), composição esta que torna o material adequado para fixação de cátions metálicos e compostos orgânicos devido à presença de grupos cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis e aldeídos nessas estruturas, possibilitando desde interações eletrostáticas até interações por ligação de hidrogênio e forças de Vander Walls. A casca de arroz tem se destacado como um adsorvente não convencional de baixo custo no tratamento de efluentes líquidos (ALI, ASIM e KHAN, 2012).

O sulfametoxazol, conhecido na literatura pela sigla SMX é um antibiótico pertencente ao grupo das sulfonamidas, exerce ação bacteriostática, sendo consumido com frequência por pacientes com infecções intestinais. A produção e o consumo desse tipo de antibiótico é, estimado anualmente em até 200.00 ton. (KUMMERER, 2003). O consumo excessivo e conseqüentemente a excreção e o descarte indiscriminado podem levar a contaminação do meio ambiente.

Ao ser descartado pode possuir efeito adverso quer para o ecossistema quer para o homem, por isso se enquadra nos denominados contaminantes emergentes (ISIDORI et al., 2005; SARMAH, MEYER e BOXALL, 2006). Segundo Bila e Dezotti (2003) contaminantes emergentes como o sulfametoxazol dentre outros

tem sido detectado em vários países como Alemanha, Brasil, EUA, Holanda, Itália, Inglaterra, Suécia.

A estrutura química do sulfametoxazol está apresentada na Figura 1.

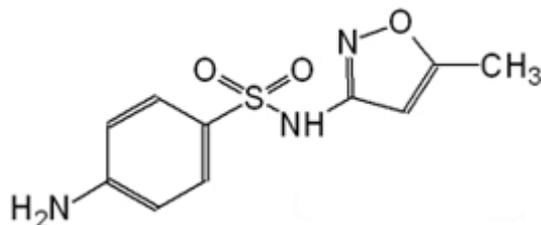


Figura 1 Estrutura química do sulfametoxazol (SMX).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a utilização da casca de arroz como adsorvente para remoção do fármaco sulfametoxazol. As análises foram realizadas em condições laboratoriais utilizando-se para detecção e quantificação equipamento espectrofotômetro UV-Visível.

2 Desenvolvimento

Dentre os produtos considerados poluentes encontram-se os contaminantes emergentes que podem ser produtos de higiene pessoal, subprodutos industriais e até mesmo fármacos que após administração e digestão tem uma parcela excretada em conjunto com a urina e fezes (DEZOTTI e BILA, 2007). A maioria dos fármacos são persistentes no meio ambiente, e as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) não conseguem remover completamente estes poluentes durante todas as etapas. Diversas são as técnicas recentemente apresentadas na literatura para remoção destes compostos do ambiente aquático, destacando-se o uso de adsorventes naturais, que se comparado aos demais métodos de descontaminação, apresenta-se como uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável (DEZOTTI e BILA, 2007).

É possível encontrar na literatura alguns estudos que demonstram a utilização da casca de arroz como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Os pesquisadores Chockalingam e Subramanian (2006), utilizaram a casca de arroz para a remoção dos íons $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+} ; Costa, et al. (2009), estudaram a aplicação da casca de arroz como biosorvente alternativo para remoção do corante têxtil Vermelho Remazol 5R de soluções aquosas, o estudo cinético demonstrou adequação ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem com R^2 igual a 0,999.

Segundo Zhang et al. (2014), a casca de arroz foi aplicada para a sorção de cobre em soluções aquosas, demonstrando que o tratamento da casca de arroz com H_3PO_4 aumentou a capacidade de remoção do contaminante Cu (II) pelo adsorvente, alcançando um equilíbrio a 180 min., com 88,9% de remoção.

Pesquisadores como Pinheiro, Gaidzinski e Souza (2015), relatam a utilização da casca de arroz para tratamento de efluentes para a redução da concentração de Mn(II), o potencial da casca de arroz foi avaliado a partir de sua forma modificada pelo tratamento com NaOH 0,75 mol/L e de sua forma natural (não modificada), em duas granulometrias: abaixo de 355 μm e na faixa de 355-840 μm . Os testes revelaram resultados satisfatórios para pH's acima de 6. Os resultados obtidos com amostras de casca de arroz modificada apresentaram maior eficiência na retenção do Mn(II) para as duas granulometrias analisadas com retenções acima de 99% na faixa de pH 6.

Silva e Gaidzinski (2010), apresentam um estudo com a utilização de casca de arroz como sorvente para adsorção de manganês de efluentes provenientes da mineração de carvão. Foram realizados testes de sorção com o uso de casca de arroz bruta (sem nenhum tratamento prévio) e efluentes sintéticos em diversas concentrações e diferentes pHs. Os resultados revelaram que concentrações finais abaixo de 1,0mg/L foram obtidas ao se utilizar soluções sintéticas de concentração 3,5 mg/L em pH 8. Em pH 7 percentuais de retenção de Mn (II) maiores que 59% foram atingidos.

No trabalho de Filho et al., (2014), demonstra-se a utilização da cinza de casca de arroz (CCA) como material adsorvente alternativo para remoção de BTEX, quando utilizada como meio filtrante em um sistema de filtração com pressão positiva. O resultado da eficiência para remoção de BTEX foram superiores a 98%, demonstrando que a CCA possui potencial para remoção de BTEX de efluentes industriais.

2.1 Cinética

Os parâmetros cinéticos calculados são muito importantes no que se refere ao tempo e quantidade de material utilizado nos ensaios experimentais. Além de fornecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade do adsorvente em estudo.

A capacidade de adsorção do SMX sobre o adsorvente no tempo "t" (q_t) ($mg\ g^{-1}$) foi determinada pela equação 1:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} v \quad (1)$$

onde, C_0 ($mg\ L^{-1}$) é a concentração inicial da solução de SMX na fase líquida, C_t ($mg\ L^{-1}$) a concentração final da solução de SMX obtida após um tempo "t", m é a massa de adsorvente utilizada(g) e V o volume da solução de SMX (L).

A eficiência de remoção do SMX sobre a casca de arroz foi calculada usando-se a equação 2:

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

onde R é a eficiência de remoção (%); C_0 é a concentração inicial de SMX (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de SMX no tempo t (mg L^{-1}).

2.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, determinando a eficácia da adsorção. Permite investigar o mecanismo de adsorção, as etapas que controlam o processo e ainda testar os dados experimentais (HO e MACKAY, 1998; HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004).

Alguns modelos cinéticos foram utilizados para verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e também definir um modelo apropriado para representar o processo. Para essa verificação foram utilizados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PSO), e de difusão intrapartícula, conforme as equações 3, 4, 5 e 6 (LOPES et al., 2003; QIU et al., 2009):

$$\log_{10} (q_e - q_t) = \log_{10} q_{e\text{calc}} - (k_1 / 2,303).t \quad (3)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{e\text{calc}}^2} + \frac{1}{q_{e\text{calc}}} t \quad (4)$$

$$b = k_2 (q_{e\text{calc}})^2 \quad (5)$$

$$q_t = k_{\text{dif}} \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Os ajustes foram avaliados mediante os valores dos coeficientes de determinação (R^2).

3 Metodologia

O sulfametoxazol foi obtido pela indústria Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%. Preparou-se uma solução através da dissolução do sulfametoxazol em água deionizada na concentração de 100 mg L^{-1} (denominada solução estoque). As soluções para utilização nos ensaios de cinética foram preparadas

por diluição da solução estoque no dia da sua utilização na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Posteriormente o material adsorvente casca de arroz, adquirido em uma usina de beneficiamento de arroz localizada no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO, foi triturado e submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes frações do resíduo. A fração separada para o presente estudo foi na faixa granulométrica de 60 mesh (2,0 mm), com o auxílio de um agitador de peneiras adequadas (padrão ABNT).

Cerca de 10 g do material adsorvente in natura, na granulometria estudada foram adicionados a 250 mL de água deionizada, submetido a agitação em mesa agitadora pendular à 150 rpm por 30 min., posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada e seco em estufa a 50°C até massa constante (aproximadamente 24h), este material foi denominado “in natura”.

O tempo de contato do SMX com o adsorvente foi avaliado através da cinética de adsorção. Ensaios de adsorção com 50 mg do material adsorvente na granulometria de 60 mesh, foram adicionados a 25 mL de solução de SMX na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em diferentes tempos de agitação (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos), foram realizados em uma mesa agitadora (Nova ética, modelo 109) a temperatura ambiente $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ sob agitação de 150 rpm (Figura 2). Posteriormente as amostras foram submetidas à filtração com posterior análises em UV. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.



Figura 2 Esquema experimental do estudo de remoção do SMX.

As análises foram monitoradas por espectrofotômetro UV-Vis modelo Shimadzu UV-1800. Os resultados de absorbância foram traçados no comprimento de onda 280nm utilizando-se cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Posteriormente, os resultados de absorbância foram convertidos em valores de concentração pela utilização da equação de uma curva de calibração do sulfametoxazol preparada previamente.

4 Discussão e resultados

4.1 Estudos cinéticos

O estudo cinético permite avaliar informações relacionadas ao tempo necessário para se alcançar o equilíbrio no processo de adsorção, descrevendo a velocidade de adsorção entre as moléculas do adsorbato com o adsorvente e possibilitando obter dados mais concisos em relação ao comportamento do material adsorvente quando em contato com soluções, assim como gerando dados sobre a influência do tempo de contato em relação a quantidade de contaminante adsorvido (DOTTO e PINTO, 2011).

A remoção do antibiótico em solução aquosa foi rápida (observado a partir dos 5 min.) atingindo uma linearidade após o terceiro ponto aproximadamente aos 20 min. de contato entre adsorvente e adsorbato (Figura 3), apresentando uma eficiência de remoção de aproximadamente 96%.

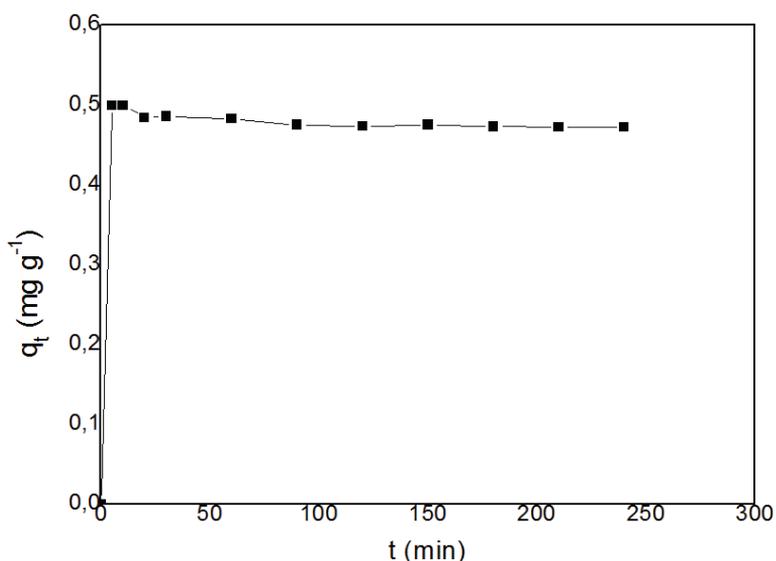


Figura 3 Efeito do tempo de agitação na remoção do SMX pelo adsorvente.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance do equilíbrio de adsorção em um período curto de tempo são uma das indicações de que o adsorvente é eficiente, além de econômico por se tratar de um resíduo industrial de fácil aquisição. Para verificar outras características relacionadas a adsorção em função do tempo, tais como qual o tipo de cobertura do adsorbato em relação ao adsorvente, mecanismo de adsorção, entre outras, aplicou-se os dados obtidos em diferentes modelos cinéticos.

Os modelos cinéticos descrevem a relação entre a eficiência do processo de adsorção em função do tempo de agitação. A maioria dos sistemas adsorventes utilizam os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO et al., 1996), e de difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963) para determinação da cinética de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), quando linearizado, é representado pela equação (3):

$$\log_{10} (q_e - q_t) = \log_{10} q_{e\text{calc}} - (k_1 / 2,303).t \quad (3)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min.); k_1 é a constante de cinética de adsorção de PPO (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t , como pode ser verificado no gráfico abaixo (Figura 4).

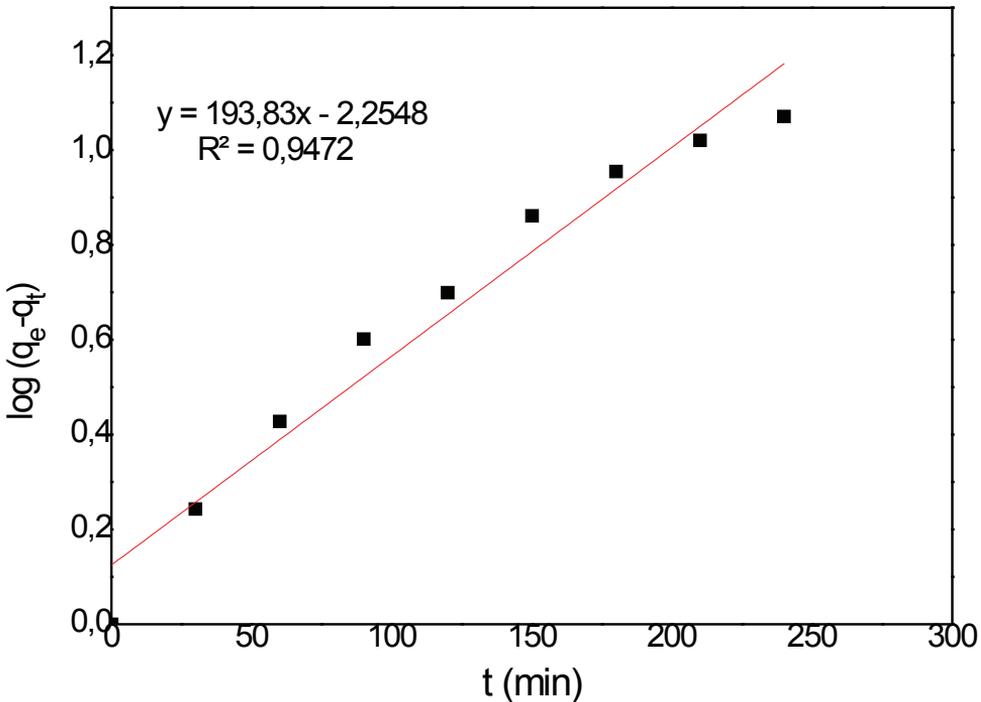


Figura 4 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo modelo PPO.

O modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem (PSO) pode ser calculado pela equação (4):

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{ecal}^2} + \frac{1}{q_{ecal}} t \quad (4)$$

onde k_2 é a constante cinética de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade de SMX adsorvida (mg g^{-1}), q_t é o valor teórico da capacidade de adsorção do modelo de PSO no tempo t (min). Construiu-se um gráfico de t/q_t versus t (Figura 5), determinando, posteriormente, os valores das constantes k_2 e q_{ecal} .

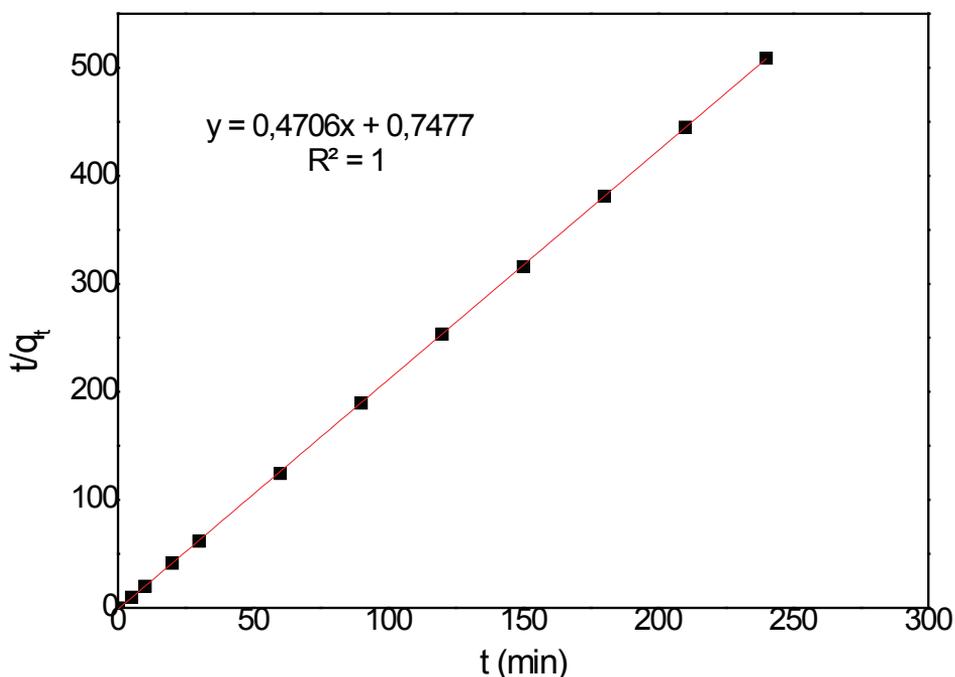


Figura 5 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo modelo PSO.

A constante k_2 do modelo de PSO é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), para os diferentes tempos analisados:

$$h = k_2 (q_{ecal})^2 \quad (5)$$

Para verificar o mecanismo do processo de adsorção estudou-se o modelo de difusão intrapartícula que é uma alternativa para verificar como ocorre a interação entre adsorvente e adsorbato. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo.

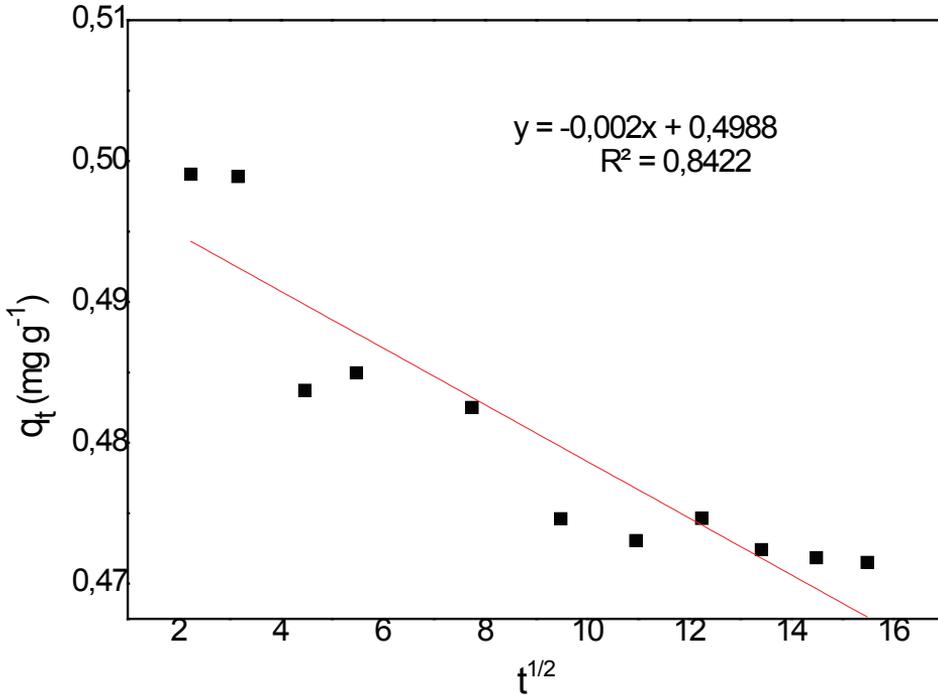


Figura 6 Efeito da taxa de agitação na cinética de adsorção do SMX pelo coeficiente de difusão intrapartícula.

Podendo assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) ser definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} \sqrt{t} + C \quad (6)$$

onde q_t é a quantidade de SMX adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Em estudos relacionados a tratamentos hídricos, o estudo cinético de adsorção é um importante parâmetro e bastante utilizado por fornecer valiosas informações relacionadas ao processo de adsorção.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do SMX foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1). O valor de q_e determinado experimentalmente também é apresentado na Tabela 1 para comparação.

Tabela 1 Parâmetros cinéticos determinado na remoção do SMX pela casca de arroz.

Composto	Parâmetros				
	Pseudo-primeira ordem				
SMX	k_1 (min) ⁻¹	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	(R ₁) ²	
	-2,25	193,83	0,48	0,95	
	Pseudo-segundo ordem				
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	H (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (calc) (mg g ⁻¹)	q _e (exp) (mg g ⁻¹)	(R ₂) ²
	0,75	0,41	0,47	0,48	1
	Difusão intrapartícula				
	C	K _{df}	R _i		
0,49	0,002	0,84			

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2). Os valores de R^2_2 ($R^2_2=1$) foram maiores que aqueles de R^2_1 ($R^2_1=0,9472$), confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem para o adsorvente estudado, pois a análise do coeficiente de correlação da reta foi equivalente a $R^2 = 1$ mostrando que o ajuste dos dados para este modelo cinético foi satisfatório. Tal modelo pressupõe adsorção envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente.

Em relação aos dados obtidos é possível notar também a proximidade dos valores de q_e experimental e q_e calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, evidenciando que este é um bom modelo para descrever a adsorção de SMX no material testado. Este modelo é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, além de descrever o comportamento do processo na faixa de tempo de contato (HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004; SCHEER, 2002).

O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos qt vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (WEBER e MORRIS, 1963), ou seja, pode ter ocorrido adsorção superficial pela ocupação de sítios no material adsorvente. Os resultados obtidos vão contra à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, que assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HO e MACKAY, 1998), o que não verifica-se neste estudo.

5 Considerações finais

Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, pois ilustraram aplicabilidade para utilização do adsorvente estudado em processos de remoção de poluentes em meio aquático. O modelo de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para o adsorvente em estudo e os dados de difusão intrapartícula demonstraram que a remoção não ocorre apenas no interior dos sítios ativos do material, mas advém também da interação entre grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e em partes do adsorbato.

A casca de arroz mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do sulfametoxazol, uma vez que os resultados mostraram remoção rápida em quantidade significante (96%), indicando boa interação entre adsorvente e adsorbato.

Além disso, ressalta-se que o uso de material alternativo respeita o desenvolvimento sustentável, uma vez que é uma sugestão para redução do impacto ambiental, pois este material geralmente é descartado de maneira inadequada e em grande quantidade.

Agradecimento

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo apoio financeiro.

Referências

- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T.A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 170-183, 2012.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- CHOCKALINGAM, E. SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with reference to remediation of acid mine drainage. *Chemosphere*, v.62, p. 699-708, 2006.

- COSTA, E. P.; Santana, S. A. A.; Silva, H. A. S.; Bezerra, C. W. B.; SCHULTZ, M. S. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho remazol 5R. **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 16, n. 2, 2009.
- DEZOTTI, M., BILA, D.M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, 2007.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials** (J. Hazard. Mater.), v. 187, p. 164-170, 2011.
- EL-SHAFFEY, E. I. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p.319-327, 2010.
- FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C.A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M.D.; GRASSI, M.T. Remoção dos hormônios estradiol e etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.
- FILHO, J. A. B.; MORAES, C. A. M.; MIRANDA, L. A. S.; SANTOS, E. C. A. Caracterização e utilização de cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para remoção de btex em efluente industrial, através do uso de um sistema de filtração com pressão positiva. **5º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos**. UNISINOS São Leopoldo - RS, 2014.
- HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p.183-191, 1998a.
- HO, Y.S., MCKAY G. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 16, p. 243-255, 1998e.
- HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v.34, p. 451-465, 1999.

- ISIDORI, M.; LAVORGINA, M.; NARDELLI, A.; PASSCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organism. **Science of the Total Environment**, v. 36, p. 87-98, 2005.
- Krishnani, K.K, Meng, X., Christodulatos, C., Boddu, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from Rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, 153, p.1222-1234, 2008.
- KUMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003.
- LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS HANDLINGAR**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 542-547, 2003.
- NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S.; DAS, S.K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.1254-1264, 2009.
- NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, p. 1178-1188, 2008.
- PINHEIRO, A. C.; GAIDZINSKI, R.; SOUZA, V. P. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. **XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2015.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.
- REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas, cap. 4. p. 119-151, in REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**, p. 703, 2ª ed. revisada e ampliada, São Paulo, 2002.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, p. 725-759, 2006.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SILVA, C. S.; GAIDZINSKI, R. Adsorção de manganês com a utilização de casca de arroz. **Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2010.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions- A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Engineering Division Proceedings**. American Society of Civil Engineers, v. 89, p. 31-60, 1963.

ZHANG, Y.; ZHENG, R.; ZHAO, J.; MA, F.; ZHANG, Y.; MENG, Q. Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. **BioMed Research International**, 2014.

