

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

249

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de
resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd^{+2}**

Brígida Maria Villar da Gama

***Orientadoras: Profª. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Profª. Dra. Celmy Maria Bezerrade Menezes Barbosa***

BRÍGIDA MARIA VILLAR DA GAMA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR
DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL NA ADSORÇÃO DE FENOL E Cd^{+2}**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Ambiental.
Linha de pesquisa: Tratamento e recuperação de águas, resíduos e efluentes.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- G184a Gama, Brígida Maria Villar da.
Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd^{+2} / Brígida Maria Villar da Gama. – 2016.
96 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Coorientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Bicomponente. 4. Cádmio. 5. Fenol. 6. Resíduo agroindustrial. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientadora). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-284



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis



Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd^{+2}

Brígida Maria Villar da Gama

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadoras

Prof^a Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Prof^a Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

2016

BRÍGIDA MARIA VILLAR DA GAMA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR
DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL NA ADSORÇÃO DE FENOL E Cd^{+2}**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 14 de Julho de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE
(Co-Orientadora)

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales/POLI-UFPE
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Luiz Stragevitch/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos, como
demonstração de meu amor
incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter posto pessoas tão maravilhosas em meu caminho que fizeram e fazem toda a diferença. Aos meus pais, Antonio Gama e Acidalha Gama, aos meus irmãos Antonio Junior e Amoredo Gama, e ao meu namorado Paulo Borges, pelo carinho e compreensão.

À Prof.^a Dra. Marta Maria M. Bezerra Duarte, minha orientadora, pela oportunidade e pela paciência e, principalmente, pelos ensinamentos que me foi dado; à minha co-orientadora, Prof^a Dra. Celmy Maria Bezerra M. Barbosa, pelo incentivo e auxílio. Ao professor colaborador, Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz, pela disponibilidade e atenção.

A todos os amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEAQ), fontes de aprendizagem e alegrias inigualáveis: Ana Maria Bastos, Grazielle Nascimento, Juan Gonzalez, Julia Barbosa, Léa Zaidan, Leticia Oliveira, Maressa Santos, Natália Trindade, Natália Campos, Marcio Oliveira e Sibéria Moraes, e em especial a Thiago Pereira, por sua generosidade, amizade e companheirismo.

Aos meus amigos do mestrado em Engenharia Química: Anderson Silva, Jokderléa Sousa, Laís Alexandre, Levy Paiva e Nathalia Padilha, por momentos inesquecíveis.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pelas análises de difração de raios-X (DRX) e de caracterização textural dos adsorvetes.

Ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelas análises: termogravimétricas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela formação acadêmica.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O fenol e Cd^{+2} são contaminantes presentes nos efluentes das etapas de processamento da indústria do petróleo. Esses contaminantes são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dessa forma é necessária a remoção de fenol e Cd^{+2} antes do descarte dos efluentes em corpos hídricos. Nesse contexto, a adsorção desempenha um papel de destaque em função de sua eficiência na remoção de contaminantes em efluentes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da casca de amendoim como adsorvente (R_S) e como precursor de carvão carbonizado (C_C) e carvões ativados com ar sintético (C_A) para remoção de fenol e/ou Cd^{+2} em soluções. O C_C foi preparado a partir de pirólise e C_A preparado a partir da pirólise seguida de ativação física com ar sintético. Foi realizada a caracterização dos adsorventes pelos métodos de determinação da área superficial (BET), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e ponto de carga zero (pH_{pcz}). Todos os experimentos foram realizados em pH natural das soluções. O efeito da massa de adsorvente em solução, estudos cinético e de equilíbrio para sistemas monocomponente, e competição entre fenol e Cd^{+2} em sistema bicomponente foram avaliados. Foi observado um aumento na área superficial e volume dos poros após a ativação. Na TGA foram observadas três perdas de massa, devido à perda de umidade e degradação da biomassa. Na análise de DRX foi possível identificar que ambos os materiais possuem estrutura predominantemente amorfa. Pela análise de FT-IR identificou-se picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e carbonilas em R_S , C_C e C_A com diferentes intensidades para antes e após o contato com adsorvato. Os pH_{pcz} foram de 6,9 para R_S , 7,9 para C_C e 10,0 para C_A , apresentando carga superficial favorável a adsorção de fenol. O estudo do efeito da massa do adsorvente indicou melhor relação massa/volume de 0,1 g em 50 mL de solução. Através desse estudo foram selecionados os adsorventes com maior capacidade adsortiva (q em mg.g^{-1}), utilizados nos estudos cinéticos e de equilíbrio. A evolução cinética foi rápida atingindo o equilíbrio em torno de 180 minutos. Não ocorreu diferença significativa entre os modelos cinéticos avaliados, exceto para o Cd^{+2} o modelo pseudo primeira ordem apresentou diferença significativa. Com base no modelo de Weber-Morris, o processo adsortivo é controlado por dois ou mais mecanismos. Para o equilíbrio de adsorção do fenol os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich não apresentaram diferença significativa para o C_C quando comparado, pelo *Teste F*. Para o C_A foi observado diferença entre o modelo de Langmuir-Freundlich em relação aos demais modelos, já para o estudo do equilíbrio do Cd^{+2} o comportamento foi inverso. A capacidade adsortiva máxima do C_C foi de $16,32 \pm 4,30 \text{ mg.g}^{-1}$ e $34,73 \pm 4,93 \text{ mg.g}^{-1}$ para adsorção de fenol e Cd^{+2} , respectivamente. Para C_A foi de $21,00 \pm 2,11 \text{ mg.g}^{-1}$ para fenol e $75,43 \pm 6,82 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cd^{+2} . Para o sistema bicomponente foi constatado o efeito de sinergismo da mistura para fenol e antagônico para Cd^{+2} . Os resultados demonstraram o potencial técnico carvões para remoção de fenol e Cd^{+2} em soluções aquosas compatibilizando as questões ambientais.

Palavras-chave: Adsorção. Bicomponente. Cádmio. Fenol. Resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

Phenol and Cd^{+2} are contaminants found in effluents from the oil industry processing stages. These contaminants are harmful to human health and the environment. Therefore, the removal of phenol and Cd^{+2} before effluent disposal into water bodies is required. In this context, the adsorption plays an important role due to its efficiency in removing contaminants in wastewater. This study aimed to evaluate the efficiency of peanut shell as adsorbent (R_S), carbonized coal precursor (C_C), and activated coals with synthetic air (C_A) in removing phenol and/or Cd^{+2} in solution. The C_C was prepared from pyrolysis and the C_A was prepared from the pyrolysis followed by physical activation with synthetic air. The adsorbents characterization was performed by the following methods: determination of the surface area (BET), X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FT-IR), and point of zero charge (pH_{pzc}). All experiments were performed in the natural pH of the solutions. The effect of the adsorbent mass in solution, kinetic and equilibrium studies for one-component systems, and the competition between phenol and Cd^{+2} in two-component systems were evaluated. An increase was observed in the surface area and in the pores volume after activation. Three mass losses were observed in the TGA, loss of moisture and degradation of biomass. In the XRD analysis, it was possible to identify that both materials have a predominantly amorphous structure. By the FT-IR analysis, peaks related to hydroxyl groups, carboxylic acids and carbonyls in R_S , C_C and C_A with different intensities before and after the contact with adsorbate were identified. The pH_{pzc} values were 6,9 for R_S , 7,9 for C_C and 10,0 for C_A , with surface charge favorable to the adsorption of phenol. The study of the adsorbent mass effect indicated better mass/volume ratio of 0,1 g in 50 mL of solution. Through this study, adsorbents with higher adsorption capacity (q in mg.g^{-1}) used in kinetic and equilibrium studies were selected. The kinetic evolution was quick, reaching the equilibrium around 180 minutes. There was no significant difference between the kinetic models evaluated, except for the Cd^{+2} in which the pseudo first-order model showed a significant difference. Based on the Weber-Morris model, the adsorptive process is controlled by two or more mechanisms. For the phenol adsorption equilibrium, the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models showed no significant difference to the C_C when compared by the F-test. Also, there was observed difference for the C_A between the Langmuir-Freundlich model compared to other models; however, for the Cd^{+2} equilibrium study, the behavior was reverse. The maximum adsorption capacity of C_C was $16,32 \pm 4,30 \text{ mg.g}^{-1}$ and $34,73 \pm 4,93 \text{ mg.g}^{-1}$ for the phenol and Cd^{+2} adsorption, respectively. For the C_A was $21,00 \pm 2,11 \text{ mg.g}^{-1}$ for phenol and $75,43 \pm 6,82 \text{ mg.g}^{-1}$ for Cd^{+2} . For the two-component system, it was observed the synergistic effect of the mixture for phenol and antagonistic for Cd^{+2} . The results demonstrated the technical potential of coals for phenol and Cd^{+2} removal in aqueous solutions conciliating environmental issues.

Keywords: Adsorption. Bicomponent. Cadmium. Phenol. Agroindustrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Isotermas de adsorção.....	23
Figura 2 -	Tipos de isotermas de adsorção.....	24
Figura 3 -	Etapas da cinética de adsorção.....	27
Figura 4 -	Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção de Cu^{+2} em solução modelo (100 mg.L^{-1}) utilizando o bagaço de coco.....	30
Figura 5 -	Etapas de preparação do carvão ativado fisicamente.....	31
Figura 6 -	Curva termogravimétrica para R_S , C_C e C_A	46
Figura 7 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para R_S , C_C e C_A	48
Figura 8 -	Difratograma de raios-X para R_S , C_C e C_A	50
Figura 9 -	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para adsorvente R_S : A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd^{+2} ; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd^{+2} + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 6 h; $C_0 = 500 \text{ mg. L}^{-1}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	51
Figura 10 -	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o adsorvente C_C : A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd^{+2} ; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd^{+2} + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 6 h; $C_0 = 500 \text{ mg. L}^{-1}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	52
Figura 11 -	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o adsorvente C_A : A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd^{+2} ; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd^{+2} + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 6 h; $C_0 = 500 \text{ mg. L}^{-1}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	53
Figura 12 -	Ponto de carga zero para R_S , C_C e C_A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 24 h, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	56
Figura 13 -	Diagrama de especiação do Cd^{+2} para o equilíbrio químico para menor concentração (3 mg.L^{-1}) e maior concentração (100 mg.L^{-1}).....	57
Figura 14 -	Influência da massa dos adsorventes R_S , C_C e C_A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 6 h; $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, volume de solução = 50 mL, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	59
Figura 15 -	Evolução cinética da adsorção do fenol para C_C e C_A . Condições: granulometria = 0,150-0,212mm, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	62

Figura 16 -	Evolução cinética da adsorção do Cd ⁺² para C _C e C _A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm, T = 25 ± 1 °C e velocidade de agitação = 300 rpm.....	63
Figura 17 -	Evolução cinética da adsorção do fenol para C _C e C _A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; C ₀ = 100mg.L-1, T = 25 ± 1 °C e velocidade de agitação = 300 rpm.....	64
Figura 18 -	Evolução cinética da adsorção do Cd ⁺² para C _C e C _A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; C ₀ = 100 mg.L-1, T = 25 ± 1 °C e velocidade de agitação = 300 rpm.....	65
Figura 19 -	Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para fenol e Cd ⁺² para C _C e C _A	67
Figura 20 -	Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para fenol, com os ajustes não lineares dos modelos para C _C e C _A	69
Figura 21 -	Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para Cd ⁺² , com os ajustes não lineares dos modelos para C _C e C _A	71
Figura 22 -	Isoterma de adsorção em sistema moconocomponente (fenol) e bicomponente (M _{fenol+Cd⁺²}) para C _C e C _A	74
Figura 23 -	Isoterma de adsorção em sistema moconocomponente (Cd ⁺²) e bicomponente (M _{fenol+Cd⁺²}) para C _C e C _A	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas do fenol.....	18
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do cádmio.....	19
Tabela 3 -	Composição lignocelulósica da casca de amendoim.....	35
Tabela 4 -	Faixas de concentração utilizadas no estudo bicomponente para remoção de fenol e Cd^{+2}	44
Tabela 5 -	Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para R_s , C_C e C_A	48
Tabela 6 -	Grupos funcionais presentes no R_s , C_C e C_A antes e depois do contato com adsorvato.....	54
Tabela 7 -	Capacidade adsortiva na concentração dos adsorventes R_s , C_C e C_A de 2 g.L ⁻¹ . Condições: granulometria = 0,150-0,212mm, tempo = 6 h, T = 25 ± 1 °C, C ₀ = 100 mg. L ⁻¹ e velocidade de agitação = 300 rpm.....	60
Tabela 8 -	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris para C_C e C_A para concentração inicial de 100 mg.L ⁻¹	68
Tabela 9 -	Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_C e C_A na remoção do fenol.....	70
Tabela 10 -	Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_C e C_A na remoção do Cd^{+2}	72
Tabela 11 -	Capacidades adsortivas para os adsorventes C_C e C_A comparados aos encontrados na literatura.....	73
Tabela 12 -	Comparação em sistema monocomponente (fenol ou Cd^{+2}) e sistema bicomponente ($M_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$) em concentrações equivalentes.....	76

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET	Brunauer, Emmett e Teller	
b_1	Fator de heterogeneidade	
b_2	Fator de heterogeneidade	
C.A.	Concentração do adsorvente	
C_A	Carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético	
C_C	Casca de amendoim carbonizada	
Cd	Cádmio	
Ce	Concentração no equilíbrio	(mg.L ⁻¹)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente	
DRX	Difração de raios-X	
DTA	Análise térmica diferencial	
DTG	Diferencial termogravimétrica	
F_{cal}	F calculado	
F_{tab}	F tabelado	
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	
G	Granulometria	(mm)
h	Velocidade de adsorção inicial	(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística	
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial	
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada	
K	Constante de adsorção de equilíbrio	(L.g ⁻¹)
k_1	Constante da taxa de adsorção da pseudo-primeira ordem	(min ⁻¹)
k_2	Constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K_{dif}	Constante de difusão intrapartícula	(mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio Freundlich	(mg.g ⁻¹)
K_{FL}	Constante de afinidade Langmuir-Freundlich	(L.mg ⁻¹)
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir	(L.g ⁻¹)
K_n	Constante da taxa de adsorção da pseudo ordem n	(g ⁿ⁻¹ .mg ¹⁻ⁿ .min ⁻¹)
$M_{\text{fenol}+\text{Cd}}^{+2}$	Mistura de fenol + Cd ⁺²	
n	Constante do modelo de Freundlich	

n_o	Ordem da reação	
ONU	Organização das Nações Unidas	
pH	Potencial hidrogeniônico	
pH_{PCZ}	pH do ponto de carga zero	
Pka	Constante de acidez	
q	Capacidade adsortiva	(mg.L ⁻¹)
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	(mg.g ⁻¹)
q_{max}	Capacidade máxima adsortiva	(mg.g ⁻¹)
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	(mg.g ⁻¹)
R _S	Resíduo seco	
S _{BET}	Área superficial específica	(m ² .g ⁻¹)
S _F ²	Resíduo do modelo de Freundlich	
S _L ²	Resíduo do modelo de Langmuir	
S _{LF} ²	Resíduo do modelo de Langmuir-Freundlich	
t	Tempo	(min)
TGA	Análise termogravimétrica	
USEPA	<i>Environmental Protection Agency</i>	
V.A.	Velocidade de agitação	(rpm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	EFLUENTES EM REFINARIA DE PETRÓLEO.....	16
2.2	FENOL.....	17
2.3	CÁDMIO.....	19
2.4	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FENOL E Cd^{+2} EM EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	20
2.5	ADSORÇÃO.....	22
2.5.1	Isotermas de adsorção.....	23
2.5.2	Cinética dos processos de adsorção.....	27
2.6	ADSORVENTES.....	30
2.6.1	Casca de amendoim.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS.....	38
3.2.1	Análise termogravimétrica.....	38
3.2.2	Caracterização textural.....	39
3.2.3	Difração de raio-X.....	39
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	39
3.2.5	Determinação do ponto de carga zero.....	40
3.3	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	40
3.3.1	Avaliação da massa do adsorvente.....	41
3.3.2	Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para sistema monocomponente.....	42
3.3.3	Avaliação da competição no processo adsortivo de fenol e Cd^{+2} em sistema bicomponente.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS.....	45
4.1.1	Análise termogravimétrica.....	45
4.1.2	Caracterização textural.....	47
4.1.3	Difração de raio-X.....	49
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	50

4.1.5	Determinação do ponto de carga zero.....	56
4.2	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	58
4.2.1	Avaliação da massa dos adsorventes.....	58
4.2.2	Estudo cinético para sistema monocomponente.....	62
4.2.3	Estudo de equilíbrio de adsorção para sistema monocomponente.....	69
4.2.4	Avaliação da competição no processo adsortivo de fenol e Cd⁺² em sistema bicomponente.....	73
5	CONCLUSÕES.....	78
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS	80
	ANEXO.....	88
	APÊNDICES	90

1 INTRODUÇÃO

O aumento da urbanização e industrialização em todo o mundo tem gerado contaminantes que podem impactar o meio ambiente, principalmente os recursos hídricos superficiais e subterrâneos (MANEERUNG *et al.*, 2016). Os efluentes industriais gerados em refinarias, indústrias químicas, de papel e celulose, dentre outros, frequentemente contêm concentrações elevadas de compostos fenólicos e metais pesados, que mesmo em baixas concentrações (inferiores a 100 mg.L^{-1}) podem contaminar o meio ambiente (GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2014).

O cádmio é um dos metais pesados normalmente encontrado em efluentes oriundos de indústrias petroquímicas, provenientes do processo de refino nas etapas de destilação, craqueamento catalítico, hidrocrackeamento catalítico e na reforma catalítica. Quando disperso no meio ambiente contamina o solo e as águas, sendo absorvido pelas raízes das plantas e inserido na cadeia alimentar, resultando em distúrbios metabólicos em seres vivos (KHANI *et al.*, 2014). Fenóis e seus derivados, tais como os clorofenóis, são nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos uma vez que podem causar problemas genéticos e à saúde humana, como mudanças histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade (ABDELKREEM, 2013; CUNHA; AGUIAR, 2014).

Vários processos têm sido utilizados para a remoção de fenóis ou cádmio em meios aquosos, incluindo oxidação química (MOUSSET *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2015), filtração por membrana (ZAGKLIS; PARASKEVA, 2015; GAO *et al.*, 2016); biodegradação (WANG *et al.*, 2016; DEARY *et al.*, 2016), eletrocoagulação (FAJARDO *et al.*, 2015; UM; OCAL, 2015), extração por solvente (ZAGKLIS; PARASKEVA, 2015; KARIMI; SHABANI, DADFARNIA, 2016) e adsorção (OROZCO; MENDEZ; FLORES, 2015). Dentre esses processos, o de adsorção se destaca por ser um método competitivo, apresentando vantagens em relação aos demais, como fácil operação e condições operacionais brandas (ANGIN, 2014).

O processo de adsorção utilizando carvão ativado tem sido investigado para várias aplicações, devido à sua elevada área superficial e porosidade. Dessa forma, a procura por novos precursores para preparação desse material vem sendo estudada como uma alternativa econômica. Nesse cenário, os resíduos agrícolas vêm se destacando como precursores para a produção de carvão ativado, devido a sua disponibilidade, considerável resistência mecânica, e baixo teor de cinzas (QIAN; MACHIDA; TATSUMOTO, 2007).

Algumas biomassas já vêm sendo avaliadas como adsorventes para remoção de compostos fenólicos, tais como: serragem de madeira (LAROUS; MENIAI, 2012), palha de soja (MIAO *et al.*, 2013) e resíduos de chá (GOKCE; AKTAS, 2014), e para remoção de cádmio: casca de castanha (KUMAR *et al.*, 2012), folha de goiabeira (ABDELWAHAB *et al.*, 2015) e *Posidonia oceânica* (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2015).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim, resíduo agroindustrial não utilizado previamente como adsorvente para a remoção de fenol e íons cádmio (Cd^{+2}) em mistura, visando a aplicação em processos de tratamento de efluentes da indústria de petróleo. Os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Preparar adsorventes a partir da casca de amendoim: resíduo seco (R_S), casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A);
- Avaliar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos materiais adsorventes preparados, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA), determinação da área superficial específica por adsorção/dessorção de N_2 através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Avaliar o efeito da massa dos adsorventes sobre o processo adsorptivo para os sistemas monocomponente (fenol ou Cd^{+2}) e bicomponente ($M_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$);
- Estudar a cinética de adsorção com ajuste de modelos em sua forma não linearizada aos dados experimentais e obter os parâmetros cinéticos para sistema monocomponente;
- Avaliar os modelos de isotermas de adsorção para sistema monocomponente em suas formas não linearizadas e determinar a capacidade máxima adsorptiva;
- Avaliar a adsorção competitiva entre fenol e Cd^{+2} em sistema bicomponente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

Poluentes liberados em corpos d'água são provenientes de efluentes industriais sem o devido tratamento, levando a uma consequente contaminação das águas e a doenças degenerativas (BARNOSKY; EHRLICH; HADLY, 2016). Muitas substâncias causam a poluição da água, as quais podem ser classificadas em diferentes grupos de agentes poluidores, tais como: os patógenos (bactérias, vírus e protozários), os poluentes inorgânicos (ácidos, sais, íons metálicos), os poluentes orgânicos (óleos, combustíveis e pesticidas) e as substâncias radioativas (urânio, polônio, rádio e cério) (AZIZULLAH *et al.*, 2011). Este é um dos grandes problemas sociais que gera preocupação constante e conduz à elaboração de novas normas e regimentos que estabeleçam limites no descarte de contaminantes a fim de minimizar o impacto ambiental (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

No Brasil, a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabelece limites de emissão de poluentes em corpos hídricos, visando garantir bons padrões de qualidade das águas, definindo as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores. Portanto, somente poderão ser lançados, independente da fonte poluidora, os efluentes devidamente tratados e que obedeçam aos padrões e exigências estabelecidas nesta Resolução (BRASIL, 2011).

Dentre os efluentes industriais, as águas provenientes das indústrias petroquímicas apresentam sérios problemas devido à alta variedade de poluentes presentes e por serem pouco biodegradáveis na natureza (YERUVA *et al.*, 2015).

2.1 EFLUENTES EM REFINARIA DE PETRÓLEO

Os efluentes gerados através de processos existentes nas refinarias de petróleo são definidos como qualquer líquido ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo podendo conter contaminantes químicos. São provenientes das mais diversas origens: lavagem do petróleo cru e dos seus derivados, da água proveniente da etapa de dessalinização, condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação e da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores. Além disso, as águas de chuva poderão estar contaminadas, dependendo da localização da refinaria de onde forem drenadas (MARIANO, 2005).

Os efluentes petroquímicos contêm produtos químicos perigosos, como compostos aromáticos, substâncias fenólicas e metais pesados (Cd^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Ag^{+} , Ni^{+2} , Zn^{+2}), conforme o ANEXO A, que são altamente tóxicos e biologicamente recalcitrantes (LIU

et al., 2014). Devido à sua toxicidade e o seu efeito potencialmente carcinogênico, esses efluentes podem causar danos irreparáveis para a saúde humana e meio ambiente (ROCHA *et al.*, 2012).

Dentre esses poluentes, o fenol é considerado um dos mais perigosos poluentes orgânicos em efluentes oriundos de refinaria, cuja percentagem de fenóis voláteis chega a 35% por descarte de água petroquímica (WU *et al.*, 2015). De acordo com a *Environmental Protection Agency* (USEPA), o fenol é classificado como poluente primário, com limite de contaminação em efluentes de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (USEPA, 2014). A Resolução CONAMA N° 430/2011, estabelece teor máximo de fenóis totais igual a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em efluentes para descarte (BRASIL, 2011).


Dentre os metais, o cádmio apresenta características tóxicas, e sua ingestão provoca sérios problemas à saúde (OROZCO; MENDEZ; FLORES, 2015). Segundo a Resolução CONAMA N° 430/2011, o teor máximo permitido em efluentes para descarte de Cd^{+2} é de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ (Brasil, 2011).

2.2 FENOL

Fenol, que ao mesmo tempo é ácido de Bronsted e base de Lewis, é um dos os principais componentes contendo oxigênio, em petróleo bruto (BHADRA; AHMED; JHUNG, 2016). De forma molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, é um composto que tem um grupo hidroxila diretamente ligado ao anel benzênico. A presença do grupo hidroxila faz com que os fenóis sejam semelhantes aos álcoois pela capacidade de formar fortes ligações de hidrogênio. Essas ligações fazem com que os fenóis tenham pontos de ebulição mais altos que o dos hidrocarbonetos de mesma massa molar, conferindo a eles pouca solubilidade em água (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

O fenol é um sólido branco cristalino em forma de agulha, tem odor característico e é corrosivo. As propriedades físico-químicas do fenol estão apresentadas na Tabela 1 (BUSCA *et al.*, 2008).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do fenol

Propriedades	Fenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Fórmula estrutural	
Massa molar (g.mol ⁻¹)	94,11
Diâmetro (Å)	6,2
Ponto de fusão (°C)	40,9
Ponto de ebulição (°C)	181,75
Solubilidade em água (25 °C)	9,3 g de fenol.100 mL ⁻¹ de água
Constante de acidez (pKa)	9,89
Ponto de inflamação (°C)	79
Temperatura de autoignição (°C)	715

Fonte: BUSCA *et al.*(2008).

Embora seja biodegradável tanto por via aeróbia como anaeróbia, o fenol e seus derivados são tóxicos para a maioria dos microrganismos, principalmente os não aclimatados, em concentração de apenas 10 mg.L⁻¹, podendo ser inibidor de crescimento mesmo para as espécies que o utilizam como substrato, causando problemas em estações de tratamento de efluentes. A remoção de fenol dos efluentes de refinarias, normalmente envolve processos com eficiência pouco satisfatória e custos operacionais elevados (CAVALCANTI *et al.*, 2009).

Abdelwahab e Amin (2013) realizaram uma revisão das várias tecnologias desenvolvidas para a remoção de fenol em águas poluídas, citando os seguintes trabalhos: química oxidativa (AMIN *et al.*, 2010), eletrocoagulação (EL- ASHTOUKHY *et al.*, 2013), extração por solvente (BURGHOFF; DE HAAN, 2009), membranas de separação (SHEN *et al.*, 2009) e adsorção (LIU *et al.*, 2010). Dentre estes métodos, a adsorção tem sido preferida devido ao seu baixo custo e alta eficiência.

2.3 CÁDMIO

O cádmio é um metal branco-azulado, pouco abundante na natureza. Em temperatura ambiente se apresenta no estado sólido, muito dúctil, com número atômico 48, massa de 112,4 g e número de oxidação +2, podendo apresentar oxidação +1 que é muito instável. Pode se reduzir a folhas, fios, grânulo, pellet, pó, bastão, entre outros (KABATA-PENDIAS, 2001). Na Tabela 2 estão apresentadas algumas propriedades físico-químicas do cádmio. É liberado para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis, na produção de cimento, galvanoplastia, fabricação de pilhas, pigmentos e no processo de refino do petróleo (ABDELWAHAB *et al.*, 2015).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do cádmio.

Propriedade	Cádmio
Raio covalente (Å)	1,41
Raio atômico (Å)	1,49
Raio iônico (Å)	0,95
Eletronegatividade (Pauling)	1,69
Massa específica do sólido (kg. m ⁻³)	8650
Potencial de redução padrão (V)	-0,40
Ponto de fusão (°C)	321
Ponto de ebulição (°C)	765

Fonte: CLARISSE; AMORIM; LUCAS (1999) *apud* HACKBARTH (2014).

O cádmio é considerado como a sétima substância química de maior periculosidade em todo o planeta, fica atrás de arsênico, chumbo, mercúrio, cloreto de vinila, policlorados e benzeno. O cádmio nos seres humanos, apresenta vários efeitos nocivos, afetando sistemas, como o cardiovascular, gastrointestinal, neurológico, renal, reprodutivo, respiratório e o desenvolvimento fetal, sendo considerado um potencial agente cancerígeno (ATSDR, 2016).

Orozco, Mendez e Flores (2015) realizaram uma revisão das várias tecnologias desenvolvidas para a remoção de Cd⁺² em águas poluídas, citando os seguintes trabalhos: precipitação (MATLOCK *et al.* 2002), coagulação-floculação (CHARERNTANYARAK, 1999), membranas de separação (ABD EL-REHIM *et al.*, 2000). De acordo com Kumar *et al.* (2012) outras tecnologias são utilizadas na remoção de cádmio em soluções aquosas, como: filtração, troca iônica, evaporação, osmose inversa, extração por solvente, tratamento

eletroquímico e adsorção. Dentre essas técnicas a adsorção se destaca por sua simplicidade e eficiência.

2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FENOL E Cd^{+2} EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Métodos têm sido utilizados na remoção de contaminantes de efluentes como fenol e Cd^{+2} , tais como filtração por membrana, eletrocoagulação, extração por solvente e adsorção (ABDELWAHAB; AMIN, 2013; OROZCO; MENDEZ; FLORES, 2015; KUMAR *et al.*, 2012).

A filtração por membranas é uma técnica físico-química, baseada principalmente na separação de composto através de seu peso molecular. A utilização de membranas sobre os extratos fenólicos é uma alternativa de separação através da exclusão de tamanho. Na remoção de metais pesados atua através na exclusão por tamanho aliada com repulsão de cargas. Esse método apesar de atraente requer custo tecnológico (ANGIN, 2014; ZAGKLIS; PARASKEVA, 2015; GAO *et al.*, 2016).

Eletrocoagulação é um tratamento eletroquímico usado em águas residuais, que envolve hidróxidos metálicos pela dissolução de ânodos solúveis que reagem com partículas carregadas negativamente no efluente para formar flocos, que têm o poder de desestabilizar e agregar as partículas em suspensão, a fim de precipitar os contaminantes (UN; KOPARAL; OGUTVEREN, 2009). Alguns trabalhos retratam a utilização de eletrocoagulação no tratamento de efluentes contaminados com fenol (FAJARDO *et al.*, 2015) e cádmio (UM; OCAL, 2015).

Extração por solvente utiliza um solvente convencional, geralmente etanol, metanol, acetona ou ácido fórmico e água, em diferentes proporções, em alta pressão e temperatura para conseguir elevada eficiência de extração em períodos de tempos curtos (LIAO; LI; LUO, 2012). Embora a extração por solvente ofereça alta recuperação de compostos fenólicos, o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos representa riscos de saúde e ao meio ambiente (SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS *et al.*, 2015).

Dentre os processos de tratamento, o de adsorção pode ser considerado como o método mais competitivo, devido à sua eficiência, capacidade adsortiva, facilidade de operação em batelada, baixo custo operacional e disponibilidade de materiais adsorventes provenientes de resíduos (ANGIN, 2014).

Os adsorventes amplamente utilizados em sistemas de tratamento de efluentes são os carvões ativados preparados a partir de precursores carbonáceos. São materiais adsorventes à base de carbono, hidrofóbicos e não-polar, com bom potencial para remoção de contaminantes em efluentes. Sua grande área superficial, porosidade e grupos funcionais bem desenvolvidos são características de sua eficiência na adsorção (OROZCO; MENDEZ; FLORES, 2015).

A maior parte dos estudos sobre processos adsorptivos utilizando carvões são realizados em experimentos de adsorção monocomponente. Pesquisas demonstram que a presença de outro composto em uma solução pode alterar a seletividade e a capacidade de adsorção do composto alvo. A presença de metais pesados durante a adsorção de compostos orgânicos é outra questão em que poucos estudos vêm sendo desenvolvidos (GLADYSZ-PLASKA *et al*, 2012; HERNÁNDEZ *et al.*, 2013; YANG *et al*, 2015).

Gladysz-Plaska *et al.* (2012) utilizaram argila vermelha modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) na remoção simultânea de fenol e Cr^{+6} . Os ensaios de adsorção utilizaram 0,4 g do adsorvente para 100 mL de solução (1:1) de fenol e Cr^{+6} , em pH 6. O equilíbrio de adsorção foi atingido após 6 horas. A capacidade de adsorção máxima foi de 8,08 mg.g^{-1} e 2,7 mg.g^{-1} para Cr^{+6} e fenol, respectivamente.

Hernández *et al.* (2013) estudaram a remoção simultânea de corante azul de base 9 e Cd^{+2} utilizando zeólita (clinoptilolite) como adsorvente. O processo adsorptivo foi realizado em temperatura de 30°C, pH igual a 5, massa de adsorvente igual a 0,02 g em 10 mL de solução por 72 horas. Quando em mistura com Cd^{+2} , o percentual de remoção do corante foi de 8,5% para 4,5% comparando em solução monocomponente. Para Cd^{+2} ocorreu comportamento semelhante com menor percentual de remoção (12%) em mistura quando comparado a solução monocomponente (70%).

Yang *et al.* (2015) fizeram uso de carvão comercial mesoporoso (SBA-15) na avaliação de adsorção simultânea em batelada de fenol e Pb^{+2} . O processo de adsorção foi conduzido em velocidade de agitação de 150 rpm durante 240 min, em pH 7, na concentração de adsorvente de 0,5 g.L^{-1} . Em concentração inicial de 25 mg.L^{-1} de fenol + Pb^{+2} , a capacidade máxima adsorptiva foi de 189,42 mg.g^{-1} e 166,00 mg.g^{-1} para fenol e Pb^{+2} , respectivamente.

2.5 ADSORÇÃO

A contaminação da água a partir de inúmeros poluentes orgânicos e inorgânicos, promoveu a necessidade de desenvolver tecnologias passíveis de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades baixas (menores que 100 mg.L^{-1}), geralmente não são removidas efetivamente por métodos tradicionais de tratamento físico-químicos ou oferecem resistência a métodos de degradação biológica (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A adsorção é um método eficaz na remoção de diversos poluentes a partir de soluções aquosas, não exigindo temperaturas e pressões elevadas (VIEIRA *et al.*, 2009).

A adsorção é uma operação de transferência de massa na qual se explora a capacidade de certos sólidos concentrarem em sua superfície determinadas espécies presentes em soluções líquidas ou gasosas, o que possibilita a separação de componentes dessas soluções. Este processo é realizado até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade da espécie em solução e do adsorvente (VOLESKY, 1999 *apud* SILVA, 2015).

Os processos adsorptivos estão baseados em três mecanismos distintos: estérico, equilíbrio e cinético. Para o mecanismo estérico, os poros do adsorvente possuem dimensões específicas, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, ignorando as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades do adsorvente para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O terceiro mecanismo se baseia nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dependendo da intensidade entre as forças das ligações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode diferenciar entre adsorção química ou física. A adsorção química, também chamada de quimissorção, ocorre através da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas, resultando em uma ligação química entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Na adsorção química há formação de uma única camada molecular adsorvida, pois esse processo é fortemente dependente do tipo de sítio ativo na superfície do adsorvente. Diferentemente, a adsorção física ou fisissorção não ocorre por ligação química, envolvendo apenas forças de van der Waals. Esse processo é rápido, reversível, por decorrer da ação de forças de atração fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (WALTON *et al.*, 2014).

No processo de adsorção os estudos das isothermas e cinética de adsorção são importantes. As isothermas de adsorção descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente, permitindo prever o mecanismo e a natureza da interação, e a cinética possibilita prever o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, assim como a velocidade em que as moléculas do adsorvato são adsorvidas (AHMED; THEYDAN, 2012).

2.5.1 Isothermas de adsorção

Em alguns sistemas, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida e, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas isothermas de adsorção. Estas denotam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997 *apud* SILVA, 2015).

Segundo Barros e Arroyo (2004) o método de avaliar o processo de adsorção pode ser realizado através da isoterma de adsorção, fazendo-se uso da lei da ação das massas a temperatura constante. No sistema pode-se obter a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e , mg.L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente (q , mg.g^{-1}). Algumas formas mais simplificadas do mecanismo de adsorção estão apresentadas na Figura 1.

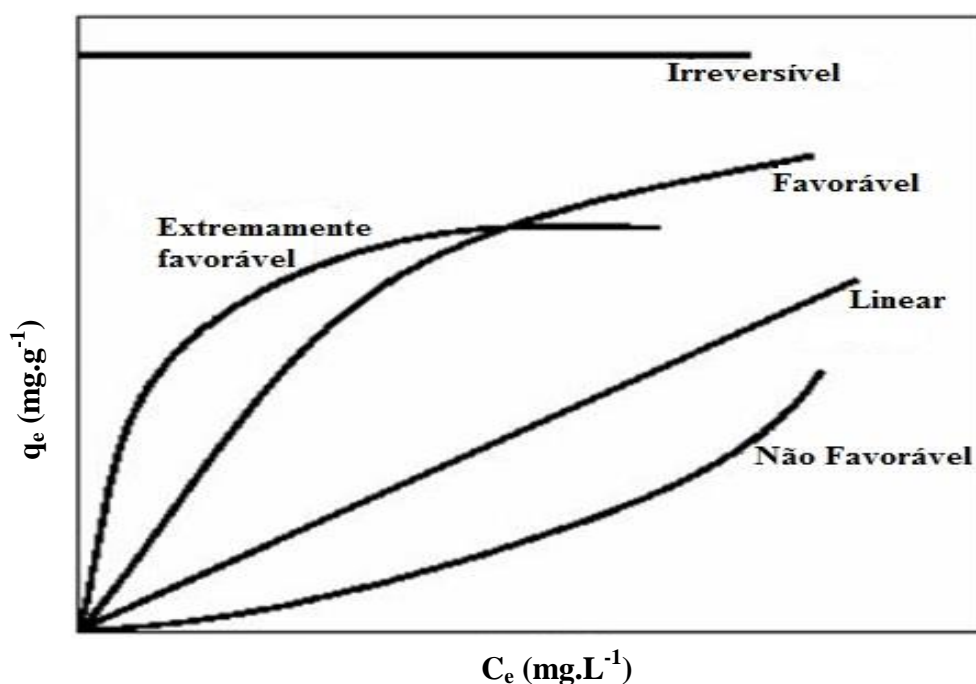


Figura 1 – Isothermas de adsorção.

Fonte: CUSSLER, 1997 *apud* SILVA, 2015.

Na isoterma linear, que passa pela origem, é possível observar que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato no fluido. As isotermas com concavidade para baixo são favoráveis ao processo, pois grandes quantidades do adsorvato são adsorvidas em baixas concentrações de soluto, enquanto as com concavidade para cima, indicam um comportamento não favorável ao processo de adsorção, pois mostram a adsorção de pequenas quantidades de adsorvato mesmo com grandes concentrações do adsorvato (CUSSLER, 1997 *apud* SILVA, 2015).

As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 2:

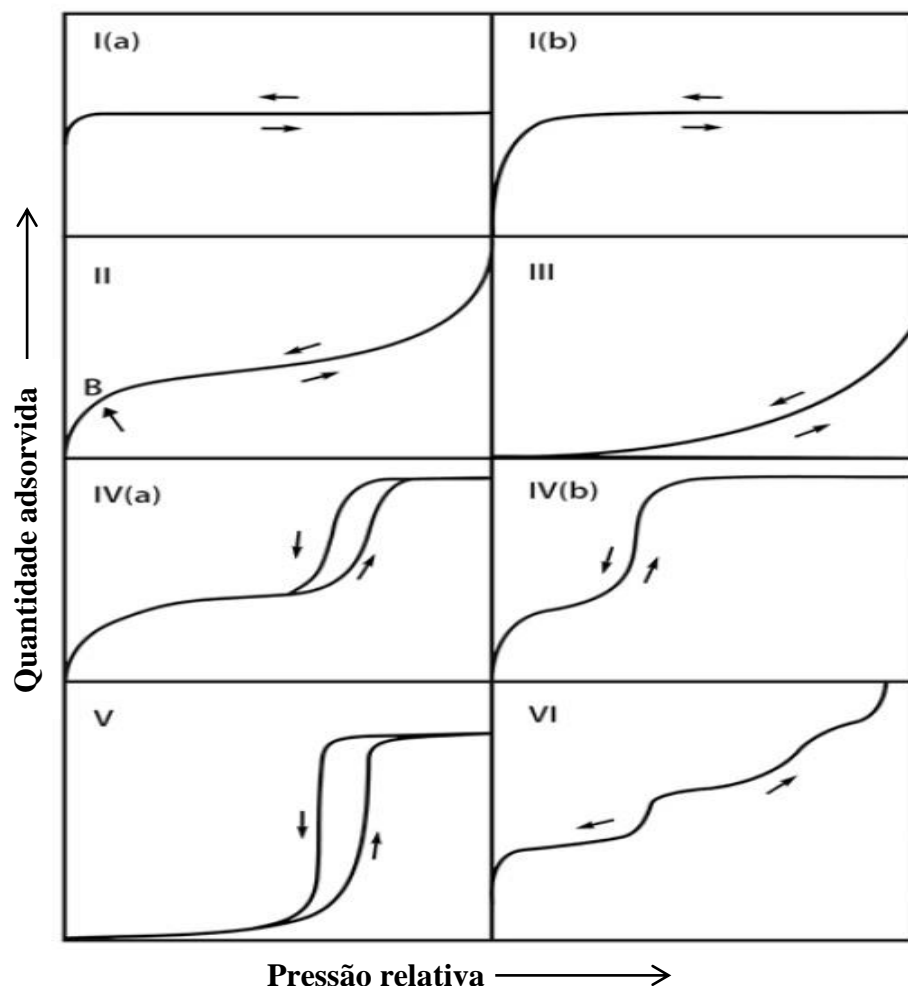


Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.
Fonte: THOMMES *et al.*, (2015).

As isotermas do tipo I são reversíveis e correspondem a adsorventes com poros pequenos. Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite indicando monocamada completa. O tipo II é corresponde a fisiossorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos e macroporosos e caracteriza a formação de monocamada/multacamada. A curvatura indicada pelo ponto B demonstra a sobreposição na monocamada e o aparecimento de multicamada. A isoterma do tipo III não apresenta formação de monocamadas, as interações adsorvente/adsorvato são pouco intensas e caracteriza adsorvente não poroso ou macroporoso. A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos. O comportamento da adsorção em adsorvente mesoporosos é determinado pela interação adsorvente/adsorvato e pelas interações das moléculas no estado condensado. Nesse tipo IV a condensação capilar é acompanhada pelo fenômeno de histerese. A isoterma do tipo V é semelhante a isoterma do tipo III, devido as interações pouco intensas de adsorvente/adsorvato e estão relacionada a adsorção em adsorvente microporosos e mesoporosos. Finalmente, a isoterma do tipo VI indica adsorção camada por camada em adsorvente e apresenta superfície quase completamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

Os parâmetros de equilíbrio de adsorção podem ser calculados através de equações matemáticas, ajuste aos dados experimentais com tipo de isoterma de adsorção. Os modelos mais aplicados são: Langmuir e Freundlich. Esses modelos são preferidos devido à simplicidade e à facilidade na interpretação dos dados (VIEIRA *et al.*, 2009)

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a quimissorção. As observações por ele consideradas foram:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio só pode ter uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas.

O modelo de Langmuir considera o sólido adsorvendo na superfície como uma estrutura homogênea com somente um tipo de sítio de ligação, com a suposição de que todas as posições são iguais e ocorre mediante formação de uma única camada na superfície do adsorvente, podendo as moléculas do adsorvato serem adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios presentes no adsorvente (LANGMUIR, 1918 *apud* WANYONYI; ONYARI; SHIUNDU, 2014).

O modelo da isoterma de Langmuir para um sistema monocomponente é representado pela Equação 1:

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

sendo: q_{\max} o parâmetro de que expressa a capacidade máxima adsorviva (mg.g^{-1}) e K_L a constante de adsorção de equilíbrio, que representa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato (L.g^{-1}) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A isoterma de Freundlich considera o sólido adsorvendo sobre uma superfície heterogênea e baseando-se na existência de uma estrutura em várias camadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO, 2009).

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo empírico em que a adsorção é não linear, conforme é observado na Equação 2:

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

sendo K_F (mg.g^{-1}) e n (adimensional), constantes do modelo. K_F indica a capacidade da adsorção do adsorvente e n indica a eficiência do processo de adsorção. Para o valor da constante n entre 1 e 10 a adsorção é favorável.

À medida que a adsorção ocorre, a energia de adsorção diminui, portanto a equação de Freundlich pode ser aplicada à superfícies não uniformes (FREUNDLICH, 1906 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir-Freundlich une as equações de Langmuir e Freundlich, em busca melhor representação dos dados experimentais. E de modo geral se ajusta melhor em adsorvente cuja superfície é heterogênea, apresentado na Equação 3 (DO, 1998).

$$q_e = q_m \frac{(K_{LF} \cdot C)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_{LF} \cdot C)^{\frac{1}{n}}} \quad (3)$$

sendo: K_{LF} a constante de afinidade (mg. L^{-1}).

Quando o valor $1/n$ tender a 1, o modelo se aproxima da equação de Langmuir. Além disso quando C_e e K_{LF} apresentarem valores muito baixos, a equação se aproxima do modelo de Freundlich.

A correlação dos dados de equilíbrio experimental com uma equação teórica ou empírica são essenciais para previsão dos dados de adsorção (AHMED; THEYDAN, 2012).

2.5.2 Cinética dos processos de adsorção

A cinética das reações é um estudo importante nos processos de adsorção, uma vez que expressa a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos presentes na fase líquida externa para o interior do poro do adsorvente. O mecanismo de adsorção do adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como segue (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

A: Difusão através do filme líquido – Transferência de massa externa - Contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;

B: Difusão intra-poro – Difusão das moléculas do adsorvato no interior dos poros;

C: Adsorção dentro do poro – Difusão na superfície - difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície interna dos poros.

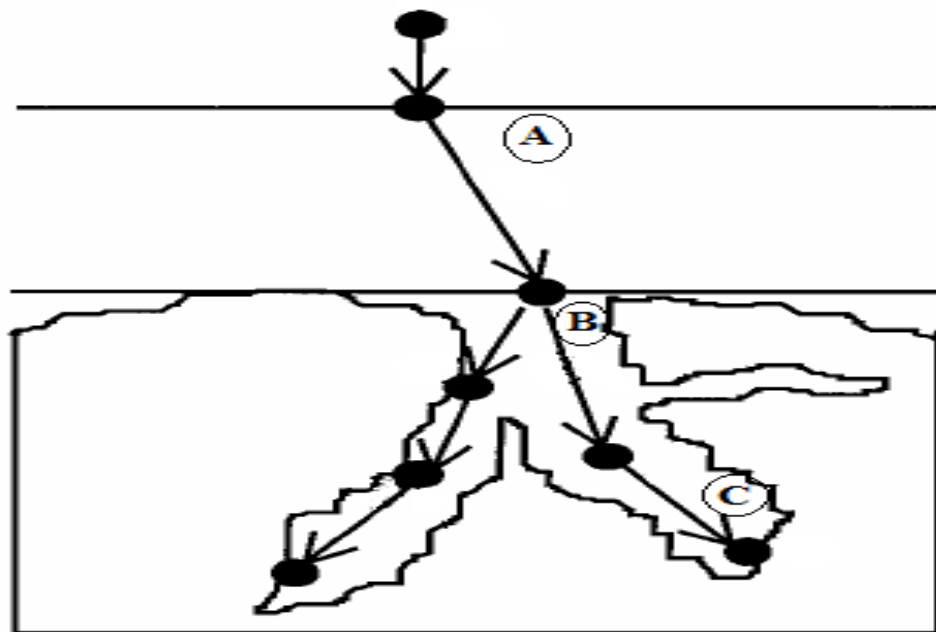


Figura 3 – Etapas da cinética de adsorção
Fonte: Adaptado de VALENCIA (2007)

A avaliação de novos adsorventes requer um estudo da cinética de adsorção, uma vez que o mecanismo de adsorção depende das características químicas e físicas do material adsorvente, do adsorvato e das condições experimentais. Alguns modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (VIEIRA *et al.*, 2009). Os modelos de reação química são construídos a partir dos dados experimentais da cinética química, enquanto que os modelos de controle da difusão e transferência de massa são construídos com base na difusão das moléculas da fase fluida para a região de interface (RAYS; RAJEEV, 2010).

Segundo Toledo *et al.*, (2012), o modelo cinético pseudo primeira ordem se caracteriza por não partilhar ou trocar elétrons entre o metal e o adsorvente. Este modelo considera que a velocidade de adsorção descrevendo um processo de fisissorção.

Modelo de pseudo primeira ordem – Uma análise da cinética de adsorção é realizada pela equação de Lagergren (1898) de pseudo primeira ordem (Equação 4), baseada na capacidade de adsorção proporcional ao número de sítios livres dos sólidos (MIMURA, *et al.*, 2010) .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

sendo, k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}), e q_e a capacidade adsortiva no equilíbrio e q_t capacidade adsortiva no tempo (mg.g^{-1}) e t é o tempo (minutos).

Modelo de pseudo segunda ordem - O modelo de pseudo segunda ordem assume que a adsorção química controla o processo, sendo dependente das interações físico-químicas entre adsorvente/adsorvato livres (MIMURA, *et al.*, 2010). Esse modelo pode ser representado de acordo com a Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

em que, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as capacidades adsortivas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e ao longo do tempo, respectivamente.

Com os parâmetros obtidos pela Equação 5, pode-se calcular a velocidade inicial de adsorção h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, conforme a Equação 6:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (6)$$

Em sistemas de adsorção há a possibilidade da difusão intrapartícula ser a etapa limitante da velocidade, neste caso, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963) apud Silva (2015).

Modelo de pseudo n ordem – o modelo de pseudo n ordem explica o comportamento intermediário do processo de adsorção entre as curvas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, valor de n entre 1 e 2. Quando n maior do que 2, as curvaturas das isotermas aumentam com o aumento da ordem n (TSENG *et al.*, 2014). O modelo de pseudo n ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n (q_e - q_t)^{n_o} \quad (7)$$

Em que: K_n é a constante da velocidade de reação do modelo pseudo n ordem e n_o é a ordem de reação ($\text{kg}^{n-1}.\text{g}^{1-n}.\text{min}^{-1}$).

Modelo de difusão intrapartícula – Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato variará em relação à raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser obtido de acordo com a Equação 8.

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (8)$$

em que, k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão (VIEIRA *et al.*, 2009).

O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação da reta do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. De acordo com Bhattacharyya e Sharma (2005), se este gráfico for linear e passar pela origem, o único mecanismo de adsorção é a difusão intrapartícula.

O valor de C é expresso pela intersecção da curva e os seus valores dão uma estimativa de espessura da camada limite ou filme fixo, que corresponde ao líquido

circundante à partícula sólida do adsorvente. Assim, quanto maior o valor de C , maior será o efeito da camada limite (DIZGE *et al.*, 2008).

O gráfico q_t versus $t^{1/2}$ pode apresentar multilinearidade, indicando que estão envolvidos no processo dois ou mais fenômenos. O início da curva (primeira porção), de maior declive, corresponde à fase de adsorção superficial externa; a segunda é a fase de adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é a etapa que controla o processo, e a terceira é a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração do soluto em solução. Comparando-se as constantes (k_{dif1} , k_{dif2} , k_{dif3}), pode-se verificar que $k_{dif1} > k_{dif2} > k_{dif3}$ (GULNAZ; SAYGIDEGER; KUSVURAN, 2005).

Exemplo dessas três fases pode ser observado em Sousa Neto *et al.* (2011) em que a primeira reta correspondente à difusão da molécula do soluto na camada limite, a segunda à difusão intrapartícula e a terceira reta caracteriza a fase final de equilíbrio.

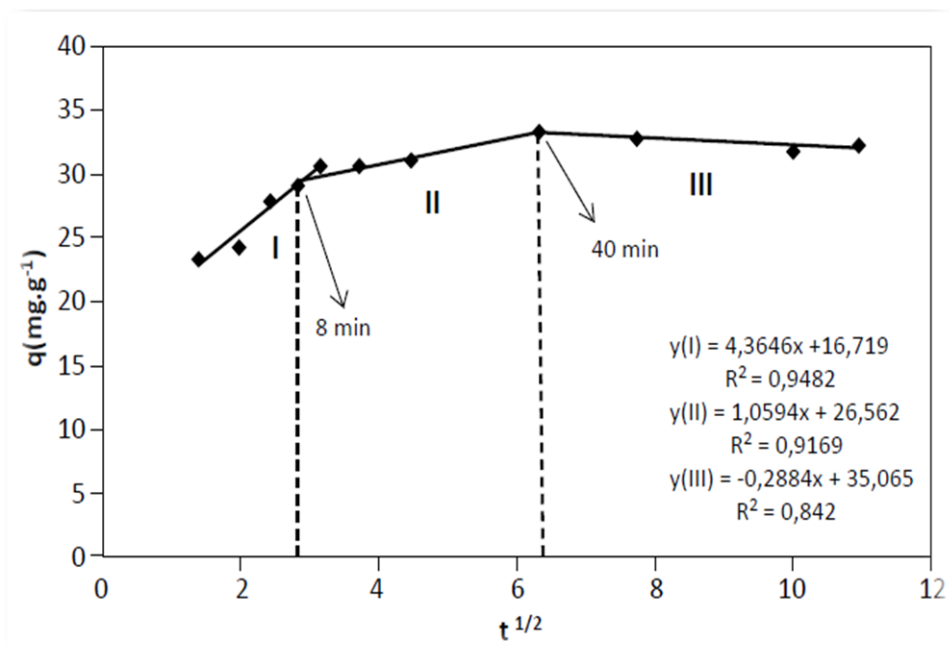


Figura 4 – Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris aplicado à adsorção de Cu^{2+} em solução modelo ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) sobre o bagaço de coco.

Fonte: SOUSA NETO *et al.* (2011).

2.6 ADSORVENTES

A adsorção é um processo em que há transferência de íons ou moléculas da fase fluida para a superfície de fase sólida. A fase fluida é chamada de adsorvato e a fase sólida de

adsorvente (WALTON *et al.*, 2014). A adsorção pode ser aplicada para o tratamento de águas residuais utilizando vários materiais como resíduos agrícolas, algas, bactérias, fungos, zeólitas, argila, lama e cinzas como adsorvente (JAIN *et al.*, 2016).

Dentre os materiais citados, os carbonáceos são amplamente utilizados na preparação de carvão ativado, devido sua disponibilidade (ANGIN, 2014). Esse adsorvente apresenta superfície de poros bem desenvolvida, grande área superficial, baixa densidade, alta resistência química e capacidade de adsorção (SKOUTERIS *et al.*, 2015).

De modo geral o processo de ativação é baseado na carbonização e ativação do material carbonáceo, podendo ocorrer separadamente ou em etapa única. Os métodos de ativação são utilizados para melhorar a capacidade adsortiva do adsorvente, podendo ser físico ou químico (ZHONG *et al.*, 2012). O processo de ativação química é geralmente utilizado agentes de desidratação, tais como KOH, H₃PO₄ e ZnCl₂ (HAN *et al.*, 2015). A ativação física é geralmente realizada por pirólise a alta temperatura para decompor o material hydrogenado seguido da ativação sob o fluxo de nitrogênio ou dióxido de carbono ou ambos são utilizados para uma oxidação do material carbonáceo, proporcionando a abertura dos poros (RIOS *et al.*, 2006). Uma das vantagens da ativação física em relação a ativação química é a possibilidade de otimizar a etapa de pirólise, responsável pelo desenvolvimento de uma estrutura mais porosa e aumento da ativação da área de superfície ativa (SEKIRIFA *et al.*, 2013). As mudanças na estrutura do material precursor durante o processo de ativação física estão apresentadas na Figura 5.

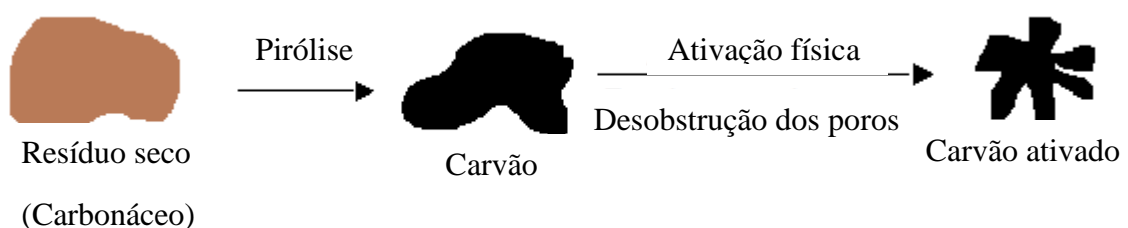


Figura 5 – Etapas de preparação do carvão ativado fisicamente.
Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.*, 2008.

Na preparação do carvão ativado, três principais fatores devem ser levados em consideração: a conservação do meio ambiente, eficiência econômica e a propriedade material (MIAO *et al.*, 2013).

Visando conservação ambiental, os resíduos agrícolas e das indústrias de alimento são considerados precursores atraentes na preparação do carvão ativado por serem renováveis, seguros, apresentarem grande quantidade disponível e fácil acesso (AHMED; THEYDAN, 2012). Estima-se que a busca de carvões ativados no mundo aumente na taxa de 8,1% ao ano, chegando a 2,1 milhões de toneladas em 2018, sendo China e Estados Unidos os maiores mercados consumidores (SAHIN *et al.*, 2015).

Alguns carvões ativados preparados a partir de resíduos foram avaliados como adsorventes, por exemplo, bagaço de cana de açúcar (KRISHNAN; SREEJALEKSHM; BAIJU, 2011), resíduo de chá (GIRI; PATEL; MANDAL, 2011), semente de Deglet-Nor (SEKIRIFA *et al.*, 2013), madeira (HAN *et al.*, 2013), casca de ovo de galinha (GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2014), folha de goiabeira (ABDELWAHAB *et al.*, 2015) e casca de laranja (CANO; GUTIERREZ; PEREZ, 2016).

Krishnan, Sreejalekshmi e Baiju (2011) utilizaram bagaço de cana de açúcar como precursor do carvão ativado fisicamente com vapor de água na remoção de Ni^{+2} . O bagaço foi carbonizado até temperatura de 600 °C e purgado com vapor na taxa de 5 mL. min⁻¹ durante 2 horas. O processo adsorptivo foi conduzido utilizando 0,1 g de adsorvente (granulometria de 96 µm) em 50 mL de solução, em velocidade de agitação de 200 rpm por 4 horas. A capacidade máxima foi de 41,60 mg.g⁻¹ na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹.

Giri, Patel e Mandal (2011) prepararam carvão ativado a partir da raiz de *Eichhornia crassipes* na remoção de Cr^{+6} . O material foi ativado quimicamente com H_2SO_4 , em seguida sofreu ativação térmica em mufla a 600 °C por 3 horas. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em pH 4,5, concentração de adsorvente igual a 7 g.L⁻¹ a 25 °C. Obtendo capacidade adsorptiva de 7 mg.g⁻¹ para concentração inicial de 100 mg.L⁻¹.

Sekirifa *et al.* (2013) fizeram uso das sementes de Deglet-Nor, uma fruta típica do sul da Argélia, para obter carvão ativado, como adsorvente para remoção do 4-clorofenol. A semente foi carbonizada a 700 °C por 2 horas, seguida de ativação física com CO_2 a 900 °C durante 2 horas. O equilíbrio da adsorção foi alcançado após 72 horas de contato. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais, tendo uma capacidade adsorptiva de 340-390 mg.g⁻¹ na concentração inicial de 500 mg.L⁻¹ e concentração de adsorvente de 4 g.L⁻¹.

Han *et al.* (2013) utilizaram carvão preparado a partir de madeira, como adsorvente para remoção de fenol, cobre e zinco. O material foi carbonizado a 500°C durante 1 hora

seguido de ativação física com fluxo de vapor de água a $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, na temperatura de 800°C durante 45 min. O processo adsorptivo foi realizado em velocidade de agitação de 200 rpm a 20°C , concentração de adsorvente igual a $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e solução de pH 7,0. Foi comparada capacidade adsorptiva em mistura molar de cobre e zinco (1:1), obtendo capacidade adsorptiva máxima de $0,03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,005 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Para o fenol, a maior capacidade adsorptiva foi $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para concentração inicial de $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Giraldo e Moreno-Piraján (2014) realizaram o estudo da remoção de fenol utilizando carvão ativado fisicamente a partir de casca do ovo de galinha utilizando 25 g do material, a temperatura de 700°C por 4 horas na vazão de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. A concentração inicial utilizada na avaliação do equilíbrio foi de $45\text{-}800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em pH $5,7 \pm 0,2$. O processo adsorptivo foi conduzido em velocidade de 150 rpm a 25°C e concentração de adsorvente igual a $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais, tendo uma capacidade adsorptiva máxima de $192,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ com tempo de equilíbrio de 48 horas.

Abdelwahab *et al.* (2015) utilizaram carvão preparado a partir da folha de goiabeira, como adsorvente, para remoção de íons Cd^{+2} . O carvão foi ativado quimicamente com solução de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durante 24 horas. O equilíbrio da adsorção foi alcançado após 1 hora de contato. O processo adsorptivo foi conduzido em velocidade de agitação igual a 250 rpm, pH 6,7 e concentração de adsorvente no nível de $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Modelo de pseudo segunda ordem com concentração inicial de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, foi aplicado obtendo capacidade adsorptiva de $19,15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Cano, Gutierrez e Perez (2016) utilizaram casca de laranja como precursor de carvão ativado fisicamente com vapor de água e carvão ativado quimicamente com NaOH , na adsorção de fenol e Cu^{+2} . A adsorção foi conduzida utilizando 0,004 g de adsorvente em 100 mL de solução, velocidade de agitação de 180 rpm, a 25°C , o pH das soluções foram de 7 e 5 para fenol e Cu^{+2} , respectivamente. A capacidade máxima obtida para o fenol foi de $13,91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e para o Cu^{+2} foi de $67,32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Embora o carvão ativado seja o principal adsorvente no processo de adsorção, estudos para remoção de fenol ou cádmio (Cd^{+2}) utilizando resíduos agrícolas e materiais naturais também foram utilizados sem modificação, tais como: serragem de madeira (OFOMAJA, 2011), casca de castanha de caju (KUMAR *et al.*, 2012), casca de ovo de galinha (DARAEI *et al.*, 2013) folha de goiabeira (ABDELWAHAB *et al.*, 2015),

Ofomaja (2011) utilizou serragem de madeira para remoção de 4-nitrofenol em solução aquosa, em processo adsorptivo a velocidade de 200 rpm a $26 \pm 4^\circ\text{C}$, com concentração de adsorvente igual a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ e granulometria do matéria entre 150 e 400 μm . A solução foi mantida em pH 4. A capacidade de adsorção foi de 15 mg.g^{-1} com concentração inicial de 120 mg.L^{-1} . Após 90 minutos o equilíbrio foi alcançado.

Kumar *et al.* (2012) utilizaram casca de castanha de caju na remoção de cádmio (Cd^{+2}). A capacidade adsorptiva foi de $10,83 \text{ mg.g}^{-1}$ para concentração inicial utilizada de 50 mg.L^{-1} em pH igual a 5, atingindo o equilíbrio após 30 minutos. O processo de adsorção foi conduzido na velocidade de 120 rpm com concentração de adsorvente igual a 3 g.L^{-1} e granulometria entre 0,074 e 0,59 mm.

Daraei *et al.* (2013) utilizaram casca de ovo de galinha como adsorvente na remoção de fenol. O pH utilizado nos ensaios foi 9. O processo adsorptivo foi realizado a velocidade de 150 rpm a 25°C , com material de granulometria igual a 0,84 mm. A capacidade adsorptiva foi de $0,55 \text{ mg.g}^{-1}$ com concentração inicial de 30 mg.L^{-1} , atingindo o equilíbrio após 30 minutos.

Abdelwahab *et al.* (2015) utilizaram folha de goiabeira sem modificação como adsorvente para remoção de cádmio (Cd^{+2}). O processo adsorptivo foi conduzido com adsorvente de granulometria igual a 0,187 mm, na velocidade de agitação igual a 250 rpm, pH 6,7 e concentração de adsorvente no nível de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Seguiu modelo de pseudo segunda ordem, alcançando o equilíbrio após 90 minutos de contato. A concentração inicial utilizada foi de 100 mg.L^{-1} , obtendo capacidade adsorptiva de $10,00 \text{ mg.g}^{-1}$.

Diversos resíduos lignocelulósicos são passíveis de aproveitamento para fabricação de carvão ativado como, por exemplo, a casca de amendoim; material rico em celulose, hemicelulose e materiais poliméricos (ZHONG *et al.*, 2012).

2.6.1 Casca de amendoim

De acordo com Food Agriculture Organization of United Nations (FAO), o amendoim é a quarta oleaginosa mais cultivada no mundo, ocupando cerca de 23 milhões de hectares. Em termos de importância comercial, essa oleaginosa fica atrás apenas da soja, algodão e colza (41,8%, 14,1%, 13,1% do total mundial, respectivamente) contribuindo com cerca de 10% da produção mundial de oleaginosas (FAO, 2016).

O Brasil ocupa o 11º lugar no *ranking*, com 237 mil toneladas e a área a ser colhida é de 79.627 hectares (EMBRAPA, 2013). A casca do amendoim representa 30% da produção do grão, normalmente utilizada como combustível para caldeira e alimento para gado. Entretanto nem toda casca produzida é utilizada sendo necessária uma destinação adequada (GATANI *et al.*, 2013).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a safra brasileira de cereais, leguminosas e oleaginosas terminou o ano de 2015 com uma produção de 209,5 milhões de toneladas, superando em 7,7% a de 2014. Já para 2016, é esperado uma produção de 210,7 milhões de toneladas, superando em 0,5% o número de 2015 (IBGE, 2016).

A casca de amendoim é um material lignocelulósico, constituído principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, conforme Tabela 3 (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1995). As estruturas moleculares do material lignocelulósico estão apresentadas no ANEXO B.

Tabela 3 – Composição lignocelulósica da casca de amendoim

Composto	Teor no material <i>in natura</i> (%)
Hemicelulose	5,80
Celulose	46,86
Lignina	37,31

Fonte: RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR (1995).

Alguns trabalhos retratam a utilização da casca de amendoim como precursor na preparação de adsorventes utilizados, por exemplo, para: remoção de tricloroetileno (AHMAD *et al.*, 2012); fenol (SILVA, 2015) e remoção de azul de metileno, Pb^{+2} , Cu^{+2} e Cd^{+2} (FANG *et al.*, 2016).

Ahmad *et al.* (2012) utilizaram casca de amendoim carbonizada para remoção de tricloroetileno. A pirólise ocorreu à temperatura de 700°C na taxa de 7°C. min⁻¹ em forno tipo mufla. O processo de adsorção foi conduzido na velocidade de agitação de 50 rpm por 48 horas a 25 °C, sendo a concentração do adsorvente igual a 0,3 g.L⁻¹ e pH da solução igual a 7.

O modelo de melhor ajuste foi Langmuir, capacidade adsortiva de 30,74 mg.g⁻¹ para concentração inicial de 20 mg.L⁻¹.

Silva (2015) utilizou casca de amendoim como precursor de carvão ativado fisicamente com CO₂ a 600 °C por 1 hora para remoção de fenol. O processo adsortivo foi conduzido em pH igual a 6,0, com velocidade de agitação de 300 rpm por 6 horas a 25 °C utilizando 0,1 g de adsorvente em volume de solução de 25 mL e granulometria menor que 0,090 mm. A capacidade adsortiva foi de 32,9 mg.g⁻¹ para concentração inicial de 300 mg.L⁻¹.

Fang *et al.* (2016) fizeram uso da casca de amendoim para obter carvão ativado fisicamente com CO₂ a 900 °C por 2 horas para remoção de azul de metileno, Pb⁺², Cu⁺² e Cd⁺². O processo adsortivo ocorreu na velocidade de 40 rpm durante 24 horas, com concentração de adsorvente igual a 3,33 g.L⁻¹ e granulometria entre 0,5 e 1,0 mm. A capacidade adsortiva obtida foi de 159,92 mg.g⁻¹ para azul de metileno, 29,00 mg.g⁻¹ para Pb⁺², 5,85 mg.g⁻¹ para Cu⁺² e 1,12 mg.g⁻¹ para Cd⁺².

Não foram encontrados trabalhos que relatassem o uso de adsorventes preparados a partir casca de amendoim para adsorção de fenol e Cd⁺² simultaneamente, o que torna a pesquisa atraente devido à necessidade de remoção dos diversos contaminantes presentes nos efluentes petroquímicos, compatibilizando questões ambientais e aumento do valor comercial do resíduo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado a metodologia para as atividades experimentais realizadas nesse trabalho, com preparação dos adsorventes e as técnicas utilizadas em sua caracterização. Em seguida, é feita a descrição da metodologia utilizada nos testes de adsorção com estudo cinético e de equilíbrio, com seus respectivos modelos. O fluxograma do processo experimental se encontra apresentada no APÊNDICE A.

3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

A casca de amendoim, usada como precursor, foi oriunda do município de Santa Maria da Boa Vista-PE, e transportada em sacos plásticos hermeticamente fechados até o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em maio de 2015, onde ocorreu a primeira lavagem com água corrente. O material foi colocado em estufa (marca QUIMIS, modelo Q-3178-22) a 100 ± 5 °C por 48 horas para secagem. O material seco foi triturado em moinho de facas tipo *Wylle*, lavado sucessivamente com água destilada, seco em estufa à temperatura de 100 ± 5 °C por 24 horas e acondicionados em frascos plásticos hermeticamente fechados e deixados à temperatura ambiente. Aproximadamente 25 gramas do material foi separado e denominado resíduo seco (Rs), a outra parte foi carbonizada.

A carbonização do material seco foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Silva (2015). Inicialmente o material permaneceu por 30 minutos a 100 °C, em seguida por uma hora a 200 °C e depois por uma hora a 350 °C, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, em forno tipo mufla (Marca Quimis). O material carbonizado foi então resfriado até a temperatura ambiente (25 ± 5 °C), sendo identificado como casca de amendoim carbonizada (C_C). Aproximadamente 150 gramas desse material foram utilizadas na preparação do carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A). Para a ativação física foram colocados 15 g da casca de amendoim carbonizada (C_C) em um reator de quartzo conectado a um forno elétrico (Marca Lindberg, Blue M). O material foi submetido a uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente (25 ± 5 °C) até 600 °C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL.min⁻¹. Após ter atingido a temperatura de 600 °C o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético ($20 \pm 0,5\%$ de oxigênio e $80 \pm 0,5\%$ de nitrogênio) na mesma vazão por tempo adicional de 1 hora.

Os materiais resíduo seco (Rs), casca de amendoim carbonizada (C_C), carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) foram classificados utilizando uma série de peneiras de Tyler com granulometria de 0,212 a 0,150 mm.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS

As propriedades físico-química dos adsorventes preparados foram caracterizadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA) no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE); adsorção/dessorção de N₂ através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para obtenção do volume poroso e tamanho médio de poros, difração de raios-X (DRX), para a identificação de compostos cristalinos e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) na identificação dos grupos funcionais presentes nos adsorventes, análises realizadas no Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) no LEAQ/UFPE, para determinação da carga superficial dos adsorventes.

Os materiais adsorventes após o estudo de equilíbrio de adsorção também foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) visando a elucidar possíveis modificações que possam ter ocorrido nos grupos funcionais.

3.2.1 Análise termogravimétrica

Método para determinação da perda ou ganho de massa de um material quando submetido ao aquecimento à temperatura programada, indicando as mudanças de fases em temperaturas diversas (SCHMAL, 2011). A curva resultante (TG) apresenta informações sobre estabilidade térmica, composição da amostra inicial e compostos intermediários que possam aparecer no decorrer da análise. Derivando a curva TG, é obtido a curva DTG, que demonstra a taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo.

Amostras dos adsorventes preparados foram submetidas a ensaios termogravimétricos para obtenção de temperaturas onde ocorreram perdas de massa. As análises termogravimétricas foram realizadas com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, sob vazão de 20 mL.min⁻¹ de N₂. Foram utilizadas 10 mg de material em cadinhos de platina que foram

aquecidos de 30 °C a 800 °C, em taxa de 5 °C.min⁻¹. Os resultados obtidos foram interpretados com o auxílio do *software Pyris Data Analysis* (Versão 11).

3.2.2 Caracterização textural

A caracterização textura permite determinar a área superficial do material. Essa é uma importante determinação físico-química, pois, quanto maior for a área superficial, maior será sua capacidade de adsorção. A determinação das propriedades texturais ocorre a partir de interpretações das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (AWOYEMI, 2011).

A área superficial específica foi determinada pelo método de fisissorção através da adsorção/dessorção de N₂ a 77 K (BET) no equipamento BELSORP-MINI da Bel Japan Inc, que analisa a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 333K sob vácuo (DEGASS) por 3 horas. O volume dos poros e diâmetro dos poros foram calculados pelo método *t-plot*.

3.2.3 Difração de raios-X

A identificação de compostos cristalinos pode ser obtida por difração de raios X (DRX), em que cada átomo contribui para o espectro de difração obtido, concedendo a verificação de mudanças estruturais. Os planos de difração e as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino permite descrever características específicas e únicas de cada substância cristalina (CULLITY, 1956 *apud* LIMA, 2016).

A análise de difração de raios-X (DRX), no difratômetro de raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE) ocorreu por meio da radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, na faixa de 2 θ de 5° a 80° com passo de 0,05° e intervalos de tempo de 2,0 s.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Trata-se de um método analítico com grande aplicação na área de química orgânica e também no estudo de minerais e compostos inorgânicos. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra gasosa, líquida e sólida de

características cristalina e/ou amorfa (COZZOLINO, 2015). Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas como característica de certas ligações, as quais correspondem a níveis de energia da molécula usada para informações estruturais de substâncias químicas (SCHMAL, 2011).

As análises foram realizadas em um espectrômetro de marca Bruker Tensor 27, baseadas na técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados foram apresentados através do *software* OPUS (Versão 7.2).

A avaliação da espectroscopia na região do infravermelho foi realizada nos adsorventes antes e após o contato com os adsorvatos (500 mg.L^{-1}), a fim de avaliar as possíveis modificações nos grupos funcionais decorrente do contato com adsorvato.

3.2.5 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH_{PCZ} fornece informações sobre a ionização de grupos funcionais de superfície e sua interação com as espécies em solução. Quando o pH de soluções for superior ao pH_{PCZ} , a superfície do sólido adsorvente é carregada negativamente e poderá interagir com espécies positivas. Enquanto, que para pH de soluções inferior ao pH_{PCZ} , a superfície do sólido é carregada positivamente e poderá interagir com espécies com cargas negativas (FIOL; VILLAESCUSA, 2008).

O experimento para obtenção do ponto de carga zero foi realizado colocando-se 0,1 g dos adsorventes em contato com água destilada, ajustando pH na faixa de 2 a 11 utilizando soluções de ácido clorídrico ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$) com auxílio de um medidor de pH (marca HANNA), sob agitação constante de 300 rpm. Após 24 h o pH foi medido novamente e em seguida construído o gráfico ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) vs. $\text{pH}_{\text{inicial}}$. O pH_{PCZ} é o valor de pH em que a curva intercepta o eixo do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, conforme Regalbuto (2016).

3.3 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Inicialmente foram preparadas soluções estoques 1000 mg.L^{-1} de Cd^{+2} a partir do nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) e de fenol cristal p.a. (ácido fênico, massa molar $94,11\text{ g.mol}^{-1}$, marca DINÂMICA). Por diluição dessas soluções foram preparadas as soluções

utilizadas nos estudos de adsorção monocomponentes e bicomponentes. Na mistura do fenol e Cd^{+2} ($M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$) as concentrações dos adsorvatos foram equivalentes.

Os ensaios de adsorção em banho finito foram realizados no LEAQ/UFPE, utilizando erlenmeyers de 125 mL, hermeticamente fechados, utilizando mesa agitadora (marca IKA, modelo KS 130 control). Ao término de cada ensaio, ocorreu a filtração e determinação dos teores de fenol e/ou Cd^{+2} antes e depois de cada experimento de adsorção.

A concentração de fenol presente na solução foi quantificada por meio do espectrômetro UV-Visível (marca THERMOSCIENTIFIC, modelo Genesys 10S) no comprimento de onda de 270 nm, através de uma curva analítica previamente validada, sendo o limite de detecção do método $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, o limite de quantificação $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e a faixa linear de trabalho de $0,5$ a 100 mg.L^{-1} .

Os teores de Cd^{+2} foram medidos utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama (marca VARIAN, modelo AA 240 FS – Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer) no comprimento de onda de 228,3 nm, utilizando mistura ar- C_2H_2 através de uma curva analítica previamente validada, sendo o limite de detecção do método $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$, o limite de quantificação $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$ e a faixa linear de trabalho de $0,1$ a 3 mg.L^{-1} .

O pH das soluções de trabalho foi definido tomando como base os estudos realizados por Silva (2015) para adsorção de fenol em carvão ativado a partir da casca de amendoim e com auxílio do *software* HYDRA & MEDUSA (Versão 6.4), obtendo-se um diagrama de equilíbrio químico para o cádmio (Cd^{+2}) conforme Puigdomenech (2004). O diagrama de equilíbrio químico fornece quais as possíveis espécies formadas com o íon em função do pH, prevendo a formação de precipitados e a faixa de pH ideal ao processo de adsorção. Para a utilização do programa foi necessário a conversão da concentração da solução de Cd^{+2} de mg.L^{-1} para mmol.L^{-1} .

A velocidade de agitação foi definida baseando-se em estudos realizados anteriormente por Silva (2015) que utilizou carvão ativado fisicamente com ar sintético (80% N_2 e 20% O_2) a partir da casca de amendoim para remoção de fenol.

3.3.1 Avaliação da massa do adsorvente

Nesse estudo foi avaliada a influência da massa de adsorvente em solução contendo fenol, Cd^{+2} , mistura de fenol e Cd^{+2} ($M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$).

A influência da massa do adsorvente foi analisada visando encontrar a melhor relação entre a massa de adsorvente e volume do adsorvato. Foram utilizados 50 mL de solução de fenol ou Cd^{+2} ou mistura de fenol e Cd^{+2} na concentração de 100 mg.L^{-1} para cada adsorvato em contato com 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 gramas de massa do adsorvente. Os ensaios foram realizados na velocidade de 300 rpm e tempo de 6 horas para garantir que o sistema atingiu o equilíbrio, conforme Silva (2015).

O cálculo da quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente foi obtido a partir da Equação 9:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{S} \quad (9)$$

sendo, q a capacidade adsorptiva (mg.g^{-1}); C_0 a concentração inicial (mg.L^{-1}); C_f a concentração final (mg.L^{-1}); V o volume da solução (L) e S a massa de adsorvente (g).

A partir da comparação das capacidades adsorptivas dos adsorventes (realizada nesse estudo), foram selecionados dois adsorventes que foram posteriormente avaliados nos estudos cinético e de equilíbrio.

3.3.2 Estudos cinético e de equilíbrio de adsorção para sistema monocomponente

O estudo cinético monocomponente foi realizado colocando-se em contato os adsorventes selecionados com soluções de cádmio (Cd^{+2}) e fenol, separadamente. Para o cádmio (Cd^{+2}) as concentrações das soluções utilizadas foram de 3; 5; 10; 15; 20; 25; 40; 60; 80; 100 mg.L^{-1} , identificados como C_3 ; C_5 ;...; C_{80} ; C_{100} , enquanto que para o fenol, devido rápida adsorção em baixas concentrações, foi necessário aumentar a concentração. Os ensaios foram realizados nas concentrações de 10; 15; 20; 25; 40; 60; 80; 100; 150; 200 mg.L^{-1} , identificados como C_{10} ; C_{15} ;...; C_{150} ; C_{200} . O tempo de contato para ambos adsorvatos foi de 0; 1; 5; 10; 30; 45; 60; 90; 120; 180; 240; 300; 360; 420; 480; 540; 600; 720 min, baseado em trabalho desenvolvido por ABDELWAHAB *et al.* (2015).

Para avaliar o comportamento cinético foram utilizados os modelos de cinética de pseudo primeira ordem (Equação 5), pseudo segunda ordem (Equação 6) e pseudo n ordem (Equação 7), além do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 8) para avaliação do mecanismo de adsorção na concentração de 100 mg.L^{-1} .

Para o estudo de equilíbrio monocomponente três modelos de isothermas foram utilizados: Langmuir (Equação 1), Freundlich (Equação 2) e Langmuir-Freundlich (Equação 3).

O ajuste dos modelos para o estudo cinético e de equilíbrio monocomponente foram realizados com o auxílio do *software Origin* (Versão 8.1), que permite obter gráficos e ajustes de equações não lineares, como modelos cinéticos e de equilíbrio monocomponente.

A precisão dos modelos foram avaliados utilizando o *Teste F*. Este teste foi utilizado para verificar se os modelos possuem diferenças significativas entre si. O valor de F é determinado pela razão entre as variâncias dos dois métodos (Equação 10):

$$F_{cal} = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (10)$$

O numerador é sempre a maior das duas variâncias. Na comparação do valor encontrado com o valor de F tabelado, se $F_{cal} \leq F_{tab}$ os dois métodos não apresentam diferenças significativas entre si. Porém, se $F_{cal} > F_{tab}$, o modelo B apresenta um melhor ajuste em relação ao modelo A, para um nível de 95% de confiança (MONTGOMERY, 2012).

No presente trabalho, também foi verificado o valor do coeficiente de correlação, segundo Ribani *et al.* (2004) o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), é considerado bom coeficiente de correlação ajuste de $R^2 > 0,90$.

3.3.3 Avaliação da competição no processo adsorptivo de fenol e Cd^{+2} em sistema bicomponente

Para o sistema bicomponente (fenol e Cd^{+2}), os experimentos de adsorção foram realizados no tempo determinado pelo estudo cinético monocomponente, conforme proposto por Meng, Zhang e Zhang (2008). Foram avaliadas misturas em que a concentração de um dos adsorvatos foi variada de 0 a 100 mg.L⁻¹ (adsorvato 1) e a concentração do outro era mantida constante (adsorvato 2) conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4 – Faixas de concentração utilizadas no estudo bicomponente para remoção de fenol e Cd^{+2} .

adsorvato 1 (mg.L¹)	adsorvato 2 (mg.L⁻¹)					
0	*	20	40	60	80	100
20	0	20	40	60	80	100
40	0	20	40	60	80	100
60	0	20	40	60	80	100
80	0	20	40	60	80	100
100	0	20	40	60	80	100

*- Branco

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização do resíduo seco (R_s), da casca de amendoim carbonizada (C_c) e do carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A), bem como estudo cinético e de equilíbrio monocomponente de fenol ou Cd^{+2} , e avaliação da adsorção competitiva entre fenol e Cd^{+2} .

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS

4.3.2 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) dos materiais resíduo seco (R_s), casca de amendoim carbonizada (C_c) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) estão apresentados na Figura 6.

Foram identificada três perdas de massa para o resíduo seco da casca de amendoim (R_s), para casca de amendoim carbonizada (C_c) e para carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A).

O resíduo seco da casca de amendoim (R_s) (Figura 6A) apresentou a primeira perda de massa de 10% em temperatura abaixo de 120°C, provavelmente devido à perda de umidade e/ou água de constituição. A segunda perda de massa ocorreu entre 120 e 400 °C, reduzindo sua massa de 95% para aproximadamente 40%, podendo ter ocorrido a degradação de materiais como a celulose e a hemicelulose. A partir de 400 °C a massa foi reduzida para aproximadamente 25% do total de sua massa inicial, provavelmente devido à lenta decomposição de frações da lignina.

Para o comportamento termogravimétrico da casca de amendoim carbonizada (C_c) (Figura 6B), observou-se uma perda de massa de cerca de 10% com o aumento da temperatura até 120°C, provavelmente devido à eliminação de umidade. Na faixa de 120 a 400°C, ocorre uma pequena redução de 5%, devido a decomposição da celulose e hemicelulose não degradadas na carbonização. A terceira e mais significativa perda ocorreu a partir de 400°C, quando a casca de amendoim carbonizada (C_c) reduziu até aproximadamente 50% do valor da massa inicial, devido a degradação da lignina.

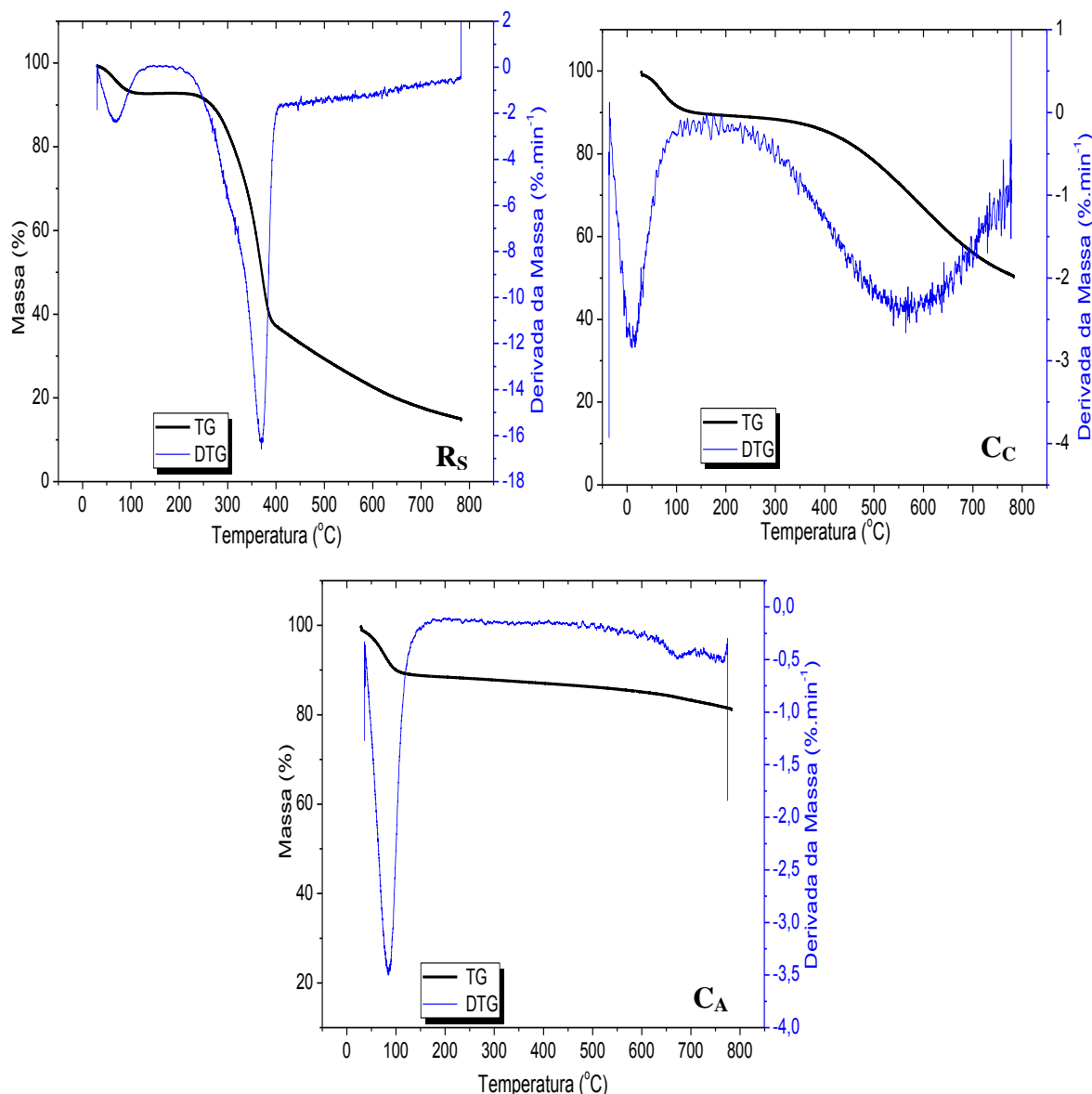


Figura 6 – Curva termogravimétrica para R_S, C_C e C_A.

O carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) teve comportamento de perda de massa semelhante com o aumento da temperatura até 120 °C, com perda de massa de aproximadamente 10%, provavelmente devido à perda de umidade e/ou água de constituição. A segunda perda de massa ocorre de forma linear em temperatura acima de 120 °C. Esse comportamento se deve a degradação de grande parte da celulose, hemicelulose e lignina na etapa de carbonização e ativação física.

O carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) apresentou maior estabilidade térmica em relação ao carvão sem ativação, provavelmente devido à degradação do material lignocelulósico durante ativação física à temperatura de 600 °C.

Comportamentos semelhantes foram observados em estudo realizado por Tongpoothorn *et al.* (2011) que utilizaram pinhão manso na preparação de carvão. Observaram três perdas de massa, sendo a primeira provavelmente devido à eliminação da umidade, a segunda possivelmente devido à eliminação de materiais voláteis e a terceira provavelmente referente à degradação de estruturas como a lignina.

Miao *et al.* (2013) a partir de estudos termogravimétricos com carvão ativado da palha de soja, também observaram três perdas de massa. A primeira (30-100 °C) e a segunda (200-500 °C), provavelmente devido perda de umidade e degradação do material, respectivamente. A terceira foi observada a partir de 600 °C provavelmente devido à decomposição da lignina.

4.3.3 Caracterização textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os materiais resíduo seco (R_S), casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) estão apresentados na Figura 7.

De acordo com a IUPAC as curvas da Figura 7 indicam que as isotermas são do tipo IV, tendo como principal característica a histerese, fenômeno de condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos, indicando transição de microporosidade para mesoporosidade (THOMMES *et al.*, 2015).

Zhong *et al.* (2012) utilizaram a adsorção de nitrogênio para determinação da porosidade do carvão da casca de amendoim ativado quimicamente. Observaram isotermas mistas do tipo I e IV, que sugerem que o material possuía características de sólido microporoso com desenvolvimento considerável de material mesoporoso.

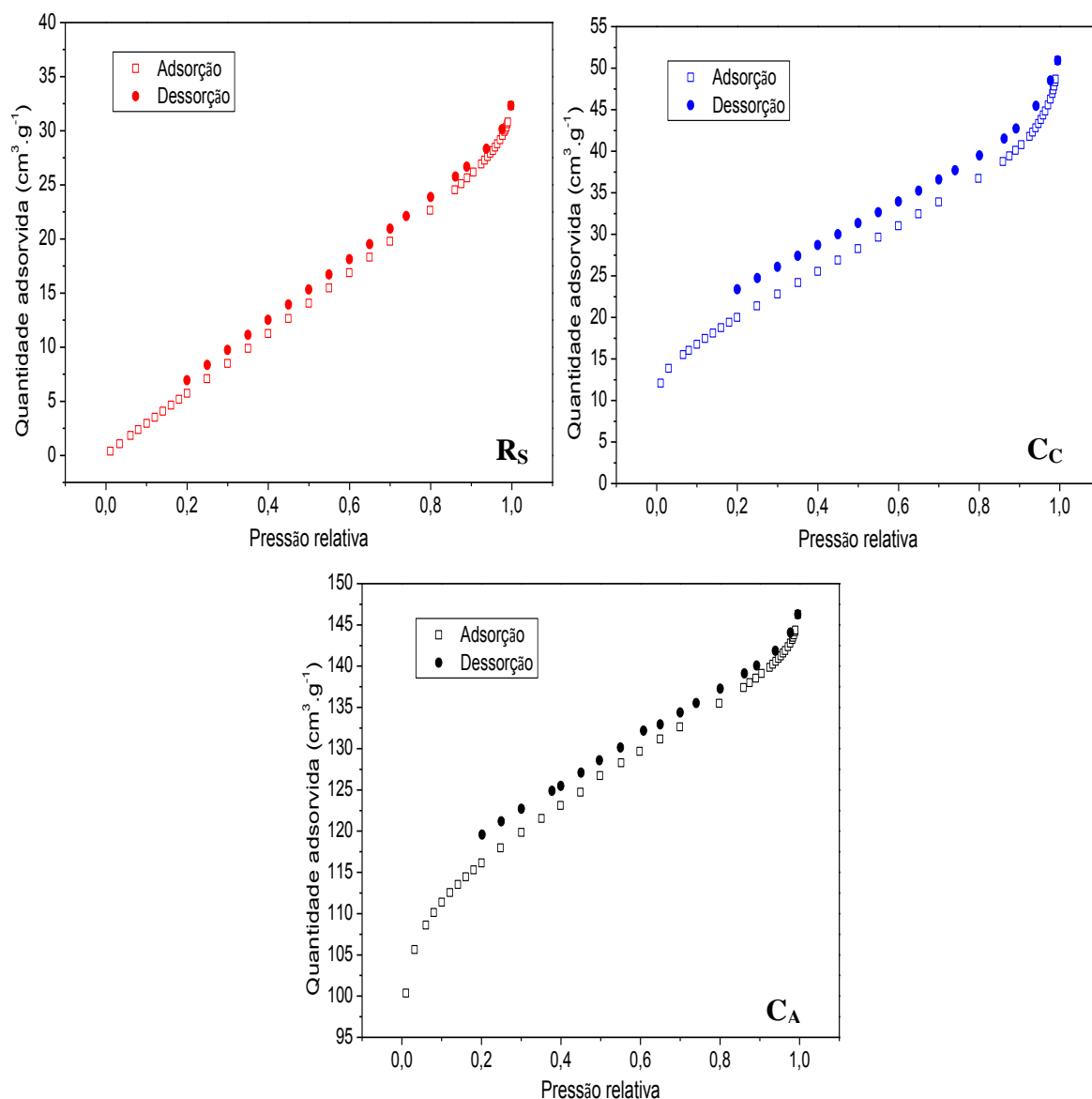


Figura 7 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para R_S , C_C e C_A .

A área superficial específica (S_{BET}) e o volume e diâmetro dos poros, estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para R_S , C_C e C_A .

Amostra	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Volume do poro ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro do poro (Å)
R_S	47,5	0,047	39,224
C_C	72,7	0,073	40,326
C_A	393,8	0,222	22,546

Analisando a Tabela 5 verificou-se um aumento na área superficial e no volume de poros para casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado

fisicamente com ar sintético (C_A), obtidos por tratamento de carbonização e ativação do carvão com ar sintético quando comparado com o material apenas seco. De acordo com Maneerung *et al.* (2016) esse aumento pode estar relacionado ao desenvolvimento da estrutura do poro após a carbonização e/ou ativação, podendo envolver três etapas principais: (1) abrir os poros inacessíveis, (2) surgimento de novos poros, e (3) aumentando os poros existentes. Segundo trabalho desenvolvido pelo mesmo autor utilizado carvões ativados preparados a partir de biomassa lenhosa, ocorreu aumento da área superficial (172,24 para 776,46 $m^2.g^{-1}$) e do volume dos poros (0,121 para 0,657 $cm^3.g^{-1}$) após ativação física com CO_2 .

A variação no valor obtido para os diâmetros de poro para os adsorventes preparados encontram-se na faixa de mesoporosos (diâmetro do poro de 20-500 Å), de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Resultado semelhante ao obtido por Han *et al.* (2015) para carvões preparados a partir da casca de amendoim, confirmando o que foi observado nos gráficos da Figura 7.

4.3.4 Difração de raios-X

Na Figura 8 estão apresentados os resultados de DRX para os adsorventes preparados. Observou-se a presença de três picos na região de 18°, 21° e 34° para o resíduo seco (R_S), dois picos na região 21° para casca de amendoim carbonizada (C_C) e dois picos na região de 31° e 44° para carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A), indicando a formação de uma reduzida estrutura cristalina de carbono correspondente às reflexões da estrutura de microcristais tipo grafite, o que está de acordo com Tongpoothorn *et al.* (2011). Segundo Bohli *et al.* (2015), a presença de poucos picos acentuados, evidencia característica típica de material amorfo.

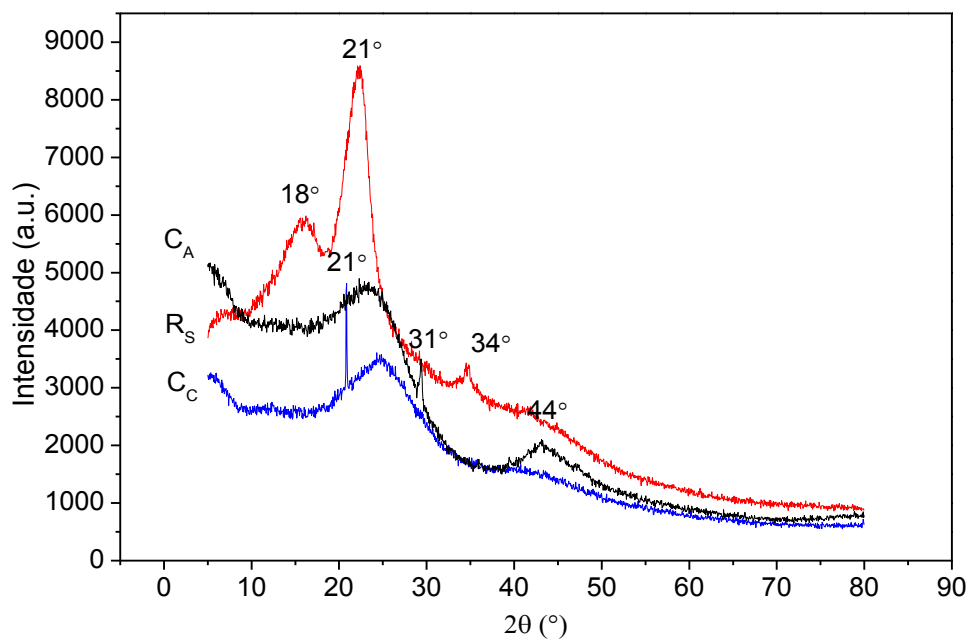


Figura 8 – Difratoograma de raios-X resíduo para R_S , C_C e C_A .

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A análise FT-IR possibilitou observar os efeitos da carbonização e ativação no tipo de grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes, baseando-se no aumento e/ou redução de intensidade de frequência vibracional nos grupos funcionais característicos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais antes e após o contato com fenol, Cd^{+2} e $M_{\text{fenol}+Cd}^{+2}$ na região de 500 a 4000 cm^{-1} , estão apresentados nas Figuras 9 a 11.

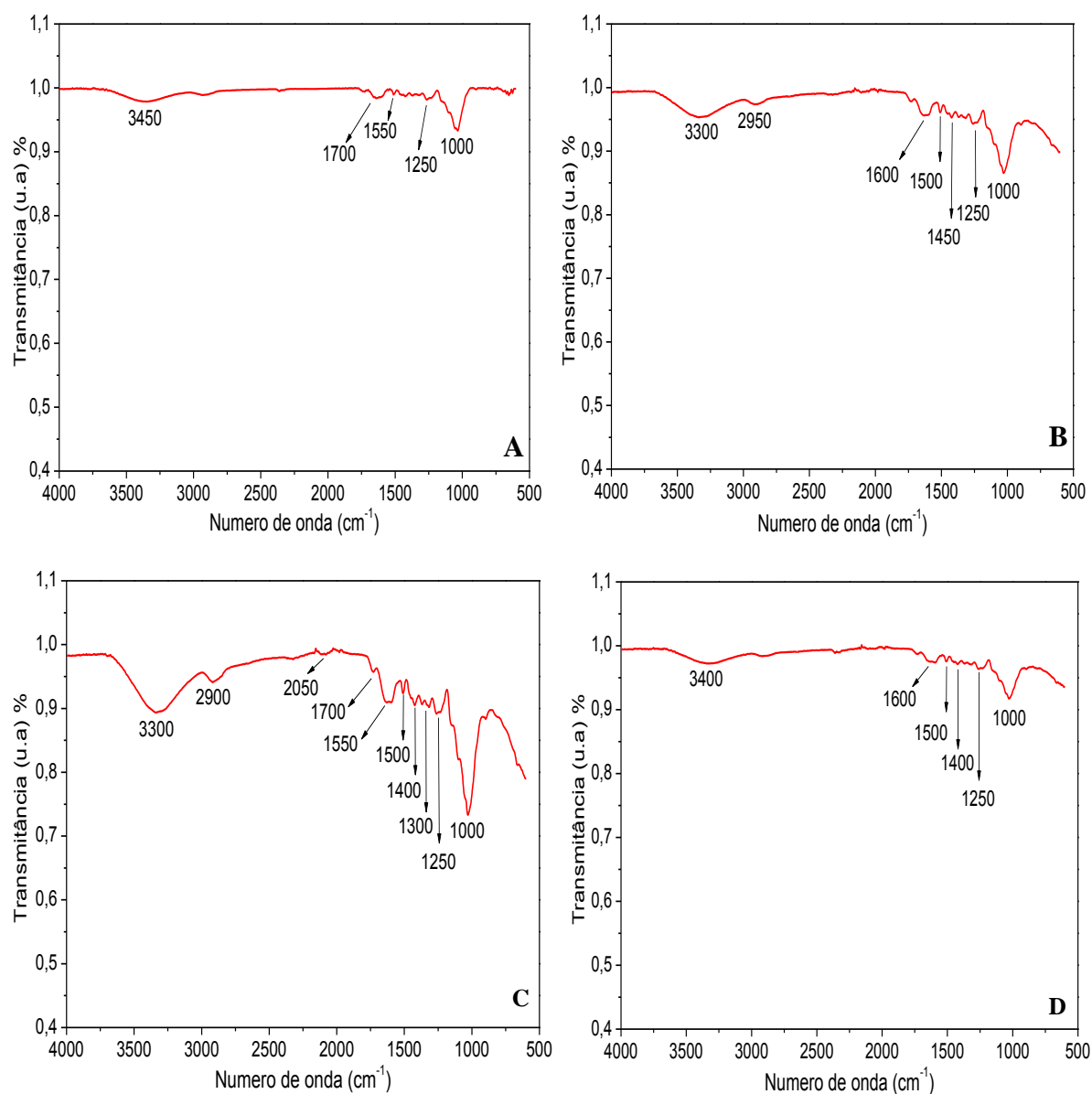


Figura 9 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para adsorvente Rs: A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd^{+2} ; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd^{+2} + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212mm; tempo = 6 h; $C_0 = 500 \text{ mg. L}^{-1}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.

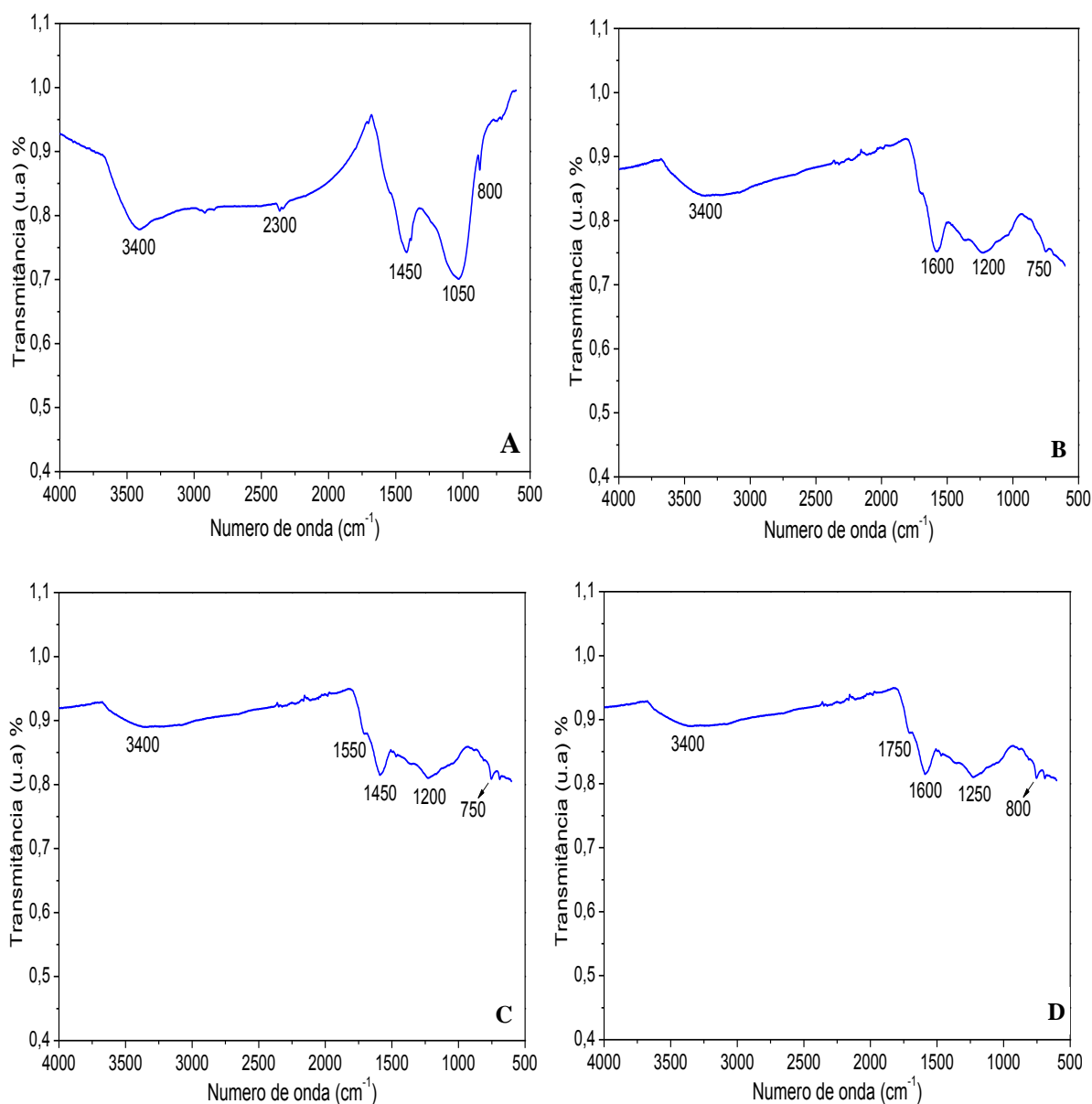


Figura 10 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o adsorvente C_c: A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd⁺²; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd⁺² + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212mm; tempo = 6 h; C₀= 500 mg. L⁻¹ e velocidade de agitação = 300 rpm.

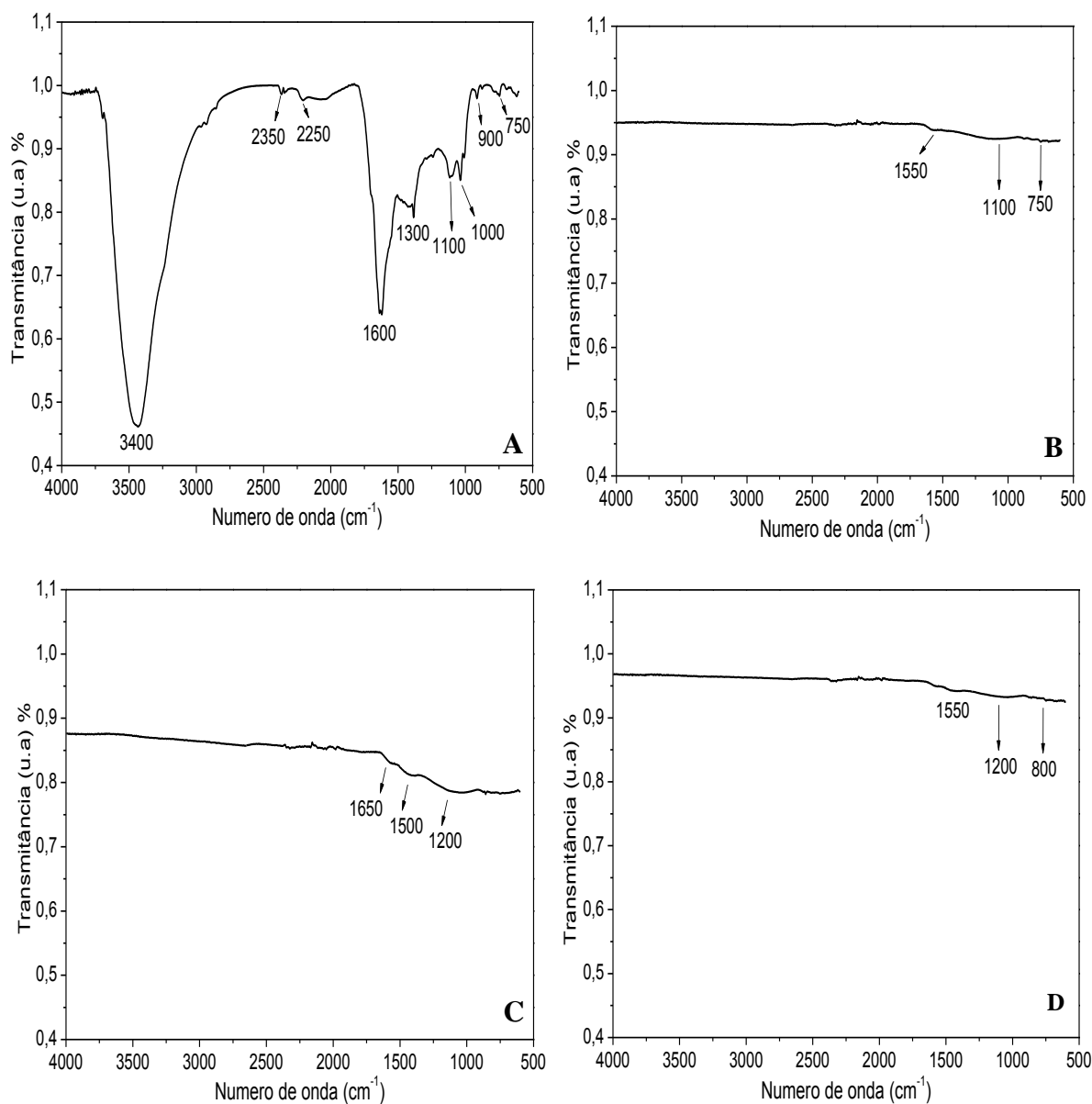


Figura 11 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o adsorvente C_A : A – antes do contato com adsorvato; B – após o contato com adsorvato Cd^{+2} ; C – após o contato com adsorvato fenol e D – após o contato com adsorvato Cd^{+2} + fenol. Condições: granulometria = 0,150-0,212mm; tempo = 6 h; C_0 = 500 mg. L^{-1} e velocidade de agitação = 300 rpm.

De acordo com as Figuras 9, 10 e 11, os grupos funcionais presentes nos adsorventes (R_s , C_C , C_A) antes e depois do contato com o adsorvato estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Grupos funcionais presentes no R_S , C_C e C_A antes e depois do contato com adsorvato.

Número de onda (cm^{-1})						Grupos Funcionais
$R_{S(a)}$	$R_{S(d)}$	$C_{C(a)}$	$C_{C(d)}$	$C_{A(a)}$	$C_{A(d)}$	
3450	3400	3400	3400	3400	3750-3450	-OH
-	3000	-	2950	-	3000	-CH ₂
-	-	2300	2300	3350-2250	2400-2300	-CH/CH ₂ /CH ₃
1700	1700	-	-	1600	1600	-CO/COOH
1550	1300	1450	1400	1300	1400	-CN
1000	1000	1050	1050	1100-1000	1200-1000	-CO/C=O
600	-	800	800	900-750	900	polissacarídeos
600	600	750	750	750	750	CH ₂

*- (a)- antes, (d)- depois

O aparecimento de diferentes compostos/íons e o aumento da intensidade dos picos estão relacionados à degradação componentes presentes na casca de amendoim (lignina, celulose e hemicelulose), quando submetida aos processos de pirólise e/ou de ativação. A hemicelulose quando degradada libera elevada quantidade de carboxilas (-COOH), no caso da celulose quando sofre deterioração de sua estrutura há a liberação de monóxido de carbono (-CO), proveniente da quebra de ligações nos grupos carbonila e carboxila (-C=O e -COOH), enquanto que a ruptura de ligações na lignina libera, o que está de acordo com trabalho realizado por Yang *et al.* (2007). A presença do grupo OH⁻ se deve, possivelmente, a existência de hemicelulose e celulose não degradadas durante a carbonização e/ou ativação (CANTRELL *et al.* (2012).

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier observados nas Figura 9, 10 e 11 mostram a presença de vibrações fracas e fortes na região de 4000 – 500 cm^{-1} , indicando a presença de grupos funcionais diversos. As bandas localizadas entre 3450 e 3400 cm^{-1} são características do alongamento vibracional de -OH em grupos funcionais de álcool ou fenol (ABDELWAHAB *et al.* 2015); as bandas localizadas entre 2400 e 2300 cm^{-1} são bandas de -CH/CH₂/CH₃ (ANGIN, 2014), não observadas no resíduo seco (R_S). Espectros localizados entre 1600 e 1700 cm^{-1} são bandas de C-O/-COOH, já as bandas entre 1300 e 1400 cm^{-1} correspondem ao espectros de CN. Os espectros entre 1200 e 1000 cm^{-1} são característica de grupos -CO/C=O, para as bandas entre 900 e 800 cm^{-1} , são espectros de

estruturas de polissacarídeos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Finalmente para as bandas entre 600 e 750 cm^{-1} são espectros do grupo funcional CH_2 (KUMAR *et al.*, 2012).

De acordo com Zhong *et al.* (2012), as bandas localizada em 2362 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} e 1215 cm^{-1} demonstram que a casca de amendoim contém material lignocelulósico, como lignina, um polímero amorfo complexo, que é constituído por grupos alcino, carbono, ligações cabono e éter.

Resultados semelhantes foram obtidos por Maneerung *et al.* (2016) que realizaram estudos de espectroscopia de infravermelho com biomassa lenhosa ativada fisicamente. O material apresentou principalmente os grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH). Além disso os autores observaram enriquecimento de grupo hidroxila (-OH) na superfície do carvão, provavelmente causado pelo adsorção de moléculas de água no carvão. De acordo com os autores a presença do grupo hidroxila (-OH) pode melhorar significativamente a eficiência de adsorção.

Embora os espectros de FT-IR dos materiais após o contato com Cd^{+2} , fenol, e $\text{M}_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$ sejam semelhantes ao dos materiais antes do contato com adsorvatos, observou-se uma diminuição nas intensidades das bandas para o adsorvente carbonizado C_C e para C_A , adsorvente ativado fisicamente. Além disso, foi observado uma pequena diminuição na intensidade dos espectros quando o adsorvente em contato com a mistura bicomponente ($\text{M}_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$) indicando disputa pelos sítios livres e a ligação entre fenol e Cd^{+2} e surgimento de bandas localizadas entre 3000 e 2950 cm^{-1} , correspondente ao espectro de $-\text{CH}_2$ de acordo com Kumar *et al.* (2012).

Esse resultado é semelhante ao obtido por Abdelwahab e Amin (2013), que utilizando esponja vegetal como adsorvente, observaram decaimento na intensidade bandas de adsorção FT-IR após o contato com o fenol. Segundo Senturk *et al.* (2009), isso se deve a ocupação dos grupos funcionais (-OH, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{O}$) pelo fenol, demonstrando que o fenol foi adsorvido na superfície e na camada intermediária do adsorvente.

Abdelwahab *et al.* (2015), realizaram estudos utilizando folha de goiabeira na adsorção de Cd^{+2} , obtiveram resultados semelhantes com intensidade de bandas fracas após o contato com Cd^{+2} . De acordo com os autores isso indica a dominância da interação iônica que ocorre durante a adsorção de Cd^{+2} . Já para o resíduo seco (Rs) ocorre um aumento na intensidade das bandas, assim como surgimento de outros grupos funcionais, indicando baixa capacidade adsortiva.

4.3.6 Determinação do ponto de carga zero

Os pontos de carga zero para determinação da carga superficial dos adsorventes (R_S , C_C , C_A) preparados a partir da casca de amendoim estão apresentados na Figura 12.

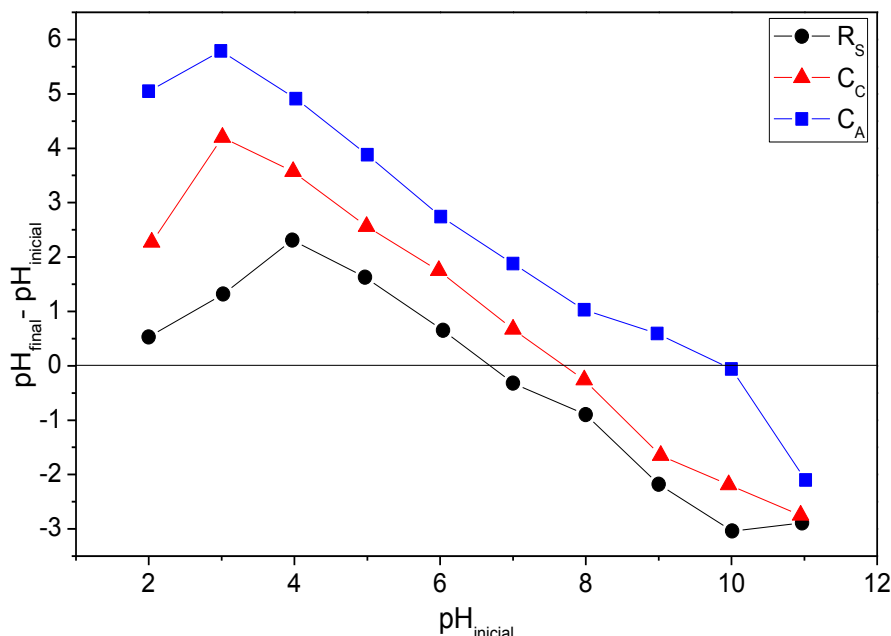


Figura 12 – Ponto de carga zero para R_S , C_C e C_A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 24 h, $T = 25 \pm 1$ °C e velocidade de agitação = 300 rpm.

Conforme Figura 12, a intersecção da curva com o eixo horizontal da escala de $pH_{inicial}$, ocorreu em pH 6,9 para resíduo seco (R_S), 7,9 para o carvão casca de amendoim carbonizada (C_C) e 10,0 para o carvão C_A . Observa-se a modificação superficial dos adsorventes através da pirólise e/ou ativação física. O adsorvente C_A possui maior carga superficial positiva, podendo interagir com espécies de carga negativa com maior facilidade quando comparado ao adsorvente carbonizado, C_C , e ao resíduo seco, R_S .

Trabalhos relatam carga superficial semelhantes em adsorventes preparados a partir de resíduos agrícolas: Schwantes *et al.* (2015), utilizando resíduo de bagaço de mandioca sem modificação, encontraram pH_{pcz} igual a 6,17; Liu *et al.* (2012), que obtiveram pH_{pcz} no valor de 7,8 para carvões obtidos através da pirólise da palha de trigo e com Rodrigues *et al.* (2011) que encontraram pH_{pcz} no valor de 9,7 para carvão ativado, por fluxo de CO_2 , obtido a partir do caroço de abacate.

De acordo com Silva (2015), o pH inicial da solução fenólica teve baixa influência sobre a capacidade adsorptiva para pH inferior ao pH_{pcz} que foi aproximadamente 10 para

carvão ativado fisicamente com CO_2 . Portanto pH de valor igual a 6, natural da solução fenólica, é uma alternativa atraente para a realização dos experimentos.

A fim de garantir que o processo de adsorção ocorra sem o fenômeno da precipitação do metal cádmio (Cd^{+2}), mascarando os resultados obtidos, foi utilizado o *software HYDRA & MEDUSA*, que forneceu diagrama de equilíbrio químico para o cádmio (Cd^{+2}), obtendo-se uma faixa de pH em que não existe possibilidade de ocorrer precipitação. Os diagramas para menor concentração (3 mg.L^{-1}) e para maior concentração (100 mg.L^{-1}) de cádmio (Cd^{+2}) utilizadas nesse trabalho, estão apresentados na Figura 13.

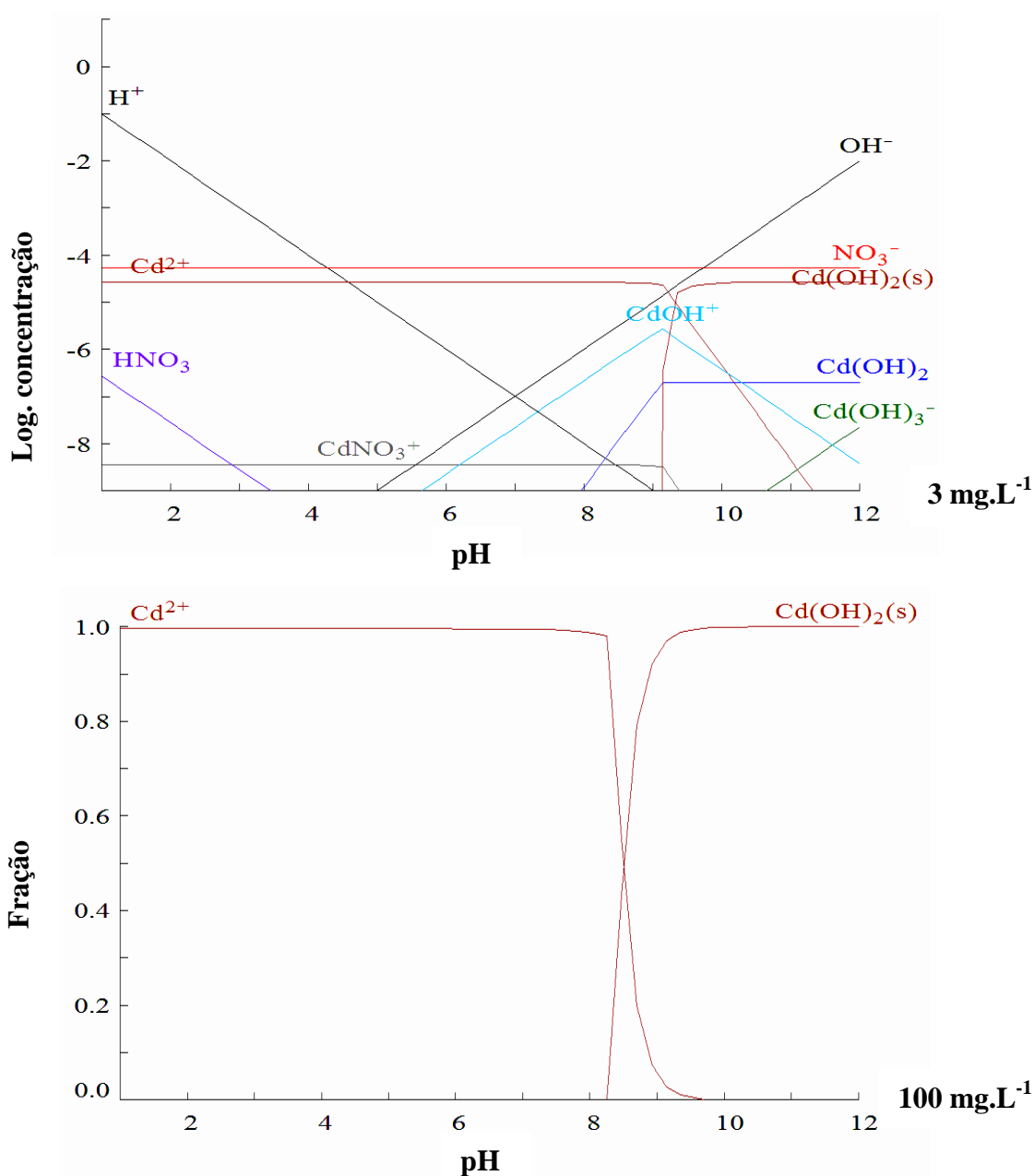


Figura 13 – Diagrama de especiação do Cd^{+2} para o equilíbrio químico para a menor concentração (3 mg.L^{-1}) e maior concentração (100 mg.L^{-1}).

De acordo com os diagramas, Cd^{+2} apresenta-se em sua forma adsorvida para valores na faixa abaixo de pH 8,0 (faixa H^+) para menor concentração (3 mg.L^{-1}) e para pH menores que 8,0 (faixa Cd^{+2}) para maior concentração (100 mg.L^{-1}), ocorrendo precipitação de Cd^{+2} na forma de óxidos (PUIGDOMENECH, 2004).

Diante do exposto, os processos de adsorção monocomponente foram realizados sem ajuste de pH da solução de fenol (pH 6,0) e Cd^{+2} (pH 7,0). Para a mistura bicomponente o pH foi de 6,2, valor dentro da faixa de pH determinado.

4.2 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

4.2.1 Avaliação da massa do adsorvente

Na Figura 14 estão apresentados os resultados do estudo da influência da massa dos adsorventes para o resíduo seco (R_S), casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A).

Conforme Figura 14, a capacidade adsortiva (q , mg.g^{-1}) diminui com o aumento da massa do adsorvente independente do adsorvente e do adsorvato estudado, em vista da menor razão adsorvato/adsorvente. Exceto para massa de 0,05 g em que a capacidade foi menor devido a pequena massa de adsorvente presente em 50 mL de solução. Observou-se também que para massa de 1,0 g, os valores de q são semelhantes (4 mg.g^{-1}), apresentando baixa capacidade adsortiva para altas concentração de adsorventes.

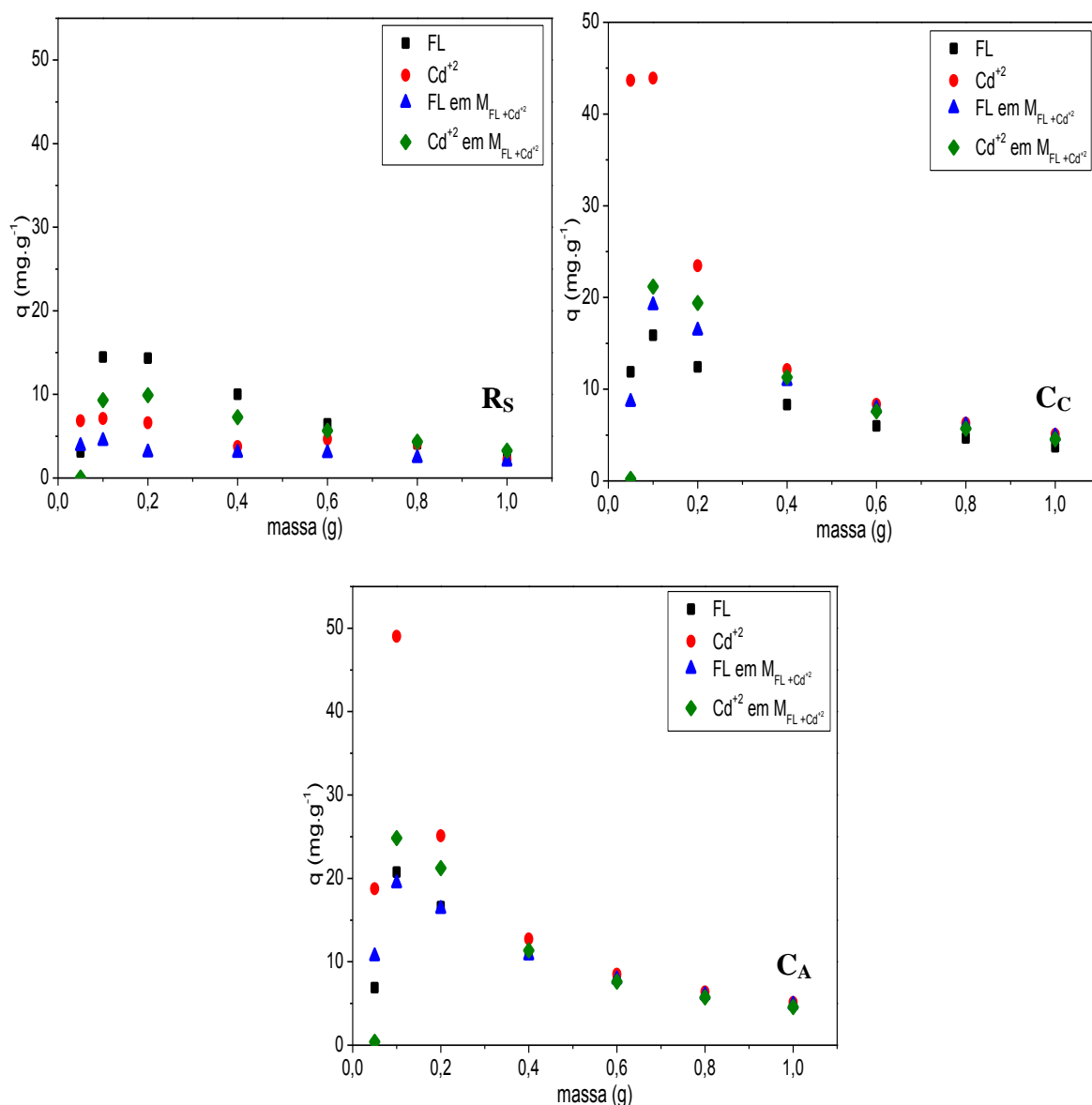


Figura 14 – Influência da massa dos adsorventes R_S, C_C e C_A. Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 6 h; C₀= 100 mg. L⁻¹, volume de solução = 50 mL, T = 25 ± 1 °C e velocidade de agitação = 300 rpm.

A maior capacidade adsorptiva para todos os materiais avaliados foi obtida para massa de 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução, que correspondeu a 2 g.L⁻¹, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Capacidade adsortiva na concentração dos adsorventes R_S , C_C e C_A de 2 g.L⁻¹. Condições: granulometria = 0,150-0,212mm, tempo = 6 h, $T = 25 \pm 1$ °C, $C_0 = 100$ mg. L⁻¹ e velocidade de agitação = 300 rpm.

Contaminante	q (mg.g ⁻¹)		
	R_S	C_C	C_A
fenol	14,16	15,87	20,74
Cd⁺²	7,11	43,90	49,02
fenol em $M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$	4,45	19,19	19,42
Cd⁺² em $M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$	9,32	21,18	24,84

Conforme pode ser observado na Tabela 7, a capacidade adsortiva aumenta com a modificação da área superficial, devido ao aumento da área e volume dos poros, mediante a pirólise e a ativação, conforme observado na análise textural. Verificou-se um aumento na capacidade adsortiva do fenol, Cd⁺², fenol em $M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$ e Cd⁺² em $M_{\text{fenol} + \text{Cd}^{+2}}$ quando em contato com o carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) comparado ao resíduo seco (R_S), de aproximadamente de 50%, 600%, 340%, 170%, respectivamente.

Foi observado que na mistura existe uma competição entre o fenol e o cádmio (Cd⁺²), para a casca de amendoim carbonizada (C_C) e para o carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) a capacidade adsortiva do fenol foi semelhante ao obtido no estudo monocomponente, provavelmente devido o fenol adsorver primeiro já que a superfície do material se encontra carregada positivamente no pH da solução de estudo, o que favorece a adsorção do fenol conforme o estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em relação ao cádmio (Cd⁺²) a capacidade adsortiva reduziu a metade uma vez que os sítios já se encontram parcialmente preenchidos pelo fenol.

Em relação ao adsorvente carbonizado (C_C), foi contatada a competição entre fenol e Cd⁺² pelos poros dos adsorventes, assim como interação entre os adsorvatos, justificando a capacidade adsortiva semelhante para a mistura, pois uma vez ocorrendo interação entre fenol e Cd⁺² a adsorção ocorre simultaneamente para os dois adsorvatos, comportamento já elucidado na espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

Para o carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) ocorre diminuição da intensidade dos picos para o adsorvente após o contato com os adsorvatos, evidenciando boa capacidade adsortiva para os contaminantes utilizados sejam em sistemas monocomponente ou bicomponente, corroborando com os resultados obtidos na análise de

FT-IR. Assim como para a casca de amendoim carbonizada (C_C), foi observado a competição pelos poros dos adsorventes e a interação com fenol e Cd^{+2} .

Orozco, Mendez e Flores (2015) utilizaram carvão ativado comercial (AW 1104) para remoção de cádmio (Cd^{+2}) em sistema monocomponente e quando em mistura com fenol (1:1 mmol.L⁻¹). Para o sistema monocomponente obtiveram capacidade adsortiva de 21 mg.g⁻¹ com concentração inicial de 79 mg.L⁻¹. Quando em sistema bicomponente com o fenol com concentração inicial de 34 mg.L⁻¹, ocorreu diminuição na capacidade adsortiva de 16,4 mg.g⁻¹ para 9,9 mg.g⁻¹.

Jain *et al.* (2016) utilizaram flor e caule de girassol como precursor de carvão para remoção de Ni^{+2} , Cd^{+2} e Cr^{+6} em sistemas monocomponentes, bicomponentes (1:1) e tricomponentes (1:1:1). O processo adsortivo foi realizado utilizando 0,2 g de adsorvente em 50 mL de solução, em pH 6,0, com velocidade de agitação de 180 rpm por 180 minutos. Para o Cd^{+2} em sistema monocomponente foi observado capacidade máxima adsortiva de 28 mg.g⁻¹ para o carvão a partir da flor de girassol, enquanto que para o carvão a partir do caule de girassol foi de 36 mg.g⁻¹ na concentração inicial de 112,41mg.L⁻¹. No estudo da competição em sistema bicomponente, a concentração inicial do Cd^{+2} foi mantida fixa, em 224, 82 mg.L⁻¹, enquanto que a concentração do Ni^{+2} e Cr^{+6} teve sua concentração variando entre 29,35-117,39 mg.L⁻¹ e 26,00-104,00 mg.L⁻¹, respectivamente. Com o aumento da concentração de Ni^{+2} , a capacidade adsortiva foi reduzida de 20 mg.g⁻¹ para 13 mg.g⁻¹ quando em contato com o no carvão a partir da flor de girassol, e para o carvão a partir do caule de girassol a capacidade adsortiva de 22 mg.g⁻¹ diminui para 14 mg.g⁻¹. Já para o Cd^{+2} quando em mistura com Cr^{+6} , a capacidade adsortiva decai de 18 mg.g⁻¹ para 11 mg.g⁻¹ e para carvão a partir da flor de girassol e de 20 mg.g⁻¹ para 13 mg.g⁻¹ no carvão a partir do caule de girassol.

Baseando-se na caracterização dos adsorventes: resíduo seco (R_S), casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) e no presente estudo, os dois adsorventes com maior capacidade adsortiva: casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) foram selecionados para os estudos cinéticos monocomponente e de equilíbrio monocomponente/ bicomponente.

4.2.2 Estudo cinético de adsorção para sistema monocomponente

As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de evolução cinética dos contaminantes fenol e cádmio (Cd^{+2}), respectivamente, em contato com os adsorventes, casca carbonizada (Cc) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A).

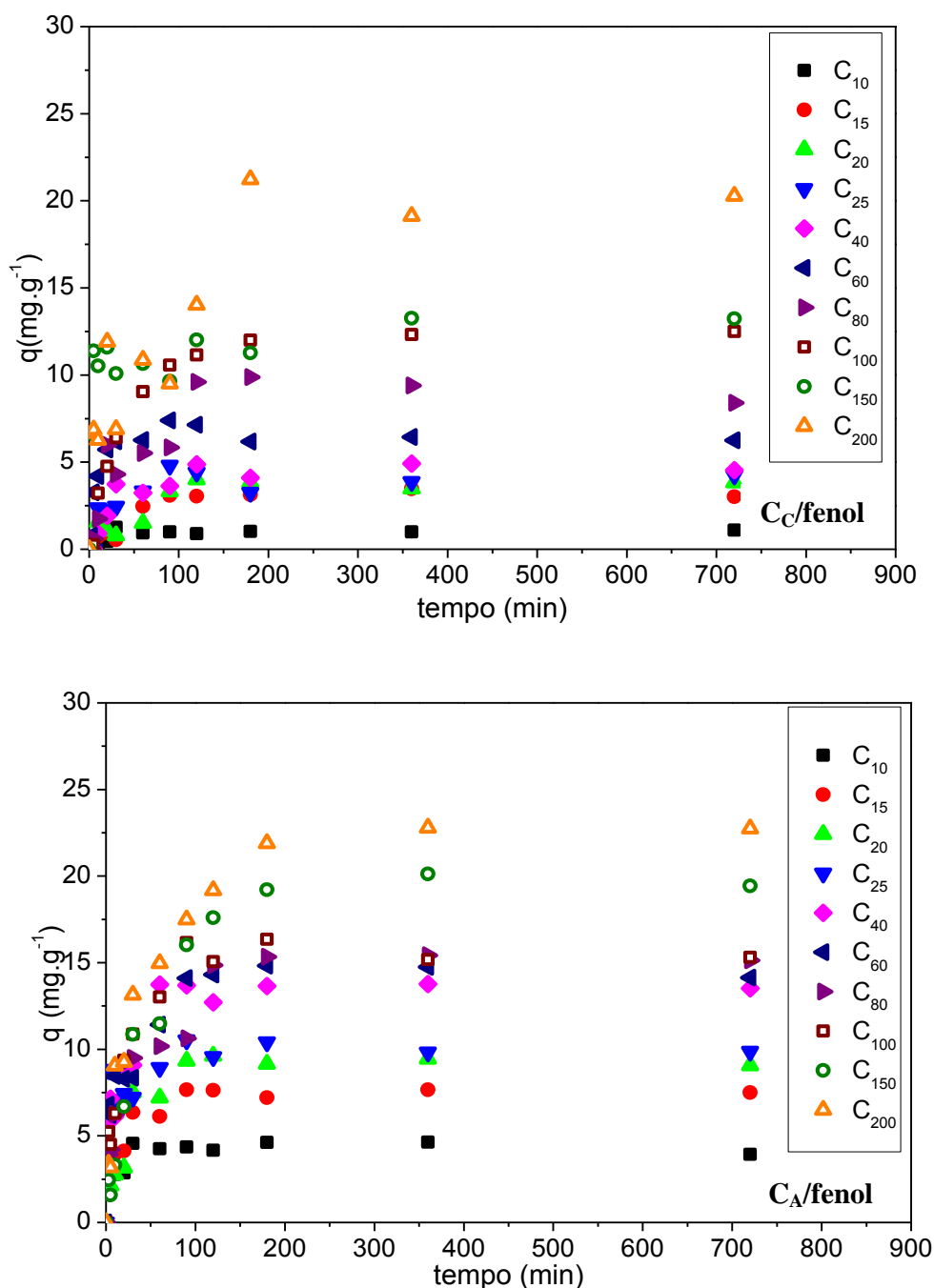


Figura 15 – Evolução cinética da adsorção do fenol para C_C e C_A .
Condições: granulometria = 0,150-0,212mm, $T = 25 \pm 1$ °C e velocidade de agitação = 300 rpm.

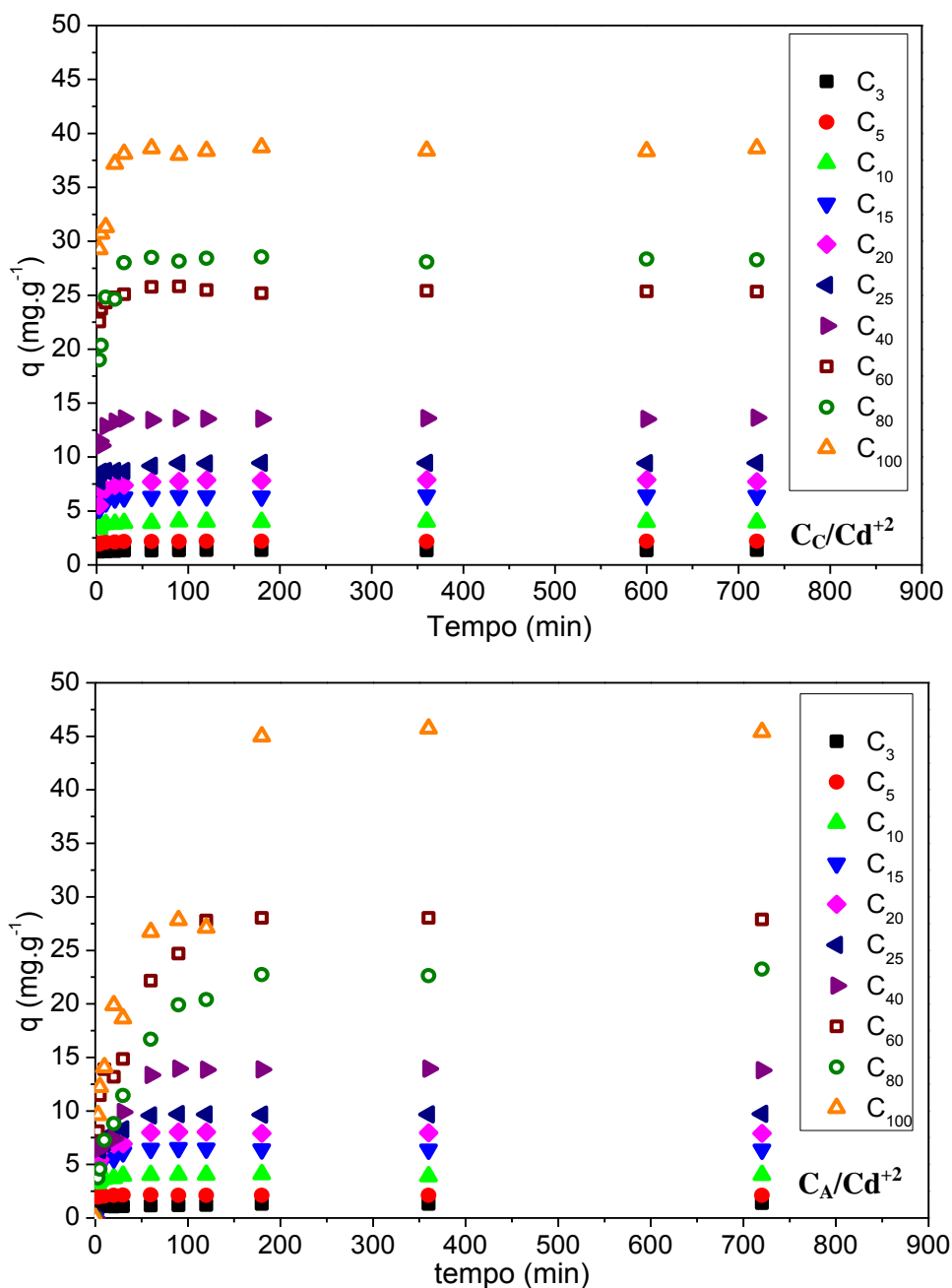


Figura 16 – Evolução cinética da adsorção do Cd^{+2} para C_c e C_a . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm, $T = 25 \pm 1$ °C e velocidade de agitação = 300 rpm.

Observa-se que a adsorção dos contaminantes aumenta rapidamente nos tempos iniciais de adsorção (até 120 minutos), e diminui a velocidade de adsorção próxima ao equilíbrio (180 minutos), para ambos os materiais adsorventes. Provavelmente isso ocorre devido a grande quantidade de sítios vazios no início da adsorção, com o aumento do tempo essa quantidade diminui e começa a ocorrer forças repulsivas das moléculas do fenol e Cd^{+2} já adsorvidos nos sítios.

A Figura 17 ilustra a curva de evolução cinética da adsorção do fenol e Cd^{+2} na concentração de 100 mg.L^{-1} e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e pseudo n ordem.

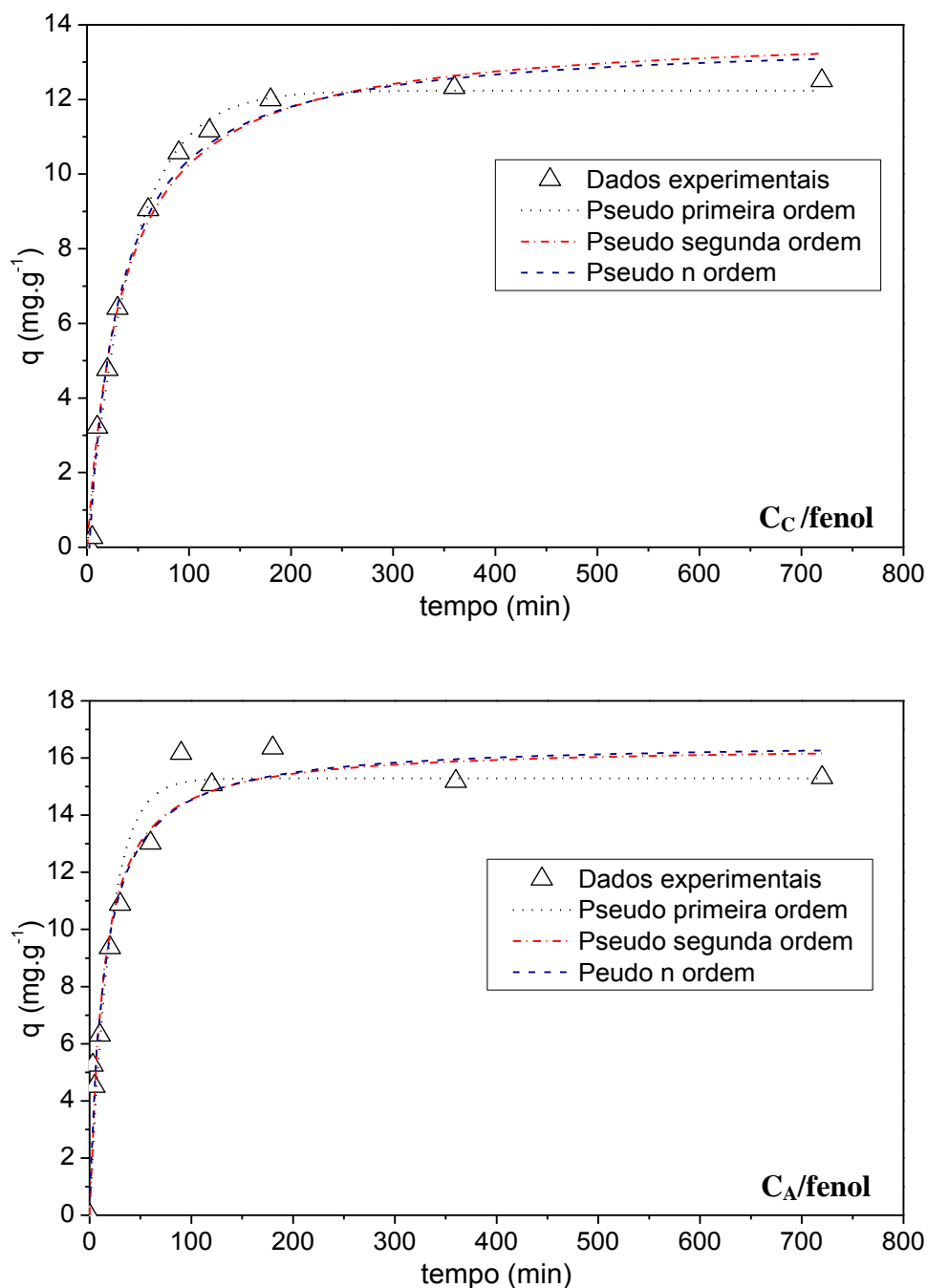


Figura 17 – Evolução cinética da adsorção do fenol para C_C e C_A . Condições: granulometria = $0,150-0,212 \text{ mm}$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação = 300 rpm .

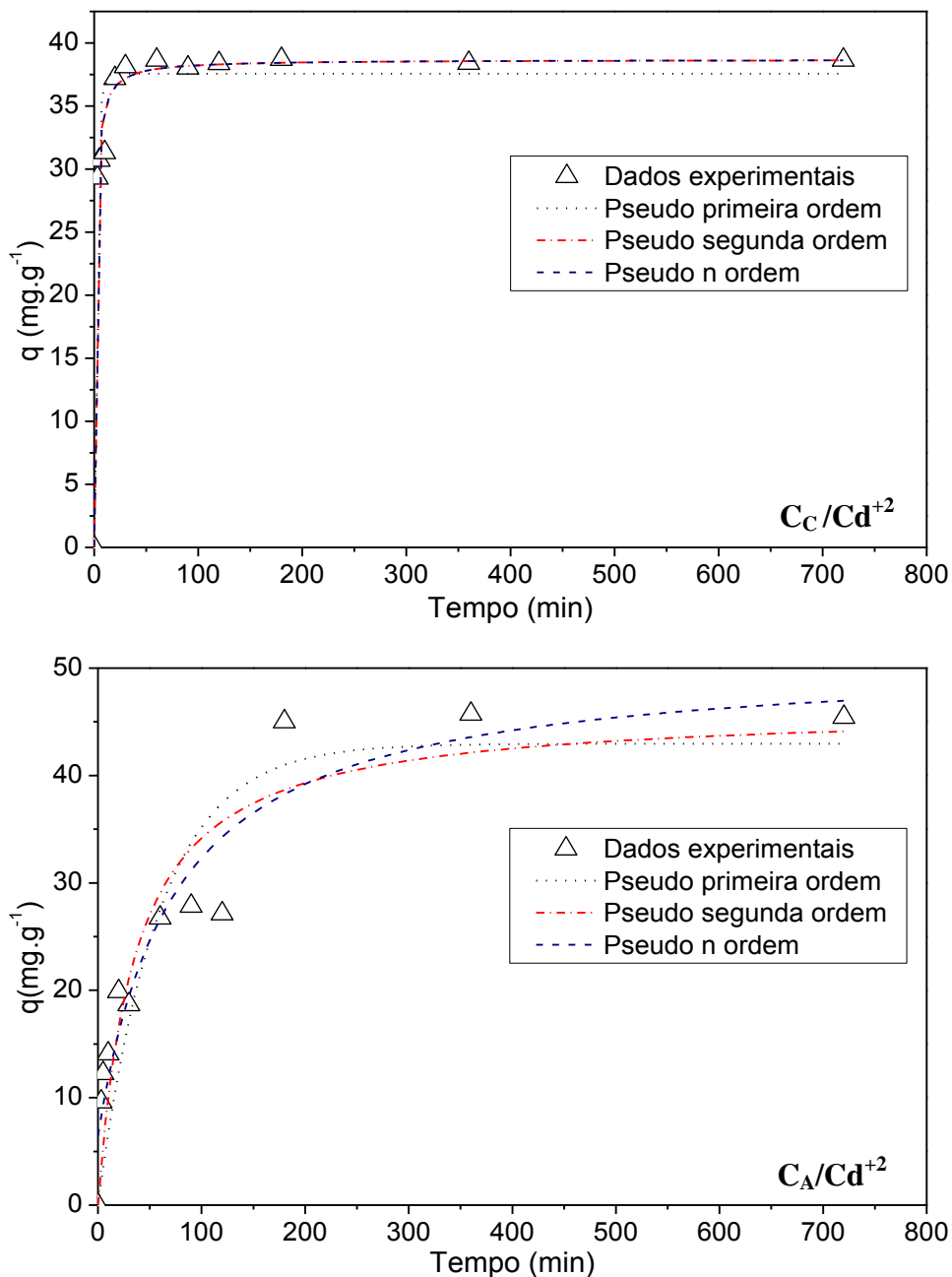


Figura 18 – Evolução cinética da adsorção do Cd^{+2} para C_C e C_A . Condições: granulometria = 0,150-0,212 mm; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação = 300 rpm.

Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e pseudo n ordem para a casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) estão disponíveis nos APÊNDICES B e C.

Os modelos pseudo segunda ordem e pseudo n ordem se sobrepõe para ambos os carvões, indicando que a maior taxa de adsorção ocorreu no início do processo, conforme Tseng *et al.* (2014).

A partir dos resultados do teste F , $F_{cal} < F_{tab}$ (2,85), considerando-se um nível de confiança de 95%, não existindo diferença significativa entre os três modelos para os ajustes aos dados do fenol para o adsorvente carbonizado (C_C) e para o adsorvente ativado (C_A). Pelos resultados obtidos para o Cd^{+2} a partir do teste F , verificou-se que para o modelo de pseudo primeira ordem, $F_{cal} > F_{tab}$ (2,85), apresentando diferença significativa aos demais modelos para o adsorvente carbonizado (C_C) e para o adsorvente ativado (C_A).

Com base nos parâmetros cinéticos calculados para o modelo pseudo-segunda ordem foi calculada a velocidade de adsorção inicial h ($g \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) através da Equação 7 (APÊNCIDES B e C). Observou-se que para o C_C , a velocidade inicial aumentou com o aumento da concentração, enquanto que para o C_A a concentração inicial não teve influência na velocidade de adsorção inicial. O modelo de difusão intrapartícula de Morris (q_t vs. $t^{1/2}$) está apresentado na Figura 19 para concentração de 100 mg. L^{-1} .

Os dados foram representados por três faixas lineares e não passando pela origem com valores da constante C foram diferentes de zero. A primeira faixa linear do gráfico sugere que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo, representando o efeito de camada limite. A segunda faixa linear mostra um processo de adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula e a terceira faixa linear é a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir, provavelmente devido à baixa concentração do soluto em solução conforme Abdelwahad e Amin (2013) e Gulnaz, Saygideger e Kusvuran (2005).

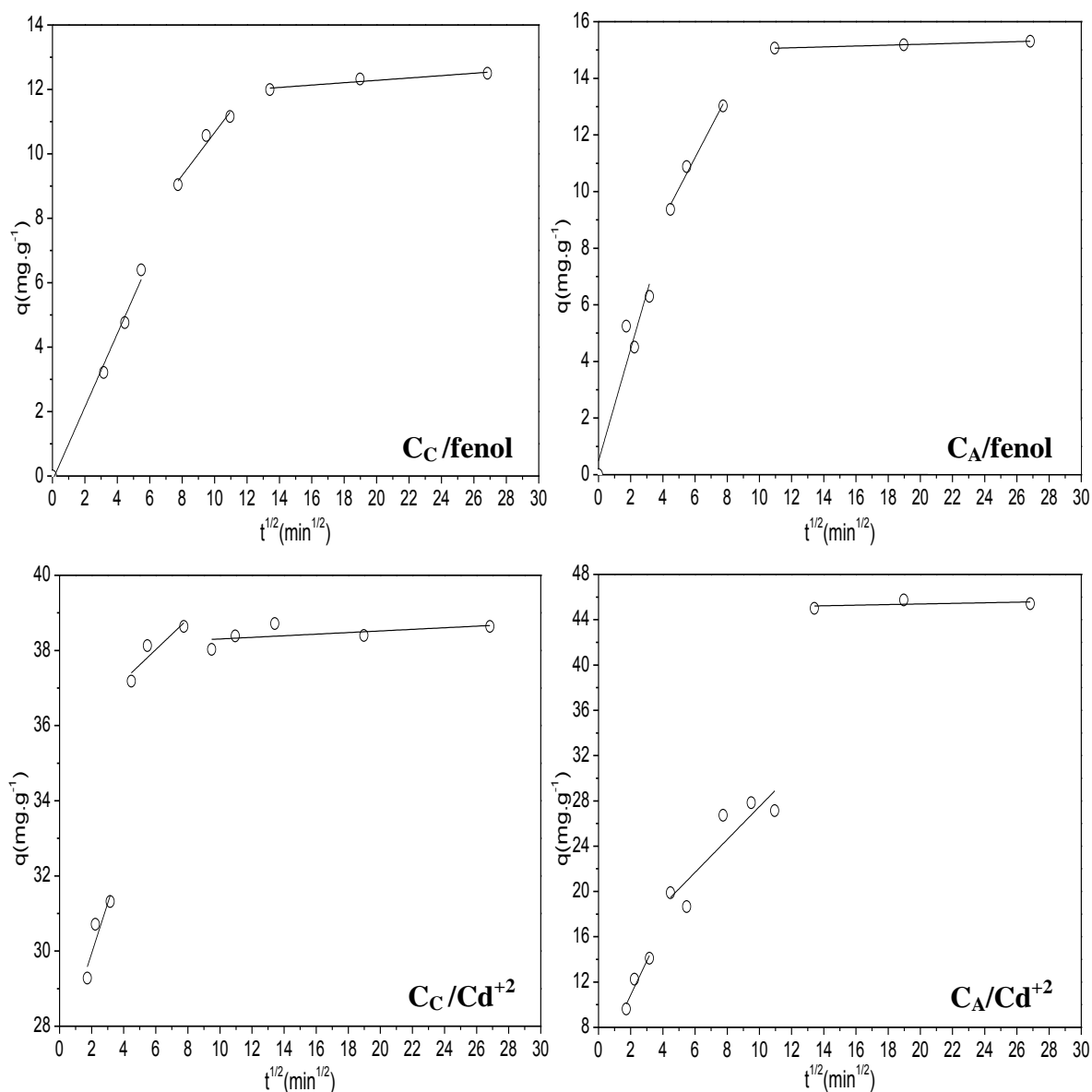


Figura 19 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para fenol e Cd^{+2} para C_C e C_A .

De acordo com a Tabela 9, em que está apresentada a avaliação de cada região separadamente, o aumento nos valores da constante C demonstra o aumento da camada limite na região, e consequentemente maior resistência à difusão.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris para C_C e C_A para concentração inicial de 100 mg.L^{-1} .

Fenol			
Parâmetros C_C	k_{dif} $\text{mg.}(\text{g.min}^{0.5})^{-1}$	C (mg g^{-1})	R^2
Região 1	$1,139 \pm 0,078$	$0,339 \pm 0,101$	0,986
Região 2	$0,665 \pm 0,136$	$4,007 \pm 1,294$	0,919
Região 3	$0,037 \pm 0,010$	$11,547 \pm 0,205$	0,862
Parâmetros C_A	k_{dif} $\text{mg.}(\text{g.min}^{0.5})^{-1}$	C (mg g^{-1})	R^2
Região 1	$1,978 \pm 0,474$	$0,485 \pm 1,006$	0,845
Região 2	$1,087 \pm 0,131$	$4,672 \pm 0,793$	0,971
Região 3	$0,016 \pm 0,004$	$14,892 \pm 0,008$	0,998
Cd^{+2}			
Parâmetros C_C	k_{dif} $\text{mg.}(\text{g.min}^{0.5})^{-1}$	C (mg g^{-1})	R^2
Região 1	$1,328 \pm 0,561$	$27,281 \pm 1,375$	0,697
Região 2	$0,407 \pm 0,166$	$35,582 \pm 1,007$	0,713
Região 3	$0,021 \pm 0,018$	$38,093 \pm 0,312$	0,849
Parâmetros C_A	k_{dif} $\text{mg.}(\text{g.min}^{0.5})^{-1}$	C (mg g^{-1})	R^2
Região 1	$2,985 \pm 0,834$	$4,892 \pm 2,042$	0,855
Região 2	$1,453 \pm 0,425$	$12,862 \pm 3,402$	0,727
Região 3	$0,048 \pm 0,026$	$44,862 \pm 0,976$	0,624

Conforme pode ser observado na Tabela 8, para ambos os adsorventes têm-se k_{dif1} (Região 1) > k_{dif2} (Região 2) > k_{dif3} (Região 3), indicando uma diminuição da difusão intrapartícula à medida que o fenol e Cd^{+2} são adsorvidos pelos adsorventes, devido à baixa concentração de adsorvato na solução, de acordo com Arthy e Saravanakumar (2013). Com a diminuição da difusão, maior será o efeito da camada limite no processo adsorativo C_1 (Região 1) < C_2 (Região 2) < C_3 (Região 3).

4.2.3 Estudo de equilíbrio de adsorção para sistema monocomponente

As isotermas de adsorção e os ajustes não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich estão apresentadas na Figura 20 (fenol) e Figura 21 (Cd^{+2}) para a casca de amendoim carbonizada (C_C) e carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) no tempo de equilíbrio de 180 minutos.

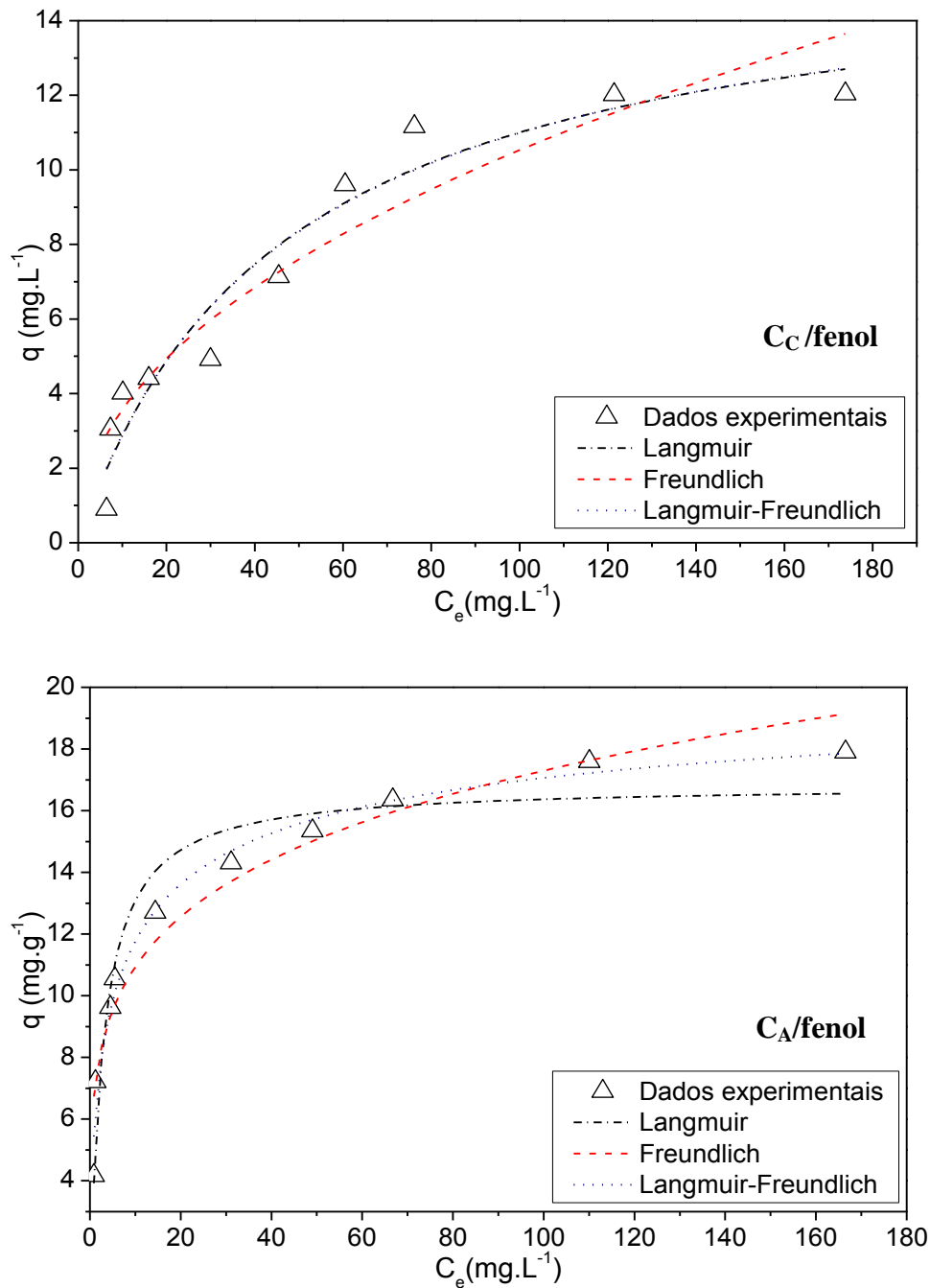


Figura 20 – Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para fenol, com os ajustes não lineares dos modelos para C_C e C_A .

De acordo com a Figura 20, observou-se que os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich se sobrepõem para o adsorvente carbonizado (C_C), já para o adsorvente ativado (C_A), ocorre diferença entre os modelos. Os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_C e C_A na remoção do fenol.

Modelo	Parâmetro	C_C	C_A
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	15,99±1,69	16,84±0,64
	K_L	0,02±0,01	0,35±0,07
	S_L^2	8,54	12,42
	R^2	0,94	0,92
Freundlich	K_F	1,22±0,30	6,92±0,54
	n	2,14±0,30	5,03±0,50
	S_F^2	13,42	10,38
	R^2	0,90	0,94
Langmuir-Freundlich	$q_{m\acute{a}x}$	16,32±4,30	21,00±2,11
	K_{LF}	0,02±0,01	0,37±0,05
	n	1,02±0,29	1,88±0,33
	S_{LF}^2	8,01	3,36
	R^2	0,93	0,98
	$F_{cal(1-2)}$	1,57	1,20
	$F_{cal(1-3)}$	1,06	3,70
	$F_{cal(3-2)}$	1,68	3,09
	F_{tab}	2,86	2,86

*- 1-Langmuir; 2-Freundlich; 3-Langmuir-Freundlich

A partir dos resultados encontrados para o teste F , F_{cal} (Tabela 10) < $F_{tab}(2,86)$, para um nível de 95% de confiança, não existiu diferença significativa entre os três modelos avaliados para o carbonizado (C_C). Para o carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A) existiu diferença F_{cal} (Tabela 10) > $F_{tab}(2,86)$ entre o modelo de Langmuir-Freundlich em relação aos demais modelos.

De acordo com a Tabela 10, os valores de n para C_C e C_A estão entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável do fenol nos adsorventes estudados. Valores de K indicam maior capacidade adsortiva do fenol no adsorvente ativado C_A , quando comparado com carbonizado C_C , resultado semelhante foi obtido na comparação da capacidade máxima adsortiva ($q_{m\acute{a}x}$) dos adsorventes.

Embora as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich tenham apresentado bons ajustes aos dados experimentais, o modelo de Langmuir-Freundlich foi preferível, devido ao menor resíduo ($S_R^2 = 8,01$).

A Figura 21 apresenta os ajustes dos modelos Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich na remoção de Cd^{+2} para o C_C e C_A .

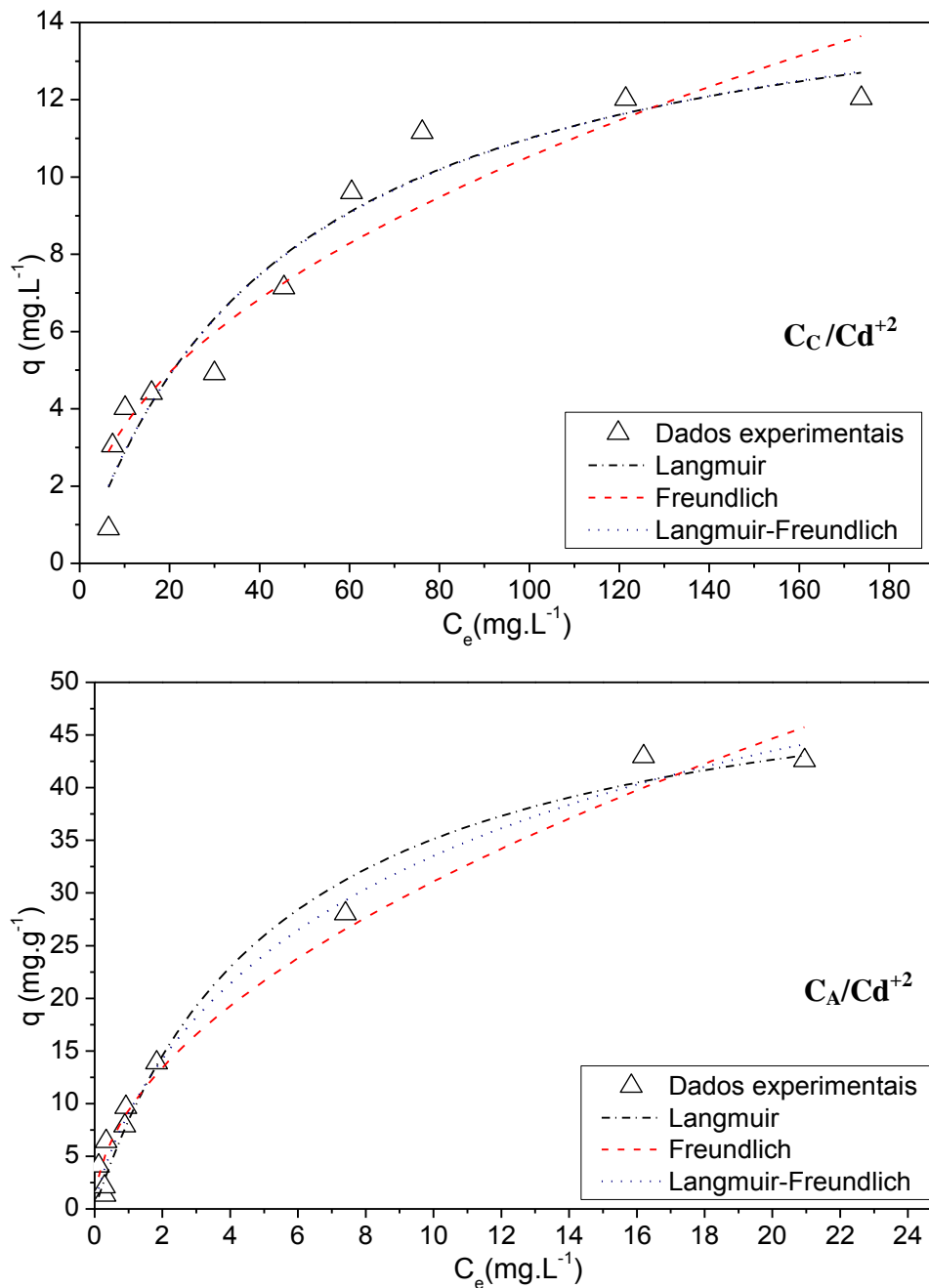


Figura 21 – Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para Cd^{+2} , com os ajustes não lineares dos modelos para C_C e C_A .

Observa-se na Figura 21 que para C_C ocorre sobreposição do modelo de Langmuir e Langmuir-Freundlich e para C_A não ocorre sobreposição dos modelos, um comportamento semelhante foi observado para o fenol. A Tabela 10 apresenta os parâmetros dos modelos avaliados na adsorção de Cd^{+2} no C_C e C_A .

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_C e C_A na remoção do Cd^{+2} .

Adsorvnete			
Modelo	Parâmetro	C_C	C_A
Langmuir	q	$36,02 \pm 2,71$	$54,27 \pm 3,88$
	K_L	$0,34 \pm 0,07$	$0,18 \pm 0,03$
	S_L^2	29,42	41,50
	R^2	0,97	0,98
Freundlich	K_F	$9,39 \pm 1,35$	$9,34 \pm 0,19$
	n	$2,22 \pm 0,32$	$1,91 \pm 0,15$
	S_F^2	95,31	47,51
	R^2	0,90	0,98
Langmuir-Freundlich	$q_{m\acute{a}x}$	$34,73 \pm 4,93$	$75,43 \pm 6,82$
	K_{LF}	$0,35 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,06$
	n	$1,14 \pm 0,12$	$1,86 \pm 0,24$
	S_{LF}^2	28,94	30,92
	R^2	0,97	0,98
	$F_{cal(1-2)}$	3,24	1,14
	$F_{cal(1-3)}$	1,02	1,34
	$F_{cal(2-3)}$	3,29	1,54
	F_{tab}	2,86	2,86

Observa-se que os resultados encontrados para o teste F não apresentaram diferença significativa entre os três modelos, F_{cal} (Tabela 10) $< F_{tab}$ (2,86), em um nível de 95% de confiança, para o adsorvente ativado C_A . Para o adsorvente carbonizado C_C , o modelo de Freundlich apresenta diferença significativa entre Langmuir e Langmuir-Freundlich (F_{cal} (Tabela 11) $> F_{tab}$ (2,86)), em um nível de 95% de confiança.

Os valores da constante n estão entre 1 e 10 indicando que o processo de adsorção do Cd^{+2} é favorável para o adsorvente carbonizado C_C e ativado C_A . Apesar dos altos valores de K e n indicarem adsorção elevada no modelo de Freundlich para o adsorvente C_C , o valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,90$), foi o menor entre os modelos avaliados.

As eficiências dos carvões carbonizado (C_C) e ativado fisicamente (C_A) utilizados neste estudo foram comparadas com outros reportados no presente trabalho.

Tabela 11 – Capacidades adsorptivas para os adsorventes C_C e C_A comparados aos encontrados na literatura.

Adsorvente	Adsorvato	C_0 (mg.L ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Referência
Carvões carbonizados				
Carvão pirolisado da casca de amendoim (T = 700 °C)	fenol	14	9,86	Ahmad <i>et al.</i> (2012)
Carvão pirolisado da casca de amendoim (T = 350 °C)	fenol	10-200	16,32	Este trabalho
Carvão pirolisado da casca de laranja (T = 700 °C)	Cd ⁺²	50-600	114,69	Tran, You e Chao (2016)
Carvão pirolisado da casca de amendoim (T 350 °C)	Cd ⁺²	3 - 100	36,02	Este trabalho
Carvões Ativados				
Carvão a partir da casca de ovo ativado por fluxo de STP (T = 700 °C)	fenol	800	193	Giraldo e Moreno-Piraján (2014)
Carvão da casca de amendoim ativado com ar sintético (T = 600 °C)	fenol	10 - 200	21	Este trabalho
Carvão da casca de amendoim ativado por CO ₂ (T = 900 °C)	Cd ⁺²	20	1,12	Fang <i>et al.</i> (2016)
Carvão da casca de amendoim ativado com ar sintético (T = 600 °C)	Cd ⁺²	3 - 100	75	Este trabalho

A capacidade adsorptiva do fenol e Cd⁺² para C_A é superior à encontrada por Giraldo e Moreno-Piraján (2014) e Fang *et al.* (2016). No entanto, a capacidades adsorptivas do fenol e Cd⁺² para C_C foram inferiores à encontrada por Ahmad *et al.* (2012) e Tran, You e Chao, (2015). Visto que é um resíduo, ou seja, uma matéria-prima de baixo custo, o carvão obtido a partir da casca de amendoim apresenta-se como um adsorvente promissor para remoção de compostos fenólicos e de Cd⁺² de efluentes industriais.

4.2.4 Avaliação da competição no processo adsorptivo de fenol e Cd⁺² em sistema bicomponente

A variação das concentrações dos adsorvatos ($M_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$) em sistema bicomponente, descrito na Tabela 4, está apresentada nas Figuras 22 e 23.

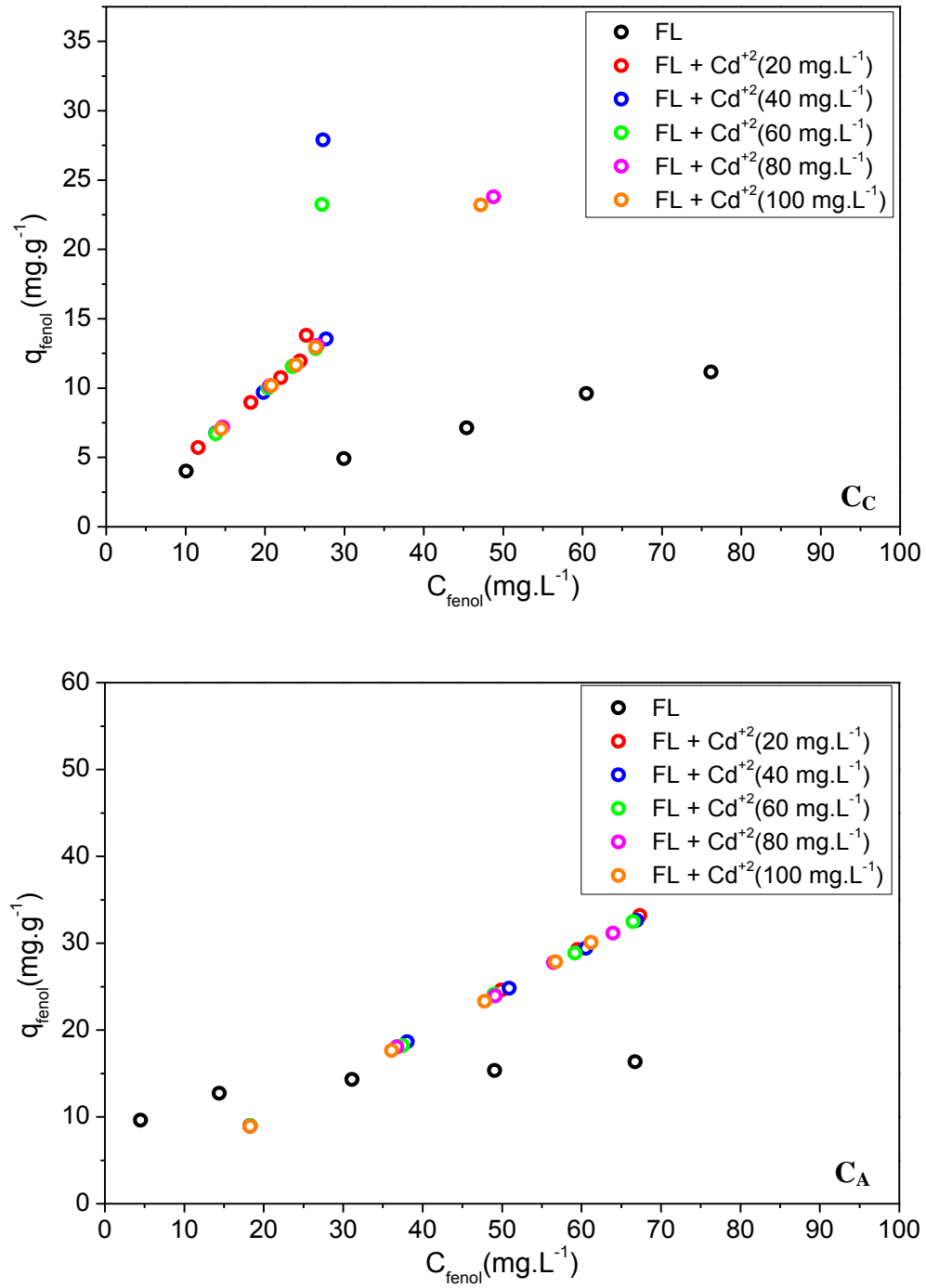


Figura 22 – Isoterma de adsorção em sistema moconocomponente (fenol) e bicomponente ($M_{\text{fenol}+\text{Cd}^{+2}}$) para C_C e C_A .

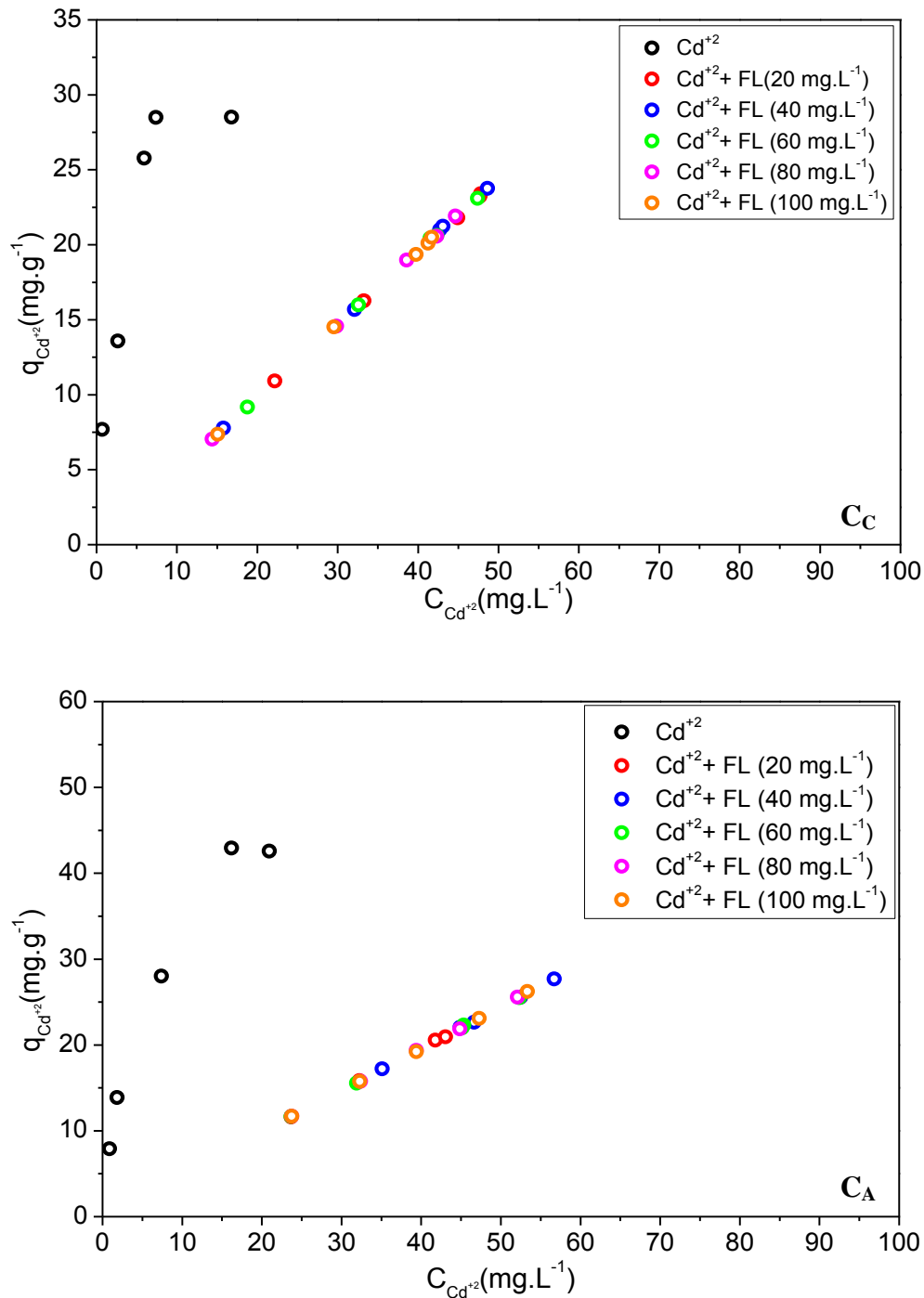


Figura 23 – Isoterma de adsorção em sistema moconocomponente (Cd^{+2}) e bicomponente ($M_{\text{fenol}+Cd^{+2}}$) para C_C e C_A .

De acordo com as Figuras 22 e 23, notou-se o aumento da capacidade adsorptiva do fenol quando o Cd^{+2} esteve presente na solução inicial. A capacidade de adsorção do fenol aumentou aproximadamente de 12 mg.g⁻¹ para 25 mg.g⁻¹ para o adsorvente carbonizado (C_C) e de 15 mg.g⁻¹ para 34 mg.g⁻¹ para o adsorvente ativado fisicamente (C_A), sugerindo formação de multicamadas no sistema bicomponente. No entanto para o Cd^{+2} na presença do fenol

ocorreu redução da capacidade adsorptiva de 27 mg.g⁻¹ para 24 mg.g⁻¹ para o adsorvente carbonizado (C_C) e de 44 mg.g⁻¹ para 27 mg.g⁻¹ para o adsorvente ativado fisicamente (C_A), indicando uma competição desfavorável para Cd⁺², conforme Orozco, Mendez e Flores (2015).

A linearidade das isotermas nos sistemas bicomponente (M_{fenol+Cd⁺²}), demonstrou uma proporção relativamente constante entre a quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente e a quantidade de adsorvato na solução, conforme Meng, Zhang e Zhang (2008). Ainda de acordo com Oyanedel-Craver *et al.* (2007), embora íons e moléculas orgânicas não sejam adsorvidas no mesmo local, a presença das moléculas orgânicas podem gerar aglomerações na superfície e provocar impedimento estérico, causando a diminuição da quantidade de metal adsorvido.

A Tabela 12 apresenta a comparação dos valores da capacidade adsorptiva de fenol ou Cd⁺² em sistema monocomponente e em sistema bicomponente de concentrações iniciais equivalentes para fenol e Cd⁺².

Tabela 12 – Comparação em sistema monocomponente (fenol ou Cd⁺²) e sistema bicomponente (M_{fenol+Cd⁺²}) em concentrações iniciais equivalentes.

C ₀	Monocomponente		Bicomponente	
	q _e (fenol)	q _e (Cd ⁺²)	q _e (fenol)	q _e (Cd ⁺²)
Casca de amendoim carbonizada (C_C)				
20	4,01	7,69	5,70	10,91
40	4,91	13,59	9,67	15,69
60	7,14	25,78	11,54	20,42
80	9,60	28,49	13,08	18,98
100	11,16	28,51	12,96	21,91
Carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A)				
20	9,62	7,90	8,94	11,59
40	12,71	13,88	18,64	17,20
60	14,31	28,02	24,12	22,32
80	15,34	42,94	27,77	19,37
100	16,35	42,57	30,09	26,23

Observa-se para o fenol a mistura apresentou efeito de sinergismo (capacidade adsorptiva da mistura maior do que efeito individual) para adsorvente carbonizado (C_C) e

ativado fisicamente (C_A). Para o Cd^{+2} , o efeito de sinergismo da mistura ocorreu em baixas concentrações de fenol (20 e 40 $mg.L^{-1}$), nas maiores concentrações o efeito da mistura foi antagônico (efeito da mistura menor que efeito individual do adsorvato), reduzindo a capacidade adsortiva do Cd^{+2} para os dois adsorventes. Estudos realizados por Meng, Zhang e Zhang (2008) e Orozco, Mendez e Flores (2015), relataram adsorção competitiva entre fenol e Cd^{+2} quando presentes em sistema bicomponente.

Meng, Zhang e Zhang (2008), utilizaram argila sem modificação e modificadas com (BS-12) para remoção de fenol e Cd^{+2} em sistema monocomponente (fenol ou Cd^{+2}) e bicomponente (fenol + Cd^{+2}). Para mistura de fenol + Cd^{+2} foi utilizada uma faixa de concentrações equivalentes dos adsorvatos (5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 $mg.L^{-1}$). Para o fenol, as isothermas apresentaram características lineares, indicando proporção constante entre a quantidade de fenol adsorvida e em solução. A capacidade adsortiva do Cd^{+2} em sistema monocomponente foi maior comparado a mistura com fenol para os dois adsorventes, demonstrando o efeito antagônico do fenol sobre o Cd^{+2} , independente do adsorvente utilizado.

Orozco, Mendez e Flores (2015), estudaram o efeito da adsorção simultânea da mistura equimolar de Pb^{+2} + Cd^{+2} , Pb^{+2} + fenol e Cd^{+2} + fenol, utilizando carvão ativado comercial (AW1104). A presença do fenol reduziu a capacidade adsortiva dos metais, principalmente o Cd^{+2} , de acordo com os autores, isso ocorre devido o impedimento estérico causado pelas moléculas do fenol na superfície do adsorvente, reduzindo aproximadamente 40% da adsorção do Cd^{+2} . Esse resultado indica que o composto orgânico não está dissociado na solução contendo íons, não ocorrendo a formação do complexo metal-orgânico, reduzindo o sítios de adsorção do metal. No entanto, a presença do Cd^{+2} aumentou a adsorção do fenol, indicando que os grupos carboxílicos estão dissociados. A presença do Cd^{+2} permite que aumente a interação das moléculas do fenol com a superfície do adsorvente.

5 CONCLUSÕES

A capacidade adsortiva do resíduo seco da casca de amendoim (RS), carvão carbonizado (C_C) e carvão ativado (C_A) com ar sintético foram avaliados para remoção do fenol e/ou Cd^{+2} em soluções aquosas.

A análise termogravimétrica permitiu definir os estágios de degradação do material lignocelulósico, presentes na casca de amendoim, submetido a pirólise e/ou ativação física. O carvão ativado foi o adsorvente que apresentou menor perda de massa devido a quase completa degradação da hemicelulose, celulose e lignina após pirólise e ativação física com ar sintético.

A caracterização textural apresentou a modificação na estrutura do material após ativação, decorrente do aumento da área superficial e do volume dos poros. Os adsorventes foram classificados como mesoporosos e amorfos. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier permitiram comparar os adsorventes antes e após o contato com os adsorvatos, evidenciando as diferenças estruturais com a degradação da biomassa pelo processo de pirólise e ativação, assim como diferenças na intensidade dos picos devido à adsorção do fenol, Cd^{+2} e mistura $M_{\text{fenol}+Cd}^{+2}$. Foi observado que após o contato com os adsorvatos ocorreu diminuição na intensidade dos picos, indicando adsorção do fenol, Cd^{+2} e mistura $M_{\text{fenol}+Cd}^{+2}$. Observou-se para $M_{\text{fenol}+Cd}^{+2}$ adsorção competitiva para fenol e Cd^{+2} e atração entre os mesmos.

Os valores de pH_{pcz} para C_C e C_A demonstraram modificação na superfície do material após ativação o que foi evidenciado nas caracterizações dos adsorventes. Os adsorventes apresentaram cargas superficiais positivas, indicando adsorção favorável ao fenol. No estudo da influência da massa do adsorvente, a maior quantidade de fenol e Cd^{+2} adsorvidas ocorreu na massa de 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução nas condições estudadas, correspondendo a 2g.L^{-1} , apresentando boa eficiência na remoção dos adsorvatos mesmo em pequena massa de adsorvente.

Em relação ao equilíbrio de adsorção, o tempo de contato de 180 minutos foi suficiente para o sistema entrar em equilíbrio para os dois carvões C_C e C_A . Não foi observado diferença significativa entre os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e pseudo n ordem para o fenol. O Cd^{+2} apresentou diferença significativa para o C_A , com melhor ajuste para o modelo de pseudo primeira ordem em relação aos outros dois modelos. Pelo ajuste do modelo de Werber-Morris, foi observado que o aumento da concentração inicial aumentou a taxa de difusão, e que mais de uma etapa controla o processo de adsorção.

No estudo do equilíbrio, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou diferença significativa entre Langmuir e Freundlich para o fenol em C_A , já para o Cd^{+2} ocorreu diferença significativa entre os modelos para C_C . A capacidade adsortiva máxima para o carbonizado (C_C) foi de $16,32 \pm 4,32 \text{ mg.g}^{-1}$ para o fenol e $36,02 \pm 2,71 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cd^{+2} e para adsorvente ativado (C_A) de $21,00 \pm 2,11 \text{ mg.g}^{-1}$ para o fenol e $75,43 \pm 6,82 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cd^{+2} . Já para o sistema bicomponente a mistura ($M_{\text{fenol}+Cd^{+2}}$) teve efeito sinérgico sobre o fenol e antagônico sobre o Cd^{+2} , apresentando linearidade mesmo com a variação das concentrações.

Foi agregado valor a um resíduo agroindustrial abundante como precursor para preparação de adsorvente, que apresentou eficiência na remoção de fenol e Cd^{+2} em sistema mono e bicomponentes. Incentivando a compatibilização das questões ambientais, uma vez, que um resíduo foi tratado com auxílio de outro resíduo.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os modelos de isotermas de adsorção para sistema bicomponente em suas formas não linearizadas e determinar a capacidade máxima adsortiva;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção;
- Avaliar o carvão da casca de amendoim ativado com vapor d'água ou CO_2 ;
- Realizar estudos em leito fixo;
- Estudar a possível regeneração ou destinação para o adsorvente após o uso.

REFERENCIAS

- ABDELKREEM, M, Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill Waste. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 349-357, 2013.
- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, p. 215-223, 2013.
- ABDELWAHAB, O.; FOUAD, Y. O.; AMIN, N. K.; MANDOR, H. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium Guajava*) Leaves. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 34, p. 351-358, 2015.
- AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, E. J.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 536-544, 2012.
- AHMED, J. M.; THEYDAN, K. S. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 84, p. 39-45, 2012.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2016. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=15>>. Acesso em: 21 mar. 2016.
- ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v.168, p.259-266, 2014.
- ARTHY, M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of acid blue 45 using tannery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189-200, 2013.
- AWOYEMI, Ayodeji. 146f. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. Dissertação de Mestrado. Toronto, Ontário: University of Toronto, 2011.
- AZIZULLAH, A.; KHATTAK, M. N. K.; RICHTER, P.; HÄDER, D.P. Water pollution in Pakistan and its impact on public health- A review. **Environment International**, v. 40, p. 479-497, 2011.
- BARNOSKY, A. D.; EHRLICH, P. R. E.; HADLY, E. A. Avoiding collapse: Grand challenges for science and society to solve by 2050. **Elementa Science of the Anthropocene**, DOI: 000094. doi: 10.12952/journal.elementa.000094, 2016.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Métodos de Adsorção - Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. Ed. UEM, v.2, 2004.
- BHADRA, B. N.; AHMED, I.; JHUNG, S. H. Remarkable adsorbent for phenol removal from fuel: functionalized metal-organic framework. **Fuel**, v. 174, p. 43-48, 2016.
- BHATTACHARYYA, K.G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 51-59, 2005.

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 2.194, de 12 de dezembro de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 88–99, 2015.
- BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, p. 135-142, 2012.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265–288, 2008.
- CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G.; UCHIMIVA, M.; NOVAK, J. M.; RO, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 1007, p. 419-428, 2012.
- CANO, L. A. R.; GUTIERREZ, L. V. G.; PEREZ, L. A. B. Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and phenol removal. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 344–349, 2016.
- CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; MOTTA, M. A. S. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2051-2057, 2009.
- COZZOLINO, D. Infrared spectroscopy as a versatile analytical tool for the quantitative determination of antioxidants in agricultural products, foods and plants. **Antioxidants**, v.4, p. 482-497, 2015.
- CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 844-865, 2014.
- DARAEI, H.; MITTAL, A.; NOORISEPEHR, M.; DARAEI, F. Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v.20, p. 4603-4611, 2013.
- DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAY, M.; KARA, S., Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p.737-747, 2008.
- DEARY, M. E.; EKUMANKAMA, C. C.; CUMMINGS, S. P. Development of a novel kinetic model for the analysis of PAH biodegradation in the presence of lead and cadmium co-contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 240-252, 2016.
- DEBÉN, S.; FERNÁNDEZ, J.A.; CARBALLEIRA, A.; ABOAL, J.R. Using devitalized moss for active biomonitoring of water pollution. **Environmental Pollution**, v. 210, p. 315-322, 2016.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA), 2013. Disponível em: <http://snt.sede.embrapa.br/noticias/noticia_completa/188/>. Acesso em: 20 nov. 2014.

FAJARDO, A. S.; RODRIGUES, R. F.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 331-341, 2015.

FANG, J.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. R.; ROC, K.S.; CHEN, J. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cádmium. **The Royal Society of Chemistry**, v.6, p. 24906-24911, 2016.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, p. 632-638, 2009.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbente point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, p. 79-84, 2008.

Food Agriculture Organization of United Nations (FAO), 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/corp/statistics/>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

GAO, J.; SUN, S. P.; ZHU, W. P.; CHUNG, T. S. Green modification of outer selective P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for cadmium removal. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 361-369, 2016.

GATANI, M. P.; ARGUELLO, R.; MEDINA, J. C.; RUIZ, A.; NASCIMENTO, M. F.; FIORELLI, J.; SAVASTANO, H. Jr. Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim. **Revista Materia**, v.18, p. 1286-1293, 2013.

GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J.C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.106, p. 41-47, 2014.

GIRI, A. K.; PATEL, R.; MANDAL, S. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* root biomass-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 186, p. 71-81, 2012.

GLADYSZ-PLASKA, A.; MAJDAN, M.; PIKUS, S.; STERNIK, D. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 140-150, 2012.

Gładysz-Plaska

GOKCE, Y.; AKTAS, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 352-359, 2014.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 193-200, 2005.

HAN, Y.; BOATENG, A. A.; QI, P. X.; LIMA, I. M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of Environmental Management**, v.118, p.196-204, 2013.

- HAN, X.; CHU, L.; LIU, S.; CHEN, T.; DING, C.; YAN, J.; CUI, L.; QUAN, G. Removal of methylene blue from aqueous solution using porous biochar obtained by KOH activation of peanut shell biochar. **BioResources**, v. 10, p. 2836-2849, 2015.
- HERNÁNDEZ, M. V.; CRUZ, M. A. P.; CASTILLO, D. I. M.; VIRGEN, M. R. M.; PETRICIOLET, A. B. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. **Journal of Environmental Management**, v. 116, p. 213-221, 2013.
- HU, C.; YOU, L.; LIU, H.; QU, J. Effective treatment of cadmium–cyanide complex by a reagent with combined function of oxidation and coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 96-100, 2015.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), 2016. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2016-03/previsoes-confirmam-safra-recorde-de-graos-para-2016>. Acesso em: 20 mar. 2016.
- KABATA-PENDIAS, Alina. **Trace elements in sils and plants**. 3 ed. London: CRC Press, 2001. 403p.
- KARIMI, M.; SHABANI, A. M. H.; DADFARNIA, S. Deep eutectic solvent-mediated extraction for ligand-less preconcentration of lead and cadmium from environmental samples using magnetic nanoparticles. **Microchimica Acta: Analytical Sciences Based on Micro and Nanomaterials**, v. 183, p. 563-571, 2016.
- KHANI, M.; RANJBAR, A.; MORADPOUR, Y.; OSTOVARI, S.; RAHIMI, G.; OMRANI, Z. Isolation and identification of cadmium-degrading indigenous bacteria from the soils around Shiraz petrochemical factory and investigation of their growth kinetics. **European Journal of Experimental Biology**, v. 4, p. 659-664, 2014.
- KRIKA, F.; AZZOUZ, N.; NCIBI, M. C. Adsorptive removal of cadmium from aqueous media using *Posidonia oceanica* biomass: equilibrium, dynamics and thermodynamic studies. **International Journal of Environment Science and Technology**, v. 12, p. 983-994, 2015.
- KRISHNAN, K. A.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R.S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10239–10247, 2011.
- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; SIVANESAN, S. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.29, p. 756-768, 2012.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 493-500, 2016.
- LAROUS, S.; MENIAI, A-H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. **Energy Procedia**, v. 18, p. 905-914, 2012.
- LIAO, Q. G.; LI, W. H.; LUO, L. G. Applicability of accelerated solvent extraction for synthetic colorants analysis in meat products with ultrahigh performance liquid chromatography–photodiode array detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 716, p. 128-132, 2012.

- LIMA, J. C. D. 121f. **Carvão preparado a partir de bagaço de cana-de-açúcar: uso na produção de isossorbida a partir do sorbitol**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE, 2016.
- LIU, Y.; ZHAO, X.; LI, J.; MA, D.; HAN, R. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v.46, p.1-3, 2012.
- LIU, S.; MA, Q.; WANG, B.; WANG, J.; ZHANG, Y. Advanced treatment of refractory organic pollutants in petrochemical industrial wastewater by bioactive enhanced ponds and wetland system. **Ecotoxicology**, v. 23, p. 689-698, 2014.
- MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, 2016.
- MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- MENG, Z. F.; ZHANG, Y. P.; ZHANG, Z. Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 492-498, 2008.
- MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 458-465, 2013.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{+2} , Al^{+3} , Ni^{+2} e Zn^{+2} . **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p.1279-1284, 2010.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P. H.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GÓMEZ-SERRANO, V.; GONG, H. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 57-73, 2007.
- MONTGOMERY, Douglas. C., **Introdução ao controle estatístico da qualidade**, 4 ed., LTC, 2012. 513p.
- MOUSSET, E.; FRUNZO, L.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, E. D.V; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 189-198, 2016.
- NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C. A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed, Fortaleza:UFC, 2014. 255p.
- OFOMAJA, A.E. Kinetics and pseudoisotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust. **Industrial Crops and Products**, v. 33, v. 418-428, 2011.
- OROZCO, J. A. A.; MENDEZ, J. R. R.; FLORES, P. D. Simultaneous adsorption of Pb(II)-Cd(II), Pb(II)-Phenol, and Cd(II)-phenol by activated carbon cloth in aqueous solution. **Water air soil pollut**, v. 2197, p. 2-10, 2015.

- OYANEDEL-CRAVER, V.A.; FULLER, M.; SMITH, J.A.; Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 485-492, 2008.
- PEREIRA, E.; LUIZ C. A. OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, p. 1296-1300, 2008.
- QIAN, Q. R.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. **Bioresour Technol**, v. 98, p. 353-360, 2007.
- PUIGDOMENECH, I. **HYDRA: Hydrochemical equilibrium-constant database**. Estocolmo: Royal Institute of Technology: Inorganic Chemistry Software, 2004.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, p. 1812-1822, 1995.
- RAYS, A.; RAJEEV, K. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1032-1038, 2010.
- REGALBUTO, Jonh. **Catalyst preparation: Science and engineering**. 1 ed. New York: CRC Press, 2016. 488p.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- RIOS, R.V.R.A.; MARTINEZ-ESCANDELL, M.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam, **Carbon**, v. 44, p.1448-1454, 2006.
- ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; HUITLE, C. A. M. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 2012.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVARES-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p.49-57, 2011.
- SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS, V.; BARRAJÓN, E.; VEGARA, S.; FUNES, L.; MARTÍ, N.; VALERO, M.; D. SAURA. Effect of instant controlled pressure drop (DIC) pre-treatment on conventional solvent extraction of phenolic compounds from grape stalk poder. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 545-549, 2015.
- SAHIN, Ö., SAKA, C., CEYHAN, A.A., BAYTAR, O. Preparation of high surface area activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds by chemical activation with ZnCl_2 in one-step treatment and its iodine adsorption. **Separation Science and Technology**, v. 50, p. 886-891, 2015.
- SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C.; CASARIN, J.; PINHEIRO, A.; PINHEIRO, I. G.; COELHO, G. F. Removal of Cr (III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural adsorbents. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, p. 4241-4251, 2015.
- SCHMAL, Martin. **Catálise heterogênea**. 1 ed. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.572p.

- SEKIRIFA, M.L.; PALLIER, S.; HADJ-MAHAMMED, M.; D. RICHARD, D.; BAAMEUR, L.; AMMAR H. AL-DUJAILI, A. H. Measurement of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at the removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions. **Energy Procedia**, v. 36, p. 94-103, 2013.
- SENTURK, H., OZDESA, D., GUNDOGDU, A., DURAN, C., SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 353-362, 2009.
- SHAFEEYAN, M.S.; DAUD, W.M.A.W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical engineering research and design**, v. 92, p. 961-988, 2014.
- SILVA, T. E. P. 66f. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015.
- SKOUTERIS, G., SAROJ, D., MELIDIS, P., HAI, F.I., OUKI, S. The effect of activated carbon addition on membrane bioreactor processes for wastewater treatment and reclamation – a critical review. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 399-410, 2015.
- SOLOMONS, T. W. Graham.; FRYHLE, Craig. B. **Química Orgânica**. 9ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 715p.
- SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources and technology**, v. 6, p. 3376-3395, 2011.
- 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**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.
- TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, p. 419-425, 2012.
- TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical engineering research and design**, v. 89, p. 335-340, 2011.
- TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management and Research**, v. 34, p. 129-138, 2015.
- TSENG, R-L; WU, P-H; WUC, F-C; JUANG, R-S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153-161, 2014.
- UM, U. T.; OCAL, S. E. Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, p. 425-429, 2015.
- UN, U. T.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 1, p. 428-433, 2009.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2014. Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>>. Acesso em: 20 mar. 2016.

VALENCIA, C. A. V. 115f. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: PUC, 2007.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009.

WALTON, K.L.; GHOSH, T.K.; VISWANATH, D.D.; LOYALKA, S.K.; TOMPSON, R.V. Adsorption of iodine on graphite in High Temperature Gas-Cooled Reactor systems: A review. **Progress in Nuclear Energy**, v. 73, p. 21-50, 2014.

WANG, L.; XUE, C.; WANG, L.; ZHAO, Q.; WEI, W.; SUN, Y. Strain improvement of *Chlorella* sp. for phenol biodegradation by adaptive laboratory evolution. **Bioresource Technology**, v. 205, p. 264-268, 2016.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862-869, 2014.

WU, C.; GAO, Z.; ZHOU, Y.; LIU, M.; SONG, J.; YU, Y. Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonationbiological aerated filter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, p. 543-549, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p. 1781-1788, 2007.

YANG, G.; TANG, L.; ZENG, G.; CAI, Y.; TANG, J.; PANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, S.; XIONG, W. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 854-864, 2015.

YERUVA, D. K.; JUKURI, S.; VELVIZHI, G.; KUMAR, Y. V.; MOHAN, S. V. Integrating sequencing batch reactor with bio-electrochemical treatment for augmenting remediation efficiency of complex petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 33-42, 2015.

ZAGKLIS, D. P.; PARASKEVA, C. A.; Purification of grape marc phenolic compounds through solvent extraction, membrane filtration and resin adsorption/desorption. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 328-335, 2015.

ZHONG, Z-Y.; YANG, Q.; LI, X-M.; LUOA, K.; LIUA, Y.; ZENG, G-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p.178-185, 2012.

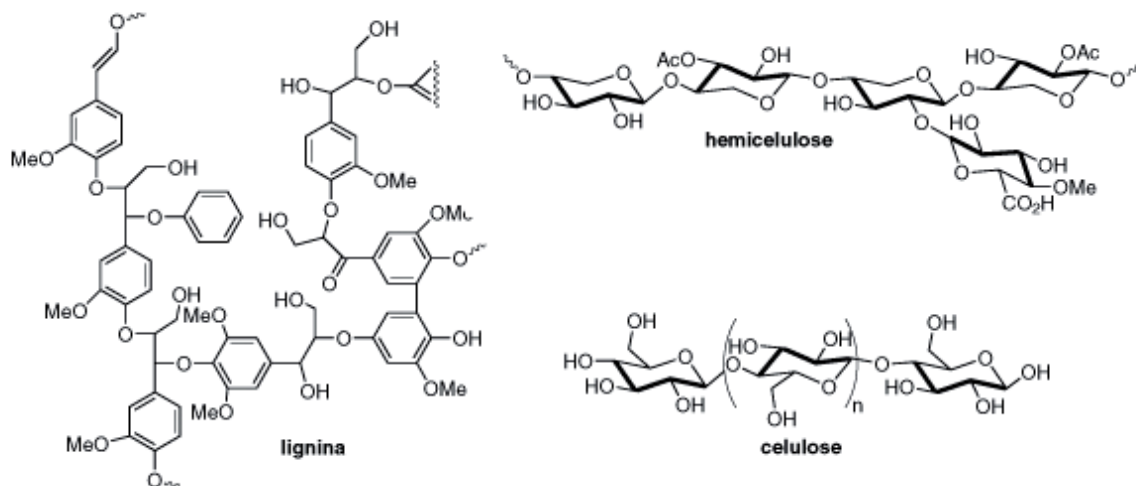
ANEXOS

ANEXO A - Principais compostos tóxicos encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.

Compostos tóxicos	Concentração (mg.L⁻¹)
Cádmio (Cd ⁺²)	0,04
Cromo	0,28
Cobre	0,07
Chumbo	0,23
Níquel	0,11
Fenol	154
Sulfetos (como H ₂ S)	24
Zinco	0,17

Fonte: MARIANO (2005).

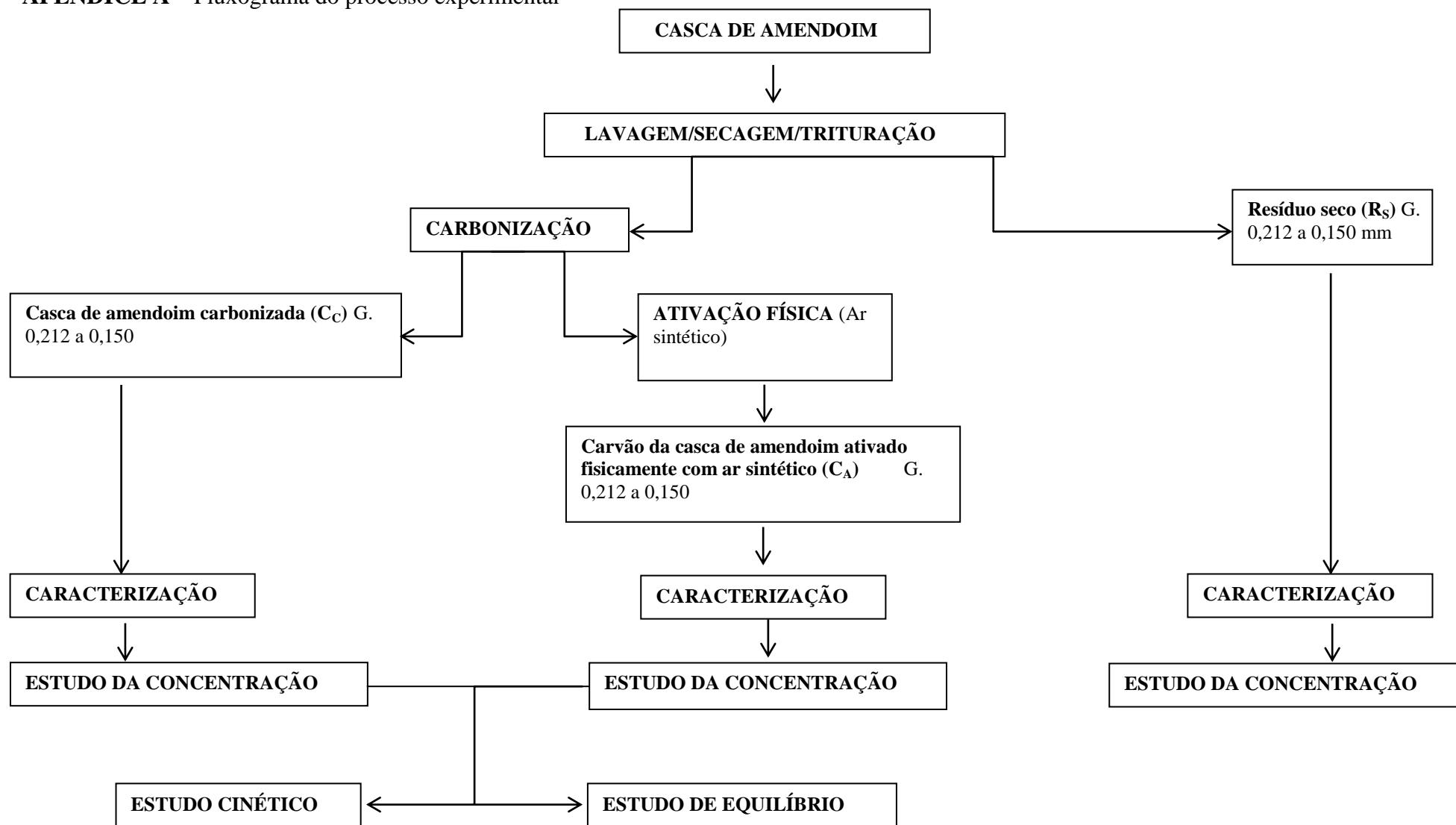
ANEXO B – Estrutura dos componentes lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina



Fonte: FERREIRA; ROCHA; SILVA (2009)

APÊNDICE

APÊNDICE A – Fluxograma do processo experimental



APÊNDICE B – Parâmetros cinéticos da casca de amendoim carbonizada (C_C). (Continua)

Inicial (mg.L ⁻¹)	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			
	q _{ecalculado} (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	R ²	q _{ecalculado} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	R ²
fenol								
10	1,03±0,10	0,04±0,02	0,48	0,81	1,17±0,16	0,04±0,03	0,58	0,77
15	3,36±0,22	0,02±0,01	1,26	0,94	3,86±0,40	0,01±0,01	2,03	0,90
20	3,91±0,36	0,02±0,01	3,18	0,88	4,49±0,58	0,01±0,01	3,95	0,85
25	4,06±0,28	0,04±0,01	3,65	0,88	4,45±0,40	0,01±0,01	4,30	0,86
40	4,52±0,27	0,03±0,01	2,91	0,93	5,12±0,40	0,01±0,01	3,22	0,92
60	6,61±0,20	0,10±0,01	2,66	0,96	7,03±0,32	0,03±0,01	4,46	0,93
80	9,06±0,71	0,02±0,01	16,13	0,89	10,01±0,94	0,01±0,01	16,17	0,89
100	12,23±0,28	0,02±0,01	2,66	0,99	13,87±0,53	0,01±0,01	4,85	0,98
150	11,47±0,44	0,38±0,10	17,06	0,87	11,83±0,52	0,01±0,03	17,78	0,86
200	18,47±2,47	0,02±0,01	162,19	0,62	19,32±2,41	0,01±0,01	124,20	0,71
Cd								
3	1,32±0,01	0,76±0,10	0,02	0,99	1,34±0,01	1,89±0,32	0,01	0,99
5	2,16±0,01	0,72±0,05	0,01	0,99	2,18±0,01	1,19±0,07	0,01	0,99
10	3,94±0,03	0,62±0,04	0,06	0,99	3,99±0,02	0,48±0,05	0,01	0,99
15	6,27±0,06	0,56±0,05	0,31	0,99	6,39±0,03	0,24±0,02	0,05	0,99
20	7,63±0,09	0,44±0,04	0,64	0,99	7,82±0,08	0,12±0,02	0,40	0,99
25	9,16±0,11	0,61±0,07	1,06	0,99	9,32±0,09	0,18±0,03	0,55	0,99
40	25,20±0,16	0,53±0,06	3,07	0,98	13,65±0,13	0,10±0,02	1,11	0,99
60	25,20±0,16	0,71±0,06	2,46	0,99	25,51±0,09	0,09±0,01	0,58	0,99
80	27,69±0,51	0,32±0,04	21,50	0,97	28,60±0,32	0,02±0,01	6,38	0,99
100	37,56±0,74	0,41±0,06	48,60	0,96	38,68±0,48	0,02±0,01	15,29	0,99

APÊNDICE B – Parâmetros cinéticos da casca de amendoim carbonizada (C_C). (Continuação)

Inicial (mg.L ⁻¹)	Pseudo <i>n</i> ordem					Teste F				<i>H</i>
	<i>q</i> _{calculado} (mg.g ⁻¹)	<i>K</i> ₁ (min ⁻¹)	<i>n</i>	<i>S</i> _R ² (mg ² .g ⁻²)	<i>R</i> ²	<i>F</i> _{cal} (1-2)	<i>F</i> _{cal} (1-3)	<i>F</i> _{cal} (2-3)	<i>F</i> _{tab}	
fenol										
10	1,16±0,15	0,06±0,05	1,87±0,14	0,52	0,77	1,20	1,08	1,11	2,85	0,05
15	3,75±0,36	0,01±0,01	1,90±0,08	1,69	0,91	1,60	1,34	1,20	2,85	0,15
20	4,41±0,61	0,01±0,01	1,95±0,10	3,85	0,80	1,24	1,21	1,03	2,85	0,20
25	4,40±0,39	0,02±0,02	1,91±0,11	3,99	0,86	1,18	1,09	1,08	2,85	0,20
40	5,04±0,37	0,01±0,01	1,91±0,07	2,73	0,92	1,11	1,06	1,18	2,85	0,26
60	7,01±0,33	0,03±0,02	1,94±0,09	4,25	0,92	1,68	1,60	1,05	2,85	1,48
80	9,86±0,95	0,01±0,01	1,95±0,09	15,56	0,88	1,00	1,04	1,04	2,85	1,00
100	13,65±0,44	0,01±0,01	1,94±0,03	3,11	0,99	1,82	1,56	1,56	2,85	1,92
150	11,83±0,55	0,06±0,05	1,99±0,12	17,77	0,89	1,04	1,00	1,00	2,85	1,40
200	23,28±3,88	1,79±0,01	2,22±0,11	85,41	0,78	1,30	1,45	1,45	2,85	3,73
Cd										
3	1,34±0,09	1,89±0,35	2,00±0,02	0,01	0,99	2,00	2,00	1,00	2,85	3,39
5	2,18±0,01	1,19±0,08	1,99±0,01	0,01	0,99	1,00	1,00	1,00	2,85	5,66
10	3,99±0,02	0,48±0,06	1,99±0,02	0,03	0,99	6,00	2,00	3,00	2,85	7,64
15	6,39±0,03	0,24±0,02	2,00±0,01	0,05	0,99	6,20	6,20	1,00	2,85	9,80
20	7,82±0,08	0,12±0,02	1,99±0,03	0,40	0,99	1,60	1,60	1,00	2,85	7,34
25	9,32±0,09	0,18±0,04	2,00±0,03	0,55	0,99	1,93	1,05	1,00	2,85	15,64
40	13,65±0,13	0,10±0,02	2,00±0,03	1,11	0,99	2,77	2,77	1,00	2,85	18,63
60	25,51±0,09	0,09±0,01	2,00±0,01	0,58	0,99	4,24	4,24	1,00	2,85	58,57
80	28,60±0,34	0,02±0,01	2,00±0,03	6,38	0,98	3,37	3,37	1,00	2,85	16,36
100	38,68±0,51	0,02±0,01	2,00±0,03	15,29	0,99	3,18	3,18	1,00	2,85	29,92

APÊNDICE C – Parâmetros cinéticos da carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A). (Continua)

Inicial (mg.L ⁻¹)	Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			
	q _{ecalculado} (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	R ²	q _{ecalculado} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	R ²
fenol								
10	4,24±0,19	0,14±0,03	2,55	0,88	4,47±0,19	0,05±0,01	1,85	0,91
15	7,10±0,42	0,09±0,03	11,23	0,80	7,49±0,37	0,02±0,01	6,33	0,89
20	9,29±0,50	0,04±0,01	11,22	0,91	10,16±0,68	0,01±0,01	12,19	0,90
25	8,96±0,40	1,32±2,54	15,38	0,81	9,22±0,45	0,23±0,20	14,06	0,83
40	13,15±0,71	0,08±0,02	30,34	0,85	13,84±0,64	0,01±0,01	17,58	0,91
60	13,45±0,90	0,08±0,02	49,51	0,77	14,28±0,80	0,01±0,01	26,52	0,88
80	13,86±0,80	0,05±0,02	33,49	0,87	15,29±0,75	0,01±0,01	16,79	0,94
100	15,29±0,56	0,05±0,01	16,64	0,95	16,45±0,60	0,01±0,01	11,83	0,96
150	19,57±0,62	0,02±0,01	11,26	0,98	22,08±0,93	0,01±0,01	13,49	0,98
200	21,28±0,96	0,03±0,01	35,53	0,95	23,71±0,81	0,00±0,01	13,89	0,98
Cd								
3	1,19±0,03	0,52±0,13	0,11	0,92	1,23±0,03	0,85±0,30	0,07	0,94
5	2,10±0,01	0,82±0,07	0,01	0,99	2,13±0,01	1,63±0,19	0,01	0,99
10	3,94±0,05	0,53±0,06	0,23	0,98	4,02±0,03	0,33±0,04	0,06	0,99
15	6,19±0,12	0,67±0,15	1,37	0,96	6,33±0,10	0,26±0,08	0,73	0,98
20	7,65±0,18	0,29±0,04	2,54	0,95	7,96±0,11	0,06±0,01	0,72	0,99
25	9,14±0,32	0,27±0,06	8,32	0,89	9,58±0,23	0,05±0,01	3,04	0,96
40	13,51±0,77	0,07±0,02	34,68	0,83	14,16±0,69	0,01±0,01	20,17	0,90
60	26,79±1,59	0,05±0,01	124,40	0,86	28,61±1,51	0,01±0,01	72,00	0,92
80	22,43±0,66	0,03±0,01	15,92	0,98	24,95±0,73	0,01±0,01	10,46	0,99
100	42,96±3,97	0,02±0,01	415,67	0,82	46,28±4,01	6,09±0,01	273,88	0,88

APÊNDICE C – Parâmetros cinéticos da carvão da casca de amendoim ativado fisicamente com ar sintético (C_A). (Continuação)

Inicial (mg.L ⁻¹)	Pseudo <i>n</i> ordem					Teste F				<i>h</i>
	<i>q</i> _{calculado} (mg.g ⁻¹)	<i>K</i> ₁ (min ⁻¹)	<i>n</i>	<i>S</i> _R ² (mg ² .g ⁻²)	<i>R</i> ²	<i>F</i> _{cal} (1-2)	<i>F</i> _{cal} (1-3)	<i>F</i> _{cal} (2-3)	<i>F</i> _{tab}	
fenol										
10	4,47±0,20	0,05±0,03	2,01±0,10	1,84	0,90	1,38	1,39	1,01	2,85	1,00
15	7,62±0,41	0,01±0,01	2,10±0,12	5,91	0,89	1,77	1,90	1,07	2,85	1,12
20	10,26±0,77	0,01±0,01	2,05±0,09	11,80	0,89	1,08	1,05	1,03	2,85	1,03
25	9,22±0,47	0,23±0,20	2,01±0,14	14,06	0,81	1,09	1,09	1,00	2,85	19,55
40	14,04±0,71	0,01±0,01	2,09±0,10	16,36	0,91	1,73	1,85	1,07	2,85	1,92
60	14,82±0,93	0,01±0,01	2,15±0,12	23,47	0,88	1,87	2,11	1,13	2,85	2,04
80	15,63±0,85	0,01±0,01	2,08±0,08	15,29	0,94	1,99	2,19	1,09	2,85	2,34
100	16,59±0,66	0,01±0,01	2,05±0,06	11,09	0,96	1,41	1,50	1,07	2,85	2,71
150	21,99±1,01	0,01±0,01	1,99±0,04	13,33	0,98	1,20	1,18	1,01	2,85	4,88
200	23,95±0,90	0,01±0,01	2,03±0,04	13,03	0,99	2,56	2,73	1,07	2,85	0,01
Cd										
3	1,23±0,03	0,85±0,35	2,00±0,07	0,07	0,94	1,57	1,57	1,00	2,85	1,29
5	2,13±0,01	1,63±0,21	2,00±0,01	0,01	0,99	1,00	1,00	1,00	2,85	7,39
10	4,02±0,03	0,32±0,05	2,00±0,21	0,06	0,99	3,83	3,83	1,00	2,85	5,25
15	6,33±0,11	0,26±0,09	2,00±0,05	0,73	0,98	1,88	1,88	1,00	2,85	10,26
20	7,96±0,11	0,06±0,01	2,00±0,04	0,72	0,99	3,53	3,53	1,00	2,85	3,93
25	9,59±0,24	0,04±0,02	2,01±0,06	3,03	0,96	2,74	2,75	1,00	2,85	4,22
40	14,49±0,78	0,01±0,01	2,12±0,11	18,05	0,90	1,72	1,92	1,12	2,85	1,80
60	29,73±1,73	8,58±0,01	2,13±0,08	58,09	0,93	1,72	2,14	1,23	2,85	1,64
80	25,19±0,79	0,01±0,01	2,03±0,03	9,27	0,99	1,52	1,72	1,13	2,85	0,62
100	51,04±4,98	1,34±0,01 ⁻⁴	2,15±0,07	186,68	0,91	1,52	2,22	1,47	2,85	-