

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos

**APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO
DE FERRO E NÍQUEL DO CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO**

Santa Maria, RS

2023

Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos

**APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO
DE FERRO E NÍQUEL DO CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, RS

2023

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Santos, Bárbara Luiza Brandenburg dos
APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ NA
REMOÇÃO DE FERRO E NÍQUEL DO CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO
/ Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos.- 2023.
107 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Sérgio Luiz Jahn
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2023

1. Adsorção de Metais 2. Tratamento de Chorume 3.
Resíduo Agroindustrial 4. Remediação Ambiental 5.
Regeneração I. Dotto, Guilherme Luiz II. Jahn, Sérgio
Luiz III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, BÁRBARA LUIZA BRANDENBURG DOS SANTOS, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos

**APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO
DE FERRO E NÍQUEL DO CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Química**.

Aprovado em 30 de novembro de 2023:

Guilherme Luiz Dotto, Prof. Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Sérgio Luiz Jahn, Prof. Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Welenilton José do Nascimento Júnior, Prof. Dr. (UFPE)

Isaac dos Santos Nunes, Prof. Dr. (FURG)

Santa Maria, RS

2023

Dedico este trabalho à minha família, amigos e a todos que me apoiaram durante esta
jornada.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a **Deus** por guiar e iluminar o meu caminho, mostrando-me diariamente que tudo é possível!

Aos meus pais, **Lenir e Marcos**, meus irmãos, **Ana e Talmos**, meus cunhados, **Aline e Rui**, e minhas sobrinhas, **Antonella, Amanda, Fernanda e Aurora**, por serem minha base e companhia ao longo deste percurso, proporcionando-me todas as condições para completar o mestrado.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto**, principalmente pela orientação, oportunidade, paciência, direcionamento, incentivo e ajuda na elaboração desta dissertação e do artigo científico.

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn** pelo auxílio e dedicação, contribuindo no desenvolvimento deste projeto.

Aos meus amigos, **Tamara, Mirela, Amábile, Cristiele, Silvana, Tiago Eduarda, Stéfani e Yasmin**, pela amizade, apoio e por todos os momentos compartilhados.

Aos meus **familiares e amigos**, pelo apoio, afeto, confiança e principalmente pela torcida para a conclusão desta etapa da minha vida.

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)**, abrangendo os professores e funcionários, pela estrutura, serviços prestados e outras contribuições.

À empresa **Oryzasil** pela doação do carvão ativado de casca de arroz deste estudo, bem como pela disponibilidade de fornecer dados relativos ao processo e ao carvão.

À **Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos (CRVR)** pela doação do chorume aplicado neste estudo, assim como pela solicitude de propiciar dados relacionados ao tratamento e características do chorume.

À **CAPES** pelo apoio financeiro que possibilitou a elaboração desta dissertação.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização da presente pesquisa, deixo registrado meus sinceros agradecimentos: **MUITO OBRIGADA!**

“Metade de mim agora é assim
De um lado a poesia, o verbo, a saudade
Do outro, a luta
Força e coragem pra chegar no fim

E o fim é belo, incerto
Depende de como você vê
O novo, o credo
A fé que você deposita em você e só”
“O Anjo Mais Velho” por O Teatro Mágico, 2003.

RESUMO

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ NA REMOÇÃO DE FERRO E NÍQUEL DO CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

AUTORA: Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos
ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
COORIENTADOR: Prof. Dr. Sérgio Luiz Jahn

No presente trabalho, demonstrou-se as perspectivas de enfrentamento de diversos problemas ambientais da região Sul do Brasil, transformando um resíduo local de casca de arroz em um adsorvente eficaz, que foi então aplicado para o tratamento de chorumes reais de aterros sanitários. A heterogeneidade do chorume de aterro sanitário (LL), constituído por inúmeros poluentes orgânicos e inorgânicos provenientes da degradação física, química e biológica dos resíduos sólidos urbanos, apresenta potencial poluidor e efeito negativo ao meio ambiente quando não tratado. Este estudo tem como foco a reutilização e caracterização do carvão ativado de casca de arroz tratado (AC-T), preparado pós-processo de purificação simples realizado *in situ* do carvão ativado impregnado com silicato de sódio (AC-SS), residual da produção de sílica da Oryzasil, para redução do teor total de ferro (Fe) e níquel (Ni) em LL pós-membranas. A crescente global de produção de resíduos agroindustriais fomenta a procura por métodos alternativos de agregação de valor. Entre os materiais com maior produção em escala mundial, destaca-se a casca de arroz. Este resíduo sólido é um dos principais problemas com relação aos resíduos inorgânicos produzidos. Neste sentido, o aproveitamento deste material mostra-se como meio de reutilização e valorização do resíduo da casca de arroz. O chorume do aterro foi coletado após uma etapa de filtração com membranas e caracterizado durante o mês de julho de 2022, revelando elevadas concentrações de ferro (Fe) e níquel (Ni), além de seu elevado teor de matéria orgânica. O conjunto de membranas no estágio secundário reduz 72 e 69% dos íons Fe e Ni no sistema de tratamento atual do aterro sanitário. A unidade de adsorção é necessária para reduzir ainda mais a concentração de Fe e Ni para atender aos requisitos exigidos pelas resoluções mundiais atuais. O AC-T foi caracterizado de acordo com seu ponto de carga zero e por DRX, SEM, FTIR, BET e TGA/DSC, e analisado sua aplicação em LL e regeneração. Após a caracterização, obteve-se um material mesoporoso com estrutura amorfa, superfície estruturada e homogênea, existência de grupos funcionais oxigenados na superfície, poros com tamanho médio de 3,68 nm e área de superfície específica de 752,97 m² g⁻¹. As capacidades de adsorção de Fe e Ni foram avaliadas em diferentes valores de pH (1; 2; 3; 4; 5 e 6) com concentração inicial de soluções sintéticas (15 mg L⁻¹) para cada um dos metais e estabelecendo o melhor pH para o processo de adsorção para cada metal. Posteriormente, foram fixados pH 3 (alterado devido a precipitação do metal para pH superiores) e 6 (natural da solução) para soluções sintéticas de Fe e Ni, respectivamente, com concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹ para a construção de cinéticas e isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio foram obtidos em experimentos a batelada com temperatura de 308 K, aplicação de 0,05 g de adsorvente em 50 mL de

soluções sintéticas de Fe e Ni. Experimentos de adsorção em lote foram empregados para a remoção de ambos os metais, e os resultados revelam um rápido processo de transferência de massa que permite a remoção seletiva de Fe e Ni após 10 e 120 min relacionado a atender a legislação vigente nos países. O modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou maior capacidade de descrever a cinética de remoção total de ferro e níquel. O modelo Langmuir foi o mais adequado para descrever o equilíbrio do sistema, conferindo capacidade máxima de adsorção de 252,30 e 201,63 mg g⁻¹ (308 e 328; e 328 K) para ferro e níquel total, respectivamente. O comportamento termodinâmico expressou que o processo é espontâneo e favorável, com natureza endotérmica. A aplicação do AC-T em amostras reais e temperatura de 308 K, apontou capacidades de adsorção de 0,71 e 0,025 mg g⁻¹, remoções de 43,51 e 88,79% em 10 e 120 min para Fe e Ni, respectivamente, para atender às condições das legislações mundiais vigente, as capacidades máximas de adsorção e remoção de 1,33 e 0,025 mg g⁻¹ e 81,53 e 91,03% em 180 min para ferro e níquel total, todos resultados obtidos pelo modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção não diminuiu significativamente após 5 reciclagens consecutivas, e os metais foram recuperados através de lixiviação ácida. As eficiências de remoção final obtidas mostraram que, devido à notável eficácia do processo, o efluente tratado atende a diversas legislações ambientais mundiais para uso em irrigação. Assim, ao empregar os métodos é possível referir-se à solução de três problemas ambientais de uma só vez.

Palavra-chave: Adsorção de Metais. Tratamento de Chorume. Resíduo Agroindustrial. Remediação Ambiental. Regeneração.

ABSTRACT

APPLICATION OF RICE HUSK ACTIVATED CHARCOAL IN THE REMOVAL OF IRON AND NICKEL FROM LEACHATE OF THE SANITARY LANDFILL

AUTHOR: Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

CO-ADVISOR: Dr. Sérgio Luiz Jahn

In the present work, the prospects of dealing with various environmental problems in the South region of Brazil were demonstrated, turning a local residual of rice peel into an effective adsorbent, which was then applied for the treatment of real waste from sanitary landfills. The heterogeneity of Landfill Leachate (LL), consisting of numerous organic and inorganic pollutants from the physical, chemical and biological degradation of urban solid waste, has potential for pollution and negative effects on the environment when untreated. This study focused on the reuse and characterization of treated rice husk activated charcoal (AC-T), prepared after simple purification process carried out in situ of activated charcoal impregnated with sodium silicate (AC-SS), residual from Oryzasil's silica production, to reduce the total iron (Fe) and nickel (Ni) content in post-membranes samples. The growing global production of agro-industrial waste stimulates the demand for alternative methods of value-adding. Among the materials with the highest production on a global scale, the rice husk stands out. This solid waste is one of the main problems with regard to the inorganic waste produced. In this sense, the utilization of this material is shown as a means of reuse and recovery of the residues of the rice husk. The waste from the landfill was collected in post-membrane systems and characterized in July 2022, revealing high concentrations of iron (Fe) and nickel (Ni), in addition to its high content of organic matter. The membrane set in the secondary stage reduced 72 and 69% of the Fe and Ni ions in the current landfill treatment system. The adsorption unit is needed to further reduce the concentration of Fe and Ni to meet the requirements required by current world resolutions. The AC-T was characterized according to its zero-load point and by XRD, SEM, FTIR, BET and TGA/DSC, and analysed its application in LL and regeneration. After characterization, a mesoporous material was obtained with amorphous structure, structured and homogeneous surface, existence of oxygenated functional groups on the surface, pores with an average size of 3.68 nm and specific surface area of 752.97 m² g⁻¹. The adsorption capacities of Fe and Ni were evaluated at different pH values (1; 2; 3; 4; 5 and 6) with initial concentration of synthetic solutions (15 mg L⁻¹) for each of the metals. Subsequently, pH 3 (altered due to metal precipitation to higher pH) and 6 (natural of the solution) were fixed for synthetic solutions of Fe and Ni, respectively, with concentrations of 5, 10, 15, 20 and 25 mg L⁻¹ for the construction of kinetics and adsorption isotherms. Balance data were obtained in 308 K barrel experiments, applying 0.05 g of adsorbent in 50 mL of synthetic Fe and Ni solutions. Batch adsorption experiments have been employed to remove both metals, and the results revealed a rapid mass transfer process that allows the selective removal of Fe and Ni after

10 and 120 min related to meeting the legislation in force in the countries. The pseudo-second order model demonstrated greater ability to describe the kinetics of total removal of iron and nickel. Langmuir's model was most suitable to describe the system's equilibrium, achieving maximum adsorption capacity of 252.30 and 201.63 mg g⁻¹ (308 and 328; and 328 K) for iron and total nickel, respectively. The thermodynamic behavior expressed that the process is spontaneous and favorable, with endothermic nature. The application of the AC-T under real conditions and temperature of 308 K pointed to adsorption capacities of 0.71 and 0.025 mg g⁻¹, removal rates of 43.51 and 88.79% in 10 and 120 min for Fe and Ni, respectively, to meet the conditions of the world legislation, and maximum adsorption and removal capacity of 1.33 and 0.025 mg g⁻¹, 81.53 and 91.03 % in 180 min for iron and total nickel, all results obtained by the Langmuir model. The adsorption capacity did not significantly decrease after 5 consecutive cycles, and the metals were recovered by acid leaching. The final disposal efficiencies obtained have shown that, due to the remarkable efficiency of the process, the treated effluent meets various world environmental legislation for use in irrigation. Thus, by using the convincing methods optimized here it is possible to refer to the solution of three environmental problems at once.

Keyword: Metal Adsorption. Leachate Treatment. Agro-industrial Waste. Environmental Remediation. Regeneration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Termos básicos de adsorção.....	29
Figura 2 – Comportamento típico das isotermas de adsorção.....	35
Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção.....	36

ARTIGO I

Figure 4.1. (a) FT-IR spectra and (b) XRD of UAC-LL, UAC-Ni, UAC-Fe, AC-T, and AC-SS. c) pHPCZ of AC-T sample. d) TGA-DSC analysis of the AC-T adsorbent (heating rate of 5 °C min ⁻¹). SEM micrographs of (e) AC-SS and (f) AC-T, followed by their respective elemental mapping (g and h). Below are the variations observed for C, O, and Si in each sample.	70
Figure 4.2. Effect of pH on adsorption with AC-T in the synthetic solution of a) total Fe and b) total Ni.....	72
Figure 4.3. Data obtained for the adsorption kinetics represented according to the PFO and PSO models for Fe (a, b – at pH 3) and Ni (c, d – at pH 6), respectively.	75
Figure 4.4. Adsorption isotherms using AC-T adsorbent for Fe (pH 3) and Ni (pH 6) at 298, 308, 318, and 328 K.	82
Figure 4.5. R% and calculated q _e obtained for the application of AC-T in the adsorption of a) Fe and b) Ni from the real LL sample. Adsorption/regeneration cycles for a) UAC-Fe and b) UAC-Ni.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Íons presentes no chorume de aterro sanitário e possíveis fontes.....	26
Tabela 3.2 – Composição das cinzas de casca de arroz.....	27
Tabela 3.3 – Adsorventes aplicados na remoção de metais de chorume de aterro sanitário.	39
Tabela 3.4 – Lista de parâmetros de qualidade por países pesquisados e seus respectivos valores exigidos.	43

ARTIGO I

Table 4.1. Description of the chemical characteristics of post-membrane SLL.....	61
Table 4.2. For kinetic models, adjusted correlation coefficient (R_{adj}^2) and Fe/Ni adsorption parameters in AC-T.	76
Table 4.3. Calculated parameters for Langmuir and Freundlich isotherm models obtained according to their R_{adj}^2 , SSE, and AIC for Fe and Ni adsorption by the AC-T adsorbent.	81
Table 4.4. Thermodynamic parameters for adsorption of Fe and Ni in AC-T.	83
Table 4.5. List of quality parameters by countries researched and their respective required values.	84

APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO

Table S1. Total acidic and basic surface groups in CAISS surface modification.	106
Table S2. Texture characterization of AC-SS and AC-T.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG°	Varição de Energia Livre de Gibbs Padrão
ΔH°	Varição na Entalpia Padrão
ΔS°	Varição na Entropia Padrão
1/nF	Fator de Heterogeneidade
AAS	<i>atomic absorption spectrometer</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC-SS	Carvão Ativado Impregnado com Silicato de Sódio
AC-T	Carvão Ativado de Casca de Arroz Tratado
AIC	<i>Akaike Information Criterion</i>
Al_2O_3	Carbonato de Alumínio
Al^{3+}	Alumínio (III)
APHA	<i>American Public Health Association</i>
As^{3+}	Arsênio (III)
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
B	Boro
BET	Método Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
BOD ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
Br ⁻	Bromo
C	Constante de Partição
C_0	Concentração no Início do Contaminante
CA	Carvão Ativado
Ca^{2+}	Cálcio (II)
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CAPES	<i>National Agency for the Improvement of Higher-Level Personnel</i>
Cd^{2+}	Cádmio (II)
C_e	Concentração do Adsorbato na Fase Líquida no Equilíbrio
CH ₃	Metil
Cl ⁻	Cloro
CO	Monóxido de Carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO_3^{2-}	Carbonato
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRVR	Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos
Cr^{x+}	Cromo (III ou VI)
C_t	Concentração no Tempo do Contaminante
Cu^{2+}	Cobre (II)
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
D_v	<i>Pore Diameter</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ENGEPAC	<i>Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering</i>
Fe^{2+}	Ferro (II)
Fe_2O_3	Óxido de Ferro (III)
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	<i>Iron(II) sulfate heptahydrate</i>

FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
H	Alta Afinidade
HCl	Ácido Clorídrico
Hg ²⁺	Mercúrio (II)
I	Iodo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k	Parâmetro Constante do Ajuste Isotérmico Mais Adequado
K ⁺	Potássio
k ₁	Constante da Taxa de Adsorção de PFO
k ₂	Constante da Taxa de Adsorção de PSO
K ₂ O	Óxido de Potássio
k _e	Constante de Equilíbrio Termodinâmico
k _F	Constante de Freundlich
k _L	Constante de Langmuir
L	Tipo Langmuir
LL	Chorume de Aterro Sanitário
M _{ADS}	Peso Molecular do Adsorbato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
Mg ²⁺	Magnésio (II)
MgO	Óxido de Magnésio
Mn ²⁺	Manganês (II)
MnO	Monóxido de Manganês
Mo	Molibdênio
MX	<i>M-metal and X-halogen</i>
Na ⁺	Sódio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NF	Nanofiltração
NH ₂	Amina
Ni	Níquel
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	<i>Nickel Sulfate Hexahydrate</i>
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃ ⁻	Nitrato
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
O ₂	Oxigênio
Pb ²⁺	Chumbo
PFO	<i>Pseudo-First Order</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PZC}	pH do Ponto de Carga Zero
PO ₄ ³⁻	Fosfato
PSO	<i>Pseudo-Second Order</i>
q _e	Capacidade Máxima de Adsorção de Adsorvente no Equilíbrio
q _{e,calc}	Capacidade Máxima de Adsorção de Adsorvente no Equilíbrio Calculado

$q_{e,exp}$	Capacidade Máxima de Adsorção de Adsorvente no Equilíbrio Experimental
q_{e1}	Capacidade de Adsorção Teórica Obtida Pelo Modelo PFO
q_{e2}	Capacidade de Adsorção Teórica Obtida Pelo Modelo PSO
q_m	Capacidade Máxima de Adsorção na Monocamada
q_t	Capacidade de Adsorção
R	Constante Universal dos Gases
R	Remoção de Contaminante
R_{adj}^2	<i>Adjusted R-Squared</i>
RO	Osiose Reversa
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
Sb^{3+}	Antimônio
S_{BET}	<i>Specific Surface Area</i>
SBR	Reator de Sequenciamento em Batelada
Se	Selênio
Si	Sílica
SiO_2	Dióxido de Silício
Sn^{2+}	Estanho
SSE	<i>Sum of Squares</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
Ti	Titânio
U	Urânio
UAC	<i>Used Activated Carbon</i>
UAC-Fe	<i>Used Activated Carbon with Fe</i>
UAC-LL	<i>Used Activated Carbon with LL</i>
UAC-Ni	<i>Used Activated Carbon with Ni</i>
UF	Ultrafiltração
UFMS	<i>Federal University of Santa Maria</i>
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
V	Volume de Solução Sintética do Contaminante
V_t	<i>Pore Volume</i>
WEF	<i>Water Environment Federation</i>
Zn	Zinco
γ	Coefficiente Unitário de Atividade do Adsorbato
γ^{ADS}	Coefficiente de Adsorbato em Solução

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS E A GERAÇÃO DE CHORUME NOS ATERROS SANITÁRIOS	24
3.2	REUTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ NA PRODUÇÃO DE SÍLICA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS	26
3.3	EMPREGO DO RESÍDUOS DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE.....	28
3.4	ADSORÇÃO	28
3.4.1	Aspectos gerais	28
3.4.2	Fatores que interferem na adsorção	31
3.4.2.1	<i>Efeito da dosagem de adsorvente.....</i>	<i>31</i>
3.4.2.2	<i>Efeito da concentração inicial de adsorbato.....</i>	<i>31</i>
3.4.2.3	<i>Efeito do pH e ponto de carga zero.....</i>	<i>32</i>
3.4.2.4	<i>Área superficial.....</i>	<i>32</i>
3.4.2.5	<i>Tempo de contato.....</i>	<i>32</i>
3.4.2.6	<i>Agitação do sistema.....</i>	<i>33</i>
3.4.2.7	<i>Temperatura.....</i>	<i>33</i>
3.4.3	Cinética de adsorção	33
3.4.4	Equilíbrio de adsorção	34
3.4.5	Termodinâmica de adsorção	37
3.4.6	Materiais adsorventes	38
3.4.7	Regeneração	39
3.5	TRATAMENTO DO CHORUME	40
3.6	PROBLEMÁTICA EM RELAÇÃO AO Fe E Ni	41
3.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	INTRODUCTION	57
4.2	MATERIALS AND METHODS.....	59
4.2.1	Reagents, materials, and landfill leachate properties	59

4.2.2	Adsorbent preparation and characterization	61
4.2.3	Analytical procedures	62
4.2.4	Batch adsorption	63
4.2.5	Practical case study: adsorption, regeneration and reuse	65
4.3	RESULTS AND DISCUSSIONS	66
4.3.1	Solid samples and adsorbent features	66
4.3.2	Troubleshooting: pH effect.....	72
4.3.3	Adsorption kinetic and isothermal assays	73
4.3.4	Thermodynamic parameters	83
4.3.5	Application of AC-T to the real LL samples: results and perspectives....	84
4.4	CONCLUSIONS	86
	References	87
5	CONCLUSÃO	98
	APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO	101
	References	87

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários resulta na geração do chorume de aterro sanitário (LL), líquido altamente poluente devido à complexidade de sua composição (Sun et al., 2020; Wang et al., 2022). Além disso, dado que a maioria dos resíduos sólidos não são adequadamente segregados antes da disposição, a contaminação do chorume por metais provenientes de baterias e células de energia ainda é uma realidade inevitável, especialmente em países que estão a adaptar-se às novas políticas ambientais relativas a resíduos sólidos (Lim et al., 2016).

A presença de íons metálicos em excesso, como ferro (Fe) e níquel (Ni), está se tornando um sério problema para o meio ambiente e os organismos vivos, pois são relatados como não biodegradáveis, tóxicos e cancerígenos (Aji et al., 2017). Diante disso, é essencial o tratamento eficiente e iminente do LL antes de seu descarte em solos e receptores naturais (Brasil, 2005). Uma alternativa para solucionar o problema da geração de LL é fornecer tratamento adequado, resultando em um líquido rico em fontes orgânicas de nutrientes que pode ser utilizado para outros fins ecologicamente corretos. Ainda assim, o LL tratado precisa atender aos padrões da legislação vigente no país para reuso de água e, neste contexto, tratamentos terciários e novas tecnologias são indispensáveis (Chen; Chen, 2014).

Dentre várias técnicas de remediação do chorume, os tratamentos secundários e terciários ganharam ênfase nas pesquisas e estão sendo estudados e relatados na literatura. Os tratamentos terciários tornam-se a tecnologia alternativa para remediação do chorume do aterro sanitário, dentre eles a adsorção usando carvão ativado (CA) é a mais difundida no tratamento de chorume e remoção de metais pesados devido à sua viabilidade econômica, simplicidade de projeto, baixo uso de energia e alta eficiência (Aziz et al., 2012; Dotto, et al., 2016; Foo; Hameed, 2009; Xu et al., 2016). Ademais, há possibilidade de aplicação de diversos adsorventes no tratamento de chorume, os quais tem potencial de ser regenerados e reutilizados (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Ghosh et al., 2022), a seleção do material é a condição primordial da operação (Li; Mu; Yang, 2019). Por estes motivos, inúmeras tecnologias e rotas de processamento foram elaboradas para a produção de adsorventes que podem ser aplicados no tratamento de chorume de aterro sanitário contendo metais. Dentre alguns exemplos, têm-se: o carvão ativado granular (Mohammad-Pajooch et al., 2018), os grânulos de quitosana (De; Hazra; Dutta, 2022), o

pó de casca de palma (Chaouki et al., 2021), e a zeólita natural (Genethliou et al., 2022, 2023; Hamid et al., 2021).

Visto que a remediação de LL tem uma necessidade urgente de ser padronizada, a melhoria dos métodos propostos deve incluir soluções práticas que possam ser aplicadas em todo o mundo. Portanto, a utilização de CA ainda é a alternativa mais adequada, principalmente quando consideramos que muitos resíduos locais podem ser facilmente tratados e transformados em CA, permitindo resolver dois problemas ambientais ao mesmo tempo, contribuindo para a economia circular. Nos países em desenvolvimento, os resíduos do processamento de arroz são gerados em grande escala, com mais de 153 milhões de toneladas de casca de arroz produzidas globalmente por ano, o que corresponde a 20% da produção total de arroz (FAO, 2018). Do valor total, apenas 17% são destinados e o restante (83%) é descartado como resíduo sem valor agregado (Ankur, 2010).

No contexto da produção de CA, sabe-se que as cascas de arroz geram um alto teor de cinzas de 19% em peso, sendo compostas majoritariamente por sílica e carbono, dois excelentes adsorventes (Imyim; Prapalimrungsi, 2010). Além disso, a produção de CA, a partir de cascas de arroz, também pode ser realizada em indústrias locais, diminuindo os custos com transporte (Kalderis et al., 2008; Luo et al., 2019), sendo assim o uso de CA de cascas de arroz é uma alternativa altamente atrativa para remoção de Fe e Ni de LL.

Neste estudo, demonstra-se as perspectivas de enfrentamento de diversos problemas ambientais da região Sul do Brasil. Apesar das inúmeras pesquisas realizadas sobre a aplicação de CA de cascas de arroz para remoção de metais, nenhum estudo foi desenvolvido para investigar a otimização da remoção de íons metálicos de LL, transformando um resíduo local de casca de arroz em um adsorvente eficaz. A empresa Oryzasil (Itaqui, Rio Grande do Sul, Brasil) coleta as cascas de arroz da região, produz sílica verde e gera o CA de casca de arroz impregnado com silicato de sódio (AC-SS) residual que foi fornecido para as análises deste trabalho. As amostras de LL utilizadas neste estudo foram coletadas em pós-sistemas de membrana da estação de tratamento do aterro da Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos (CRVR), localizada no município de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil (29°39'38,2"S 53°51'38,9"W). O aterro tem área total de 24 ha, composto por uma termelétrica movida a biogás e uma unidade de tratamento de esgoto (combinada com NF e RO), e está em operação desde 2008. Recebe 530 toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) de 40 cidades da região

central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta região é caracterizada por uma precipitação média anual de 1752 mm, com clima úmido, índice de seca variando de 0,0 a 16,7 (pouca ou nenhuma escassez de água) e tipo de clima mesotérmico (evapotranspiração entre 997 e 855 mm) (Werlang; Werlang, 2021).

Após o tratamento de purificação simples do AC-SS, avaliou-se o potencial de adsorção do AC-T de casca de arroz e investigou-se a sua aplicação como adsorvente para a remoção de Fe e Ni total de amostras de LL. O adsorvente foi extensivamente caracterizado, a fim de corroborar sua estabilidade estrutural e homogeneidade entre amostras. O processo de adsorção foi realizado em modo descontínuo e foram investigados os efeitos do pH, dosagem do adsorvente e aplicação no LL. Os dados foram interpretados por meio de modelos cinéticos e isotérmicos, e a viabilidade do processo foi estimada de acordo com o comportamento termodinâmico. Foram analisadas as perspectivas de aplicação do AC-T em cenários reais de acordo com a regeneração do adsorvente para reutilização e eficiência a ser alcançada. Buscou-se obter as eficiências de remoção do processo, comparando se o mesmo atende as diversas legislações ambientais mundiais para uso em irrigação. Assim, ao empregar os métodos é possível referir-se à solução de três problemas ambientais supracitados de uma só vez.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar o carvão ativado de casca de arroz tratado (AC-T), a partir do carvão ativado impregnado com silicato de sódio (AC-SS) obtido da casca de arroz, e avaliar a aplicação na adsorção de ferro e níquel total presentes no chorume do aterro sanitário estudado para atender as diversas legislações ambientais mundiais no possível lançamento de efluente tratado em um corpo hídrico ou reutilização na irrigação do aterro sanitário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o AC-SS com água destilada e produzir o AC-T;
- Caracterizar o AC-T, em termos de:
 - Análise de área superficial (Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)/ Método Barret-Joyner-Halenda (BJH));
 - Análise termogravimétrica (TGA);
 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC);
 - Difração de Raios-X (DRX);
 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR);
 - Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS);
 - Método de Boehm;
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}).
- Averiguar a adsorção de ferro e níquel total em soluções sintéticas com diferentes condições de pH empregando o AC-T;
- Avaliar a capacidade de adsorção do AC-T em soluções sintéticas de ferro e níquel total;
- Estabelecer experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção de ferro e níquel total no AC-T e investigar o ajuste de distintos modelos cinéticos:
 - Pseudo-primeira ordem; e
 - Pseudo-segunda ordem.

- Estabelecer experimentalmente as isotermas de equilíbrio de adsorção de ferro e níquel total no AC-T e investigar o ajuste de distintos modelos de isotermas em diferentes temperaturas:
 - Langmuir; e
 - Freundelich.
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção de ferro e níquel total;
- Avaliar a capacidade de regeneração e reutilização do AC-T;
- Caracterizar o chorume e aplicar o adsorvente para remoção de Ferro e Níquel;
- Avaliar a qualidade do tratamento para atender as diversas legislações ambientais mundiais no possível lançamento de efluente tratado em um corpo hídrico ou reutilização na irrigação do aterro sanitário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi discutido um panorama geral dos seguintes aspectos: problemática no que se refere à casca de arroz e à reutilização na produção de sílica; aplicabilidade do resíduo de casca de arroz como adsorvente; fundamentos de adsorção; problemática dos resíduos sólidos e a geração de chorume de aterro sanitário; tratamento do chorume; problemática da presença de íons metálicos no chorume; e as diversas legislações ambientais mundiais que padronizam inúmeros parâmetros para possível lançamento de efluente tratado em um corpo hídrico ou reutilização na irrigação do aterro sanitário. Estes são os conceitos essenciais para a fundamentação teórica das operações que foram trabalhadas neste estudo.

3.1 PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS E A GERAÇÃO DE CHORUME NOS ATERROS SANITÁRIOS

No Brasil, são produzidos anualmente 81,8 milhões de toneladas de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), dos quais 92,2% são coletados e 60,2% são corretamente descartados em aterros sanitários. Conseqüentemente, 39,8% dos RSU ainda são descartados inadequadamente em aterros controlados e lixões a céu aberto (ABRELPE, 2022). Os RSU são gerados em atividades efetuadas em conjuntos de pessoas, sendo constituído de inúmeros materiais, sem possuir um padrão na sua composição visto que dependem de fatores como: o tipo de atividade local; hábitos alimentares; tradições culturais; considerações socioeconômicas; circunstâncias meteorológicas; e estações do ano (Chattopadhyay; Dutta; Ray, 2009). A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da norma brasileira regulamentadora (NBR) 10.004/2004 (ABNT, 2004), define os resíduos sólidos como:

“Aqueles resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Conforme a NBR 10.004/2004 da ABNT, os resíduos podem ser classificados segundo a característica de perigoso (Classe I) ou não perigoso (Classe II). Os resíduos denominados perigosos são capazes de causar danos à saúde humana ou ao meio ambiente e possuem uma ou mais das seguintes características: inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade; e/ou patogenicidade; podendo representar risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente. Os resíduos não perigosos, são divididos entre os não inertes (Classe II A) que apresentam a característica de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, e os inertes (Classe II B) que não apresentam solubilidade em água (ABNT, 2004).

Dentro da realidade brasileira, os resíduos sólidos não perigosos são destinados aos aterros sanitários sob o ponto de vista técnico e econômico, e devido às suas características construtivas que possibilitam a minimização dos efeitos das principais fontes poluidoras oriundas dos resíduos, sendo o gás do aterro e o chorume. A disposição de RSU em aterros sanitários resulta na geração do chorume, líquido altamente poluente devido à complexidade de sua composição (Christensen et al., 2001; Ziyang et al., 2009). A composição do LL varia do local de origem, conforme a composição dos resíduos sólidos, clima local, operação, hidrologia e idade do aterro (Bohdziewicz; Neczaj; Kwarciak, 2008). O LL possui um alto risco à saúde, caso o aterro não for corretamente operado e cuidado. Esses LLs podem percolar no solo, deslocando-se ao encontro de águas subterrâneas, sendo um processo que implica inúmeras consequências negativas (Cheremisinoff, 1997).

Ademais, o LL apresenta quatro grupos de contaminantes dissolvidos em sua composição: (i) matéria orgânica dissolvida expressa como carbono orgânico total ou demanda química de oxigênio, além de metano e ácidos graxos voláteis; (ii) macrocomponentes inorgânicos como cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônio, ferro, manganês, cloreto, sulfato e bicarbonato; (iii) metais pesados como cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco em vestígios; (iv) compostos orgânicos antropogênicos derivados de resíduos domésticos e industriais, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, ftalato e pesticidas (Kjeldsen et al., 2002; Zhang et al., 2013; Zolfaghari et al., 2016). Na Tabela 3.1 consta os íons carregados pelo líquido que percola a massa de resíduos disposto no aterro sanitário, juntamente com suas possíveis fontes.

Tabela 3.1 – Íons presentes no chorume de aterro sanitário e possíveis fontes.

Íons	Fontes
Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg²⁺	Material orgânico, entulhos de construção e cascas de ovos
PO₄³⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻	Material orgânico
Al³⁺	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cu²⁺, Fe²⁺, Sn²⁺	Material eletrônico, latas e tampas de garrafas
Hg²⁺, Mn²⁺	Pilhas comuns e alcalinas e lâmpadas fluorescentes
Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio e automóveis)
As³⁺, Sb³⁺, Cr^{x+}	Embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos
Cl⁻, Br⁻, Ar⁺	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios X

Onde: Sódio (Na⁺), Potássio (K⁺), Cálcio (Ca⁺), Magnésio (Mg²⁺), Fosfato (PO₄³⁻), Nitrato (NO₃⁻), Carbonato (CO₃²⁻), Alumínio (Al³⁺), Cobre (Cu²⁺), Ferro (Fe²⁺), Estanho (Sn²⁺), Mercúrio (Hg²⁺), Manganês (Mn²⁺), Níquel (Ni²⁺), Cádmiio (Cd²⁺), Chumbo (Pb²⁺), Arsênio (As³⁺), Antimônio (Sb³⁺), Cromo (Cr^{x+}), Cloro (Cl⁻), Bromo (Br⁻) e Argônio (Ar⁺).

Fonte: Vilhena (2018).

Os metais pesados são encontrados nos LL como resultados da decomposição de distintos resíduos que são descartados nos aterros sanitários. Conforme Baun e Christensen (2004), os metais pesados podem formar complexos com moléculas de matéria orgânica, sais e alcalinidade que são comuns em chorume. A presença de íons de metais em excesso está se tornando um sério problema para o meio ambiente e os organismos vivos, pois são relatados como não biodegradáveis, tóxicos e cancerígenos (Aji et al., 2017). O lançamento de grandes quantidades de efluentes contendo diversos metais em concentrações acima dos limites permitidos pela legislação vigente, pode ser considerado como um dos principais impactos ambientais em corpos hídricos.

3.2 REUTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ NA PRODUÇÃO DE SÍLICA E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

Com o avanço da geração de resíduos sólidos através da agroindústria, houve um aumento na busca por alternativas para realizar a reutilização desses. Conforme o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), atualmente são produzidas no mundo mais de 153 milhões de toneladas métricas de casca de arroz por ano, o que

corresponde a 20% da produção total do grão [21]. No Brasil, são geradas aproximadamente 11 milhões de toneladas de arroz por ano, que corresponde 1,6% em relação à produção mundial, desse montante cerca de 2,2 milhões de toneladas é de casca de arroz, sendo um dos principais resíduos originados da produção do grão. Dentro da produção nacional, 70,1% do montante colhido é oriundo das plantações no estado do Rio Grande do Sul, sendo assim neste estado são produzidas 1,6 milhões de toneladas (Belchior; Tai; Held, 2022).

A casca de arroz é comumente destinada para geração de energia, através da queima em caldeiras. Devido à alta disponibilidade, baixo custo e a falta de possibilidades para geração de um produto com valor agregado maior (Yoon et al., 2014), ocorre a queima e geração de energia, mas gera outro resíduo denominado cinzas ou CA de casca de arroz. A casca grão apresenta em sua composição alto teor de cinzas, de 19% em peso, e é composta basicamente por sílica e carbono (Imyim; Prapalimrungsi, 2010). Os componentes em percentual mássico das cinzas de cascas de arroz são apresentados na Tabela 3.2 com destaque para a sílica que se apresenta como o composto mais abundante e está em sua forma hidratada.

Tabela 3.2 – Composição das cinzas de casca de arroz.

Composto	Componentes em percentual mássico (%) e sua respectiva referência		
	Alvarez et al. (2014)	Martínez et al. (2011)	Naiya et al. (2009)
SiO ₂	98,02	93,5	84,3
Al ₂ O ₃	0,52	0,16	0,03
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,6
MgO	0,11	0,31	0,5
CaO	0,23	0,38	1,4
Na ₂ O	0,1	0,01	0,4
K ₂ O	0,38	2,29	0,2
Outros	0,53	3,24	12,2

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

3.3 EMPREGO DO RESÍDUOS DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE

O CA é o adsorvente mais eficiente e promissor na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, devido à sua viabilidade econômica, simplicidade de projeto, baixo fornecimento de energia e alta eficiência (Aziz et al., 2012; Dotto, et al., 2016; Foo; Hameed, 2009; Foo; Lee; Hameed, 2013a; Xu et al., 2016). Além disso, há possibilidade de aplicação de diversos adsorventes no tratamento de chorume que tem potencial em ser regenerados e reutilizados (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Ghosh et al., 2022). A seleção do material é a condição primordial da operação (Li; Mu; Yang, 2019).

Por estes motivos, inúmeras tecnologias e rotas de processamento foram elaboradas para a produção de adsorventes aplicados no tratamento de chorume de aterro sanitário contendo metais. Dentre alguns exemplos, têm-se: o carvão ativado granular (Mohammad-Pajooch et al., 2018), os grânulos de quitosana (De; Hazra; Dutta, 2022), o pó de casca de palma (Chaouki et al., 2021), e a zeólita natural (Genethliou et al., 2022, 2023; Hamid et al., 2021). Ademais, a preparação de CA aplicando resíduos agrícolas renováveis e de baixo custo no tratamento de águas residuais é potencializada para a progressão da proteção ambiental e química sustentável (Li et al., 2015; Liu; Jiang; Yu, 2015). Diversos autores investigaram o tratamento de lixiviado de aterros sanitários aplicando carvão ativado oriundo de processos com biomassa (Azmi et al., 2015; Deng et al., 2018; Ghani et al., 2017; Lee; Hur, 2016; Mahdavi et al., 2018).

A utilização do CA de casca de arroz devido à sua composição química, baixo custo, fácil disponibilidade e capacidade de regeneração e reutilização (Kalderis et al., 2008; Luo et al., 2019), agrega um valor econômico significativo a um produto considerado resíduo. Portanto, o uso de CA de cascas de arroz é uma alternativa altamente atrativa para remoção de Fe e Ni de LL devido à sua composição química, baixo custo, fácil disponibilidade, sua capacidade de regeneração e reutilização.

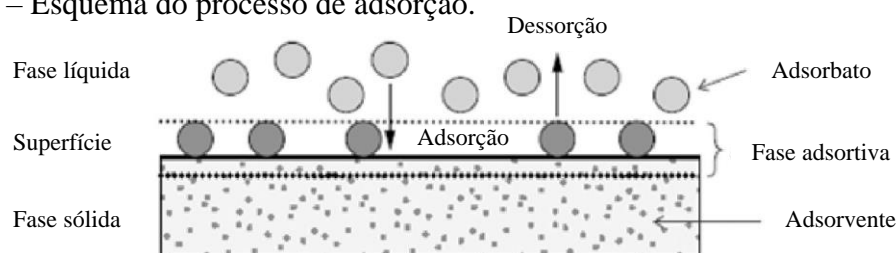
3.4 ADSORÇÃO

3.4.1 Aspectos gerais

A adsorção é conhecida como uma operação unitária fundamentada na transferência de massa do tipo sólido-fluido, em que as moléculas inclusas em uma fase fluida (líquida ou gasosa) são deslocadas para a superfície de uma fase sólida, na qual se

acumulam. Este fenômeno decorre das forças de superfície dos grupos funcionais sobre a superfície (Ali; Asim; Khan, 2012; Singh et al., 2018). O adsorbato é a substância que se concentra na interface sólida, ao mesmo tempo que o sólido denominado adsorvente é aquele que fornece a superfície para a adsorção. Os termos básicos do processo de adsorção estão ilustrados na Figura 1. À medida que for maior a superfície de contato do adsorvente superior será a eficiência do processo, de preferência se a porosidade do material for alta, o que aumenta o poder de adsorção do sólido (Rouquerol et al., 2014). Este método é reconhecido devido às suas particularidades de viabilidade econômica, flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de operação, baixo consumo de energia, baixo custo operacional e alta eficiência, e além disso, possibilita a utilização de diversos materiais como adsorventes que podem ser regenerados e reutilizados (Aziz et al., 2012; Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Dotto et al., 2016; Foo; Lee; Hameed, 2013; Xu et al., 2016).

Figura 1 – Esquema do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Singh et al., 2018.

O mecanismo de adsorção acontece devido às forças não balanceadas na superfície do adsorvente, que conforme Ruthven (1984), atraem as moléculas do contaminante em contato por um período limitado. O ímpeto das forças de atração decorre de inúmeros fatores, como da natureza e aspectos de superfície do adsorvente (área superficial, grupos funcionais existentes, porosidade), da natureza do adsorbato (acidez ou basicidade, polaridade, solubilidade, tamanho da molécula), da interatividade entre adsorvente e adsorbato e das condições operacionais (Alan; Barisik; Ozcelik, 2020; Ibrahim et al., 2023; Ruthven, 1984).

O processo de adsorção pode ser classificado em duas categorias sendo química ou física, conforme a natureza das forças envolvidas no processo. Na adsorção física, ou fisissorção, ocorrem as interações eletrostáticas parcialmente fracas entre a superfície do adsorvente e do adsorbato em razão das forças de atração de van der Waals. À vista disso,

o processo é apontado como reversível, no qual é possível verificar a formação de multicamadas, ou seja, mais de uma camada de adsorbato contido na superfície do adsorvente, que libera uma quantidade de energia ligeiramente baixa, com variação de entalpia menor que 40 kJ mol^{-1} . No caso da adsorção química, ou quimissorção, acontece a transferência de elétrons entre a molécula de adsorbato e a superfície do material adsorvente, nas quais formam ligações químicas como covalente e iônica. Por consequência, o processo é caracterizado pela irreversibilidade e formação de uma monocamada, ou seja, única camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, que libera uma quantidade de energia relevante, com variação de entalpia na ordem de 40 a 800 kJ mol^{-1} (Kushwaha; Srivastava; Mall, 2010; Rouquerol et al., 2014; Ruthven, 1984; Tripathi; Rawat, 2015).

A adsorção realizada em lote ou batelada (descontínuo), é operada em tanques agitados que contêm um volume do poluído e uma precisa quantidade do adsorvente sob a agitação específica até atingir o equilíbrio do processo. Neste sistema descontínuo geralmente são analisadas as condições cinéticas e de equilíbrio, e o comportamento termodinâmico. Para a operação, projeto, simulação e melhoramento dos equipamentos de tratamento de efluentes, o processamento e a modelagem dos dados são essenciais. A escolha do adsorvente é fundamentada nos resultados dos estudos de adsorção para estabelecer os principais parâmetros que constituem o desempenho de remoção de poluentes (Bonilla-Petriciolet et al., 2019).

Na adsorção em batelada, a remoção (R , %) e a capacidade (q_t , mg g^{-1}) de adsorção, sendo em qualquer tempo ou no equilíbrio, são estimadas por meio do balanço de massa macroscópico no tanque agitado, segundo as equações 1 e 2:

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

Sendo: C_0 , e C_t , a concentração do poluente no início e no tempo de coleta t (min), respectivamente (mg L^{-1}); V , corresponde ao volume do poluente (L); e m é a massa de adsorvente utilizada no experimento (g).

3.4.2 Fatores que interferem na adsorção

Diversos fatores influenciam na adsorção, considerando a interferência na intensidade das forças de atração como citado na seção anterior. O aperfeiçoamento desses fatores é essencial para um ótimo prosseguimento do processo de adsorção, assim, os efeitos desses parâmetros precisam ser levados em consideração (Yagub et al., 2014).

3.4.2.1 Efeito da Dosagem de Adsorvente

A dose de adsorvente empregada no tratamento via adsorção é um dos fatores primordiais na eficiência do processo, visto que o material adsortivo corresponde ao alto custo dependendo do contaminante que será removido. Conforme Worch (2012), o aumento da massa de adsorvente empregada leva ao aumento da remoção, visto que acresce o número de sítios ativos disponíveis na superfície do material. Assim, busca-se aplicar uma dosagem mínima necessária de adsorvente e aliar com bons resultados. Dessa forma, procura-se por um adsorvente de baixo custo, com baixa dosagem, alta capacidade adsortiva e que possa ser recuperado e reutilizado por processos simples, sendo um dos maiores desafios do setor de adsorção.

3.4.2.2 Efeito da Concentração Inicial de Adsorbato

A concentração inicial de adsorbato interfere diretamente na capacidade de adsorção para remoção de contaminantes, visto que, afeta a eficácia da remoção do poluente no processo de adsorção de forma indireta (Yagub et al., 2014). O aumento desse parâmetro leva a um gradiente de concentração maior entre a solução e a superfície sólida, isso ocasiona a promoção da ocorrência de colisões mais frequentes que resultam em maiores quantidades adsorvidas de contaminantes (Dotto; Buriol; Pinto, 2014). Mas, o percentual de remoção tende a diminuir, causando o efeito contrário, à medida que aumenta a concentração inicial, sinalizando que os sítios ativos estão saturados (Herath; Poh; Ng, 2019).

3.4.2.3 Efeito do pH e Ponto de Carga Zero

O potencial hidrogeniônico (pH) da solução é um dos principais aspectos que interferem no processo de adsorção, devido à influência na carga superficial do adsorvente, no estado dos grupos funcionais contidos na superfície e no grau de ionização do adsorvente, e está diretamente relacionado ao ponto de carga zero do material (Ramrakhiani et al., 2019). O ponto de carga zero (PCZ) na caracterização do adsorvente corresponde no parâmetro de igualdade entre cargas negativas e positivas, que determina o pH em que ocorre ausência de cargas excedentes na superfície do adsorvente (Gatabi; Moghaddam; Ghorbani, 2016; Silva et al., 2016). Em cenários que o pH da mistura é inferior a pH_{PCZ} ($pH < pH_{PCZ}$), a superfície do adsorvente está carregada positivamente, ao mesmo tempo que para valores de pH maiores de pH_{PCZ} ($pH > pH_{PCZ}$), a superfície apresenta uma carga negativa (Verma; Balomajumder, 2020). Assim sendo, este parâmetro é capaz de prever as interações eletrostáticas de atração e repulsão que ocorrem entre a superfície do adsorvente e o adsorbato. Logo, é possível que o valor do pH favoreça ou prejudique o processo adsorptivo.

3.4.2.4 Área Superficial

A adsorção é um fenômeno de superfície, sua intensidade é proporcional à área superficial específica. Com relação às partículas maiores, a resistência à difusão é inferior e boa parcela da superfície interna não está disponível para adsorção (Sekar; Sakthi; Rengaraj, 2004). Respeitando as orientações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os materiais porosos são classificados, segundo os tamanhos dos poros: ultramicroporos (< 0,7 nm); supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm); microporos (< 2 nm); mesoporos (entre 2 e 50 nm); e macroporos (> 50 nm) (Thommes et al., 2015).

3.4.2.5 Tempo de contato

O tempo de contato, também denominado como tempo de residência, é aquele que corresponde à transferência de massa de um ou mais contaminantes para o adsorvente e equivale ao tempo necessário para alcançar a concentração de remoção pretendida de um poluente no tratamento via adsorção (Nascimento et al., 2014). O comportamento cinético da adsorção de um contaminante é influenciado diretamente pelo tempo de contato, o que

influi na escolha do material adsorvente, pois o material deve demonstrar alta capacidade adsorvente e atingir o equilíbrio rapidamente, permitindo a remoção dos contaminantes em um curto período de tempo (Seow; Lim, 2016; Thommes et al., 2015).

3.4.2.6 Agitação do sistema

O processo pode ser influenciado pela agitação do sistema de tal modo que seu aumento proporcione a redução da resistência à transferência de massa externa, favorecendo a migração dos contaminantes presentes no adsorbato para a superfície do adsorvente (Dotto; Pinto, 2011; Nascimento et al., 2014).

3.4.2.7 Temperatura

A elevação da temperatura pode ocasionar no acréscimo da energia cinética, e assim, devido à redução da viscosidade da solução ocorre o aumento da mobilidade das espécies de adsorbato e da taxa de difusão das moléculas para os poros do adsorvente. Ademais, seu aumento tem a capacidade de alterar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, além de desobstruir os poros do material (Bonilla-Petriciolet, a.; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila, 2017; Nascimento et al., 2014).

O efeito da temperatura é um importante fator físico-químico, pois altera o tipo de reação de endotérmica para exotérmica ou o contrário e também, a capacidade de adsorção (Badawy; Ibrahim; Essawy, 2020; Yeow; Wong; Hadibarata, 2020). Caso a capacidade de adsorção aumentar como o acréscimo da temperatura, ocorre o processo endotérmico devido ao aumento da mobilidade das moléculas do adsorbato e o acréscimo do número de sítios ativos para adsorção, mas se reduzir têm-se um processo exotérmico que ocorre em virtude da redução das forças de adsorção entre o adsorbato e os sítios ativos na superfície do adsorvente (Salleh et al., 2011; Yagub et al., 2014).

3.4.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética é crucial para a operação de adsorção ao promover informações referente à possibilidade do emprego de um determinado adsorvente e com relação às interações que acontecem na interface adsorbato-adsorvente. Além disso, pode-se estimar a taxa de adsorção, calcular o tempo necessário para o processo atingir o

equilíbrio e determinar os parâmetros de transferência de massa, uma vez que validam a eficiência do processo de remoção de contaminantes (Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Kothavale et al., 2023). As curvas experimentais de capacidade de adsorção ajustadas em função do tempo de contato (t , min) são usadas para avaliar o perfil cinético. Os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO; Lagergren, 1898) e o de pseudo-segunda ordem (PSO; Ho; Mckay, 1998) são alguns dos modelos cinéticos mais empregados.

A Equação 3 mostra o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, que avalia a ocorrência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, sendo responsável pela adsorção (Lagergren, 1898).

$$q_t = q_{e_1}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Sendo: k_1 , a constante da taxa de adsorção de PFO (min^{-1}); t , o tempo de adsorção (min) e q_{e_1} , a capacidade de adsorção teórica obtida pelo modelo PFO (mg g^{-1}).

A Equação 4 apresenta o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que une na equação os coeficientes internos e externos de transferência de massa e, frequentemente, é apropriado para processos de quimissorção (Ho; McKay, 1998).

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_{e_2}^2}\right) + \left(\frac{t}{q_{e_2}}\right)} \quad (4)$$

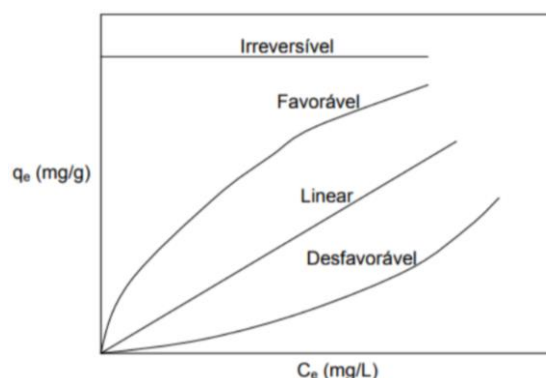
Sendo: k_2 , a constante da taxa de adsorção de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); t , o tempo de adsorção (min) e q_{e_2} , a capacidade de adsorção teórica obtida pelo modelo PSO (mg g^{-1}).

3.4.4 Equilíbrio de adsorção

As curvas de isotermas são utilizadas para investigar o equilíbrio de adsorção. Essas curvas mostram a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio em função da concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio a diferentes temperaturas (Piccin et al., 2017). As isotermas de adsorção podem apresentar diversos comportamentos, além de fornecer dados referentes ao mecanismo de adsorção e sua forma, como a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_e , mg g^{-1}) relacionada à concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio (C_e , mg L^{-1}) e estimar os parâmetros termodinâmicos do

sistema nas condições operacionais testadas (Bonilla-Petriciolet; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila, 2017; Bonilla-Petriciolet et al., 2019; Nascimento et al., 2014). Conforme a forma da curva de equilíbrio, pode-se explicar certos fenômenos associados à interação entre o adsorbato e o adsorvente, conforme mostrado na Figura 2 (Piccin et al., 2017).

Figura 2 – Comportamento típico das isotermas de adsorção.

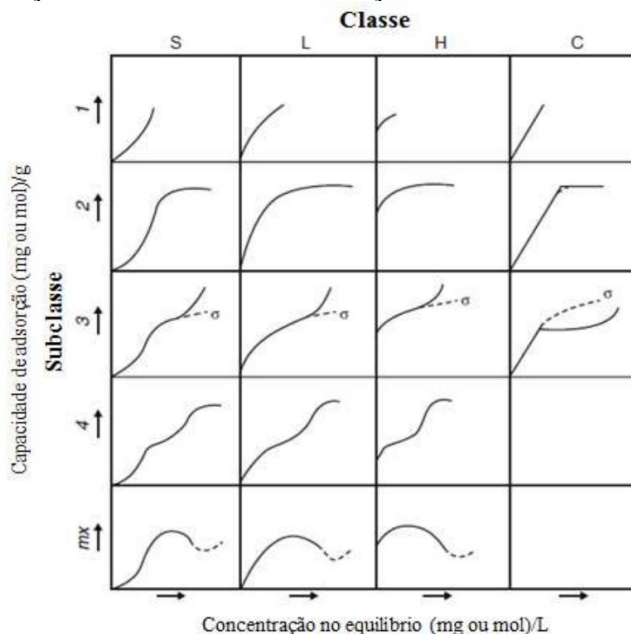


Fonte: Adaptado de McCabe; Trevino; Butterfield, (2001).

De acordo com Giles et al. (1960), as isotermas podem ser classificadas em quatro classes principais (S, L, H e C) conforme a inclinação inicial das curvas, e em subclasses (1, 2, 3 e 4), baseado nas formas das partes superiores das curvas e mudanças de inclinação, segundo a Figura 3. As principais classes são: S (forma sigmoideal); L (tipo Langmuir); H (alta afinidade); e C (constante de partição), e as subclasses são expressas de forma numérica. As curvas do tipo L são as mais difundidas, pois na maioria dos casos de adsorção com soluções diluídas a curva L2 é apontada. Segundo Bonilla-Petriciolet e autores (2017), a classe e subclasse estão relacionadas a alguma característica específica do mecanismo de adsorção do sistema em estudo.

Em relação às isotermas de adsorção, Freundlich (Freundlich, 1906) e Langmuir (Langmuir, 1918), são alguns dos modelos matemáticos de isotermas de adsorção propostos na literatura para ajustar e descrever os dados de equilíbrio de adsorção, estabelecendo a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio.

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960).

O modelo de isoterma de Freundlich é determinado por meio de uma equação empírica aplicável a sistemas heterogêneos, não ideais e de adsorção em múltiplas camadas (Freundlich, 1906). Como a quantidade adsorvida tende ao infinito e não prevê a saturação, Suzuki (1990) afirma que a capacidade de adsorção não tem limite. A isoterma de Freundlich é retratada pela Equação 5.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{nF}} \quad (5)$$

Sendo: q_e (mg g^{-1}), a capacidade máxima de adsorção de adsorvente no equilíbrio; k_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$), a constante de Freundlich; C_e , a concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}); e $1/nF$ (adimensional), o fator de heterogeneidade.

Conforme o modelo de isotermas de Langmuir, atribui-se que um adsorvente tem sítios de adsorção específicos, homogêneos e energeticamente similares, assumindo que ocorre o recobrimento da monocamada na superfície externa do material. Assim, no momento em que uma molécula atinge determinado sítio, não ocorre nenhuma adsorção adicional naquele local (Langmuir, 1918). Como afirmado por Zhang et al. (2010), a Equação 6 pode ser empregada na representação da saturação da monocamada com $C_e \rightarrow \infty$ no momento em que o adsorvente admite a capacidade finita de adsorver o correspondente adsorbato.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (6)$$

Sendo: q_m (mg g^{-1}), a capacidade máxima de adsorção na monocamada; e k_L (L mg^{-1}), a constante de Langmuir.

3.4.5 Termodinâmica de adsorção

A determinação dos parâmetros isotérmicos de equilíbrio, estabelecidos em distintas temperaturas e concentrações possibilitam a avaliação do comportamento termodinâmico do sistema (Bonilla-Petriciolet; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila, 2017; Rápó; Tonk, 2021). É imprescindível estabelecer os parâmetros termodinâmicos que explicam o processo de adsorção, como a variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG° , kJ mol^{-1}), variação na entalpia padrão (ΔH° , kJ mol^{-1}) e variação de entropia padrão (ΔS° , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) (Hussain et al., 2013; Yoon et al., 2014). Estes parâmetros mostram se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, e proporciona informações sobre a heterogeneidade energética da superfície adsorvente (Elwakeel, 2009; Liu, 2009).

A Equação 7 permite o cálculo da energia livre de Gibbs padrão, que está diretamente relacionada à espontaneidade do processo de adsorção. Quando a ΔG° é negativa ($\Delta G^\circ < 0$), o processo ocorre de forma espontânea e favorável, por outro lado, quando a ΔG° é positiva ($\Delta G^\circ > 0$), o processo é desfavorável e não espontâneo (Tran et al., 2021). Com relação à entalpia, observa-se o conteúdo de calor do sistema, sendo identificado como um processo exotérmico quando ocorre a liberação de calor ($\Delta H^\circ < 0$), ou um processo endotérmico, quando acontece a absorção de calor ($\Delta H^\circ > 0$). A respeito da entropia, analisa-se a desordem do sistema, e no instante que há um resultado maior que zero ($\Delta S^\circ > 0$) isto representa um aumento na aleatoriedade do sistema no período da adsorção, e quando há valores negativos ($\Delta S^\circ < 0$) indicam redução da aleatoriedade do sistema em virtude das interações entre adsorvente e adsorbato (Bonilla-Petriciolet; Mendoza-Castillo; Reynel-Ávila, 2017; Ruthven, 1984). Ademais, a literatura traz que a magnitude dos valores de ΔH° também apontam o tipo de adsorção que acontece no sistema, sendo: fisissorção, quando há energias baixas (inferior a 40 kJ mol^{-1}) e quimissorção, nas altas energias (40 a 800 kJ mol^{-1}) (Tran et al., 2021)

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k_e) \quad (7)$$

Sendo: T, a temperatura (K); R, a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); e k_e , a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional), que é obtido pela adimensionalização da Equação 8.

$$k_e = \frac{k M_{ADS} \gamma^{ADS}}{\gamma} \quad (8)$$

Sendo: k, o parâmetro constante do ajuste isotérmico mais adequado (L mg^{-1}); M_{ADS} , a massa molecular do adsorbato (g mol^{-1}); γ^{ADS} , o coeficiente de adsorbato em solução (adimensional, assumindo $\gamma^M = 1$); e γ , o coeficiente unitário de atividade do adsorbato (L mol^{-1}).

Conforme a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs equivale a subtração entre a entalpia e a entropia de adsorção, a uma temperatura que permanece constante. Assim, adotando esse conceito à Equação 7, os parâmetros ΔH^0 e ΔS^0 são estabelecidos ajustando conforme o coeficiente angular e linear determinados pela linearização da equação de Van't Hoff ($\ln k_e$ versus $1/T$) na Equação 9 (Nassar, 2012).

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

3.4.6 Materiais adsorventes

Segundo Li e autores (2019), os principais aspectos da operação de adsorção são: a seleção, o desenvolvimento e a caracterização do material empregado como adsorvente, retratando 70% dos custos do processo. Conforme Dotto e McKay (2020), um ótimo adsorvente para tratamento via adsorção necessita ser de baixo custo e uma excelente disponibilidade, características texturais e físico-químicas propícias, alta capacidade de adsorção, alta eficiência, cinética rápida e apresentar potencial de regeneração e reutilização. Contudo, encontrar ou produzir um adsorvente com os atributos mencionados não é algo fácil e o comportamento do material pode alterar consideravelmente de acordo com o contaminante presente na solução e das condições operacionais do processo. A Tabela 3.3 – Adsorventes aplicados na remoção de metais de

chorume de aterro sanitário. expõe alguns materiais que foram aplicados e investigados na literatura como adsorventes na remoção de metais de chorume de aterro sanitário.

Tabela 3.3 – Adsorventes aplicados na remoção de metais de chorume de aterro sanitário.

Material adsorvente	Metais	Referência
Carvão ativado granular	Cu, Co, Cr, Mn, Ni e Zn	Mohammad-Pajooch et al. (2018)
Grânulos de quitosana	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni e Zn	De; Hazra; Dutta (2022)
Pó de casca de palma	Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni e Pb	Chaouki et al. (2021)
Zeólita natural	Mn, Ni, Zn e Fe	Genethliou et al. (2022, 2023); Hamid et al. (2021)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Dado que a remediação de chorume de aterro sanitário tem uma necessidade urgente de ser padronizada, a melhoria dos métodos propostos deve incluir soluções práticas que possam ser aplicadas em todo o mundo. Portanto, a utilização de CA ainda é a alternativa mais adequada, principalmente quando consideramos que muitos resíduos locais podem ser facilmente tratados e transformados em CA, permitindo resolver dois problemas ambientais ao mesmo tempo contribuindo para a economia circular. Portanto, o uso de CA proveniente de cascas de arroz é uma alternativa altamente atrativa para remoção de metais do chorume de aterro sanitário devido à sua composição química, baixo custo, fácil disponibilidade sua capacidade de regeneração e reutilização e agregando um valor econômico significativo a um resíduo (Kalderis et al., 2008; Luo et al., 2019).

3.4.7 Regeneração

Ao longo do processo de adsorção, o adsorbato ocupa os sítios ativos do adsorvente, sendo assim, a cada ciclo que o material adsorvente for empregado serão preenchidos os sítios livres, resultando na diminuição progressiva da taxa de adsorção, até

o estágio de saturação do sólido. Ao chegar no estágio de saturação, há três opções que podem ser adotadas: a incineração do sólido; a disposição do sólido em aterros sanitários; ou a regeneração. Nos dois primeiros casos o material saturado é substituído por uma nova massa de adsorvente, elevando o custo do sistema (Genethliou et al., 2023).

O propósito do processo de regeneração é recuperar a capacidade de adsorção do material adsorvente para que possa reutilizá-lo posteriormente. Por esse motivo, permite a execução de uma quantidade limitada de ciclos de adsorção-regeneração sem perder massa ou danificar a superfície do adsorvente. Para aplicar o método de regeneração, é imprescindível analisar se o processo é eficaz e barato, para que assim, seja viável economicamente e produza menos poluição ambiental quando comparado ao descarte de carvão ativado saturado de contaminantes (Genethliou et al., 2023).

A finalidade da regeneração por dessorção é a transferência dos compostos adsorvidos, caracterizando uma adsorção reversível, na qual o adsorvato acumulado no material pode ser dessorvido e assim, deixando sítios livres no sólido. As vantagens deste método incluem sua facilidade e rapidez, uma alta eficiência de regeneração do material e a possibilidade de recuperação de compostos de interesse (Genethliou et al., 2023).

Alguns estudos demonstraram que o hidróxido de sódio (NaOH) foi capaz de eficientemente dessorver metais pesados (Kajeiou et al., 2023; Wang; Lo, 2009; Zhang et al., 2020). O NaOH demonstrou ser eficiente como uma solução regeneradora para carvão ativado carregado de metais pesados (Wang; Lo, 2009).

3.5 TRATAMENTO DO CHORUME

Dentre várias técnicas de remediação do chorume, tratamentos secundários e terciários ganharam ênfase nas pesquisas e estão sendo estudadas e relatadas. O desempenho de tecnologias secundárias é afetado quando há alta composição de matéria orgânica recalcitrante como ácidos húmicos e fúlvicos presente no chorume, o que impede o funcionamento adequado do seu tratamento (Chys et al., 2015; Loizidou; Vithoukias; Kapetanios, 1992). A partir disso, tratamentos terciários tornam-se a tecnologia alternativa para remediação do chorume do aterro sanitário.

No intuito de cumprir com os padrões de qualidade para descargas e/ou reutilização, são empregados inúmeros métodos de tratamento do chorume, sendo: processos avançados de oxidação, como Fenton (Singh et al., 2018), ozonização (Chys et al., 2015) e tratamento eletroquímico (Labiadh et al., 2016); tecnologias baseadas em

membranas, sendo filtração por membrana (Hashisho et al., 2016) e osmose reversa (Talalaj; Biedka, 2015); coagulação-floculação (Liu et al., 2012); precipitação química (Huang et al., 2014); troca iônica (Bashir et al., 2010) e processo de adsorção (Lee; Hur, 2016). Recentemente inúmeros autores relataram o emprego de distintos adsorventes, como amberlitas (Shao et al., 2008), biossorventes à base de derivados agrícolas (Sadeek et al., 2015), poliuretano (Xue; Fang; Zhuang, 2021), resinas (Zhang et al., 2022), zeólitas (Lv et al., 2022), carvão vegetal (Wang et al., 2008) e carvões ativados na adsorção de metais. Desses métodos, nem todos são eficientes para remover metais, como exemplo os processos oxidativos. Por isso, a aplicação da adsorção usando carvão ativado (CA) é a mais difundida no tratamento de chorume e remoção de metais pesados devido à sua viabilidade econômica, simplicidade de projeto, baixo uso de energia e alta eficiência (Aziz et al., 2012; Dotto, et al., 2016; Foo; Hameed, 2009; Foo; Lee; Hameed, 2013a; Xu et al., 2016).

3.6 PROBLEMÁTICA EM RELAÇÃO AO Fe E Ni

Os metais pesados são elementos químicos que compõem o grupo de transição da tabela periódica, cujas formas elementares tem alta densidade atômica ($> 5,0 \text{ g cm}^{-3}$), com número atômico superior a 20 e com caráter eletropositivo dos metais (Malavolta, 1994; Raij, 2011). Os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Mn, cobalto (Co) e zinco (Zn) são exemplos de metais pesados. O termo “metais pesados” engloba alguns elementos que são considerados tóxicos ou não essenciais (Pb, Cd, Hg, As, titânio (Ti) e urânio (U)), do mesmo modo que micronutrientes que são essenciais pela maioria dos seres vivos em pequenas concentrações, mas que em altas concentrações podem ser tóxicos, para plantas e animais (Cu, Mn, Fe e Zn), para animais (Co, Cr, Selênio (Se) e Iodo (I)) e apenas para plantas (Boro (B), Molibdênio (Mo) e Ni) (Alloway, 2013).

Remetendo uma das características dos metais pesados anteriormente citadas, pode-se considerar que o acréscimo da concentração de um elemento específico em relação às concentrações naturais caracteriza-se como contaminação, ao passo que a acumulação das concentrações desses elementos em níveis que acometem as partes bióticas do ecossistema, prejudicando sua funcionalidade e sustentabilidade, caracteriza-se como poluição (Alloway, 2013).

A presença de excesso de íons metálicos está se tornando um sério problema para o meio ambiente e para os organismos vivos, pois são não biodegradáveis, tóxicos e

cancerígenos (Aji et al., 2017). Devido à não biodegradabilidade, exibirem características bioacumulativas e com potencial de gerar sérios riscos à saúde humana, vê-se a necessidade de tratamento correto de chorume para retirada dos metais pesados (Farooq et al., 2010).

O Fe é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo essencial para a vida e amplamente empregado na produção da indústria mundial, apresentando-se prevalentemente nos resíduos sólidos urbanos e LL (Kappler, 2005). A quantidade de Fe varia extensivamente de miligramas a dezenas de gramas por litro de LL (Kjeldsen et al., 2002; Öman; Junestedt, 2008). O Fe é um metal pesado que quando excede a concentração tolerável, torna-se tóxico no ambiente e pode intensificar as doenças de Alzheimer, Parkinson e aterosclerose (Altamura; Muckenthaler, 2009). Nos peixes, devido à formação de flocos de Fe no epitélio branquial, ocorrem entupimentos branquiais e danos epiteliais (Dalzell; Macfarlane, 1999). O Ni é um metal tóxico cancerígeno que também é encontrado em LL (Das; Das; Dhundasi, 2008). A concentração de Ni nas amostras LL varia de 0,015 a 7,5 mg L⁻¹ (Christensen et al., 2001a; El-Fadel; Findikakis; Leckie, 1997). Devido à mobilidade do Ni, pode ocorrer toxicidade ambiental (Esakku et al., 2005). Quando há nível agudo de toxicidade por Ni, a saúde humana sofre efeitos como alergia cutânea, dor de cabeça, vertigem, náusea, vômito, insônia, irritabilidade, danos renais e franca hematuria (Das; Das; Dhundasi, 2008).

Na remoção de metais pesados, comumente os métodos empregados apresentam baixa eficiência ou apresentam alto custo no momento em que as concentrações estão baixas (Barros; Carvalho; Ribeiro, 2017). Em virtude da sua simplicidade de aplicação e operação, sustentabilidade, baixo consumo de energia e baixo custo de operação, a operação unitária de adsorção é a mais recomendada (Dotto et al., 2015; Franco et al., 2017). Neste contexto, o emprego de carvão ativado de casca de arroz, torna-se atraente na adsorção de metais pesados de chorume de aterro sanitário.

Em concordância com o mencionado acima, o descarte incorreto do chorume, provoca grande ameaça à saúde e à natureza através da contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo (Gouveia, 2012). Como resultado, é essencial tratar esse efluente em virtude dos possíveis efeitos ambientais, o que significa que os padrões e critérios para o lançamento de efluente tratado em um corpo hídrico ou reutilizá-lo na irrigação do aterro sanitário, devem ser controlados (Moravia, 2010).

As leis ambientais mundiais abordam especificamente as condições e padrões de dos critérios de lançamento de efluentes e outras providências. Sendo assim, na Tabela

3.4 constata-se uma compilação das leis ambientais de alguns países dos cinco continentes, seus parâmetros de qualidade e seus respectivos valores exigidos.

Tabela 3.4 – Teores de Fe e Ni presentes em chorume por países pesquisados e seus respectivos valores exigidos.

Parâmetro	África	Américas		Ásia	Europa	Oceania	
	Egito (MWR, 2013, 2018)	Brasil (Brasil, 2005)	Canadá (ABL, 2006)	Estados Unidos (NDEQ, 2023)	Israel (Inbar, 2007)	Portugal (Do Monte, 2007)	Austrália (EPHC; NRMCM; AHMC, 2006)
Ferro total (mg L ⁻¹)	0,01	5	5	-	2	5	4,725
Níquel total (mg L ⁻¹)	0,02	0,025	0,2	0,1	0,2	0,5	0,02

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABL ENVIRONMENTAL CONSULTANTS LTD. **Atlantic Canada Wastewater Guidelines Manual for Collection, Treatment, and Disposal**. Canada: Environment Canada, 2006. Disponível em: <https://www.novascotia.ca/nse/water/docs/atlcansdguidesewage.pdf>. Acessado em: 18 abr. 2023.

ABNT. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 31 maio 2004.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/>. Acessado em: 11 out. 2023.

AJI, M. P.; WIGUNA, P. A.; KARUNAWAN, J.; WATI, A. L.; SULHADI. Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil. **Procedia Engineering**, vol. 170, p. 36–40, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.007>.

ALAN, B. O.; BARISIK, M.; OZCELIK, H. G. Roughness Effects on the Surface Charge Properties of Silica Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 124, n° 13, p. 7274–7286, 2 abr. 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00120>.

ALI, I.; ASIM, Mohd.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, vol. 113, p. 170–183, dez. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. vol. 22, . <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>.

ALTAMURA, S.; MUCKENTHALER, M. U. Iron Toxicity in Diseases of Aging: Alzheimer's Disease, Parkinson's Disease and Atherosclerosis. **Journal of Alzheimer's Disease**, vol. 16, n° 4, p. 879–895, 17 abr. 2009. <https://doi.org/10.3233/JAD-2009-1010>.

ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, vol. 128, p. 162–169, jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>.

ANKUR. '**Ankur**' Biomass Gasification Systems Using Rice Husk as a Fuel. New Sama, Vadodara, India: [s. n.], 2010.

AZIZ, S. Q.; AZIZ, Dr. H. A.; YUSOFF, M. S.; MOJIRI, A.; AMR, S. S. A. Adsorption isotherms in landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor technique: Statistical analysis by response surface methodology. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, vol. 10, n° 1, 14 dez. 2012. <https://doi.org/10.1515/1542-6580.3112>.

AZMI, N. Bt.; BASHIR, M. J. K.; SETHUPATHI, S.; WEI, L. J.; AUN, N. C. Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N – Optimization of preparation conditions by RSM. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 3, n° 2, p. 1287–1294, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.002>.

BADAWY, A. A.; IBRAHIM, S. M.; ESSAWY, H. A. Enhancing the Textile Dye Removal from Aqueous Solution Using Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared in Presence of Fulvic Acid. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, vol. 30, n° 5, p. 1798–1813, 18 maio 2020. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01355-1>.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, vol. 6, p. 1–15, 2017.

BASHIR, M. J. K.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; ADLAN, Mohd. N. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. **Desalination**, vol. 254, n° 1–3, p. 154–161, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.002>.

BAUN, D. L.; CHRISTENSEN, T. H. Speciation of Heavy Metals in Landfill Leachate: A Review. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, vol. 22, n° 1, p. 3–23, 2 fev. 2004. <https://doi.org/10.1177/0734242X04042146>.

BELCHIOR, M.; TAI, D. W.; HELD, F. V. Von. Indicadores IBGE. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?&t=destaques>. Acessado em: 28 abr. 2023.

BOHDZIEWICZ, J.; NECZAJ, E.; KWARCIAK, A. Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. **Desalination**, vol. 221, n° 1–3, p. 559–565, mar. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.117>.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [S. l.]: Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14390-2>.

BRASIL. **Resolution nº 357 of March 17, 2005 of the National Environment Council (CONAMA)**. **Diário Oficial da União Brasília**. Brasil: [s. n.], 17 mar. 2005.

CHAOUKI, Z.; HADRI, M.; NAWDALI, M.; BENZINA, M.; ZAITAN, H. Treatment of a landfill leachate from Casablanca city by a coagulation-flocculation and adsorption process using a palm bark powder (PBP). **Scientific African**, vol. 12, p. e00721, jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00721>.

CHATTOPADHYAY, S.; DUTTA, A.; RAY, S. Municipal solid waste management in Kolkata, India – A review. **Waste Management**, vol. 29, nº 4, p. 1449–1458, abr. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.030>.

CHEN, C.-K.; LO, S.-L.; CHEN, T.-Y. Regeneration and reuse of leachate from a municipal solid waste landfill. **Journal of environmental biology**, vol. 35, nº 6, p. 1123–9, nov. 2014.

CHEREMISINOFF, N. P. Treating Contaminated Groundwater and Leachate. **Groundwater Remediation and Treatment Technologies**. [S. l.]: Elsevier, 1997. p. 259–308. <https://doi.org/10.1016/B978-081551411-4.50009-0>.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDTSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, vol. 16, nº 7–8, p. 659–718, jun. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00082-2).

CHYS, M.; OLOIBIRI, V. A.; AUDENAERT, W. T. M.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S. W. H. Ozonation of biologically treated landfill leachate: efficiency and insights in organic conversions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 277, p. 104–111, out. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.099>.

DALZELL, D. J. B.; MACFARLANE, N. A. A. The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulphate. **Journal of Fish Biology**, vol. 55, nº 2, p. 301–315, ago. 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1999.tb00680.x>.

DAS, K. K.; DAS, S. N.; DHUNDASI, S. A. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. **The Indian journal of medical research**, vol. 128, nº 4, p. 412–25, out. 2008.

DE, S.; HAZRA, T.; DUTTA, A. Application of integrated sequence of air stripping, coagulation flocculation, electrocoagulation and adsorption for sustainable treatment of municipal landfill leachate. **Cleaner Waste Systems**, vol. 3, p. 100033, dez. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100033>.

DENG, Y.; JUNG, C.; ZHAO, R.; TORRENS, K.; WU, L. Adsorption of UV-
quenching substances (UVQS) from landfill leachate with activated carbon. **Chemical
Engineering Journal**, vol. 350, p. 739–746, out. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.056>.

HERATH, G. A. D.; POH, L. S.; NG, W. J. Statistical optimization of glyphosate
adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology.
Chemosphere, vol. 227, p. 533–540, jul. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.078>.

DO MONTE, M. H. F. M. Guidelines for Good Practice of Water Reuse for Irrigation:
Portuguese Standard NP 4434. [S. l.: s. n.], 2007. p. 253–265.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6027-4_25.

DOTTO, G.L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the
adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and
Design**, vol. 92, nº 11, p. 2324–2332, nov. 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>.

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**, vol. 187, nº 1–3, p. 164–170, mar. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.016>.

DOTTO, G. L.; CUNHA, J. M.; CALGARO, C. O.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D.
A. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂
technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 295, p. 29–
36, set. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water
treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, nº 4, p. 103988,
ago. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.

DOTTO, G. L.; MEILI, L.; DE SOUZA ABUD, A. K.; TANABE, E. H.; BERTUOL,
D. A.; FOLETTO, E. L. Comparison between Brazilian agro-wastes and activated
carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. **Water Science and
Technology**, vol. 73, nº 11, p. 2713–2721, 27 maio 2016.
<https://doi.org/10.2166/wst.2016.095>.

EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental Impacts of Solid
Waste Landfilling. **Journal of Environmental Management**, vol. 50, nº 1, p. 1–25,
maio 1997. <https://doi.org/10.1006/jema.1995.0131>.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using
magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 167, nº 1–3, p. 383–
392, 15 ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.051>.

EPHC; NRMMC; AHMC. **Australian guidelines for water recycling: managing
health and environmental risks (Phase 1)**. [S. l.]: Environmental Protection and
Heritage Council, Natural Resource Management Ministerial Council, Australian
Health Ministers Conference, 2006. Disponível em:

<https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/water-recycling-guidelines-full-21.pdf>. Acessado em: 15 abr. 2023.

ESAKKU, S.; SELVAM, A.; JOSEPH, K.; PALANIVELU, K. Assessment of heavy metal species in decomposed municipal solid waste. **Chemical Speciation & Bioavailability**, vol. 17, nº 3, p. 95–102, 12 jan. 2005. <https://doi.org/10.3184/095422905782774883>.

FAO. www.fao.org/economic/RMM Rice-Network@fao.org. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: www.fao.org/economic/RMM.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, vol. 101, nº 14, p. 5043–5053, jul. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 171, nº 1–3, p. 54–60, nov. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, vol. 223, p. 604–610, maio 2013a. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.009>.

FRANCO, D. S. P.; CUNHA, J. M.; DORTZBACHER, G. F.; DOTTO, G. L. Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 109, p. 55–62, jul. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.029>.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 57, p. 385–471, 1906.

GATABI, M. P.; MILANI MOGHADDAM, H.; GHORBANI, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 216, p. 117–125, abr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.087>.

GENETHLIOU, C.; LAZARATOU, C. V.; TRIANTAPHYLLOU, I. E.; XANTHAKI, E.; MOURGKOGIANNIS, N.; SYGELLOU, L.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; KOUTSOUKOS, P.; VAYENAS, D. V. Adsorption studies using natural palygorskite for the treatment of real sanitary landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 10, nº 5, p. 108545, out. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108545>.

GENETHLIOU, C.; TATOULIS, T.; CHARALAMPOUS, N.; DAILIANIS, S.; TEKERLEKOPOULOU, A. G.; VAYENAS, D. V. Treatment of raw sanitary landfill leachate using a hybrid pilot-scale system comprising adsorption, electrocoagulation and biological process. **Journal of Environmental Management**, vol. 330, p. 117129, mar. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117129>.

GHANI, Z. A.; YUSOFF, M. S.; ZAMAN, N. Q.; ZAMRI, M. F. M. A.; ANDAS, J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, vol. 62, p. 177–187, abr. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>.

GHOSH, S.; OTHMANI, A.; MALLOUM, A.; KE CHRIST, O.; ONYEAKA, H.; ALKAFAS, S. S.; NNAJI, N. D.; BORNMAN, C.; AL-SHARIFY, Z. T.; AHMADI, S.; DEHGHANI, M. H.; MUBARAK, N. M.; TYAGI, I.; KARRI, R. R.; KODURU, J. R.; SUHAS. Removal of mercury from industrial effluents by adsorption and advanced oxidation processes: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 367, p. 120491, dez. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120491>.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, , p. 3973, 1960. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência & Saúde Coletiva**, vol. 17, nº 6, p. 1503–1510, jun. 2012. <https://doi.org/10.1590/S1413-81232012000600014>.

HAMID, M. A. A.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; REZAN, S. A. A continuous clinoptilolite augmented SBR-electrocoagulation process to remove concentrated ammonia and colour in landfill leachate. **Environmental Technology & Innovation**, vol. 23, p. 101575, ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101575>.

HASHISHO, J.; EL-FADEL, M.; AL-HINDI, M.; SALAM, D.; ALAMEDDINE, I. Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate. **Waste Management**, vol. 55, p. 249–256, set. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.016>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, , p. 332–340, nov. 1998. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.

HUANG, H.; XIAO, D.; ZHANG, Q.; DING, L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. **Journal of Environmental Management**, vol. 145, p. 191–198, dez. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.021>.

HUSSAIN, S.; VAN LEEUWEN, J.; CHOW, C.; BEECHAM, S.; KAMRUZZAMAN, M.; WANG, D.; DRIKAS, M.; ARYAL, R. Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies. **Chemical Engineering Journal**, vol. 225, p. 394–405, jun. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.119>.

IBRAHIM, M. A.; JAAFAR, M. Z.; YUSOF, M. A. M.; SHYE, C. A.; IDRIS, A. K. Influence of size and surface charge on the adsorption behaviour of silicon dioxide nanoparticles on sand particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and**

Engineering Aspects, vol. 674, p. 131943, out. 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131943>.

IMYIM, A.; PRAPALIMRUNGSI, E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 184, n° 1–3, p. 775–781, dez. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.108>.

INBAR, Y. New Standards for Treated Wastewater Reuse in Israel. [*S. l.: s. n.*], 2007. p. 291–296. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6027-4_28.

KAJEIOU, M.; ALEM, A.; MEZGHICH, S.; AHFIR, N.-D.; MIGNOT, M.; PANTET, A. Desorption of zinc, copper and lead ions from loaded flax fibres. **Environmental Technology**, vol. 44, n° 12, p. 1808–1821, 25 maio 2023.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2021.2013323>.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALLE, J. O. del; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, vol. 144, n° 1, p. 42–50, out. 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.007>.

KAPPLER, A. Geomicrobiological Cycling of Iron. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, vol. 59, n° 1, p. 85–108, 1 jan. 2005.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.5>.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, vol. 32, n° 4, p. 297–336, out. 2002. <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>.

KOTHAHALE, V. P.; SHARMA, A.; DHAHALE, R. P.; CHAVAN, V. D.; SHINGTE, S. R.; SELYSHCHEV, O.; DONGALE, T. D.; PARK, H. H.; ZAHN, D. R. T.; SALVAN, G.; PATIL, P. B. Carboxyl and thiol-functionalized magnetic nanoadsorbents for efficient and simultaneous removal of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) heavy metal ions from aqueous solutions: Studies of adsorption, kinetics, and isotherms. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 172, p. 111089, jan. 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.111089>.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. **Bioresource Technology**, vol. 101, n° 10, p. 3474–3483, maio 2010a. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.002>.

LABIADH, L.; FERNANDES, A.; CIRÍACO, L.; PACHECO, M. J.; GADRI, A.; AMMAR, S.; LOPES, A. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, vol. 181, p. 515–521, out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.069>.

LAGERGREN, S. **Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe**. Svenska Vetenskap: Kung, 1898. vol. 24, <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 40, n° 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LEE, S.; HUR, J. Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). **Chemosphere**, vol. 149, p. 41–48, abr. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.081>.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**, vol. 277, p. 157–170, abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>.

LIM, C. K.; SEOW, T. W.; NEOH, C. H.; MD NOR, M. H.; IBRAHIM, Z.; WARE, I.; MAT SARIP, S. H. Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology. **3 Biotech**, vol. 6, n° 2, p. 195, 7 dez. 2016. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0513-8>.

LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, vol. 17, n° 11, p. 4888–4907, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>.

LIU, X.; LI, X.-M.; YANG, Q.; YUE, X.; SHEN, T.-T.; ZHENG, W.; LUO, K.; SUN, Y.-H.; ZENG, G.-M. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, vol. 200–202, p. 39–51, ago. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.012>.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol. 54, n° 7, p. 1981–1985, 9 jul. 2009. <https://doi.org/10.1021/je800661q>.

LOIZIDOU, M.; VITHOULKAS, N.; KAPETANIOS, E. Physical chemical treatment of leachate from landfill. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, vol. 27, n° 4, p. 1059–1073, maio 1992. <https://doi.org/10.1080/10934529209375780>.

LUO, Y.; LI, R.; SUN, X.; LIU, X.; LI, D. The roles of phosphorus species formed in activated biochar from rice husk in the treatment of landfill leachate. **Bioresource Technology**, vol. 288, p. 121533, set. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121533>.

LV, Y.; MA, B.; LIU, Y.; WANG, C.; CHEN, Y. Adsorption behavior and mechanism of mixed heavy metal ions by zeolite adsorbent prepared from lithium leach residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 329, p. 111553, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111553>.

MAHDAVI, A. R.; GHORESCHI, A. A.; RAHIMPOUR, A.; YOUNESI, H.; PIRZADEH, K. COD removal from landfill leachate using a high-performance and low-cost activated carbon synthesized from walnut shell. **Chemical Engineering Communications**, vol. 205, n° 9, p. 1193–1206, 2 set. 2018. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1441831>.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994.

MARTÍNEZ, J. D.; PINEDA, T.; LÓPEZ, J. P.; BETANCUR, M. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**, vol. 36, nº 6, p. 3846–3854, jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.031>.

MINISTER OF WATER RESOURCES AND IRRIGATION. **Egypt decree, 92/2013, “For the Protection of the Nile River and its Waterways from Pollution”**. Egypt: [s. n.], 2013. Disponível em: <https://www.mwri.gov.eg/index.php/ministry/ministry-17/12-1984>. Acessado em: 18 abr. 2023.

MINISTER OF WATER RESOURCES AND IRRIGATION. **Egypt decree No. 208/2018, “for the Protection of the Nile River and Its Waterways from Pollution”**. Egypt: [s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.mwri.gov.eg/index.php/ministry/ministry-17/12-1984>. Acessado em: 18 abr. 2023.

MOHAMMAD-PAJOOH, E.; TURCIOS, A. E.; CUFF, G.; WEICHHGREBE, D.; ROSENWINKEL, K.-H.; VEDENYAPINA, M. D.; SHARIFULLINA, L. R. Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption. **Journal of Environmental Management**, vol. 228, p. 189–196, dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.020>.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 1–262 f. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2010.

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**, vol. 163, nº 2–3, p. 1254–1264, abr. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.119>.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1º ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acessado em: 13 fev. 2023.

NASSAR, N. N. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 90, nº 5, p. 1231–1238, out. 2012. <https://doi.org/10.1002/cjce.20613>.

NEBRASKA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL QUALITY. **Title 119, Chapter 12 - Land application of domestic effluent, land application of single pass noncontact cooling water and disposal of domestic biosolids. Nebraska Administrative Code**. United States : [s. n.], 22 jun. 2023. Disponível em: <https://casetext.com/regulation/nebraska-administrative-code/environment-and-energy/title-119-nebraska-department-of-environmental-quality/chapter-12-land>

application-of-domestic-effluent-land-application-of-single-pass-noncontact-cooling-water-and-disposal-of-domestic-biosolids. Acessado em: 15 abr. 2023.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. **Waste Management**, vol. 28, nº 10, p. 1876–1891, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.06.018>.

PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S.; DE PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. p. 19–51. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**. 1º ed. [S. l.]: International Plant Nutrition Institute - IPNI, 2011.

RAMRAKHIANI, L.; GHOSH, S.; MANDAL, A. K.; MAJUMDAR, S. Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 361, p. 1063–1077, abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.163>.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, vol. 26, nº 17, p. 5419, 6 set. 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 2º ed. [S. l.]: Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.

RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. 1º ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.

SADEEK, S. A.; NEGM, N. A.; HEFNI, H. H. H.; WAHAB, M. M. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 81, p. 400–409, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, vol. 280, nº 1–3, p. 1–13, out. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 279, nº 2, p. 307–313, nov. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042>.

SEOW, T. W.; LIM, C. K. Removal of Dye by Adsorption: A Review. **International Journal of Applied Engineering Research**, vol. 11, no. 4, p. 2675–2679, 2016.

SHAO, W.; LI, X.; CAO, Q.; LUO, F.; LI, J.; DU, Y. Adsorption of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using metal(III)-loaded amberlite resins.

Hydrometallurgy, vol. 91, nº 1–4, p. 138–143, mar. 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.01.005>.

SILVA, L. L.; CAPELEZZO, A. P.; BESEGATTO, S. V.; CONTO, F.; FERNANDES, S. C.; COSTELLI, M. C.; SAVIO, J.; COLPANI, G. L. Utilização dos resíduos da extração do óleo bruto do café na produção de material adsorvente. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, vol. 13, nº 1, p. 17, 23 set. 2016.
<https://doi.org/10.24021/raac.v13i1.3378>.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, vol. 11, p. 187–240, ago. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering (Chemical Engineering Monographs)**. [S. l.]: Elsevier Science, 1990. vol. 25.

TALALAJ, I. A.; BIEDKA, P. Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis. **Ecological Engineering**, vol. 85, p. 185–192, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.002>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, vol. 87, nº 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TRAN, H. N.; LIMA, E. C.; JUANG, R.-S.; BOLLINGER, J.-C.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, nº 6, p. 106674, dez. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>.

TRIPATHI, A.; RAWAT RANJAN, M. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, vol. 06, nº 06, 2015. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000315>.

VERMA, B.; BALOMAJUMDER, C. Surface modification of one-dimensional Carbon Nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, vol. 17, p. 100596, fev. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100596>.

WANG, H.; LIAO, B.; HU, M.; AI, Y.; WEN, L.; YANG, S.; YE, Z.; QIN, J.; LIU, G. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by natural chalcopyrite for efficient remediation of groundwater polluted by aged landfill leachate. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 300, p. 120744, jan. 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120744>.

WANG, P.; LO, I. M. C. Synthesis of mesoporous magnetic γ -Fe₂O₃ and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. **Water Research**, vol. 43, nº 15, p. 3727–3734, ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.041>.

WANG, S.-Y.; TSAI, M.-H.; LO, S.-F.; TSAI, M.-J. Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal. **Bioresource Technology**, vol. 99, n° 15, p. 7027–7033, out. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.014>.

WERLANG, M. K.; WERLANG, E. P. Balanço hídrico e classificação climática de thornthwaite do bairro Camobi, Santa Maria, RS. **Geografia Ensino & Pesquisa**, vol. 25, p. e7, 6 jul. 2021. <https://doi.org/10.5902/2236499440437>.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. [S. l.]: DE GRUYTER, 2012. <https://doi.org/10.1515/9783110240238>.

XU, M.; LIU, J.; HU, K.; XU, C.; FANG, Y. Nickel(II) removal from water using silica-based hybrid adsorbents: Fabrication and adsorption kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 24, n° 10, p. 1353–1359, out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.028>.

XUE, X.-D.; FANG, C.-R.; ZHUANG, H.-F. Adsorption behaviors of the pristine and aged thermoplastic polyurethane microplastics in Cu(II)-OTC coexisting system. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 407, p. 124835, abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124835>.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 209, p. 172–184, jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.

YEOW, P. K.; WONG, S. W.; HADIBARATA, T. Removal of Azo and Anthraquinone Dye by Plant Biomass as Adsorbent – A Review. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, vol. 11, n° 1, p. 8218–8232, 22 jul. 2020. <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.82188232>.

YOON, S.-Y.; LEE, C.-G.; PARK, J.-A.; KIM, J.-H.; KIM, S.-B.; LEE, S.-H.; CHOI, J.-W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, vol. 236, p. 341–347, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>.

ZHANG, Q.-Q.; TIAN, B.-H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.-R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, vol. 33, n° 11, p. 2277–2286, nov. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.021>.

ZHANG, W.; AN, Y.; LI, S.; LIU, Z.; CHEN, Z.; REN, Y.; WANG, S.; ZHANG, X.; WANG, X. Enhanced heavy metal removal from an aqueous environment using an eco-friendly and sustainable adsorbent. **Scientific Reports**, vol. 10, n° 1, p. 16453, 5 out. 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73570-7>.

ZHANG, X.; MA, J.; ZOU, B.; RAN, L.; ZHU, L.; ZHANG, H.; YE, Z.; ZHOU, L. Synthesis of a novel bis Schiff base chelating resin for adsorption of heavy metal ions and catalytic reduction of 4-NP. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 180, p. 105409, nov. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105409>.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, vol. 256, n° 8, p. 2569–2576, fev. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.106>.

ZIYANG, L.; YOUCAI, Z.; TAO, Y.; YU, S.; HUILI, C.; NANWEN, Z.; RENHUA, H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of The Total Environment**, vol. 407, n° 10, p. 3385–3391, maio 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.028>.

ZOLFAGHARI, M.; DROGUA, P.; BRAR, S. K.; BUELNA, G.; DUBÉ, R. Effect of bioavailability on the fate of hydrophobic organic compounds and metal in treatment of young landfill leachate by membrane bioreactor. **Chemosphere**, vol. 161, p. 390–399, out. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.021>.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo, juntamente com a discussão estão apresentados na forma de um artigo científico. O ARTIGO 1 foi submetido na revista Journal of Environmental Management (ISSN: 1095-8630) com fator de impacto 8.7 classificada com Qualis A1 na Engenharias II.

Remediation through the coordinated use of local rice husk residues for the selective adsorption of iron and nickel in real landfill leachate

Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos¹, Yasmin Vieira¹, Manal F. Abou Taleb², Mohamed M. Ibrahim³, Mirela Araujo Reis¹, Bruna Figueiredo do Nascimento⁴, Marcos Leandro Silva Oliveira⁵, Luis Felipe Oliveira Silva⁵, Guilherme Luiz Dotto^{1*}

¹Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPAAC), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-8, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

²Department of Chemistry, College of Science and Humanities in Al-Kharj, Prince Sattam Bin Abdulaziz University, Al-Kharj, 11942, Saudi Arabia.

³Department of Chemistry, College of Science, Taif University, P.O. Box 11099, Taif 21944, Saudi Arabia.

⁴Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235, 50670-910, Recife, PE, Brazil.

⁵Universidad De La Costa, Calle 58 # 55-66, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia.

Abstract

In this report, we demonstrate the prospects of tackling several environmental problems in the southern region of Brazil by transforming a local rice husk residue into an effective adsorbent, which was then applied for the treatment of real landfill leachate. The adsorbent was prepared by employing a simple yet effective purification process that can be performed *in situ*. The landfill leachate was collected in post-membrane systems and characterized in July 2022, revealing high concentrations of iron (Fe) and nickel (Ni) and high organic matter content. Batch adsorption experiments were employed to remove both metals, and the results reveal a fast mass transfer process that allows the selective removal of Fe and Ni after 10 and 120 min, respectively. The adsorption capacity did not decrease after 5 consecutive recycles, and the metals were recovered through basic leaching. The final removal efficiencies obtained showed that, due to the remarkable effectiveness of the process, the treated wastewater complies with several environmental legislations worldwide for use in irrigation. Thus, by employing the optimized compelling methods herein, it is possible to solve three environmental problems simultaneously.

Keywords: wastewater treatment; activated carbon; adsorbent recycling; metal adsorption; environmental remediation.

4.1 INTRODUCTION

The increasing disposal of urban wastes in well-engineered landfills has resulted in the production of leachates. Landfill Leachate (LL) is a type of secondary pollution resulting from the degradation of solid waste, typically highly contaminated; it must be treated with the same seriousness as the problem of correct waste disposal due to the complexity of its composition [1]. The specific attributes of each LL sample are according to the origins of the solid waste and factors that impact the decomposition of the matter, such as local climate, operation, hydrology, and deposition age [2]. Moreover, given that most solid wastes are not adequately segregated before disposal, the contamination of LL by metals from batteries and energy cells is still an inevitable reality, especially in countries still adapting to novel environmental policies regarding solid waste [3].

An alternative for solving the problem regarding LL generation is providing adequate treatment to remove any potentially toxic pollutant, resulting in a liquid rich in organic sources of nutrients that can be used for other environmentally friendly purposes, such as irrigation. Still, the treated LL must meet current legislation standards for water reuse; tertiary treatments and novel technologies are indispensable [4]. In the literature, the use of wetlands [5,6], pre-fermentation/coagulation [7], nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) with various pretreatment processes (including conventional/enhanced coagulation, microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF)) [8] and Sequencing Batch Reactor (SBR), Fenton's process/SBR, and membrane/SBR/Fenton [9] have been widely reported. Still, so far, the use of leached adsorption for irrigation purposes has not been comprehensively analyzed.

Usually, LL is comprised of high concentrations of ammonium, dissolved organic matter, chlorinated organic and inorganic salts, xenobiotic organic compounds, as well as metal ions, such as iron (Fe) and nickel (Ni) [3,10]. Excess metal ions are becoming a serious problem for the environment and living organisms, as they are non-biodegradable, toxic, and carcinogenic [11]. Fe is the fourth most abundant element in the Earth's crust and is widely used in production and life, being the most prevalent in urban solid waste and LL [12]. The amount of Fe varies extensively from milligrams to tens of grams per liter of LL [13,14]. Fe is a toxic heavy metal that plays a relevant role in Alzheimer's, Parkinson's, and Atherosclerosis diseases [15]. In fish, due to the formation of Fe flakes in the gill epithelium, gill plugging and epithelial damage occur [16]. Ni is a carcinogenic toxic metal found in LL [17]. Ni concentration in LL samples varies from 0.015 to 7.5 mg L⁻¹ [18,19]. Due to the mobility of Ni, environmental toxicity may occur [20]. Human health suffers effects such as skin allergy, headache, vertigo, nausea, vomiting, insomnia, irritability, kidney damage, and frank hematuria when there is an acute Ni toxicity level [17]. Given this, efficient and imminent treatment of LL is essential before its disposal in natural soils and receptors.

Even though adsorption has been successfully employed for the removal of Fe and Ni from various aqueous matrices with different adsorbents, it is known that its performance is affected by high amounts of recalcitrant organic matter, such as humic and fulvic acids present in the LL [21,22]. Given that LL remediation urgently needs to be standardized, the improvement of proposed methods must comprise practical solutions that can be applied worldwide. Therefore, using activated carbon (AC) is still the most adequate alternative, especially considering that many local residues can be easily treated

and transformed into AC, solving two environmental problems simultaneously and contributing to the circular economy. In developing countries, rice-processing wastes are largely produced, with more than 153 million tons of rice husk globally produced yearly, corresponding to 20% of total rice production [23]. Of the total amount, only 17% are destined, and the rest (83%) are disposed of as worthless residue [24].

In the context of AC production, it is known that rice husks generate a high ash content of 19% by weight, being majorly composed of silica and carbon, two excellent adsorbents [25]. In addition, the production of AC using rice husks can also be performed in local industry sites, decreasing transportation costs [26,27]. Therefore, using AC from rice husks is a highly attractive alternative for removing Fe and Ni from LL due to its chemical composition, low cost, easy availability, and ability to regenerate and reuse, which adds a significant economic value to a waste.

Despite the numerous research done on the application of AC from rice husks for the removal of metals, no study was carried out to investigate the optimization of the removal of Fe and Ni from LL employing locally produced residues. Besides, here, silica was produced from rice husk at first, and the resulting co-product is AC. This work verified the adsorption potential of easily treated residual AC of rice husks obtained from silica production by local industry. We investigated its use as an adsorbent for removing total Fe and Ni from LL samples collected from a nearby solid waste landfill. The adsorbent was extensively characterized to corroborate its structural stability and homogeneity between samples. The adsorption process was carried out in batch modes, and the effects of pH, adsorbent dosage, LL, and organic matter content were investigated. The data was interpreted using kinetic and isotherm models, and the viability of the process was estimated according to the thermodynamic behavior. At last, its prospects for application in real scenarios are presented according to the adsorbent regeneration for reuse and efficiency attained.

4.2 MATERIALS AND METHODS

4.2.1 Reagents, materials, and landfill leachate properties

Rice hunks AC impregnated with residual sodium silicate of silica production (AC-SS) was supplied by Oryzasil Company (Itaquí, Rio Grande do Sul, Brazil). It is fundamental to explain that this material is a co-product generated from the silica

production from rice husk. Oryzasil Company collects the rice husks, produces green silica, and generates AC-SS as a co-product.

The reagents used were: Fe sulphate (III) and ammonium PA ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CAS: 10028–22–5, Purity: 99,99 %, Sigma-Aldrich), Ni sulphate (II) hexahydrate PA ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS: 10101–97–0, Purity: 98 %, Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (HCl, CAS: 7647–01–0, Purity: 36,5 – 38 %, Synth), sodium bicarbonate (NaHCO_3 , CAS: 144–55–8, Purity: 99,5 %, Sigma-Aldrich), sodium carbonate (Na_2CO_3 , CAS: 497–19–8, Purity: 99,9 %, EMSURE), sodium chloride (NaCl , CAS: 7647–14–5, Purity: 99,5 %, Sigma-Aldrich), sodium hydroxide (NaOH , CAS: 1310–73–2, Purity: 98 %, Alphatec). Distilled water was used in the preparation of any necessary test.

The LL samples used in this study were collected in after filtration membrane treatment from the Riograndense Waste Valorisation Company (CRVR) landfill treatment station, located in the city of Santa Maria ($29^\circ 39' 38.2''\text{S}$ $53^\circ 51' 38.9''\text{W}$). The landfill has a total area of 24 ha, comprising a biogas-powered thermoelectric plant and a wastewater treatment unit (combined with nanofiltration and reverse osmosis), and has been in operation since 2008. It receives 530 tons of urban solid waste from 40 cities in the central region of Rio Grande do Sul, Brazil. This region is characterized by an average annual precipitation of 1752 mm, with a humid climate, a drought index ranging from 0.0 to 16.7 (little or no water shortage), and a mesothermic climate type (evapotranspiration between 997 and 855 mm) [28].

As shown in **Table 4.1**, the collected LL main physical attributed consisted of dark coloring, with a turbidity of 62.9 NTUs, and its natural pH was measured as 8.25, quantified by a pHmeter (mPA-210A, MS Tecnoyon). The total Fe and Ni in the sample were equal to 8.000 and 0.223 mg L^{-1} , respectively, determined through AAS. The chemical oxygen demand (COD) was quantified using the closed reflux method and resulted in 3103 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, while the biochemical oxygen demand after 5 days (BOD_5) was equal to 250 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. The total alkalinity of the sample was 5736 $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, and conductivity of 14410 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Based on these characteristics, the herein employed LL can be defined as an older sample since its pH is over 7.5, it presents a relatively low total level of Fe and Ni, its COD is smaller than 4000 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, and the facility is operating for over 10 years.

Table 4.1. Description of the chemical characteristics of post-membrane SLL.

Parameters	Value
pH	8.25
DQO	3103 mg O ₂ L ⁻¹
DBO ₅	250 mg O ₂ L ⁻¹
Turbidity	62.9 NTUs
Total alkalinity	5736 mg CaCO ₃ L ⁻¹
Conductivity	14410 μS cm ⁻¹
Fe*	8 mg L ⁻¹
Ni*	0.223 mg L ⁻¹

*Metal concentrations refer to total concentration.

The LL samples were collected in July of 2022. Approximately 5 L of LL were collected after membrane treatment, being compliant with the protocols indicated by the American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF) (APHA, AWWA & WEF, 2017). The sampling was followed by transportation to the experimental facilities of the Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPA) at the Federal University of Santa Maria (UFSM), where it was appropriately stored under refrigeration.

4.2.2 Adsorbent preparation and characterization

The AC-SS samples were used as feedstock to produce the adsorbent for this study. First, AC-SS moisture content was determined according to [29]. The sample was then washed with distilled water. The mixture was shaken by a magnetic stirrer with heating (SL-91/A, Solar, Brazil) to remove possible contaminants until neutralization, followed by drying for 48 h at 378 K, resulting in a treated rice husks AC named AC-T. The obtained AC-T adsorbent was used to investigate the total removal of Fe and Ni from the LL collected in landfills, following the methodology reported by [30].

The functional groups on the surface of AC-SS and AC-T were investigated using the Boehm titration method [31,32] and by Infrared Spectroscopy with Fourier transformed (FT-IR). The methods were used to evaluate the adsorbent samples after the adsorption of Fe and Ni and after being used to treat the LL samples. The post-use samples were named after the used AC (UAC), described as UAC-Fe, UAC-Ni, and UAC-LL, respectively. The Boehm method consisted of stirring 0.5 g of each sample in 50 mL solutions containing NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, and HCl (0.01 mol L⁻¹). After 48 h.

titrations with either NaOH or HCl (0.01 mol L^{-1}) were performed. The number of acidic surface groups was obtained considering NaOH for lactonic phenolic and carboxylic groups, Na_2CO_3 for lactonic and carboxylic groups, and NaHCO_3 for carboxylic groups. HCl was used to determine alkaline sites. The functional groups of the adsorbent were identified by FT-IR Prestige-21 equipment (Shimadzu, Japan) by the KBr tablet method.

The point of zero charge (pH_{PCZ}) of the AC-T adsorbent was determined from the balance between negative and positive charges, allowing us to know at which pH neutral charge is reached on the surface of the adsorbent [33]. The pH_{PCZ} was determined by applying the 11-point experiments methodology [34]. First, 0.02 g of AC-T was mixed with 20 mL of distilled water with pH values ranging from 1 to 11 adjusted with NaOH and HCl, being kept under stirring at 160 rpm for 24 h using a thermostatic stirrer (SL-91/A, Solar, Brazil). The pH values before and after agitation were quantified using a pHmeter (mPA-210A, MS Tecnoport, Brazil). The pH_{PZC} value was determined at the point where the curve of pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) versus $\text{pH}_{\text{initial}}$ crosses a line equal to zero [35].

The AC-SS, AC-T, UAC-Fe, UAC-Ni, and UAC-LL samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to confirm the samples' carbonaceous structure. For this purpose, a diffractometer (Miniflex 300, Rigaku, Japan) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.541862 \text{ \AA}$), 30 kV, and 10 mA was used. The samples were scanned from 5 to 100° degrees with a scanning speed of 0.5 s and a step of 0.03° . The morphological analysis of AC-SS and AC-T samples was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM, Tescan, Mira 3) coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for elementary composition. The specific surface area (S_{BET}), pore volume (V_t), and pore diameter (D_v) of the AC-SS and AC-T samples were defined by the Brunauer-Emmet-Teller (BET) and Barret-Joyner-Halenda (BJH) methods using the Micrometrics analyzer (ASAP 2020, USA), operating at 77 K. At last, thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DSC) analysis of the AC-T sample were obtained simultaneously by a TGA/DSC thermogravimetric analyzer (TA Instruments-Waters, SDT Q600).

4.2.3 Analytical procedures

Total Fe and Ni concentrations in the LL samples were determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS; AA 240 FS, Agilent Technologies) using acetylene

flame and compressed air under standard conditions. The calibration curves are presented in **Section S1** of the Supplementary Material. The synthetic solutions used for analytical validation were prepared using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts to a simulated LL without the interest analytes, which were added at the concentrations of 5, 10, 15, 20, and 25 mg L^{-1} .

4.2.4 Batch adsorption

Total Fe and total Ni adsorption by the prepared AC-T adsorbent were initially evaluated in simulated aquatic solutions in batch experiments. All the adsorption tests employed an incubator shaker (SL-222, Solab, Brazil), working with synthetic solutions for each metal with a concentration of 15 mg L^{-1} in single systems. The pH was adjusted with NaOH (0.1 mol L^{-1}) and HCl (0.1 mol L^{-1}) at values of 1, 2, 3, 4 (natural for Fe), 5, and 6 (natural for Ni), applying a dosage of 2.5 g L^{-1} of AC-T to each solution. After determining the best experimental pH for each metal, further tests were conducted to evaluate kinetics and adsorption isotherms. Solutions with 5, 10, 15, 20, and 25 mg L^{-1} of either Fe or Ni were used, considering the acidic pH (adjusted at 3) and natural pH (~ 6). Then, the solutions (50 mL) were placed in Erlenmeyers, containing 0.05 g of AC-T. The samples collected were conventionally filtered and quantified by AAS. The estimation of the equilibrium adsorption capacity (q_e , mg g^{-1}), removal percentage ($R\%$), and the total amount adsorbed at time t (q_t , mg g^{-1}) was established by applying Eq. 1, 2 and 3.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} V \quad (1)$$

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

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

Where C_0 is the initial Fe or Ni total concentration ($[C]$) in the liquid phase (mg L^{-1}), while C_e and C_t represents the total Fe or Ni concentration at equilibrium and time t (min), respectively (mg L^{-1}). V corresponds to the volume of the solution of Fe or Ni (L), and W is the mass of the adsorbent used in the experiment (g).

Metal removal kinetics studies are crucial as they validate the efficiency of the removal process [36]. The kinetic models commonly used for modeling the adsorption of metals are the pseudo-first-order models (PFO) [37] and the pseudo-second-order model

(PSO) [38], shown in Eq. 4 and Eq. 5. The study of kinetic data is the utmost importance for the adsorption operation, due to the provision of information regarding the feasibility of the use of an adsorbent, the lifetime for the process to equilibrium and the parameters of absorbance rate and mass transfer [39,40]. The investigation of the kinetic mechanism that controls the adsorption process for the removal of Fe and Ni by AC-T was investigated according to the PFO and PSO models considering a contact time of 180 min under the following conditions: pH 3 (adjusted) for Fe and pH 6 (natural) for Ni, temperature of 298 K, initial concentrations of 5, 10, 15, 20 and 25 mg L⁻¹, and adsorbent dosage of 0.05 g L⁻¹.

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2q_{e2}^2}\right) + \left(\frac{1}{q_{e2}}\right)} \quad (5)$$

Where k_1 (min⁻¹) and k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) are the adsorption rate constants of PFO and PSO, t is the absorption time (min), q_{e1} and q_{e2} are the equilibrium adsorption capacities (mg g⁻¹) for each model.

The way the isotherms behave was evaluated using the method of Langmuir (as presented in Eq. 6) [41] and Freundlich (as presented in Eq. 7) [42]. Using monolayer and multilayer adsorption models helps to understand the nature of the adsorbent-adsorbate interaction [43]. The experiments to investigate the isothermal behavior were conducted considering the same conditions defined for the kinetic investigation.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (7)$$

Where K_F ((mg g⁻¹)(mg L⁻¹)^{1/n_F}) is the Freundlich constant, K_L (L mg⁻¹) is the Langmuir constant, q_{max} (mg g⁻¹) is the maximum adsorption capacity of the model, and $1/n_F$ is the heterogeneity factor.

The thermodynamic modeling of metal ion adsorption data and the determination of the dependence of the equilibrium constant temperature are discussed. The following thermodynamic equations have been applied to quantify the values of the thermodynamic parameters that explain the adsorption process, such as Gibbs free energy variations (ΔG^0), enthalpy variation (ΔH^0), and entropic variance (ΔS^0) [44,45] are given by Eq. 8 and 9. The equilibrium constant (K_e) is given by Eq. 10. The Van't Hoff equation was

used to establish ΔH^0 and ΔS^0 [46], which established that the equilibrium constant of the adsorption process derives from the heat level, which is given by Eq. 11. Thermodynamic parameters were defined by nonlinear regression, and R^2 was adopted as an indicator of adjustment quality.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

$$K_e = \frac{k M_M \gamma^M}{\gamma} \quad (10)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

Where: T is the temperature (K), R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); k is the most appropriate isothermic adjustment constant parameter (L mg^{-1}); M_M is the molecular weight of the Fe metal or total Ni (g mol^{-1}); γ^M is the coefficient of activity of the total Fe metal in solution (assuming $\gamma^M = 1$); and γ is the unit coefficient of metal activity (mol L^{-1}).

4.2.5 Practical case study: adsorption, regeneration and reuse

After the process variables were enhanced, the produced AC-T adsorbent was applied to real LL samples to determine its potential for use on a real scale. For this, a sample of post-membrane LL was collected in the sanitary landfill of the CRVR of Santa Maria. From this sample, AC-T was applied in real effluent with a concentration of 8 mg L^{-1} of Fe and 0.223 mg L^{-1} of Ni, and a volume of 20 mL of LL was used. The adsorption test for the LL was performed without pH adjustment, an AC-T dosage of 0.10 and 0.16 g for Fe and Ni, respectively, with agitation of 160 rpm and 308 K . Aliquots were collected at different time intervals until equilibrium was reached after 180 min . The concentrations determined through AAS estimated the evaluation of AC-T performance for removing total Fe and Ni from LL after adsorption treatment.

AC-T reuse was evaluated in five successive cycles for each metal in adsorption-desorption experiments. The best conditions for adsorption were established to evaluate the possibility of regenerating AC-T and total Fe and Ni desorption. The experimental conditions for Fe and Ni adsorption were C_0 of 50 mg L^{-1} , the adsorbent dosage of 1 g L^{-1}

¹, 328 K, agitation speed of 160 rpm, and contact time of 180 min. The pH was set at 3 for Fe and kept at approximately 6, the natural pH of the LL for Ni. Subsequently, each adsorbent was separated by conventional filtration. The desorption process was carried out in 100 mL of 0.5 mol L⁻¹ NaOH solution for 30 min at the shaking speed of 160 rpm. After this process, each adsorbent was oven-dried at 353 K for 24 h. This process was repeated, employing the recovered sample as often as possible.

4.3 RESULTS AND DISCUSSIONS

4.3.1 Solid samples and adsorbent features

The moisture content of the AC-SS sample was determined to be 72.25%. Therefore, the sample was dried to remove excessive moisture before preparing the AC-T sample. According to the results listed in **Table S1** for the Boehm titration of the AC-SS sample, it is possible to observe a total of 15.07 mmol g⁻¹ of acidic groups estimated, as well as a significant total of carboxylic and phenolic groups and lack of lactonic, but not of total basic groups. The content of total oxygen-containing functional groups was high; this is consistent with the conclusions drawn from the FT-IR and XRD results. According to Wang et al. [47], by increasing the content of functional groups that are made up of oxygen, it can increase the adsorption capacity of the adsorbent for metal ions. The FT-IR spectra of AC-SS and AC-T samples are shown in **Fig. 4.1a**, where the results obtained for UAC-Fe, UAC-Ni, and UAC-LL are also shown. Particularly, the analysis of all the materials revealed the existence of similar functional groups. AC-SS spectrum showed a band located in the regions between 3421, 3425, and 3444 cm⁻¹ belonging to the stretching of the functional groups -OH that can be attributed to phenolic and carboxylic groups, typical of ACs [48,49], which are responsible for the greater adsorption of heavy metal ions in activated charcoal [50].

In the AC-T sample, it is possible to observe similar intensities and slight shifts of the same band to 3422 and 3442 cm⁻¹. In the AC-SS spectrum, a band at 1706 cm⁻¹ is attributed to the vibrational stretching of the C=O bond of acyclic ketones (dialkylketones) [51], also visible for the AC-T sample. The band at 1624 cm⁻¹ is attributed to C=C stretching vibrations of aromatic rings of the AC, which is prevalent in carbonaceous materials.

The band at approximately $1567\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ has been observed in similar materials. It is attributed to C-O stretching vibrations in aqueous solution, strong bands of asymmetrical axial deformation of NO_2 , and weak N-H angular deforming band [52]. The symmetrical band 1363 cm^{-1} is attributed to the stretching of carboxyl groups [53], which are present only in the AC-SS sample. At 1109 cm^{-1} , it is possible to observe the stretching vibration of $-\text{O}$ linked to $-\text{C}$ by the aliphatic ether groups and to $-\text{Si}$ in SiO [54], present only in the AC-T sample. The band at $1060\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ in AC-SS and AC-T samples is attributed to the C-O bonding [55][56].

At last, the bands at around 875 and 790 cm^{-1} to alkenes and C-H of aromatic rings [57] were shown only in the AC-SS sample but not observed in the AC-T sample. These results are coherent with the existence of total basic groups in AC-SS due to the possible presence of N-H and NH_2 groups, as pointed out by the Boehm titration. Knowing that rice husk is a biomass classified as lignocellulosic, consisting of cellulose, hemicellulose, lignin, small amounts of extractives, and ash. The presence of protein in AC-SS makes it have a high content of N-H stretching of amide groups [58]

It is possible to conclude that, as expected, AC-SS modification to AC-T was removed from the surface groups containing terminal hydrogens, such as C-H bonds, and low interaction groups, such as C=O on the edges of aromatic rings. This modification improved the interaction capacity of the remaining surface functional groups and the porosity of AC-T, which also interfered with the adsorption capacity [59]. In addition, the AC-T spectrum showed a band at 617 cm^{-1} that can be attributed to metal-oxygen stretching, which is typical of this type of solid in layers [60]. Therefore, FT-IR results indicate that the AC-T adsorbent contains numerous functional groups on the surface, improving several active sites for total Fe and Ni removal. These considerations indicate that the treatment successfully modified the AC-SS structure [61,62].

XRD patterns for AC-SS, AC-T, UAC-Fe, and UAC-Ni are presented in **Fig. 4.1b**. The samples have a typically amorphous character, in this feature is intrinsically related to the fact that the samples are activated carbon. Along the diffractogram, some peaks of diffraction emerge from the baseline, pointing to the presence of reduced quantities of crystalline material, referring to 2θ equal to 42.9° for AC-SS, 24.7° for AC-T, 22.9° and 34.1° for UAC-Fe, and 29.1° , 47.2° and 48.2° for UAC-LL, that may be related to carbon and graphite. The patterns confirm the results of the literature, being characteristic of the activated coal structure: 22.9° can be associated with (002) and (001) crystalline phases of the graphite structure [63], 24.7° peak corresponds to the (002)

diffraction surface is designated to the turbostratic graphite structure [63], 29.1° which is characteristic of carbon and its crystalline structure and indicate Fe_3O_4 shifted [64,65], 34.1° indicate the exist of MnO [66], 42.9° indicate amorphous carbon structure [67], 47.2° and 48.2° which depict the dispersions of the graphite structure of the activated carbon sample [65]. The samples are amorphous, and the presence of the C=O and S=O groups characterizes the main diffraction peaks. The AC-SS diffractogram introduced an amendment to the AC-T. The treatment changed the location of the peaks, indicating the predicted transformation characteristics. These data indicate that the washing affected the crystallinity of activated charcoal, thereby modifying its structure [68,69].

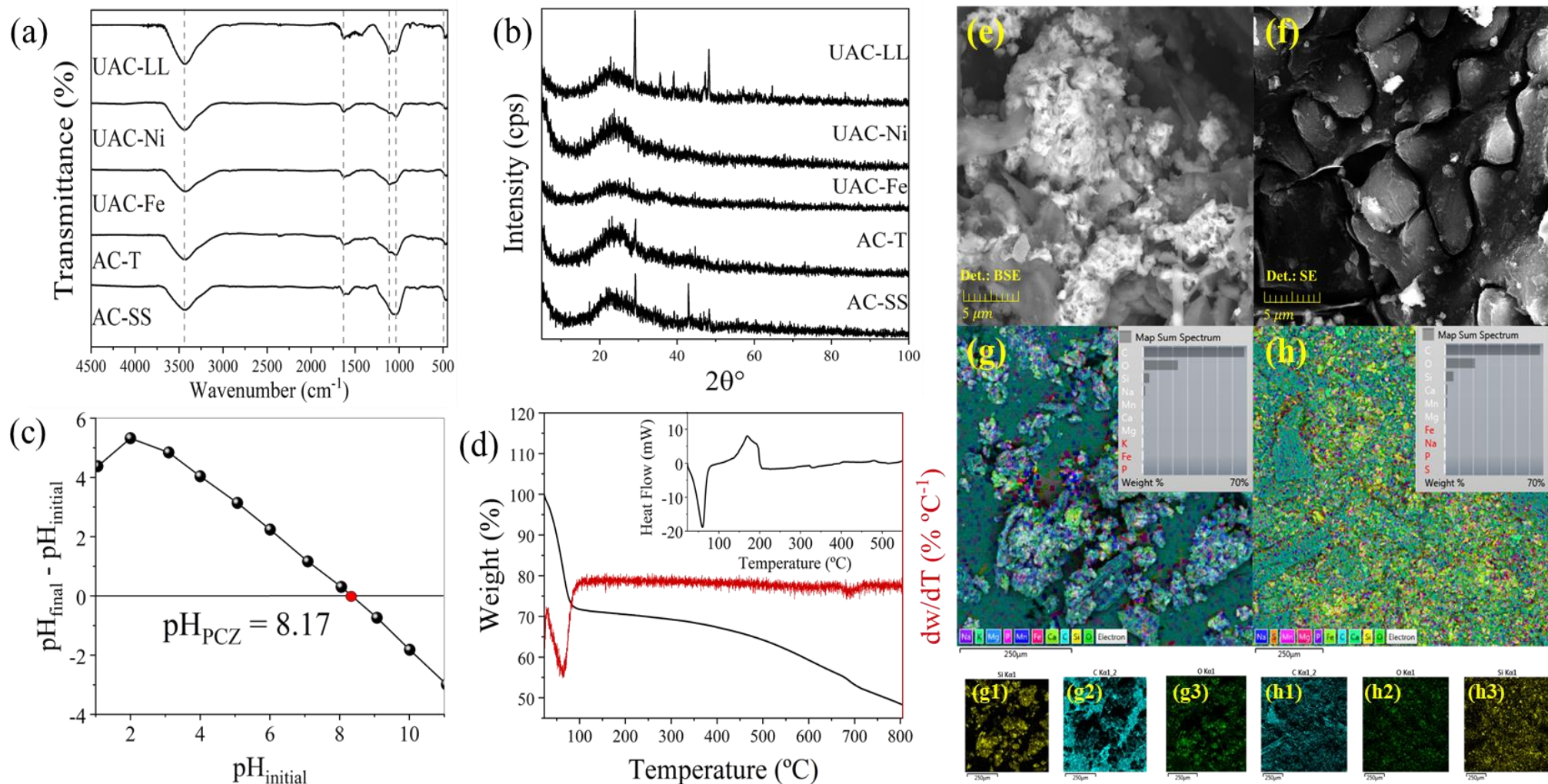
The pH_{PZC} depicts the situation in which the electrical charge density on a surface is zero. The pH_{PZC} of activated charcoal derives from the chemical and electronic properties of the functional groups on its surface, which is excellent evidence of these properties [70]. The pH_{PZC} value obtained for AC-T is 8.17. In metal adsorption, the pH_{PZC} of the adsorbents is one of the main parameters. Knowing that the AC-T pH_{PZC} is approximately 8, as shown in item **Fig. 4.1c**, thus, in a water solution with $\text{pH} < pH_{PZC}$, the surface is predominantly positively charged, and therefore, the adsorption of cations is not favorable [71]. When $\text{pH} > pH_{PZC}$, negative charges are predominant on the surface of the adsorbent, favoring the binding of the cations [72].

The TGA analysis of the AC-T sample showing the thermal degradation fingerprint of the adsorbent is presented in **Fig. 4.1d**, revealing a total loss of 51.69%. Three stages of thermal degradation were observed in the curve, where the first stage is associated with the greatest weight loss, corresponding to 27.95%, due to the release of volatile organic compounds and the thermal desorption of water at approximately 80°C [73]. The second stage corresponds to a loss of 14.97% due to the evaporation of terminal ramifications of carboxyl groups (250°C) and phenolic groups (650°C) released in the forms of $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{CO}(\text{g})$ (between 100 and 650°C) [74,75]. The third stage of mass loss observed from 650 to 800°C was attributed to the decomposition of ether (700°C) and other carbonyl groups (800°C), corresponding to 8.77% that possibly was converted to $\text{CO}(\text{g})$. However, the quantification of the dihydride groups (600°C) by TGA is difficult due to the generation of both CO and CO_2 [76].

In addition to the TGA analysis, DSC analysis was also carried out and is shown in **Fig. 4.1d**, providing additional information, such as the inclination to heat during carbon oxidation at low temperatures, by investigating the relationship between heat flow, temperature, and heating rate [77]. In this case, the DSC curve corresponds to the

endothermic characteristics of coal, with a sharp drop in the heat flow as the temperature rises above 80 °C, indicating that it is an endothermic reaction and is possibly associated with the release of water vapor and volatile organic compounds [78], which is in agreement with the TGA results. As previously discussed, there is a large amount of decomposition of the carboxylic and phenolic groups after the second stage, resulting in high releases of CO₂(g) and CO(g), with an exothermic peak (100 to 220 °C) associated with increased warming rate [79].

Figure 4.1. (a) FT-IR spectra and (b) XRD of UAC-LL, UAC-Ni, UAC-Fe, AC-T, and AC-SS. c) pHPCZ of AC-T sample. d) TGA-DSC analysis of the AC-T adsorbent (heating rate of 5 °C min⁻¹). SEM micrographs of (e) AC-SS and (f) AC-T, followed by their respective elemental mapping (g and h). Below are the variations observed for C, O, and Si in each sample.



The morphological analysis of AC-SS and AC-T samples by SEM and EDS are shown in **Fig. 4.1e/g** and **4.1f/h**. The AC-SS and AC-T samples presented a typical structure of activated charcoal: an amorphous surface, countless pores in different sizes and shapes, and cavities on their surface. The increase in pores and cavities is the most significant contribution that increases the contact area and adsorption efficiency by allowing pore diffusion mechanisms to occur [80]. The SEM micrograph of AC-SS is shown in **Fig. 4.1e**, where it can be seen that the AC-SS has a porous structure with greater heterogeneity. **Fig. 4.1f** presents the image obtained for AC-T, where it is clear that the surface became more structured and homogeneous after the treatment. By comparing the SEM images of the samples before (AC-SS) and after (AC-T) treatment, it is found that the morphological characteristics of the surface have been altered by washing off impurities present in the pristine sample, which highlights its adsorptive capacity, indicating the effectiveness of the process.

The EDS spectrum of AC-SS is shown in **Fig. 4.1g**. In contrast, the spectrum for AC-T is shown in **Fig. 4.1h**. Below each image is presented the elemental mapping for Si, O, and C – the main elements of interest – tagged according to their origin analysis (**Fig. 4.1g1-g3** for AC-SS and **Fig. 4.1h1-h3** for AC-T). In addition to the significant presence of Si and Na in the AC-SS sample, other impurities such as Mn, Ca, Mg, Fe, P, and K also appear, similarly to other reports found in the literature [81]. After the purification process, it is possible to see that for AC-T, the element Si was significantly reduced (**Fig. 4.1g1** vs. **Fig. 4.1h3**), indicating the success of the treatment used to produce the AC.

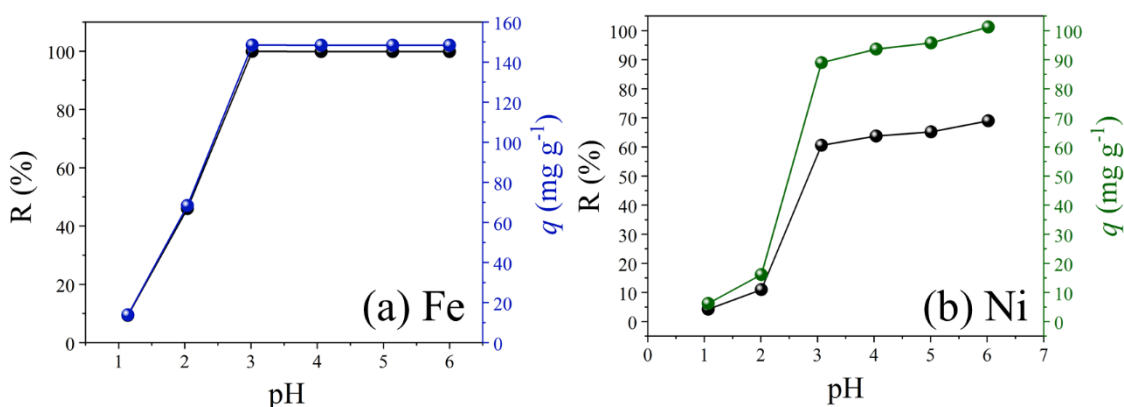
Quantitative measurements of S_{BET} , V_t , and D_v results are presented in **Table S2** to confirm the aspects observed with the SEM analysis for AC-SS and AC-T samples. The results show that the S_{BET} increases with treatment, assuming an increase in porosity. The mesoporous attributes of the AC (S_{BET} , V_t , and D_v) were determined after the washing process with distilled water in which there was the removal of the silicate groups as well as of Si compounds, which were possibly filling the surface and net arrangements of the material, as shown by comparing **Fig. 4.1e** and **4.1f**. After modifying the AC-SS to AC-T, the S_{BET} and V_t increased significantly, from $619.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.672 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ to $753.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.669 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. In this way, AC-T can be characterized as a material with pores in the mesoporous category. The values determined for the characteristics follow those in the literature [82]. Therefore, by comparing the structural and functionalization

differences obtained, the simple washing treatment herein employed can be justified as highly effective for the activation of AC-SS to be used as AC-T for adsorption.

4.3.2 Troubleshooting: pH effect

The pH is one of the main aspects that interfere with the adsorption process, given its extensive influence on the surface charges of the adsorbent by influencing the state of the functional groups, as well as on the degree of ionization or chemical equilibrium of the adsorbates [83]. The results regarding the effect of pH on the adsorption by AC-T of Fe and Ni are shown in **Fig. 4.2a** and **Fig. 4.2b**, respectively, where it is possible to see that the efficiency increases as the pH increases beyond 3. As presented in **Fig. 4.2a**, the adsorption capacity and R for Fe removal increased at pH greater than 1, reaching peak values at pH 3, corresponding to 148.48 mg g^{-1} and 99.88%. Now, in the graphical analysis for Ni presented in **Fig. 4.2b**, it is fair to assess that there was a larger difference between the adsorption capacity and R after pH 3, an effect observed in other studies that investigated Ni removal [84] which reached their maximum at pH 6, corresponding to 101.20 mg g^{-1} and 68.94%.

Figure 4.2. Effect of pH on adsorption with AC-T in the synthetic solution of a) total Fe and b) total Ni.



As we are working with metal ions in solution, the pH value must be carefully examined, for it is possible that a significant precipitation of metal hydroxides to occur in more basic regions. This effect, if not controlled, could suppress the efficiency of adsorption. However, it can also be used as an advantage for promoting the removal of metal ions by complexation [85]. In the case of Fe, it is known that as the pH increases

above pH 4, the tendency is to form Fe-hydroxides, consequently reducing efficiency. Similar developments have been observed elsewhere also for Ni [36] in the adsorption of metals by magnetic nanoparticles, in which the adsorption capacity and the R decreased significantly with the elevation of the pH. However, this was not observed in this study, indicating that the AC-T adsorbent possibly interacts with the metal in both forms: a cation and a complex. This trend can be justified based on the pH_{PZC} of the adsorbent material estimated to be 8.17.

When the pH of the mixture is lower than the pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), the surface of the adsorbent is positively charged, whereas for pH values greater than pH_{PZC} , the surface has a negative charge [86]. Thus, the pH_{PZC} offers a perspective on the electrostatic interactions on the surface of the adsorbent and adsorbates [87]. It is known that the AC-T is positively charged when $pH < 8.17$ and negatively charged when $pH > 8.17$. The optimal pH for AC-T to adsorb Fe and Ni is 3 and 6, respectively, which are $< pH_{PZC}$. However, the adsorption of cations still occurs, indicating the presence of other mechanisms besides electrostatic attraction along the adsorption process [88]. The increasing removal of metals due to increased pH can be justified due to the reduction of competition between H^+ and the metal cations by the same functional groups, and in addition, a mitigation of the negative charge of the adsorbent, which produces a lower electrostatic repulsion into the metallic cations and the surface. Thus, the results suggest electrostatic interactions of attraction and repulsion between the adsorbent's binding sites and the metal ions' functionalities.

4.3.3 Adsorption kinetic and isothermal assays

The PFO and PSO kinetic profiles obtained for Fe and Ni adsorption by AC-T are shown in **Fig. 4.3a/b** and **4.3c/d**, respectively. It was observed that the adsorption capacities increased rapidly after 20 min for Fe and 10 min and Ni, showing no relevant changes in the q_t of the metals, which remained constant as the system's equilibrium still occurred. As expected, the q_t increases as the concentrations of Fe and Ni increase, reaching the experimental values of 49.25, 103.47, 148.25, 198.68, and 252.03 $mg\ g^{-1}$ for Fe and 45.81, 84.22, 98.62, 114.78, and 144.17 $mg\ g^{-1}$ for Ni, considering the initial concentrations of 5, 10, 15, 20 and 25 $mg\ L^{-1}$, respectively. This trend occurs because the concentration gradient between the solution and the external surface of the adsorbent is greater [40]. Thus, the information gathered shows that the AC-T adsorbent is promising

for use given its fast mass transfer processes, possibly associated with the numerous adsorption sites that are gradually filled, leading the system to approach the adsorption equilibrium [89].

Now, if the adsorption efficiencies associated with each C_0 is carefully examined, it will come as no surprise that the AC-T material was shown to be a highly efficient adsorbent. The Fe adsorption efficiency ranged from 99.66% to 99.72% after 60 min, with very subtle decreases as the concentration increased from 5 to 25 mg L⁻¹. In the case of Ni adsorption, however, this effect was observed more prominently, as it decreased from 95.46% to 56.84% after 60 min as the concentration increased from 5 to 25 mg L⁻¹, pointing to the exhaustion of the available surface of the material [90]. By employing the data shown in **Fig. 4.3**, the parameters of the suggested kinetic models were determined by nonlinear regression and are shown in **Table 4.2**. The adjustment quality was then weighed by the R_{adj}^2 , SSE , and AIC , as presented in the Supplementary Material (under **Section S2**), where the best adjustments reached the highest values for R_{adj}^2 and the lowest for SSE and AIC .

By comparing the statistical criteria obtained for the PFO and PSO models, it was concluded by the values of R_{adj}^2 , SSE , and AIC that the PSO model better represented the experimental data for the adsorption in the range between 5 to 25 mg L⁻¹ for Fe as well as Ni. This behavior indicates that the PSO model is appropriate when the adsorption rate decreases over time due to the adsorption sites' saturation on the adsorbent's surface. Based on the information, the PSO model can better describe, predict the adsorption process throughout the contact time range than the PFO model. In addition, the values of $q_{e,calc}$ obtained by PSO followed the $q_{e,exp}$ data. This trend indicates that the PSO model can better assume experimental parameters for the system since adsorption occurs due to the concentration gradient between the surface of the adsorbent and the solution.

Figure 4.3. Data obtained for the adsorption kinetics represented according to the PFO and PSO models for Fe (a, b – at pH 3) and Ni (c, d – at pH 6), respectively.

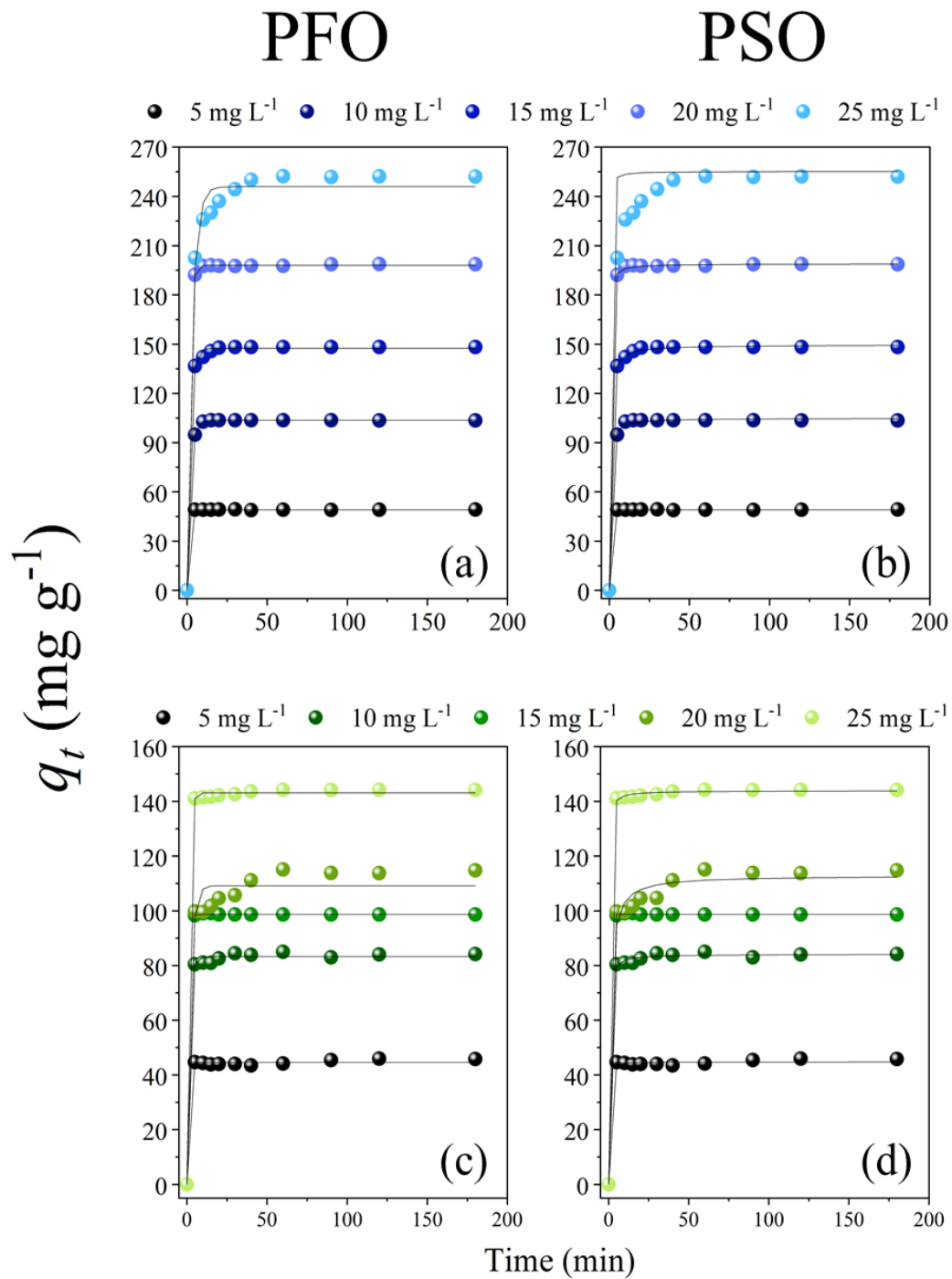


Table 4.2. For kinetic models, adjusted correlation coefficient (R_{adj}^2) and Fe/Ni adsorption parameters in AC-T.

		Fe				
Model	Parameters	C_0				
		5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	25 mg L ⁻¹
Experimental data	q_e (mg g ⁻¹)	49.2500	103.4700	148.2500	198.6800	252.0300
	q_1 (mg g ⁻¹)	49.1200	103.6000	147.4300	198.0200	245.9000
PFO	k_1 (min ⁻¹)	1.7235	0.4917	0.5118	0.7023	0.3210
	R_{adj}^2	0.9999	0.9999	0.9985	0.9999	0.9884
	SSE	0.1229	0.0739	26.7539	2.1197	571.5163
	AIC	-40.0095	-45.6034	19.2052	-8.6841	52.8830
	q_2 (mg g ⁻¹)	49.1200	104.7900	149.5500	198.9400	255.2500
PSO	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	56.2327	0.0228	0.0147	0.0333	0.0029
	R_{adj}^2	0.9999	0.9983	0.9997	0.9998	0.9991
	SSE	0.1230	14.9922	6.6927	5.4551	42.8758
	AIC	-40.0040	12.8345	3.9628	1.7138	24.3931
	q_2 (mg g ⁻¹)	49.1200	104.7900	149.5500	198.9400	255.2500

Ni						
Model	Parameters	C_0				
		5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	25 mg L ⁻¹
Experimental data	q_e (mg g ⁻¹)	45.8100	84.2200	98.6200	114.7800	144.1700
	q_1 (mg g ⁻¹)	44.5600	83.2800	98.7400	109.1500	143.1400
	k_1 (min ⁻¹)	7.5800	0.6674	1.1235	0.4516	0.8430
PFO	R_{adj}^2	0.9959	0.9970	0.9999	0.9714	0.9994
	SSE	6.7507	16.8343	0.4310	282.2107	10.8923
	AIC	4.0578	14.1093	-26.2060	45.1209	9.3203
	q_2 (mg g ⁻¹)	44.7300	84.1700	98.7100	112.9700	143.8700
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.3042	0.0421	8.3078	0.0092	0.0539
PSO	R_{adj}^2	0.9959	0.9986	0.9999	0.9880	0.9998
	SSE	6.4174	7.9280	0.5472	118.6441	4.2388
	AIC	3.5001	5.8261	-23.5796	35.5891	-1.0611

Because of this, the kinetic curves for all concentrations (**Fig. 4.3**) were adjusted to the PSO model. The literature [91] noted that the PSO model was the most appropriate to represent the kinetic data of metallic ion adsorption in AC, indicating that the initial concentration of metals mostly governs the process. The theoretical adsorption capacities (q_2) for Fe and Ni were obtained using the PSO model and shown in **Table 4.2**. The results corroborated with what was observed experimentally. It is worth pointing out that theoretical capacities increase with the initial concentration, validating that Fe and Ni's adsorption capacities benefit at higher concentrations.

In addition to the kinetic investigations, the adsorption isotherms are of significant relevance for the optimal use of the adsorbent because, through them, it is possible to establish the q_{max} values that serve as an indicator of the quality of the adsorbent. In addition, given the different temperature ranges studies, it is also possible to speculate the interaction mechanisms involved between the adsorbent and adsorbates when the system's thermodynamic parameters are also determined [92]. The isothermic curves represent the equilibrium of the system under experimental conditions and graphically outline the amount of adsorbent present in the adsorbent material (q_e) according to the concentration of the adsorbed in the liquid phase (C_e) [93], where the Langmuir and Freundlich models are commonly used to describe these relations [94]. The results are shown in **Table 4.3**, where the parameters of the proposed models are presented, plus the values of R_{adj}^2 , SSE , and AIC .

Considering the lowest values of SSE and AIC and the highest of R_{adj}^2 among the isothermic models tested, it can be concluded that the Langmuir model best depicts the total Fe and Ni adsorption at 298, 308, 318, and 328 K. This was concluded by observing that the Langmuir model has the R_{adj}^2 with lower SSE and AIC for total Ni, proving the validity of the proposed model, given that in the case of total Fe both models presented similar results. Therefore, the Langmuir isotherm was chosen to better fit, describe the adsorption of Fe and Ni in treated AC. Moreover, despite the optimal fit to Langmuir, the high values of R_{adj}^2 determined for both isotherms indicate that adsorption occurs in a single layer and possibly physically in a second layer.

According to the Langmuir model, the q_{max} values for Fe adsorption at 298, 308, 318, and 328 K were 1853.50, 1413.46, 713.98, and 664.87 mg g⁻¹, respectively, while for Ni, the q_{max} values were 148.71, 200.58, 202.20 and 211.30 mg g⁻¹ at the same temperatures, respectively. Compared to the literature, the Fe and total Ni ions adsorption with AC-T showed excellent performance and high adsorption capabilities. For example,

[95] found that the Langmuir and Freundlich model similarly depicted the balance data in total Fe removal by adsorption, showing at 303 K the adsorption capacity of 26.15 mg g⁻¹. [96] Langmuir's model best describes the behavior of the balance data in total Ni removal by adsorption, in which he presented the adsorption capacities of 20, 53, 34.60, and 46.51 mg g⁻¹ at 293, 303, and 313 K.

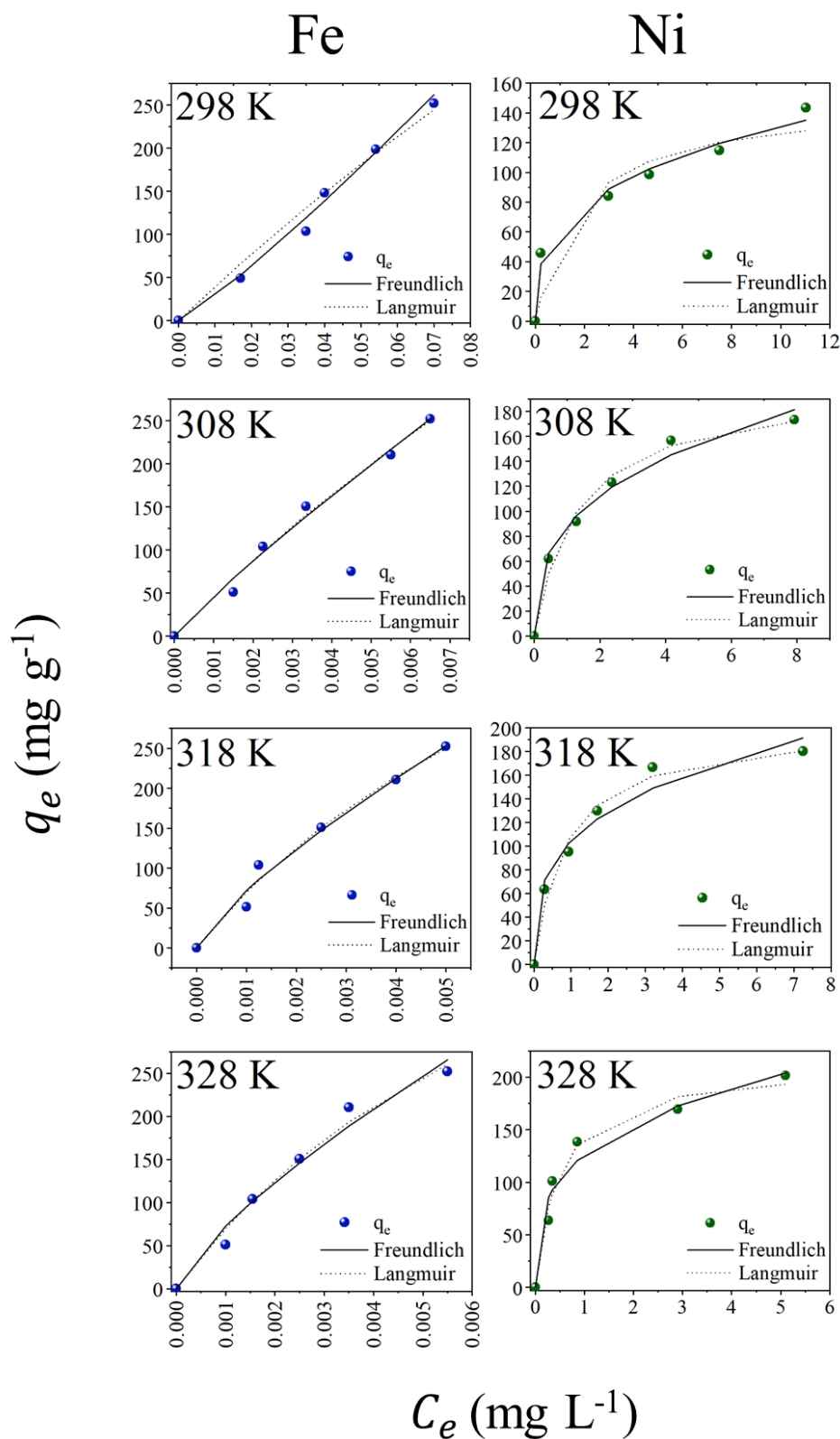
In **Fig. 4.4**, it is presented the isotherms referring to the adsorption of Fe (in blue) and Ni (in green) in the temperatures of 298, 308, 318, and 328 K. The test conditions were based on the kinetic results, where the isothermal tests were carried out, considering a contact time of 180 min to ensure the system's equilibrium. According to [97], the experimental curves for the adsorption of both metals exhibited a typical L1 and L2 isothermal format (Langmuir type), distinguished by the presence of a concave inclination, correlated with favorable adsorption. In the L class of equilibrium curves, as the concentration of adsorbent in the solution increases, the adsorption capacity gradually increases until the available sites of the adsorbent are saturated. Thus, the maximum capacity is identified by reaching a plateau in the isotherm, represented by subclass 2 [98].

Table 4.3. Calculated parameters for Langmuir and Freundlich isotherm models obtained according to their R_{adj}^2 , SSE, and AIC for Fe and Ni adsorption by the AC-T adsorbent.

Model	Parameters	Fe			
	T (K)	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	5359.44	23468.81	15806.65	13714.69
	n_F	0.8810	1.1106	1.2812	1.3189
	R_{adj}^2	0.9883	0.9864	0.9785	0.9683
	SSE	412.08	434.80	786.58	1156.86
	AIC	43.38	44.50	47.26	49.57
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	1853.50	1413.47	713.98	664.88
	k_L (L mg ⁻¹)	2.1710	33.0424	107.5341	117.1910
	R_{adj}^2	0.9878	0.9881	0.9799	0.9806
	SSE	655.25	496.64	732.58	708.10
	AIC	46.16	43.70	46.83	46.62
Model	Parameters	Ni			
	T (K)	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}	62.67	88.42	104.58	126.38
	n_F	3.1224	2.8824	3.2774	3.4039
	R_{adj}^2	0.9830	0.9845	0.9676	0.9598
	SSE	149.05	256.59	593.28	869.75
	AIC	38.38	40.53	45.56	47.86
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	148.71	200.58	202.20	211.31
	k_L (L mg ⁻¹)	0.5618	0.7615	1.1657	2.0953
	R_{adj}^2	0.8767	0.9848	0.9819	0.9773
	SSE	1296.17	252.08	331.08	490.06
	AIC	50.25	40.43	42.06	44.42

The highest values of q_e for Fe were obtained between 308 and 328 K, 252.30 mg g⁻¹, while for Ni, the highest q_e was obtained at 328K, being estimated as 201.63 mg g⁻¹, suggesting that the adsorption of metal ions is endothermic.

Figure 4.4. Adsorption isotherms using AC-T adsorbent for Fe (pH 3) and Ni (pH 6) at 298, 308, 318, and 328 K.



4.3.4 Thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters K_e , ΔG^0 , ΔH^0 , and ΔS^0 were calculated at 298, 308, 318, and 328 K, and the results are presented in **Table 4.4**. These parameters have been determined through the isotherms and are necessary to identify the spontaneity and nature of the adsorption operation [99]. The adjustment of the thermodynamic behavior was 0.8525 for Fe and 0.9707 for Ni, respectively, according to R^2 obtained in the Van't Hoff chart.

Table 4.4. Thermodynamic parameters for adsorption of Fe and Ni in AC-T.

Temperature (K)	$\ln K_e$		ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)		ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)		ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
298	4.80	3.50	-11.89	-8.66				
308	7.52	3.80	-19.27	-9.74	108.24	35.42	0.41	0.15
318	8.70	4.23	-23.01	-11.18				
328	8.79	4.81	-23.97	-13.13				

According to **Table 4.4**, the values of $\ln K_e$, estimated from the parameters obtained according to the Langmuir model, increase as the temperature increases from 298 to 328 K. This behavior proves that the adsorption process was favored at higher temperatures. The ΔG^0 parameter demonstrates this trend, which varied from -11.89 to -23.97 kJ mol⁻¹ for Fe and -8.66 to -13.13 kJ mol⁻¹ for Ni, respectively, with the most negative values being seen at 328 K. Thus, given the negative values of ΔG^0 there is confirmation that the adsorption process was spontaneous and thermodynamically favorable. Moreover, this phenomenon is possibly due to the activation of more available sites on the surface of the adsorbent that have paired energy levels as the temperature rises [91]

The ΔH^0 values observed are positive, suggesting that the metal ions' interaction with AC-T was endothermic, confirming the previously presented hypothesis for Ni and

rejecting the hypothesis for Fe. The values of ΔH^0 confirmed that, in both cases, the process was endothermic, given the calculated values of 108.24 and 35.42 kJ mol⁻¹ for Fe and Ni, respectively. The results for Fe are characteristic of chemisorption, which occurs when a chemical bond is formed between the molecules and the surface [81], as a possible result of the formation of stable complexes, as discussed previously. Contrarily, for Ni, physisorption was confirmed. At last, the ΔS^0 values observed were positive, representing an increase in the freedom degrees of the adsorbed species. Also, there is an indication that the metal ions were more randomly dispersed in the solid/liquid interface due to the changes in energetic affinity between AC-T and Fe/Ni as the temperature rises. Similar results were obtained for the adsorption of other metal ions in other carbonaceous materials [100].

4.3.5 Application of AC-T to the real LL samples: results and perspectives

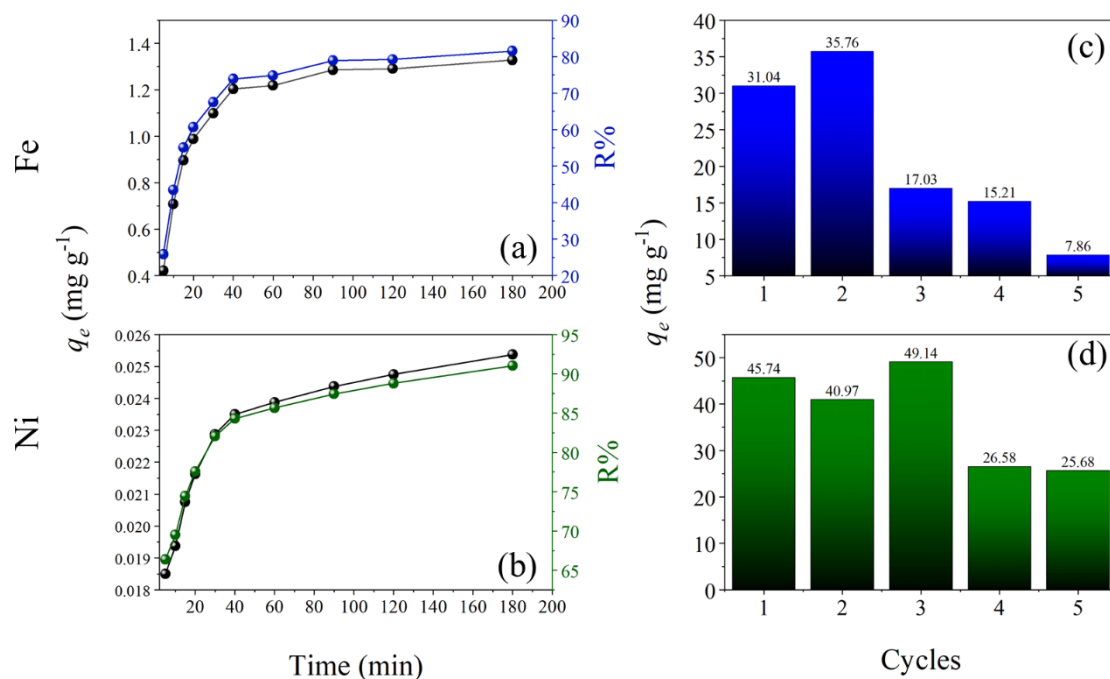
As presented in the methodology section, the LL sample contained a Fe concentration of 8.00 mg L⁻¹ and a Ni concentration is 0.223 mg L⁻¹. The tests were conducted at a temperature of 308 K, an aliquot of 20 mL, an adsorbent dosage of 0.10 for Fe and 0.16 g for Ni, and a contact time of 180 min. Different criteria must be met according to specific legislations of different countries worldwide to meet the conditions required to reuse landfill wastewater for irrigation. **Table 4.5** presents the treated wastewater quality criteria in at least one country of each continent. It is possible to see that, in general, the highest value allowed for remaining Fe after treatment is 5.0 mg L⁻¹ for Fe and 0.5 mg L⁻¹ for Ni. In Brazil, the local legislation provided by the National Environment Council (Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA) establishes the values of 5.00 and 0.025 mg L⁻¹ for Fe and Ni, respectively. Therefore, the pristine sample has approximately 1.6 and 10 times more Fe and Ni than allowed. Therefore, the removal efficiency reached by AC-T must be at least 37.5% for Fe and 90% for Ni.

Table 4.5. List of quality parameters by countries researched and their respective required values.

Parameter	Africa		America		Asia	Europe	Oceania
	Egypt [101,102]	Brazil [103]	Canada [104]	United States [105]	Israel [106]	Portugal [107]	Australia [108]
Fe (mg L ⁻¹)	0.01	5	5	-	2	5	4.725
Ni (mg L ⁻¹)	0.02	0.025	0.2	0.1	0.2	0.5	0.02

The Fe adsorption process was effectively valid after 10 min, reducing the C_0 of Fe from 8.00 to 4.60 mg L⁻¹, corresponding to a removal of 43.51% and achieving an q_e of 0.71 mg g⁻¹, as shown in **Fig. 4.5a**. For Ni, however, the treatment was effectively valid only after 120 min, minimizing the amount of Ni present in the solution from 0.223 to 0.025 mg L⁻¹ Ni, representing a removal of 88.79% and a q_e of 0.025 mg g⁻¹, shown in **Fig. 4.5b**. Given the time needed for Ni effective removal, the contact time was extended to 180 min for the binary system, i.e., during both metals' removal at one time. The results estimated a Fe removal of 81.53% with a q_e of 1.33 mg g⁻¹, and a Ni removal of 91.03% with a q_e of 0.025 mg g⁻¹, meaning that the LL sample treated with AC-T meets the standard of several countries around the world for Fe and Ni removal, allowing its reuse for irrigation.

Figure 4.5. R% and calculated q_e obtained for the application of AC-T in the adsorption of a) Fe and b) Ni from the real LL sample. Adsorption/regeneration cycles for c) UAC-Fe and d) UAC-Ni.



After adsorption, the AC-T adsorbent employed was renamed UAC-Fe and UAC-Ni, as explained in Section 2.2. Adsorbent regeneration has been investigated as an economic aspect, as the viability of prolonged use of the same material is a significant aspect when running any operation [109]. The proposed regeneration and reuse capacity

of the AC-T adsorbent was investigated for five consecutive cycles. In **Fig. 4.5c** and **4.5d**, it is shown the estimated q_e values obtained for UAC-Fe and UAC-Ni, respectively. According to the results obtained, the adsorption capacity of UAC-Fe was preserved in the first two cycles of use, decreasing after the 3rd cycle by approximately 38%. The adsorption capacity of UAC-Ni was less affected by the recycling, decreasing only after the 4th reuse by approximately 45%. In other words, from the 1st to the 5th cycle, the efficiency loss was equivalent to 46% and 40% for Fe and Ni – going from 31.04 and 45.74 mg g⁻¹ to 7.86 and 25.68 mg g⁻¹ for Fe and Ni, respectively, which points to a notorious capacity of adsorption and reuse in at least five cycles of regeneration.

The distinction in Fe and Ni recovery amounts occurred due to their significant grouping of functional surfaces, cationic exchange capabilities, and chemical structures. Through the adsorption mechanism, it was observed that the removal of Fe and Ni was rapid during the initial phase and then later stabilized to equilibrium. This behavior possibly occurred because, at the beginning, there was a considerable presence of sites available for adsorption, with most of the sites being occupied quickly and the rest having more difficult access because of the presence of repulsive forces between Fe and Ni on the surface of AC-T.

Overall, the Fe and Ni removal processes showed that AC-T was a more efficient adsorbent than AC-SS. In the literature, the percentage of Fe and Ni removal using other adsorbents such as AC prepared from coffee sludge [94], natural zeolite [110], and granular commercial AC [110] varied between 11.43% to 77%. By comparing the Fe and Ni R% herein obtained with these values reported elsewhere, it is possible to see that the efficiency reached by AC-T using real LL samples was even higher than the efficiencies reported for simulated effluents in those studies. Thus, the results prove the effectiveness of the simple purification treatment employed herein to produce an adsorbent from an unvalued rice industry residue and its potential use for irrigation, according to several legislations worldwide.

4.4 CONCLUSIONS

In this research, we showed that by employing a simple purification process, we can transform a local residue, widely produced, into a valuable and highly reusable adsorbent that can be used for the removal of Fe and Ni during the treatment of LL. During the batch adsorption experiments, it was observed that the PSO model better represented

the process kinetics, while the isotherms fit better to the Langmuir model. The q_{max} value estimated for removing Fe and Ni from real LL samples was equal to 0.71 mg g⁻¹ (43.51%) and 0.025 mg g⁻¹ (88.79%) under conditions set for attending the stricter values stipulated by worldwide legislation. The adsorbent responded well to basic leaching of the metals and could be regenerated 5 times in its estimated q_e values. Consequently, we proved that local solid waste can be transformed into a very valuable that allows the remediation of metals in contaminated LL, allowing its use for irrigation. Moreover, these results show how promising it can be to transform local residues into a remediation strategy for the adsorption of metals in complex wastewater.

Acknowledgments

We thank Oryzasil company for the rice husk residues impregnated with sodium silicate used as feedstock to prepare the AC-T adsorbent developed in this study. We also thank the Riograndense Waste Valorization (CRVR) Company (Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil) for allowing the sampling and use of the generated LL. This study was financially supported by funding agencies Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/Brasil) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/Brasil). This study is supported via funding from Prince Sattam bin Abdulaziz University project number (PSAU/2023/1444).

References

- [1] A. Fernandes, M.J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes, Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future, *Appl Catal B*. 176–177 (2015) 183–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052>.
- [2] H. Bakraouy, S. Souabi, K. Digua, O. Dkhissi, M. Sabar, M. Fadil, Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology, *Process Safety and Environmental Protection*. 109 (2017) 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.017>.
- [3] C.K. Lim, T.W. Seow, C.H. Neoh, M.H. Md Nor, Z. Ibrahim, I. Ware, S.H. Mat Sarip, Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology, *3 Biotech*. 6 (2016) 195. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0513-8>.

- [4] C.-K. Chen, S.-L. Lo, T.-Y. Chen, regeneration and reuse of leachate from a municipal solid waste landfill., *J Environ Biol.* 35 (2014) 1123–9.
- [5] T. Lam, X. Yang, S.J. Ergas, M.E. Arias, Feasibility of landfill leachate reuse through adsorbent-enhanced constructed wetlands and ultrafiltration-reverse osmosis, *Desalination.* 545 (2023) 116163. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116163>.
- [6] MZ. Justin, M. Zupančič, Combined purification and reuse of landfill leachate by constructed wetland and irrigation of grass and willows, *Desalination.* 246 (2009) 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.049>.
- [7] Y. Cherni, L. Elleuch, M. Kasmi, B. Sghaier-Hammami, K. Chourabi, A. Chatti, I. Trabelsi, A. Kallel, Detoxification of Leachate by Coagulation Treatment Prior to Fermentation and Possible Reuse in Irrigation, *Clean (Weinh).* 50 (2022) 2000395. <https://doi.org/10.1002/clen.202000395>.
- [8] W.-S. Chang, S.-S. Chen, T.-C. Chang, N.-T. Nguyen, H.-H. Cheng, H.-T. Hsu, Fouling potential and reclamation feasibility for a closed landfill leachate treated by various pretreatment processes on membrane system, *Desalination Water Treat.* 55 (2015) 3568–3575. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.946730>.
- [9] H. Amini Rad, M. Salehi Ziri, L. Babaei, Investigation of landfill leachate treatability for reuse in agricultural purposes, *Water Pract Technol.* 12 (2017) 224–233. <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.011>.
- [10] V. Torretta, N. Ferronato, I. Katsoyiannis, A. Tolkou, M. Airoidi, Novel and Conventional Technologies for Landfill Leachates Treatment: A Review, *Sustainability.* 9 (2016) 9. <https://doi.org/10.3390/su9010009>.
- [11] MP Aji, P.A. Wiguna, J. Karunawan, A.L. Wati, Sulhadi, Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil, *Procedia Eng.* 170 (2017) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.007>.
- [12] A. Kappler, Geomicrobiological Cycling of Iron, *Rev Mineral Geochem.* 59 (2005) 85–108. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.5>.
- [13] P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Christensen, Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review, *Crit Rev Environ Sci Technol.* 32 (2002) 297–336. <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>.
- [14] C.B. Öman, C. Junestedt, Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste Management.* 28 (2008) 1876–1891. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.06.018>.
- [15] S. Altamura, M.U. Muckenthaler, Iron Toxicity in Diseases of Aging: Alzheimer's Disease, Parkinson's Disease and Atherosclerosis, *Journal of Alzheimer's Disease.* 16 (2009) 879–895. <https://doi.org/10.3233/JAD-2009-1010>.
- [16] D.J.B. Dalzell, N.A.A. Macfarlane, The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulphate, *J Fish Biol.* 55 (1999) 301–315. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.1999.tb00680.x>.

- [17] K.K. Das, S.N. Das, S.A. Dhundasi, Nickel, its adverse health effects & oxidative stress., *Indian J Med Res.* 128 (2008) 412–25.
- [18] T.H. Christensen, P. Kjeldsen, P.L. Bjerg, D.L. Jensen, J.B. Christensen, A. Baun, H.-J. Albrechtsen, G. Heron, Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *Applied Geochemistry.* 16 (2001) 659–718. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00082-2).
- [19] M. El-Fadel, A.N. Findikakis, J.O. Leckie, Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling, *J Environ Manage.* 50 (1997) 1–25. <https://doi.org/10.1006/jema.1995.0131>.
- [20] S. Esakku, A. Selvam, K. Joseph, K. Palanivelu, Assessment of heavy metal species in decomposed municipal solid waste, *Chemical Speciation & Bioavailability.* 17 (2005) 95–102. <https://doi.org/10.3184/095422905782774883>.
- [21] M. Chys, V.A. Oloibiri, W.T.M. Audenaert, K. Demeestere, S.W.H. Van Hulle, Ozonation of biologically treated landfill leachate: efficiency and insights in organic conversions, *Chemical Engineering Journal.* 277 (2015) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.099>.
- [22] M. Loizidou, N. Vithoulkas, E. Kapetanios, Physical chemical treatment of leachate from landfill, *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology.* 27 (1992) 1059–1073. <https://doi.org/10.1080/10934529209375780>.
- [23] Fao, www.fao.org/economic/RMM Rice-Network@fao.org, 2018. www.fao.org/economic/RMM.
- [24] Ankur,' Ankur' Biomass Gasification Systems Using Rice Husk as a Fuel, New Sama, Vadodara, India, 2010.
- [25] A. Imyim, E. Prapalimrunsi, Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash, *J Hazard Mater.* 184 (2010) 775–781. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.108>.
- [26] Y. Luo, R. Li, X. Sun, X. Liu, D. Li, The roles of phosphorus species formed in activated biochar from rice husk in the treatment of landfill leachate, *Bioresour Technol.* 288 (2019) 121533. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121533>.
- [27] D. Kalderis, D. Koutoulakis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, E. Otal, J.O. del Valle, C. Fernández-Pereira, Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse, *Chemical Engineering Journal.* 144 (2008) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.007>.
- [28] M.K. Werlang, E.P. Werlang, Balanço hídrico e classificação climática de thornthwaite do bairro Camobi, Santa Maria, RS, *Geografia Ensino & Pesquisa.* 25 (2021) e7. <https://doi.org/10.5902/2236499440437>.
- [29] ABNT, NBR 16508: Matérias primas para fundição - Carvão mineral - Método de ensaio para determinação do teor de umidade, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Brasil, 2016.

- [30] U. A, ADSORPTION OF NPK FERTILISER AND HUMIC ACID ON PALM KERNEL SHELL BIOCHAR, *J Oil Palm Res.* (2018).
<https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0029>.
- [31] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon N Y.* 40 (2002) 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- [32] I. Akkari, Z. Graba, N. Bezzi, M.M. Kaci, F.A. Merzeg, N. Bait, A. Ferhati, G.L. Dotto, Y. Benguerba, Effective removal of cationic dye on activated carbon made from cactus fruit peels: a combined experimental and theoretical study, *Environmental Science and Pollution Research.* 30 (2023) 3027–3044. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22402-4>.
- [33] L.L. Silva, A.P. Capelezzo, S.V. Besegatto, F. Conto, S.C. Fernandes, M.C. Costelli, J. Savio, G.L. Colpani, Utilização dos resíduos da extração do óleo bruto do café na produção de material adsorvente, *Revista Acta Ambiental Catarinense.* 13 (2016) 17. <https://doi.org/10.24021/raac.v13i1.3378>.
- [34] G. Uehara, G.P. Gillman, The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays, 1st ed., Westview Press, 1981.
- [35] C.S. Umpierrez, P.S. Thue, E.C. Lima, G.S. dos Reis, I.A.S. de Brum, W.S. de Alencar, S.L.P. Dias, G.L. Dotto, Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions, *Environ Technol.* 39 (2018) 1173–1187.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1323957>.
- [36] V.P. Kothavale, A. Sharma, R.P. Dhavale, V.D. Chavan, S.R. Shingte, O. Selyshchev, T.D. Dongale, H.H. Park, D.R.T. Zahn, G. Salvan, P.B. Patil, Carboxyl and thiol-functionalized magnetic nanoadsorbents for efficient and simultaneous removal of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) heavy metal ions from aqueous solutions: Studies of adsorption, kinetics, and isotherms, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 172 (2023) 111089. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111089>.
- [37] S. Lagergreen, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, 1907.
<https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [38] YS Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection.* (1998) 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [39] GL Dotto, G. McKay, Current scenario and challenges in adsorption for water treatment, *J Environ Chem Eng.* 8 (2020) 103988.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>.
- [40] GL Dotto, C. Buriol, L.A.A. Pinto, Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films, *Chemical Engineering Research and Design.* 92 (2014) 2324–2332. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>.
- [41] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *J Am Chem Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

- [42] H.M.F. Freundlich, Over the Adsorption in Solution, *J Phys Chem.* 57 (1906) 385–471.
- [43] P.T. Hernandez, D.S.P. Franco, J. Georgin, N.P.G. Salau, G.L. Dotto, Adsorption of atrazine and 2,4-D pesticides on alternative biochars from cedar bark sawdust (*Cedrella fissilis*), *Environmental Science and Pollution Research.* 29 (2022) 22566–22575. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17590-4>.
- [44] S. Hussain, J. van Leeuwen, C. Chow, S. Beecham, M. Kamruzzaman, D. Wang, M. Drikas, R. Aryal, Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies, *Chemical Engineering Journal.* 225 (2013) 394–405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.119>.
- [45] S.-Y. Yoon, C.-G. Lee, J.-A. Park, J.-H. Kim, S.-B. Kim, S.-H. Lee, J.-W. Choi, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles, *Chemical Engineering Journal.* 236 (2014) 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>.
- [46] N.N. Nassar, Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents, *Can J Chem Eng.* 90 (2012) 1231–1238. <https://doi.org/10.1002/cjce.20613>.
- [47] H. Wang, B. Gao, S. Wang, J. Fang, Y. Xue, K. Yang, Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood, *Bioresour Technol.* 197 (2015) 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.132>.
- [48] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. Ghoreyshi, Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 45 (2014) 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.007>.
- [49] S. Chakraborty, M. Kumar, K. Suresh, G. Pugazhenthii, Influence of organically modified NiAl layered double hydroxide (LDH) loading on the rheological properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA)/LDH blend solution, *Powder Technol.* 256 (2014) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.035>.
- [50] SQ. Aziz, Dr.H.A. Aziz, M.S. Yusoff, A. Mojiri, S.S.A. Amr, Adsorption isotherms in landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor technique: Statistical analysis by response surface methodology, *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* 10 (2012). <https://doi.org/10.1515/1542-6580.3112>.
- [51] LS Queiroz, LKC de Souza, K.T.C. Thomaz, E.T. Leite Lima, G.N. da Rocha Filho, LAS do Nascimento, L.H. de Oliveira Pires, K. do CF Faial, CEF da Costa, Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water, *J Environ Manage.* 270 (2020) 110868. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>.

- [52] R.K. Liew, W.L. Nam, M.Y. Chong, X.Y. Phang, M.H. Su, P.N.Y. Yek, N.L. Ma, C.K. Cheng, C.T. Chong, S.S. Lam, Oil palm waste: An abundant and promising feedstock for microwave pyrolysis conversion into good quality biochar with potential multi-applications, *Process Safety and Environmental Protection*. 115 (2018) 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.10.005>.
- [53] H. Demey, T. Vincent, E. Guibal, A novel algal-based sorbent for heavy metal removal, *Chemical Engineering Journal*. 332 (2018) 582–595. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.083>.
- [54] Q. Zhou, B. Liao, L. Lin, W. Qiu, Z. Song, Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide–biochar composites, *Science of The Total Environment*. 615 (2018) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.220>.
- [55] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J.D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agredo, R.A. Torres-Palma, Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂ activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study, *J Environ Chem Eng*. 9 (2021) 105685. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105685>.
- [56] L. Zhang, R. He, H.-C. Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Appl Surf Sci*. 253 (2006) 2611–2617. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.023>.
- [57] S.A. Sadeek, N.A. Negm, H.H.H. Hefni, M.M.A. Wahab, Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures, *Int J Biol Macromol*. 81 (2015) 400–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>.
- [58] C.S.T. Araujo, D.C. Carvalho, H.C. Rezende, I.L.S. Almeida, L.M. Coelho, N.M.M. Coelho, T.L. Marques, V.N. Alves, Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using *Moringa oleifera* Seeds as Biosorbent, in: *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*, InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/56157>.
- [59] S. Reljic, M. Martinez-Escandell, J. Silvestre-Albero, Effect of Porosity and Surface Chemistry on CO₂ and CH₄ Adsorption in S-Doped and S-/O-co-Doped Porous Carbons, *C (Basel)*. 8 (2022) 41. <https://doi.org/10.3390/c8030041>.
- [60] K.-W. Jung, B.H. Choi, T.-U. Jeong, K.-H. Ahn, Facile synthesis of magnetic biochar/Fe₃O₄ nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media, *Bioresour Technol*. 220 (2016) 672–676. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.035>.
- [61] V.K. Gupta, A. Nayak, S. Agarwal, Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects, *Environmental Engineering Research*. 20 (2015) 1–18. <https://doi.org/10.4491/eer.2015.018>.
- [62] F. Nekouei, S. Nekouei, I. Tyagi, V.K. Gupta, Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide

- nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent, *J Mol Liq.* 201 (2015) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>.
- [63] S. Yao, J. Zhang, D. Shen, R. Xiao, S. Gu, M. Zhao, J. Liang, Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating, *J Colloid Interface Sci.* 463 (2016) 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.047>.
- [64] V.T. Le, T.K.N. Tran, D.L. Tran, H.S. Le, V.D. Doan, Q.D. Bui, H.T. Nguyen, One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution, *J Dispers Sci Technol.* 40 (2019) 1761–1776. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1541414>.
- [65] A. Khedri, D. Jafari, M. Esfandyari, Adsorption of Nickel(II) Ions from Synthetic Wastewater Using Activated Carbon Prepared from *Mespilus germanica* Leaf, *Arab J Sci Eng.* 47 (2022) 6155–6166. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-06014-7>.
- [66] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, V. Skvortsova, G. Chikvaidze, I. Sildos, J. Grabis, D. Jankoviča, A. Dindune, M. Maiorov, Synthesis and Vibration Spectroscopy of Nano-Sized Manganese Oxides, *Acta Phys Pol A.* 133 (2018) 1013–1016. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1013>.
- [67] N. Ya'aini, A. Pillay A/L Gopala Krishnan, A. Ripin, Synthesis of activated carbon doped with transition metals for hydrogen storage, *E3S Web of Conferences.* 90 (2019) 01016. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199001016>.
- [68] S. Suresh, V. Chandra Srivastava, I. Mani Mishra, Adsorption of Hydroquinone in Aqueous Solution by Granulated Activated Carbon, *Journal of Environmental Engineering.* 137 (2011) 1145–1157. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000443](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000443).
- [69] S. Shrestha, Chemical, Structural and Elemental Characterization of Biosorbents Using FE-SEM, SEM-EDX, XRD/XRPD and ATR-FTIR Techniques, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology.* 7 (2016). <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000295>.
- [70] X. Song, H. Liu, L. Cheng, Y. Qu, Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption, *Desalination.* 255 (2010) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.01.011>.
- [71] M.A. Martín-Lara, F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio, Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions, *Biochem Eng J.* 44 (2009) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.11.012>.
- [72] O. HAMDAOUI, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J Hazard Mater.* 135 (2006) 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.062>.
- [73] A. Khannanov, V. V. Nekljudov, B. Gareev, A. Kiiamov, J.M. Tour, A.M. Dimiev, Oxidatively modified carbon as efficient material for removing radionuclides from water, *Carbon N Y.* 115 (2017) 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.025>.

- [74] Y. Xiao, S.-J. Ren, J. Deng, C.-M. Shu, Comparative analysis of thermokinetic behavior and gaseous products between first and second coal spontaneous combustion, *Fuel*. 227 (2018) 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.070>.
- [75] D.J. Shah, A.S. Sharma, A.P. Shah, V.S. Sharma, M. Athar, J.Y. Soni, Fixation of CO₂ as a carboxylic acid precursor by microcrystalline cellulose (MCC) supported Ag NPs: a more efficient, sustainable, biodegradable and eco-friendly catalyst, *New Journal of Chemistry*. 43 (2019) 8669–8676. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06373G>.
- [76] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon N Y*. 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.
- [77] B. Li, G. Chen, H. Zhang, C. Sheng, Development of non-isothermal TGA–DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition, *Fuel*. 118 (2014) 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.011>.
- [78] M.S. Ahmad, M.A. Mehmood, C.-G. Liu, A. Tawab, F.-W. Bai, C. Sakdaronnarong, J. Xu, S.A. Rahimuddin, M. Gull, Bioenergy potential of *Wolffia arrhiza* appraised through pyrolysis, kinetics, thermodynamics parameters and TG-FTIR-MS study of the evolved gases, *Bioresour Technol*. 253 (2018) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.033>.
- [79] R.K. Mishra, K. Mohanty, Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour Technol*. 251 (2018) 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>.
- [80] T.S. Anirudhan, S.S. Sreekumari, Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons, *Journal of Environmental Sciences*. 23 (2011) 1989–1998. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60515-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60515-3).
- [81] J.P. Kushwaha, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies, *Bioresour Technol*. 101 (2010) 3474–3483. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.002>.
- [82] A. Allwar, Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods, *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2 (2012) 09–15. <https://doi.org/10.9790/5736-0210915>.
- [83] L. Ramrakhiani, S. Ghosh, A.K. Mandal, S. Majumdar, Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation, *Chemical Engineering Journal*. 361 (2019) 1063–1077. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.163>.
- [84] Q. Qiu, X. Jiang, G. Lv, Z. Chen, S. Lu, M. Ni, J. Yan, X. Deng, Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment, *Powder Technol*. 335 (2018) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.003>.

- [85] A. Pal, A. Giri, A. Bandyopadhyay, Influence of hydrodynamic size and zeta potential of a novel polyelectrolyte poly(acrylic acid) grafted guar gum for adsorption of Pb(II) from acidic waste water, *J Environ Chem Eng.* 4 (2016) 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.034>.
- [86] B. Verma, C. Balomajumder, Surface modification of one-dimensional Carbon Nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater, *Environ Technol Innov.* 17 (2020) 100596. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100596>.
- [87] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, R.H. Toh, MAKM Hanafiah, Utilization of chitosan–zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies, *Chemical Engineering Journal.* 209 (2012) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.116>.
- [88] H. Chen, Y. Zhao, A. Wang, Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite, *J Hazard Mater.* 149 (2007) 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.085>.
- [89] C. Dong, W. Chen, C. Liu, Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution, *Appl Surf Sci.* 292 (2014) 1067–1076. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.125>.
- [90] E. Mohammad-pajooh, A.E. Turcios, G. Cuff, D. Weichgrebe, K.-H. Rosenwinkel, M.D. Vedenyapina, L.R. Sharifullina, Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption, *J Environ Manage.* 228 (2018) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.020>.
- [91] A.M. Alasadi, F.I. Khaili, A.M. Awwad, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions by nano kaolinite: Thermodynamics and kinetics studies, *Chemistry International.* 5 (2019) 258–268. <https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.2644985>.
- [92] U. Guyo, T. Makawa, M. Moyo, T. Nharingo, B.C. Nyamunda, T. Mugadza, Application of response surface methodology for Cd(II) adsorption on maize tassel-magnetite nano hybrid adsorbent, *J Environ Chem Eng.* 3 (2015) 2472–2483. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.006>.
- [93] S.M. Miraboutalebi, S.K. Nikouzad, M. Peydayesh, N. Allahgholi, L. Vafajoo, G. McKay, Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis, *Process Safety and Environmental Protection.* 106 (2017) 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.010>.
- [94] S.L. Ching, M.S. Yusoff, H.A. Aziz, M. Umar, Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate, *Desalination.* 279 (2011) 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.011>.
- [95] K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed, preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate, *Chemical Engineering Journal.* 223 (2013) 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.009>.

- [96] H. Baseri, S. Tizro, Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms, *Process Safety and Environmental Protection*. 109 (2017) 465–477.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.022>.
- [97] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. (1960) 3973.
<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.
- [98] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*. 22 (2007) 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- [99] A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.
- [100] I. Mobasherpour, E. Salahi, M. Ebrahimi, Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes, *Research on Chemical Intermediates*. 38 (2012) 2205–2222.
<https://doi.org/10.1007/s11164-012-0537-6>.
- [101] Minister of Water Resources and Irrigation, Egypt decree No. 208/2018, "for the Protection of the Nile River and Its Waterways from Pollution," Egypt, 2018.
<https://www.mwri.gov.eg/index.php/ministry/ministry-17/12-1984> (accessed April 18, 2023).
- [102] Minister of Water Resources and Irrigation, Egypt decree, 92/2013, "For the Protection of the Nile River and its Waterways from Pollution," Egypt, 2013.
<https://www.mwri.gov.eg/index.php/ministry/ministry-17/12-1984> (accessed April 18, 2023).
- [103] Brasil, Resolution n° 357 of March 17, 2005 of the National Environment Council (CONAMA), Brasil, 2005.
- [104] ABL Environmental Consultants Ltd., *Atlantic Canada Wastewater Guidelines Manual for Collection, Treatment, and Disposal*, Environment Canada, Canada, 2006.
<https://www.novascotia.ca/nse/water/docs/atlcansdguidesewage.pdf> (accessed April 18, 2023).
- [105] Nebraska Department of Environmental Quality, Title 119, Chapter 12 - Land application of domestic effluent, land application of single pass noncontact cooling water and disposal of domestic biosolids, United States , 2023.
<https://casetext.com/regulation/nebraska-administrative-code/environment-and-energy/title-119-nebraska-department-of-environmental-quality/chapter-12-land-application-of-domestic-effluent-land-application-of-single-pass-noncontact-cooling-water-and-disposal-of-domestic-biosolids> (accessed April 15, 2023).

- [106] Y. Inbar, New Standards for Treated Wastewater Reuse in Israel, in: 2007: pp. 291–296. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6027-4_28.
- [107] MHFM do Monte, Guidelines for Good Practice of Water Reuse for Irrigation: Portuguese Standard NP 4434, in: 2007: pp. 253–265. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6027-4_25.
- [108] EPHC, NRMCC, AHMC, Australian guidelines for water recycling: managing health and environmental risks (Phase 1), Environmental Protection and Heritage Council, Natural Resource Management Ministerial Council, Australian Health Ministers Conference, 2006.
<https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/water-recycling-guidelines-full-21.pdf> (accessed April 15, 2023).
- [109] R. Krishnamoorthy, B. Govindan, F. Banat, V. Sagadevan, M. Purushothaman, P.L. Show, Date pits activated carbon for divalent lead ions removal, *J Biosci Bioeng.* 128 (2019) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.12.011>.
- [110] C. Genethliou, T. Tatoulis, N. Charalampous, S. Dailianis, A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas, Treatment of raw sanitary landfill leachate using a hybrid pilot-scale system comprising adsorption, electrocoagulation and biological process, *J Environ Manage.* 330 (2023) 117129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117129>.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apontados, mostrou-se que empregando um processo simples de purificação, pode-se transformar um resíduo local, carvão ativado impregnado com silicato de sódio da empresa Oryzasil, amplamente produzido, em um adsorvente valioso e altamente reutilizável que é possível ser empregado para a remoção de Fe e Ni durante o tratamento de LL do município de Santa Maria/RS. A partir da caracterização, o AC-T apresentou uma estrutura amorfa, com superfície estruturada e homogênea após o tratamento, existência de grupos funcionais oxigenados na superfície e poros com tamanho médio de 3,68 nm, classificado como adsorvente mesoporoso. O processo simples de purificação afetou a cristalinidade, alterando a estrutura dos adsorventes e aumentou ligeiramente a porosidade e área de superfície específica de 619,68 m² g⁻¹ e 3,681 nm (AC-SS) para 752,97 m² g⁻¹ e 3,683 nm (AC-T). O ponto de carga zero do AC-T foi determinado como 8,25. A análise TGA da amostra AC-T mostrou uma perda de peso total de 51,69%, sendo que no primeiro estágio ocorreu a maior perda de redução devido à liberação de compostos orgânicos voláteis e à dessorção térmica da água, na segunda etapa à evaporação das ramificações dos grupos carboxila e fenólicos e na terceira etapa a perda de massa foi atribuída à decomposição do éter e grupos carbonílicos. A análise DSC correspondeu com às características de carvão endotérmico com quedas acentuadas no fluxo de calor à medida que a temperatura sobe acima de 80 °C indicando que se trata de uma reação endotérmica e possivelmente associada à liberação de vapor de água e compostos orgânicos voláteis, porém devido há uma grande decomposição dos grupos carboxílicos e fenólicos após a segunda etapa, resultando em altas liberações de CO_{2(g)} e CO_(g), com pico exotérmico (100 a 220 °C) associado a aumento da taxa de aquecimento.

Ao longo dos experimentos de adsorção em batelada, observou-se que o processo foi favorecido com pH natural de 6 para Ni e ajuste no pH de Fe para 3 que resultaram na maior remoção e capacidade adsortiva, a cinética do processo foi melhor representada pelo modelo PSO, enquanto as isotermas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, com as maiores capacidades para o Fe obtidas entre 308 e 328 K, 252,30 mg g⁻¹, enquanto para o Ni, o maior q_e foi obtido em 328 K, sendo estimado em 201,63 mg g⁻¹, sugerindo que a adsorção de íons metálicos é endotérmico. A partir das análises termodinâmicas foi observado que à medida que a temperatura aumenta de 298 para 328 K, os valores de

$\ln K_e$. Este comportamento comprova que o processo de adsorção foi favorecido em temperaturas mais elevadas. Dado os valores negativos do parâmetro ΔG^0 , positivos de ΔH^0 e positivos para ΔS^0 há a confirmação de que o processo de adsorção foi espontâneo e termodinamicamente favorável, para Fe há característica de quimiossorção e para Ni foi confirmada a fisiossorção, além de que há representação de um aumento nos graus de liberdade das espécies adsorvidas e há uma indicação de que os íons metálicos foram dispersos de forma mais aleatória na interface sólido/líquido devido às mudanças na afinidade energética entre AC-T e Fe/Ni à medida que a temperatura aumenta.

A fim de atender as legislações específicas de diferentes países em todo o mundo para satisfazer as condições exigidas para reutilizar águas residuais de aterros para irrigação, a eficiência de remoção alcançada pelo AC-T deveria ser de pelo menos 37,5% para Fe e 90% para Ni. O processo de adsorção de Fe foi efetivamente válido após 10 min, reduzindo o C_0 de Fe de 8,00 para 4,60 mg L⁻¹, correspondendo a uma remoção de 43,51% e atingindo um q_e de 0,71 mg g⁻¹. Para o Ni, entretanto, o tratamento foi efetivamente válido somente após 120 min, minimizando a quantidade de Ni presente na solução de 0,223 para 0,025 mg L⁻¹ Ni, representando uma remoção de 88,79% e um q_e de 0,025 mg g⁻¹. Os resultados estimaram uma remoção de Fe de 81,53% com um q_e de 1,33 mg g⁻¹, e uma remoção de Ni de 91,03% com um q_e de 0,025 mg g⁻¹, o que significa que a amostra LL tratada com AC-T atende ao padrão de vários países ao redor do mundo para remoção de Fe e Ni, permitindo seu reaproveitamento para irrigação em 180 min.

O adsorvente respondeu bem à lixiviação básica dos metais, podendo ser regenerado 5 vezes sem perdas nos seus valores estimados de q_e . A dessorção de íons metálicos foi realizada utilizando NaOH 0,5 mol L⁻¹ e o estudo replicado de adsorção-dessorção revelou que o adsorvente AC-T pode ser adotado com segurança como agente adsorvente para remoção de íons Fe e Ni totais de aterro sanitários. De acordo com os resultados obtidos, a capacidade de adsorção do UAC-Fe foi preservada nos dois primeiros ciclos de utilização, diminuindo após o 3º ciclo em aproximadamente 38%. A capacidade de adsorção do UAC-Ni foi menos afetada pela reciclagem, diminuindo somente após o 4º reaproveitamento em aproximadamente 45%. Ou seja, do 1º ao 5º ciclo, a perda de eficiência foi equivalente a 46% e 40% para Fe e Ni – passando de 31,04 e 45,74 mg g⁻¹ para 7,86 e 25,68 mg g⁻¹ para Fe e Ni, respectivamente, o que aponta para uma notória capacidade de adsorção e reutilização em pelo menos cinco ciclos de regeneração. A distinção nas quantidades de recuperação de Fe e Ni ocorreu devido ao seu agrupamento significativo de superfícies funcionais, capacidades de troca catiônica e

estruturas químicas. Através do mecanismo de adsorção, observou-se que a remoção de Fe e Ni foi rápida durante a fase inicial e posteriormente estabilizada até o equilíbrio.

Consequentemente, comprovou-se que um resíduo sólido local pode ser transformado num resíduo muito valioso que possibilita a remediação de metais em LL contaminados, permitindo a sua utilização para fins de irrigação de acordo com diversas legislações. Além disso, estes resultados mostram o quanto promissor pode ser utilizar esse adsorvente no tratamento de águas residuais complexas.

Como continuidade ao estudo realizado, pode-se investigar a toxicidade do tratado na irrigação do aterro sanitário atendendo as diversas legislações mundiais de reuso e estudar a aplicabilidade de um leito fixo para tratamento de inúmeros metais contidos no chorume pós-sistemas de membranas do aterro sanitário.

APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO**Remediation through the coordinated use of local rice husk residues for the selective adsorption of iron and nickel in real landfill leachate**

Bárbara Luiza Brandenburg dos Santos¹, Yasmin Vieira¹, Manal F. Abou Taleb², Mohamed M. Ibrahim³, Mirela Araujo Reis¹, Bruna Figueiredo do Nascimento⁴, Marcos Leandro Silva Oliveira⁵, Luis Felipe Oliveira Silva⁵, Guilherme Luiz Dotto^{1*}

¹Research Group on Adsorptive and Catalytic Process Engineering (ENGEPA), Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000-8, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

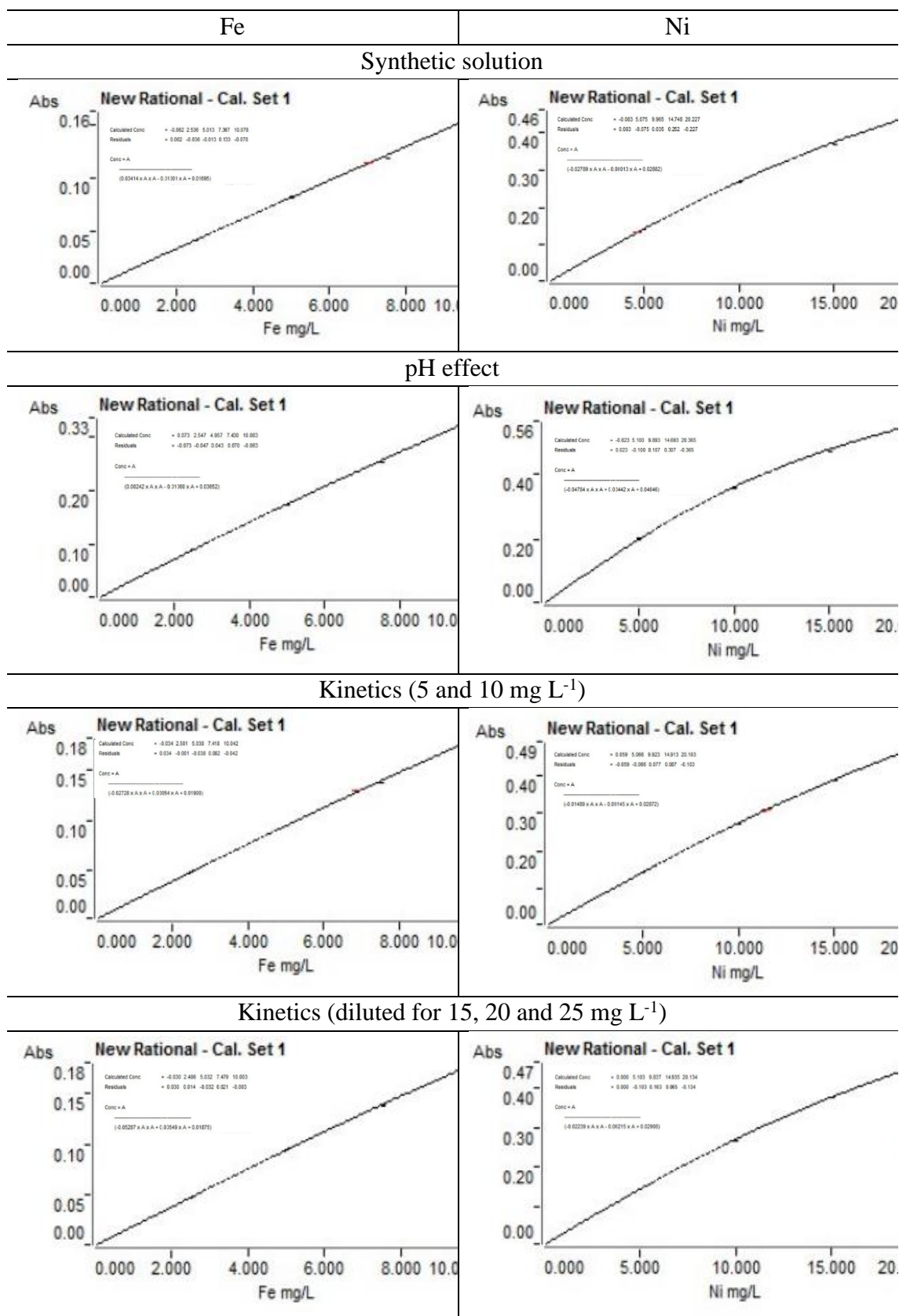
²Department of Chemistry, College of Science and Humanities in Al-Kharj, Prince Sattam Bin Abdulaziz University, Al-Kharj, 11942, Saudi Arabia.

³Department of Chemistry, College of Science, Taif University, P.O. Box 11099, Taif 21944, Saudi Arabia.

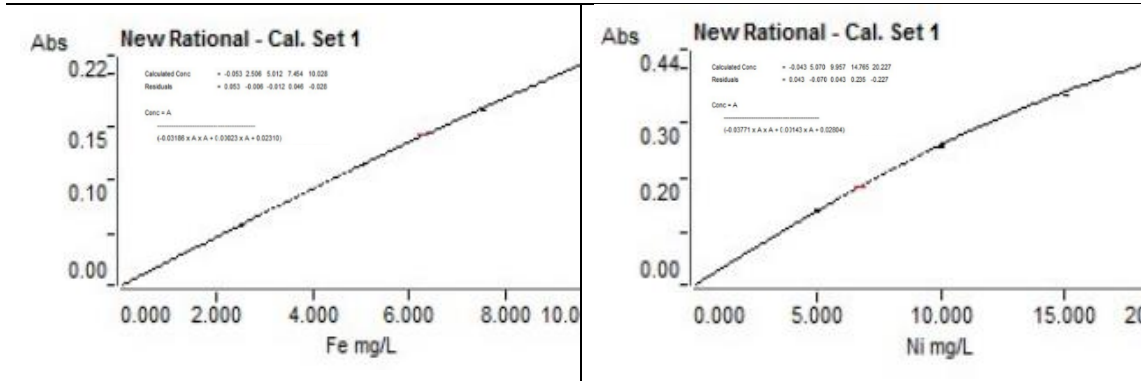
⁴Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235, 50670-910, Recife, PE, Brazil.

⁵Universidad De La Costa, Calle 58 # 55-66, 080002 Barranquilla, Atlántico, Colombia.

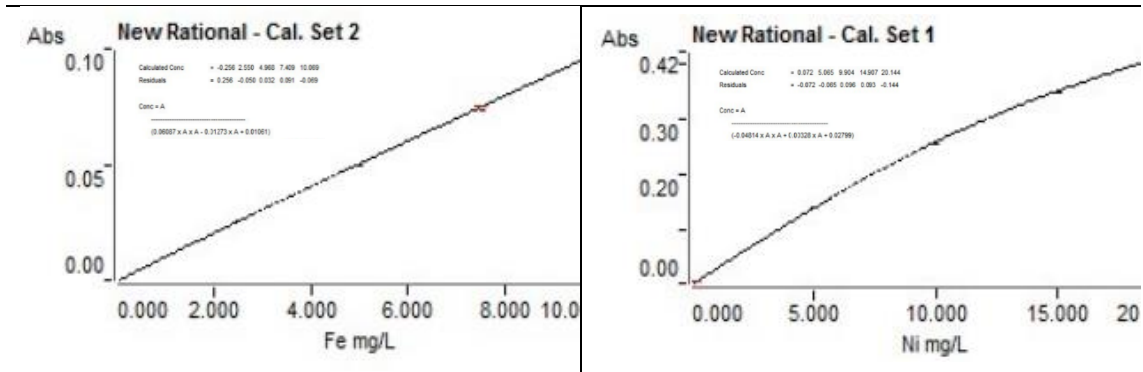
S.1 Description of the calibration procedures used for atomic absorption spectrometry (AAS)



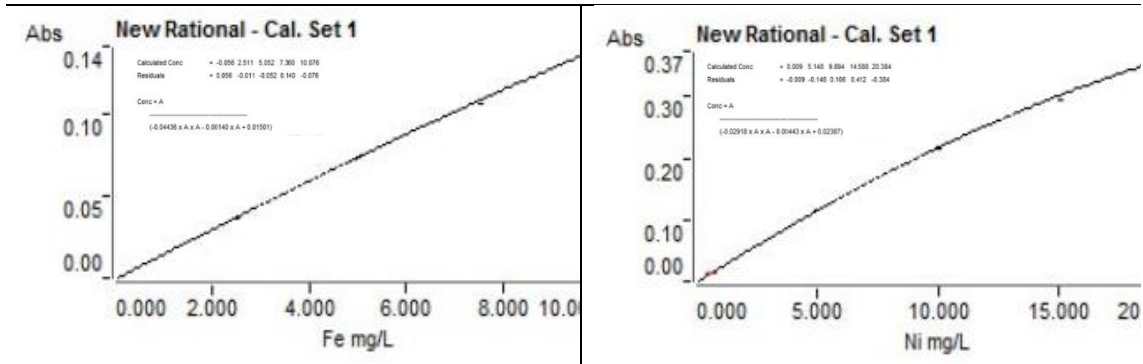
Isotherms



Real LL spiked sample



Regeneration and reuse assays



S.2. Estimation of the statistical adjustments

The fitting of the kinetic and isothermal models was analyzed using the adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) (Eq. 1), average relative error (ARE) (Eq. 2), the sum of squared errors (SSE) (Eq. 3), and akaike's information criterion (AIC) (Eq. 4):

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \frac{(n - 1)}{(n - p)} \quad (1)$$

$$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (2)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{pred})^2 \quad (3)$$

$$AIC = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-(p+1)} \quad (4)$$

Where y_{exp} is the experimental data, y_{pred} is the predicted value, n is the number of experimental values, and p is the number of parameters conforming to the model.

S.3. Discussion of the FT-IR and XRD analyses of the AC-T adsorbent (UAC-Fe and UAC-Ni) after LL treatment

After the adsorption process of the metals Fe and Ni, the bands' intensity increased, corresponding to interactions that may have occurred between the functional groups in UAC-Fe and UAC-Ni (**Fig. 1a**), respectively. Furthermore, the appearance of new adsorption signals in 624, 644, 674, 1579, 1561, 1544, 1601, 2852, and 2923 cm^{-1} after adsorbing Fe and Ni, individually, can be attributed to the presence of these metals on the AC-T surface. Spectral below 680 cm^{-1} are attributed to MX stretch vibrations (M-metal and X-halogen) in organic and inorganic halogen compounds [1].

Bands 1579, 1561, and 1544 cm^{-1} are intended for stretching with symmetrical angular deformation of NH_2 and NO_2 and C=C stretching of aromatic rings [2]. The signal of 1601 cm^{-1} is associated with the C=C stretch vibration derived from aromatic rings that increase after adsorption. The 2852 cm^{-1} spectrum is attributed to C-H aliphatic stretch vibrations, CH_2 [3]. The band in 2923 cm^{-1} represents the aliphatic C-H stretching, CH_3 and CH_2 [2]. These notes indicate that functional groups composed of oxygen favor heavy metal adsorption through complexation [4,5]. It was assumed that some surface functional groups were eliminated, with double carbon and oxygen bonding (C=O) of acyclic ketones and new groups emerging as CH_3 , CH_2 , aromatic rings, NH_2 , NO_2 , and MX stretching.

Following the application of the adsorption of the landfill sewage with the AC-T, the intensity of the bands increased, and this was due to the interactions that occurred between the functional groups in UAC-LL (**Fig. 1a**). New signals have been observed in bands 711 cm^{-1} associated with angular chain deformation $-(\text{CH}_2)_n-$; 1424 cm^{-1} that is due to C-O of carboxylic acids; 3388 cm^{-1} and 3397 cm^{-1} are associated to the stretching of

the functional groups of -OH of alcohol, phenol and carboxylic acid and NH_2 free in starches [6,7]. Due to the above findings, AC-T effectively adsorbs contaminants from landfill sewage.

Table S1. Total acidic and basic surface groups in AC-SS surface modification.

Sample name	Acid groups (mmol g ⁻¹)			Total of acid groups (mmol g ⁻¹)	Total of basic groups (mmol g ⁻¹)
	Carboxylic	Lactonic	Phenolic		
1	19.80	0	10.44		28.32
2	19.66	0	10.32	15.07	27.90
3	19.75	0	10.43		28.23
Average	19.74	0	10.39	15.07	28.15

Table S2. Texture characterization of AC-SS and AC-T.

Activated charcoal	Specific surface area, S _{BET} (m ² g ⁻¹)		Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)		Porous diameter (nm)	
	Total	Micropore	Total	Micropore	Mean	Micropore
AC-SS	619.675	278.425	0.672	0.444	4.340	3.681
AC-T	752.972	236.355	0.669	0.351	3.553	3.683

References

- [1] J. Jin, Y. Li, J. Zhang, S. Wu, Y. Cao, P. Liang, J. Zhang, M.H. Wong, M. Wang, S. Shan, P. Christie, Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge, *J Hazard Mater.* 320 (2016) 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>.
- [2] C.H. Chia, B. Gong, S.D. Joseph, C.E. Marjo, P. Munroe, A.M. Rich, Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX, *Vib Spectrosc.* 62 (2012) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.06.006>.
- [3] T. Chen, Y. Zhang, H. Wang, W. Lu, Z. Zhou, Y. Zhang, L. Ren, Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge, *Bioresour Technol.* 164 (2014) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.048>.
- [4] Y. Jin, M. Zhang, Z. Jin, G. Wang, R. Li, X. Zhang, X. Liu, J. Qu, H. Wang, Characterization of biochars derived from various spent mushroom substrates and evaluation of their adsorption performance of Cu(II) ions from aqueous solution, *Environ Res.* 196 (2021) 110323. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110323>.
- [5] T. Yang, Y. Xu, Q. Huang, Y. Sun, X. Liang, L. Wang, X. Qin, L. Zhao, Adsorption characteristics and the removal mechanism of two novel Fe-Zn composite modified biochar for Cd(II) in water, *Bioresour Technol.* 333 (2021) 125078. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125078>.
- [6] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. Ghoreyshi, Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 45 (2014) 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.007>.
- [7] S. Chakraborty, M. Kumar, K. Suresh, G. Pugazhenti, Influence of organically modified NiAl layered double hydroxide (LDH) loading on the rheological properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA)/LDH blend solution, *Powder Technol.* 256 (2014) 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.035>.