



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VICTOR HUGO SANTOS

**RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO PRECURSORES PARA PREPARAÇÃO  
DE MATERIAIS ADSORVENTES VISANDO A REMOÇÃO DE ÍONS Cd(II) E Pb(II)  
EM SISTEMA DE MISTURA BINÁRIA**

Recife  
2021

VICTOR HUGO SANTOS

**RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO PRECURSORES PARA PREPARAÇÃO  
DE MATERIAIS ADSORVENTES VISANDO A REMOÇÃO DE ÍONS Cd(II) E Pb(II)  
EM SISTEMA DE MISTURA BINÁRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

**Orientadora:** Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

**Coorientadora:** Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento.

Recife

2021

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S237r Santos, Victor Hugo.

Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando a remoção de íons Cd(II) e Pb(II) em sistema de mistura binária / Victor Hugo Santos. – 2021.

96 f.: il., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Coorientadora: Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.

Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Cádmio. 4. Chumbo. 5. Mistura binária. 6. Resíduo agroindustrial. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II. Nascimento, Grazielle Elisandra do (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-202

VICTOR HUGO SANTOS

**RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO PRECURSORES PARA PREPARAÇÃO  
DE MATERIAIS ADSORVENTES VISANDO A REMOÇÃO DE ÍONS Cd(II) E Pb(II)  
EM SISTEMA DE MISTURA BINÁRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Aprovada em: 28/04/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dra. Grazielle Elisandra do Nascimento (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Jorge Vinicios Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira (Examinadora Externa)  
Universidade Estadual de Campinas

## **AGRADECIMENTOS**

A minha avó Luzinete Santos que cuidou de mim por toda minha carreira acadêmica.

Aos meus pais Ana Karini e Waldeck Rocha e minha irmã Luana Maria que me insentivaram a cursar o mestrado e pela formação dada durante toda minha vida.

A minha namorada Isla Cavalcante por todo carinho e atenção durante todo curso.

A minha orientadora Profa. Dra. Marta Duarte por toda paciência, atenção, compreensão, conhecimento e caronas durante todo o curso.

A minha coorientadora Dr<sup>a</sup> Grazielle Nascimento por toda atenção e conhecimentos passados.

A Profa. Dra. Daniella Napoleão por todo suporte, conselhos e caronas dados.

Ao Prof. Dr. Deivson Sale pela ajuda no tratamento de dados da modelagem cinética e de equilíbrio de adsorção.

A Natália Campos e Brígida Gama pela ajuda na realização da Titulação de Boehm, a Beatriz Riberio pela ajuda nas análises de espectrofotometria de absorção atômica e a todos integrantes do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) por todo apoio dado.

Ao LEAQ/UFPE pela disponibilização dos equipamentos e fornecimento do material para a realização dos experimentos. Aos integrantes dos Laboratório de Combustíveis (LAC) no LITPEG pela realização da análise de espectrofotometria no infravermelho, o Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) pelas análises termogravimétricas e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) pela realização da técnica adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e método BJH, todas da UFPE.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela formação acadêmica.

Ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O aumento da produção industrial teve como consequência uma crescente geração de resíduos, contribuindo para os impactos ambientais negativos, com destaque para as agroindústrias. Desta forma, a fim de aproveitar esses resíduos os mesmos têm sido empregados na preparação de adsorventes para adsorção de íons metálicos de meios aquosos. Diante do exposto, esse trabalho teve como objetivo avaliar adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais para remoção de íons cádmio (Cd(II)) e chumbo (Pb(II)) em mistura binária. Foram utilizadas a casca de amendoim e a semente de graviola como precursores para produção de adsorventes. O adsorvente utilizado nos estudos foi selecionado a partir de um teste preliminar, e este foi caracterizado. Em seguida, foram definidas as condições operacionais e realizados ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, bem como foi avaliada a possibilidade de regeneração do adsorvente. Dentre os 10 adsorventes preparados o ativado com ácido fosfórico obtido a partir da casca de amendoim (AQ) foi o que apresentou melhor resultado para ambos os íons. Foram identificados grupamentos oxigenados na superfície do AQ e o pH do ponto de carga zero do material igual a 7,2. Na titulação de Boehm foi identificado um aumento das funções básicas, fenólicas e carboxílicas proveniente da degradação do material, favorecendo a adsorção dos íons metálicos pelo AQ. As condições operacionais que forneceram a maior capacidade adsortiva sem precipitação foram: pH igual a 5, relação massa do adsorvente e volume da solução de 2 g/L e velocidade de agitação de 50 rpm. Após essas condições definidas, o estudo cinético foi realizado por 6 h em diferentes proporções dos íons metálicos (0,25:0,5; 0,5:0,5 e 0,5:0,25 em mmol/L) em solução, sendo o primeiro valor relacionado ao Cd(II) e o segundo ao Pb(II). Foi observada uma rápida adsorção, sendo necessário apenas 3 min para que o equilíbrio fosse atingido. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados com valores de coeficientes de regressão linear maiores que 0,91 e Chi quadrado inferiores a 0,0001 para todas as concentrações estudadas. No estudo de equilíbrio, realizado a 30°C, o modelo de Langmuir estendido se ajustou aos dados experimentais obtendo coeficientes de regressão linear igual a 0,90 com capacidade adsortiva máxima de 0,7 mais ou menos 0,3 mmol/g e constante de equilíbrio Langmuir multicomponente de 5,0 mais ou menos 3,6 L/mmol para o Cd(II) e capacidade adsortiva máxima de 0,7 mais ou menos 0,1 mmol/g e constante de equilíbrio Langmuir multicomponente 40,5 mais ou menos 14,9 L/mmol para o Pb(II). No estudo termodinâmico realizado nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C foi observada uma tendência de queda na capacidade adsortiva com o aumento da temperatura, indício de adsorção

exotérmica. Também foi realizado um planejamento fatorial dois a terceira para definir as condições operacionais para a dessorção, obtendo uma dessorção máxima de 84,5% para o Cd(II) e 73,3% para o Pb(II) com um volume cinco vezes menor de eluente em relação ao adsorvato. No segundo ciclo de adsorção foi observada uma queda de 78% para o Cd(II) e 35% para o Pb(II) no percentual de remoção. Diante do exposto, o AQ mostrou potencial para aplicação como adsorvente para remoção dos íons Cd(II) e Pb(II) simultaneamente em meio aquoso.

**Palavras chaves:** adsorção; cádmio; chumbo; mistura binária; resíduo agroindustrial.

## ABSTRACT

The increase in industrial production resulted in an increasing generation of waste, contributing to negative environmental impacts, especially in agribusiness. Thus, in order to take advantage of these residues, they have been used in the preparation of adsorbents for adsorption of metallic ions from aqueous media. Given the above, this work aimed to evaluate adsorbents prepared from agro-industrial residues for the removal of cadmium (Cd(II)) and lead (Pb(II)) ions in a binary mixture. Peanut shell and soursop seed were used as precursors for the production of adsorbents. The adsorbent used in the studies was selected from a preliminary test, and this was characterized. Then, the operational conditions were defined and kinetic, equilibrium and thermodynamic tests were carried out, as well as the possibility of regeneration of the adsorbent was evaluated. Among the 10 prepared adsorbents, the one activated with phosphoric acid obtained from peanut shell (AQ) showed the best result for both ions. Groups of oxygen were identified on the surface of the AQ and the pH of the material's zero charge point equal to 7.2. In the Boehm titration, an increase in the basic, phenolic and carboxylic functions resulting from the degradation of the material was identified, favoring the adsorption of metallic ions by the AQ. The operating conditions that provided the highest adsorptive capacity without precipitation were: pH equal to 5, adsorbent mass ratio and solution volume of 2 g/L and stirring speed of 50 rpm. After these conditions were defined, the kinetic study was carried out for 6 h at different proportions of metal ions (0.25:0.5; 0.5:0.5 and 0.5:0.25 in mmol/L) in solution, the first value being related to Cd(II) and the second to Pb(II). Rapid adsorption was observed, taking only 3 min for equilibrium to be reached. The pseudo-second order model best represented the data with linear regression coefficient values greater than 0.91 and Chi squared less than 0.0001 for all studied concentrations. In the equilibrium study, carried out at 30°C, the extended Langmuir model was fitted to the experimental data, obtaining linear regression coefficients equal to 0.90 with a maximum adsorptive capacity of 0.7 more or less 0.3 mmol/g and Langmuir equilibrium constant multicomponent 5.0 more or less 3.6 L/mmol for Cd(II) and maximum adsorptive capacity of 0.7 more or less 0.1 mmol/g and Langmuir equilibrium constant multicomponent 40.5 more or less 14.9 L/mmol for Pb(II). In the thermodynamic study carried out at temperatures of 30, 40, 50 and 60°C, a trend towards a decrease in the adsorptive capacity with increasing temperature was observed, an indication of exothermic adsorption. A two to third factorial planning was also carried out to define the operational conditions for desorption, obtaining a maximum desorption of 84.5% for Cd(II) and 73.3% for Pb(II) with a



volume five times smaller of eluent in relation to the adsorbate. In the second adsorption cycle, a drop of 78% for Cd(II) and 35% for Pb(II) was observed in the removal percentage. Given the above, AQ showed potential for application as an adsorbent for removing Cd(II) and Pb(II) ions simultaneously in aqueous media.

**Keywords:** adsorption; cadmium; lead; binary mix; agro-industrial waste.

## LISTA DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1 –  | Tipos de isotermas para sistemas sólido/gás de acordo com a IUPAC.   | 27 |
| Figura 2 –  | Tipos de isotermas para sistemas solução/soluto proposto por Giles <i>et al.</i> (1960).....   | 29 |
| Figura 3 –  | Etapas da transferência de massa.....  | 32 |
| Figura 4 –  | Exemplo da aplicação do modelo de Weber-Morris apresentando multilinearidade.....  | 34 |
| Figura 5 –  | Isoterma de adsorção/dessorção para o material <i>in natura</i> (IN) e ativado quimicamente (AQ).....  | 51 |
| Figura 6 –  | Distribuição do tamanho médio do poro dos adsorventes <i>in natura</i> (IN) e ativado quimicamente (AQ).....   | 53 |
| Figura 7 –  | Espectros de FTIR do material <i>in natura</i> (IN), ativado quimicamente (AQ) sem e com Cd(II) e Pb(II) separadamente e em mistura binária.....   | 54 |
| Figura 8 –  | As curvas da análise termogravimétrica e da termogravimetria derivada para os adsorventes <i>in natura</i> (IN) e ativado quimicamente (AQ).....   | 56 |
| Figura 9 –  | pH <sub>PCZ</sub> para os adsorventes <i>in natura</i> (IN) e ativado quimicamente (AQ).....   | 58 |
| Figura 10 – | Avaliação da influência do pH inicial da solução no processo adsorptivo. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , V.A = 100 rpm, t = 3 h, T = $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , m/V = $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH 2 a 8.....  | 59 |
| Figura 11   | Gráfico de especiação química dos íons cádmio e do chumbo em sistema binário.....  | 60 |
| Figura 12 – | Influência de relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsorptivo. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cada íon, V.A = 50 rpm, t = 3 h, T = $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , pH = 5 e m/V de 1 a $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .....  | 63 |
| Figura 13 – | Evolução cinética em diferentes concentrações (0,5:0,5 , 0,25:0,5 , 0,5:0,25 em $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sendo o primeiro relacionado a concentração do Cd(II) e o segundo relacionado ao Pb(II) e e 1 igual a $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Condições: t = 3 a 360 min, T = $30 \pm 2^\circ\text{C}$ , pH = 5, m/V = $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e VA = 50 rpm..... | 65 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 14 – | Difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir da casca de amendoim ativado quimicamente (AQ) em diferentes concentrações sendo o primeiro relacionado a concentração do Cd(II), o segundo ao Pb(II). Condições: $t = 0$ a $6$ h, $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 5$ , $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$ ..... | 67 |
| Figura 15 – | Isoterma de adsorção para os íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir da casca de amendoim ativado quimicamente (AQ). Condições: $C_o = 0,05$ a $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $t = 3$ h, $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 5$ , $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$ .....   | 68 |
| Figura 16 – | Estudo termodinâmico para os íons Cd(II) e Pb(II) para o adsorvente preparado a partir da casca de amendoim ativado quimicamente (AQ), em sistema binário. Condição: $C_o = 0,05$ a $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $t = 3$ h, $T$ de $30$ a $60^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = 5$ , $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$ .....  | 72 |
| Figura 17 – | Diagrams de Pareto para os efeitos calculados. Erro puro de $0,1649$ e $0,1159$ para o Pb(II) e Cd(II), respectivamente.....   | 75 |
| Figura 18 – | Gráfico da superfície de resposta para dessorção do íon Cd(II).....  | 75 |
| Figura 19 – | Gráfico da superfície de resposta para dessorção do íon Pd(II).....  | 76 |
| Figura 20 – | Valores observados pelos preditos para dessorção dos íons Cd(II) e Pb(II).....   | 77 |

## LISTA DE TABELAS

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Tabela 1 –  | Exemplos de processos de tratamento para remoção de metais pesados de efluentes e suas vantagens e desvantagens.....  | 23 |
| Tabela 2 –  | Resumo de artigos da literatura sobre bioadsorção de íons metálicos em mistura aquosa apresentados no Estado da Arte desse trabalho.....  | 38 |
| Tabela 3 –  | Capacidade adsortiva em $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para os adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais: <i>IN</i> ( <i>in natura</i> ); CN (carbonizado); PI (pirolisado); TB (tratado basicamente) e AQ (ativado quimicamente)..... | 49 |
| Tabela 4 –  | Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes <i>in natura</i> ( <i>IN</i> ) e ativado quimicamente (AQ).....  | 52 |
| Tabela 5 –  | Valores da concentração superficial dos grupos obtidos pela titulação de Boehm.....   | 57 |
| Tabela 6 –  | Capacidade adsortiva do adsorvente em função do pH da solução. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A = 100 rpm, $t = 3 \text{ h}$ , $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ , $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 2 a 8.....            | 60 |
| Tabela 7 –  | Capacidade adsortiva em função da velocidade de agitação. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada íon, $t = 3 \text{ h}$ , $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ , pH = 5 e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .....                      | 61 |
| Tabela 8 –  | Parametros dos modelos cinéticos para adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir das casca do amendoim ativado quimicamente (AQ) calculados com dados experimentais a partir de regressão não-linear.....                       | 66 |
| Tabela 9 –  | Parâmetros do modelo de Langmuir estendido para adsorção para os íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir das casca do amendoim ativado quimicamente (AQ).....   | 69 |
| Tabela 10 – | Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com artigos da literatura que utilizaram carvão obtido de resíduo agroindustrial e um carvão comercial aplicado a misturas binárias.....   | 70 |
| Tabela 11 – | Tabela do percentual de adsorção e dessorção dos íons Cd(II) e Pb(II) no ciclo de adsorção/dessorção.....   | 78 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                   |  |
|-------------------|--|
| AQ                | Adsorvente ativado quimicamente  |
| ATR               | Refletância Total Atenuada   |
| BET               | Brunauer, Emmett e Teller  |
| BJH               | Barrett, Joyner, and Halenda   |
| CN                | Adsorvente carbonizado   |
| COBRAC            | Companhia Brasileira de Chumbo   |
| CONAMA            | Conselho Nacional de Meio Ambiente                                     |
| DTG               | Derivada Termogravimétrica   |
| EL                | Equação Estendida multicomponente de Langmuir                          |
| EDTA              | Etilenodiamino tetra-acético   |
| FAO               | Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura           |
| FT-IR             | Especfotometria no infravermelho por transformada de Fourier           |
| HHS               | Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos da América |
| IBGE              | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística                        |
| <i>IN</i>         | Adsorvente <i>in natura</i>  |
| IUPAC             | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>               |
| LATECLIM          | Laboratório de Tecnologias Limpas                                      |
| LITPEG            | Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia                            |
| ML                | Equação Modificada multicomponente de Langmuir                         |
| MRAI              | Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química            |
| N.A.              | Não adsorveu   |
| NML               | Equação Não-Modificada multicomponente de Langmuir                     |
| ONU               | Organização das Nações Unidas  |
| PI                | Adsorvente pirolisado  |
| pH <sub>PCZ</sub> | pH do ponto de carga zero  |
| PPO               | Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem                             |
| PSO               | Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem                              |
| TB                | Adsorvente tratado basicamente   |
| TG                | Análise termogravimétrica  |
| UFPE              | Universidade Federal de Pernambuco                                     |

V.A

Velocidade de agitação

## LISTA DE SIMBOLOS

|                    |  |
|--------------------|--|
| $\%R$              | Percentual de remoção                                  |
| $^{\circ}\text{C}$ | Graus centígrados                                      |
| $B_{WM}$           | Coeficiente linear de Weber-Morris                     |
| $C_{fdes}$         | Concentração após a dessorção                          |
| $d$                | Número de parâmetros                                   |
| $\Delta G$         | Variação da energia livre de <i>Gibbs</i>              |
| $\Delta H$         | Variação da entalpia                                   |
| $\Delta S$         | Variação de entropia                                   |
| $C_e$              | Concentração de equilíbrio                             |
| $C_f$              | Concentração final                                     |
| $C_0$              | Concentração inicial                                   |
| $C_{0max}$         | Concentração inicial máxima                            |
| $i$                | Adsorvatos em estudo                                   |
| $j$                | Adsorvatos em estudo                                   |
| $k_{EL}$           | Constante de equilíbrio Langmuir multicomponente       |
| $K_F$              | Constante de equilíbrio Freundlich monocomponente      |
| $K_f$              | Constante cinética de pseudo-primeira ordem            |
| $K_s$              | Constante cinética de pseudo-segunda ordem             |
| $K_L$              | Constante de equilíbrio Langmuir monocomponente        |
| $K_{EL}$           | Constante de equilíbrio Langmuir multicomponente       |
| $K_{WM}$           | Coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris  |
| $m$                | Massa do adsorvente                                    |
| $m_{des}$          | Massa utilizada na dessorção                           |
| $M$                | Adsorvato  |
| $MS$               | Complexo adsorvente-adsorvato                          |
| $n$                | Fator empírico e adimensional da equação de Freundlich |
| $\eta$             | Constante de competição multicomponente do modelo ML   |
| $N_b$              | Concentração do titulante padronizado                  |
| $p$                | Peso   |
| $P$                | Pressão final  |

|              |   |
|--------------|---|
| $P_o$        | Pressão inicial   |
| $q$          | Capacidade adsortiva  |
| $q_{cal}$    | Capacidade adsortiva de equilíbrio obtida a partir do calculo do modelo |
| $q_e$        | Capacidade adsortiva no equilíbrio                                      |
| $q_m$        | Capacidade adsortiva máxima para sistema                                |
| $q_{mono}$   | Capacidade adsortiva monocomponente                                     |
| $q_{mult}$   | Capacidade adsortiva multicomponente                                    |
| $q_{max}$    | Capacidade adsortiva máxima   |
| $q_t$        | Capacidade adsortiva no tempo $t$                                       |
| $R$          | Constante dos gases   |
| $R^2$        | Coefficientes de regressão linear                                       |
| $R\%$        | Percentual de dessorção   |
| $S$          | Sítios do adsorvente  |
| $t$          | Tempo   |
| $T$          | Temperatura absoluta  |
| $t_{equi}$   | Tempo em que o sistema atinge o equilíbrio                              |
| $V$          | Volume da solução   |
| $V_B$        | Volume gasto do titulante nas amostras em branco                        |
| $V_{am}$     | Volume gasto do titulante nas amostras filtradas                        |
| $V_{al}$     | Volume da alíquota do filtrado  |
| $V_{des}$    | Volume de solução utilizado na dessorção                                |
| $V_T$        | Volume do reagente utilizado em agitação                                |
| $w$          | Número de experimentos  |
| $\chi^2$     | Chi quadrado  |
| $X_{Grupos}$ | Concentração superficial dos grupos funcionais                          |



## SUMÁRIO

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>17</b> |
| <b>2</b>     | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>20</b> |
| 2.1          | METAIS PESADOS.....   | 20        |
| <b>2.1.1</b> | <b>Chumbo.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>2.1.2</b> | <b>Cádmio.....</b>  | <b>21</b> |
| 2.2          | PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....                  | 23        |
| 2.3          | OBTENÇÃO DE ADSORVENTES A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....                     | 24        |
| <b>2.3.1</b> | <b>Semente de graviola.....</b>   | <b>25</b> |
| <b>2.3.2</b> | <b>Casca de amendoim.....</b>   | <b>26</b> |
| 2.4          | ADSORÇÃO.....   | 26        |
| <b>2.4.1</b> | <b>Cinética de adsorção.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>2.4.2</b> | <b>Termodinâmica.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>2.4.3</b> | <b>Dessorção.....</b>   | <b>35</b> |
| 2.5          | ESTADO DA ARTE.....   | 37        |
| <b>3</b>     | <b>METODOLOGIA.....</b>   | <b>42</b> |
| 3.1          | PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....   | 42        |
| 3.2          | SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....  | 43        |
| 3.3          | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....   | 44        |
| <b>3.3.1</b> | <b>Adsorção/dessorção de nitrogênio.....</b>  | <b>44</b> |
| <b>3.3.2</b> | <b>Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier.....</b> | <b>44</b> |
| <b>3.3.3</b> | <b>Análise termogravimétrica.....</b>   | <b>44</b> |
| <b>3.3.4</b> | <b>Titulação de Boehm.....</b>  | <b>45</b> |
| <b>3.3.5</b> | <b>pH do ponto de carga zero.....</b>   | <b>45</b> |
| 3.4          | DEFINIÇÃO DO pH INICIAL E OUTRAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....                           | 46        |
| <b>3.4.1</b> | <b>Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsortivo.....</b>       | <b>46</b> |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.4.2 | <b>Estudo da influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo.....</b>                         | 46 |
| 3.5   | ESTUDO CINÉTICO.....  | 47 |
| 3.6   | EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO  | 47 |
| 3.7   | ESTUDO DE DESSORÇÃO.....  | 48 |
| 4     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | 49 |
| 4.1   | SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....  | 49 |
| 4.2   | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....   | 50 |
| 4.2.1 | Adsorção/dessorção de nitrogênio.....   | 51 |
| 4.2.2 | Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier.....  | 54 |
| 4.2.3 | Análise termogravimétrica.....  | 55 |
| 4.2.4 | Titulação de Boehm.....   | 57 |
| 4.2.5 | pH do ponto de carga zero.....  | 58 |
| 4.3   | DEFINIÇÃO DO pH INICIAL E OUTRAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....   | 58 |
| 4.3.1 | Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsortivo.....  | 61 |
| 4.3.2 | <b>Estudo da influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo.....</b>                         | 62 |
| 4.4   | ESTUDO CINÉTICO.....  | 64 |
| 4.5   | EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO...   | 68 |
| 4.5.1 | Estudo termodinâmico.....   | 71 |
| 4.6   | ESTUDO DE DESSORÇÃO.....  | 73 |
| 5     | <b>CONCLUSÃO.....</b>   | 79 |
| 5.1   | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 80 |
|       | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | 81 |
|       | <b>APÊNDICE A - DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS NA MENOR FAIXA LINEAR UTILIZADAS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS CD(II) E PB(II).....</b> | 93 |
|       | <b>ANEXO A – GRÁFICO DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CÁDMIO E DO CHUMBO EM SISTEMA MONOCOMPONENTE.....</b>                               | 94 |

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento esponencial da população global tem aumentado a necessidade matéria-prima, resultando em um crescimento da área plantada, principalmente em países em desenvolvimento. Porém à medida que se produz mais matéria-prima também são gerados mais resíduos, que quando originada dessas plantações são conhecidas como resíduos agroindustriais lignocelulósicos, sendo as agroindústrias grandes produtoras desses resíduos (DE *et al.* 2021).

As agroindústrias, pela definição do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), são indústrias que tem suas atividades relacionadas ao beneficiamento e produção de produtos de origem animal e vegetal. Os principais resíduos desse tipo de indústria são o bagaço, cascas e caroços de frutas, sendo necessário um maior aproveitamento para esses materiais (NASCIMENTO FILHO; FRANCO 2015; MO *et al.* 2018).

Apesar de alguns resíduos agroindustriais já serem empregados como fertilizantes orgânicos (WANG *et al.* 2019) ou como alimentação de seres vivos (FERREIRA *et al.* 2019), grande parte não tem uma destinação apropriada devido ao alto custo associado a essa adequação (PROENÇA *et al.* 2020). Sendo assim, Pinheiro, Ambrozim e Oliveira (2019) afirmaram que pesquisadores têm procurado maneiras de aproveitar esses resíduos abundantes como matéria-prima de forma sustentável e economicamente viável.

Os resíduos agroindustriais, conforme Castro e Pereira (2010), em geral são matérias primas ricas em celulose, lignina e hemicelulose. Segundo Wu *et al.* (2019) e Zhao *et al.* (2020) esses resíduos podem ser empregados na produção de biocarvões. Esse material produzido através da pirólise resulta em um composto de alta área superficial e grande quantidade de grupos funcionais oxigenados em seus poros, e tem se mostrado eficiente quando aplicado como adsorvente para remoção de metais pesados e poluentes orgânicos de água e efluentes, por adsorção.

O processo adsorptivo é considerado eficiente para remoção de metais tóxicos como chumbo, cádmio, mercúrio, níquel, zinco, cromo e cobre devido ao baixo custo e simplicidade do processo, em comparação com outras técnicas (KAPNISTI *et al.* 2018; KAVAND, ESLAMI; RAZEHI 2020; MEDELLIN-CASTILLO *et al.* 2017). Esses metais se destacam devido à sua toxicidade, bioacumulação, não biodegradabilidade e efeito cancerígeno (DIACONU *et al.* 2020). Dentre esses, o chumbo e o cádmio estão entre os metais que podem levar ao desenvolvimento de câncer (CAROLIN *et al.* 2017). Além disso, a contaminação por chumbo, por exemplo, pode causar distúrbios no cérebro e no sistema nervoso, sendo a via

oral a forma mais comum de absorção desse metal. Destacam-se as crianças que especialmente mais vulneráveis aos seus efeitos (FIYADH *et al.* 2019). A contaminação por cádmio pode causar crises agudas levando a transtornos gastrointestinais, vômitos e diarreias, podendo a vítima chegar a óbito (CARDOSO; CHASIN 2001).

Buscando, ao mesmo tempo, o tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos e o aproveitamento dos resíduos agroindustriais, pesquisadores têm obtido bons resultados na utilização desses materiais precursores para obtenção de adsorventes (KHERA *et al.* 2019; BHAGAT *et al.* 2020). Dentre os resíduos agroindustriais já utilizados para adsorção monocomponente de íons metálicos de chumbo e/ou cádmio estão a casca de cana de açúcar e madeira de eucalipto (GIRALDO-GUTIÉRREZ; MORENO-PIRAJÁN 2008), castanha de caju (COELHO *et al.* 2014b), resíduos de grãos usados para produção de cerveja (WIERZBA; KLOS 2019) e palha de arroz (DENG *et al.* 2020). Para estudos multicomponentes contendo os íons citados e/ou outros íons têm-se: sementes de pimenta (*Capsicum annuum*) (MEDELLIN-CASTILLO *et al.* 2017), casca da semente de camélia (WU *et al.* 2019), palha de arroz (DENG *et al.* 2020) e semente de tâmara (HANANDEH; MAHDI; IMTIAZ 2021). Além disso, a origem agrícola, natureza renovável, e a alta disponibilidade desses materiais proporcionam viabilidade para sua aplicação em grande escala.

Apesar de existir estudos com adsorção multicomponente, pesquisas com competição entre contaminantes ainda são necessárias e têm obtido cada vez mais destaque (DENG *et al.* 2020). Em alguns casos, efluentes reais possuem mais de um metal dissolvido sendo necessário o entendimento da competição desses metais pelos sítios ativos do adsorvente, visando à compreensão do desempenho do material e sua seletividade na adsorção. Desta forma, o estudo de sistemas multicomponentes na adsorção é de suma importância (KAVAND; ESLAMI; RAZEHI 2020)

Diante do exposto, esse trabalho teve como objetivo avaliar adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais visando à remoção dos íons cádmio e chumbo em misturas binárias. Visando atender este objetivo geral foram definidos como objetivos específicos:

- Preparar adsorventes a partir de semente de graviola e casca de amendoim na forma *in natura*, carbonizado, pirolisado, tratado com hidróxido de sódio e ativado com ácido fosfórico;
- Selecionar o adsorvente a ser utilizado a partir de teste preliminar;
- Caracterizar o adsorvente selecionado pelas técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET),

espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica, método do pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e titulação de Boehm. A técnica de FT-IR também foi utilizada para avaliar o adsorvente após o processo adsortivo;

- Definir as melhores condições operacionais avaliando influência do pH inicial da solução de trabalho, relação massa do adsorvente/volume da solução e velocidade de agitação sobre o processo adsortivo;
- Estudar a evolução cinética de adsorção com ajuste de modelos;
- Realizar estudo de equilíbrio de adsorção com ajuste de modelo do Langmuir Estendido;
- Estudar a termodinâmica do processo de adsorção;
- Avaliar a possibilidade de recuperação de adsorvente pelo processo de dessorção.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Agroindústrias são empresas especializadas em produzir e transformar produtos oriundos da agricultura, pecuária, exploração vegetal, entre outros. O Brasil se destaca como um dos maiores agroprodutores do mundo com 21,6% do seu produto interno bruto diretamente ligado a essa área. A sua produção deve superar 1 Gigatonelada de biomassa no país até 2030 (BRASIL 2019). De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, a América Latina é responsável por 20% de todo desperdício de alimentos no mundo, apesar de concentrar apenas 9% da população mundial (FAO 2019).

Embora uma parte do resíduo agroindustrial possa ser utilizada como fertilizantes, produção de biogás e alimentação de animais, a queima associada ao descarte inadequado desses resíduos vem causando impactos ao meio ambiente. Diante disso, os pesquisadores têm procurado formas de aproveitar esse material rico em carbono e energia, a fim de mitigar os problemas ambientais, visando à sustentabilidade ambiental e industrial (RAVINDRAN *et al.* 2021; HARINDINTWALI; ZHOU; YU 2020).

Outra preocupação das autoridades na área ambiental vem sendo a contaminação de rios e lagos por efluentes industriais visto que, de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), cerca de 2,2 bilhões de pessoas ainda não tem acesso a água potável e mais de 3 bilhões não tem instalações básicas para lavar as mãos (ONU 2019). Dentre as substâncias descartadas inadequadamente em corpos d'água, os metais pesados têm se mostrado um grande problema diante a sua toxicidade, bioacumulação e potencial cancerígeno (CAROLIN *et al.* 2017).

### 2.1 METAIS PESADOS

Metal pesado é considerado qualquer substância metálica que tenha número atômico entre 63,5 e 200,6 e uma densidade maior que  $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Os principais meios de contaminação ambiental por metais pesados são devido ao descarte inadequado de efluentes de algumas indústrias químicas, tais como, produção de baterias, eletrônicos, fertilizantes, ligas e aços especializados, papel e celulose e mineração (GAUTAM *et al.* 2014; FIYADH *et al.* 2019). Os metais pesados comuns a essas tipologias são o cádmio e o chumbo.

#### 2.1.1 Chumbo

O chumbo é um metal de número atômico 82, pertencente da família 14 da tabela periódica com massa atômica de 207,20 u. Possui ponto de fusão de  $327,5^{\circ}\text{C}$ , ponto de

ebulição de 1749°C e alta densidade (11,34 g·cm<sup>3</sup>). Pode ocorrer na forma bivalente, tetravalente e metálico, sendo a primeira forma a mais comum na natureza e forma precipitado quando o pH de solução é igual ou maior que 7. Na forma metálica não apresenta odor, sua coloração fica entre prateado, azul e branco, é macio, maleável, dúctil, com baixa condutividade além de alta resistência a corrosão e opacidade a raios-X (WAYNE *et al.* 2016)

Este elemento é muito utilizado em processos industriais, sendo a contaminação antrópica mais comum a partir da fundição de minérios, queima de carvão e efluentes oriundos de indústrias de baterias, latoarias, pesticidas, tintas e combustíveis, ou quando tratados de forma inadequada (KUSHWAHA *et al.* 2018).

No Brasil, a Resolução N° 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) determina como valor máximo permitido de chumbo para despejo de efluentes em corpos receptores de 0,5 mg·L<sup>-1</sup> (BRASIL 2011). A legislação para o chumbo é rígida, devido ao caráter de bioacumulação, pois em concentrações maiores que 10 µg·L<sup>-1</sup> no sangue humano já pode causar problemas à saúde (FIYADH *et al.* 2019). Os problemas de saúde mais comuns são cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, renais e neurológicos, podendo também levar a morte (PAOLIELLO; CHASIN 2001).

Campos *et al.* (2009) avaliaram o impacto do descarte de resíduos sanitários e lixiviado do aterro da Ribeira, em São Luiz-MA, no igarapé do Sabino. De acordo com os autores, em determinados pontos e épocas do ano, a concentração de chumbo chegou a mais de 40 vezes o recomendado para água potável de acordo com a Resolução N° 357/2005 do CONAMA para águas doces classe 2, que é de 0,01 mg·L<sup>-1</sup>.

Andrade e Moraes (2013) realizaram uma revisão bibliográfica de estudos realizados na cidade de Santo Amaro-BA sobre a contaminação por chumbo causada pela Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), extinta nos anos 90 do século passado. Estudos feitos através de amostras de sangue dos trabalhadores, cabelo e urina dos pescadores mostraram que, mesmo depois de décadas do fechamento da Companhia, a população ainda apresentava valores de chumbo acima do limite.

### 2.1.2 Cádmio

O cádmio é um metal de transição pertencente à família 12, de número atômico 48. Apresenta massa atômica de 112,41 u, densidade de 8,6 g·cm<sup>3</sup>, ponto de fusão de 321,07°C, ponto de ebulição de 767°C e pH de precipitação em solução igual a 7. Na natureza ocorre na forma bivalente, principalmente como Greenockita (CdS) em minas de chumbo, cobre e zinco, onde a maior parte do cádmio é produzido como subproduto (WAYNE *et al.* 2016).

Ainda segundo o mesmo autor, quando puro, o cádmio se apresenta com uma cor branco-prateada, é maleável, dúctil e com uma boa resistência química e mecânica. Este metal é utilizado nas indústrias de metalização (que corresponde a mais da metade do seu uso), de baterias para produção de células de Ni-Cd, além da produção de ligas metálicas com baixo ponto de fusão, coeficiente de fricção e boa resistência à fadiga.

O cádmio é um dos metais pesados mais tóxicos, classificado como carcinogênico pelo Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos da América (HHS). As primeiras evidências dos seus efeitos foram relatadas logo após a segunda guerra mundial no Japão, em que ficou conhecida por *Itai-Itai* (Japonês; dói-dói). Essa é a condição crônica mais severa causada pela contaminação por cádmio, caracterizada por danos nos rins e osteoporose que atinge principalmente a coluna e o fêmur, causando uma dor que avança gradualmente durante vários anos até o paciente ficar imobilizado na cama com diversas fraturas nos ossos. Só no final da década de 60, do século passado, o cádmio foi ligado conclusivamente a essa condição, sendo posteriormente descoberto que a contaminação vinha de uma mina de zinco próximo ao rio Jinzu (REYES-HINOJOSA *et al.* 2019).

Diante dos riscos da contaminação, um rígido controle ambiental é necessário para o descarte de efluentes contendo esse metal. No Brasil, a Resolução Nº 430/2011 do CONAMA determina valor máximo permitido de cádmio para despejo de efluentes em corpos receptores de  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Nak-ai *et al.* (2018) estudaram a contaminação por cádmio na água do distrito de Mae sot província de Tak na Tailândia, oriunda de uma mina de zinco, cujo um dos principais subprodutos da produção é o cádmio. Segundo os autores, em 2003 foi reportada uma contaminação pelo cádmio em toda área por uma organização ambiental não governamental. A poluição na área ficou evidente com a mudança de cor da água, obrigando o governo a proibir o consumo de água e produtos vegetais, além de promover queima das plantações da área. Em 2020, Suwatvitayakorn *et al.* investigaram a contaminação do arroz por cádmio no mesmo distrito. Um total de 159 amostras de arroz, incluindo 96 amostras de arrozes brancos e 63 de arroz glutinoso, foi coletado em 85 famílias em seis aldeias. Foi observado que cerca de 19% do arroz analisado tinha concentração de cádmio superior ao máximo permitido ( $0,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) e que continha cerca de 50% a mais cádmio que o arroz plantado fora da área contaminada.

Diante do perigo que o descarte inadequado de metais pode trazer, se faz necessária a utilização de processos para remoção desses compostos de efluentes industriais antes de seu descarte nos corpos receptores, a fim de atender as normas vigentes (BRASIL 2011).



## 2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Visando minimizar os problemas ambientais, processos têm sido avaliadas para remoção de metais pesados de efluentes. Os principais processos de tratamento para remoção de metais pesados de efluentes e as vantagens e desvantagens de cada um estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Exemplos de processos de tratamento para remoção de metais pesados de efluentes e suas vantagens e desvantagens.

| <b>Método</b>          | <b>Vantagens</b>   | <b>Desvantagens</b>  | <b>Referência</b>             |
|------------------------|--|--|-------------------------------|
| Adsorção               | Alta eficiência, baixo custo, e seletividade dependendo do adsorvente. | Desempenho depende do adsorvente   | (SINGH; NAGPAL; AGRAWAL 2018) |
| Precipitação química   | Fácil operação   | Grande quantidade de lodo gerado, não é seletiva e custo operacional extra para a eliminação de lodo | (CHEN <i>et al.</i> 2018)     |
| Separação por membrana | Requer pouco espaço, baixa pressão e alta seletividade de separação.   | Alto custo.  | (LIU 2019)                    |
| Troca iônica           | Seletivo para íons metálicos e regeneração de materiais.               | Dispendiosa e disponível para pequeno número de íons metálicos.                                      | (NEKOU EI <i>et al.</i> 2019) |
| Coagulação-floculação  | Larga utilização em tratamento de água                                 | Custo elevado pelo consumo de produtos químicos e lodo gerado.                                       | (VARDHAN; KUMAR; PANDA 2019)  |

Dentre os métodos citados na Tabela 1, além das vantagens já apresentadas, Ahmad e Danish (2018) ressaltam que o processo adsorptivo tem se mostrado de fácil operação, não necessitando de mão de obra altamente qualificada. Além disso, é menos agressivo ao meio ambiente e possibilita a regeneração do adsorvente e recuperação do adsorvato.

Os adsorventes, substâncias que concentram o adsorvato na sua superfície e em seus poros no processo de adsorção, vêm sendo extensivamente estudados, principalmente para tratamento de efluentes (SINGH; NAGPAL; AGRAWAL 2018). Vários tipos de materiais têm sido foco de pesquisas como: óxidos metálicos (SINGH; BARICK; BAHADUR 2015), carvão ativado proveniente de biomassa (ZHOU *et al.* 2017), nanomateriais (FIYADH *et al.* 2019), argilas naturais (HUANG *et al.* 2020) e resíduos agroindustriais (BHAGAT; GEDAM;

PATHAK 2020). Em geral, se espera que um adsorvente seja não tóxico, tenha baixo custo, possa ser facilmente regenerado, tenha uma alta disponibilidade, além de uma alta capacidade adsorptiva e seletividade com o adsorvato desejado (SINGH; NAGPAL; AGRAWAL 2018).

A procura por adsorventes mais baratos e eficientes têm aumentado a busca por materiais derivados de resíduos (ZHANG *et al.* 2019). Dentre os resíduos, os agroindustriais vêm sendo utilizados devido a sua origem agrícola, origem renovável, baixo custo e boa eficiência, mesmo em soluções com baixas concentrações, e na remoção de metais pesados em soluções aquosas (AGARWAL *et al.* 2020).

### 2.3 OBTENÇÃO DE ADSORVENTES A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Uma das aplicações encontradas para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais é a transformação em biocarvão. Esse material é rico em carbono, podendo ser obtido do aquecimento da biomassa a elevadas temperaturas ( $T > 250^{\circ}\text{C}$ ) com oxigênio limitado (atmosfera do forno) ou ausência de oxigênio em processo chamado de pirólise (ZAMA *et al.* 2017).

Mudanças estruturais na celulose, hemicelulose e lignina da biomassa durante a pirólise acontecem devido às reações de desidratação de ligações alifáticas que são convertidas em aromáticas (VIEIRA *et al.* 2014; ZAMA *et al.* 2017). Ainda conforme Vieira *et al.* (2014), dentre os processos de pirólise, pode-se destacar: pirólise lenta (carbonização), convencional, rápida, *flash*-líquido, *flash*-gás, vácuo, metano-pirólise e hidro-pirólise. Dessas técnicas, as mais utilizadas para produção de carvão são a carbonização e a pirólise convencional. Na carbonização são usadas temperaturas inferiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , com um tempo de residência de horas a dias a fim de potencializar a produção de materiais sólidos, como o carvão. Na pirólise convencional se utiliza tempos de residências menores (de 5 a 30 min) a temperaturas mais elevadas (até  $900^{\circ}\text{C}$ ) obtendo além do carvão, uma maior quantidade de bio-óleo e gás quando comparado à carbonização. Essas diferentes formas de produção afetam diretamente as características do carvão produzido.

Segundo González-García (2018), para melhorar as características dos carvões são feitos tratamentos que podem ser químicos ou físicos. Na ativação química, na maioria das vezes, a biomassa é impregnada com ácidos, bases ou sais. Em seguida, esse material é tratado termicamente em temperaturas na faixa de  $400$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  e depois lavado para eliminar o excesso do reagente. O agente químico ajuda a desenvolver os poros do carvão desidratando e degradando a estrutura da biomassa. A ativação física pode ocorrer pelo processo de pirólise em atmosfera inerte submetido a uma gaseificação controlada a elevadas temperaturas. A

atmosfera da ativação é composta por um agente oxidante como: CO<sub>2</sub>, vapor d'água, O<sub>2</sub> ou uma mistura deles, sempre a elevadas temperaturas.

Os carvões assim preparados se mostraram um material promissor para remoção de metais pesados em efluentes devido à sua elevada área superficial e volume de poros e grupos funcionais oxigenados na superfície. A sua estrutura cheia de sítios ativos oxigenados, quando derivada de biomassa, favorece a eficiência na adsorção de íons metálicos (ZHANG *et al.* 2019). Devido a essas características várias matérias primas vêm sendo empregadas para produção de biocarvões na remoção de metais pesados, tais como: casca de banana (ZHOU *et al.* 2017), espigas de milho (DONG *et al.* 2017), folhas de cana-de-açúcar (Li *et al.* 2018), folhas de nogueira-do-japão (LEE *et al.* 2019), palha de arroz (ZHAO *et al.* 2020), lascas de madeira do abeto de Douglas (HERATH *et al.* 2021) e serragem de poda verde (KHARRAZI *et al.* 2021). Entre os resíduos agroindustriais que podem ser usados para produção de biocarvões estão a semente da graviola e a casca de amendoim.

### 2.3.1 Semente de graviola

A graviola (*Annona muricata*) é uma fruta tropical da família das *Annonaceae* originária da América caribenha. Essa fruta tem chamado atenção pública devida a sua rica disponibilidade de componentes nutricionais importantes para a saúde humana, sendo encontradas até substâncias anticancerígenas na fruta (CHANG *et al.* 2018; PASSOS 2017). Visto a riqueza nutricional da fruta, o seu cultivo se iniciou no Brasil a mais de 30 anos sendo sua produção iniciada nas regiões Norte e Nordeste. A Bahia é a principal produtora com cerca de 1,7 mil hectares plantados com uma produção média de 10 a 15 toneladas por hectare (PASSOS 2017). No Brasil de acordo com o último censo agropecuário realizado pelo IBGE em 2017 foi reportada a produção de mais 6,5 milhões de frutos (SIDRA 2020).

Segundo Castro *et al.* (1984), a graviola é constituída em peso de 29,8% de casca, 50,4% de polpa, 5,2% de semente e 14,6% de fibras. Sendo assim, centenas de toneladas de sementes são produzidas. Apesar da semente de graviola não ser usada para alimentação tanto humana quanto animal por conter substâncias tóxicas na sua composição (SCHROEDER *et al.* 2017), existem estudos sobre sua aplicação na produção de inseticidas (BOBADILLA *et al.* 2005) e para obtenção de óleos naturais (SOLÍS-FUENTES *et al.* 2010). Outro uso para as sementes seria a produção de biocarvão.

### 2.3.2 Casca de amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* Linn) é uma planta anual, endêmica da América do sul da região que hoje se encontra a Bolívia, Peru e Argentina. No mundo são produzidos mais de 40 milhões de toneladas em 25 milhões de hectares (NADON; JACKSON 2020). Segundo Launio, Luis e Angeles (2018), é a segunda leguminosa de maior importância econômica do mundo, após a soja é a quarta safra de oleaginosa mais importante, contribuindo com 6% de óleo vegetal processado no mundo.

O Brasil é o segundo maior produtor e exportador da América Latina com uma produção de 466 mil toneladas, ficando atrás apenas da Argentina que produz cerca de 1 milhão de toneladas, porém enquanto a Argentina destina 80% da sua produção para o exterior, no Brasil esse número é em torno de 30%. O estado de São Paulo lidera a produção sendo responsável por cerca de 90% de toda produção doméstica (EMBRAPA 2019).

A casca de amendoim, material lignocelulósico, tem as fibras responsáveis como principal componente correspondendo por cerca 80% da sua composição (PESSOA 2017), sendo a casca responsável por 30% em peso do amendoim. A principal aplicação no Brasil para a casca é a queima em caldeiras como combustível no processamento do grão, decomposição para fertilização de solo, fermentação e alimentação animal, no entanto, uma grande quantidade de casca muitas vezes acaba sendo descartada. Visando a um melhor aproveitamento da matéria prima, pesquisadores têm utilizado para produção de adsorventes para remoção de corantes, antibióticos e metais pesados agregando valor ao material (DEPIERI 2019).

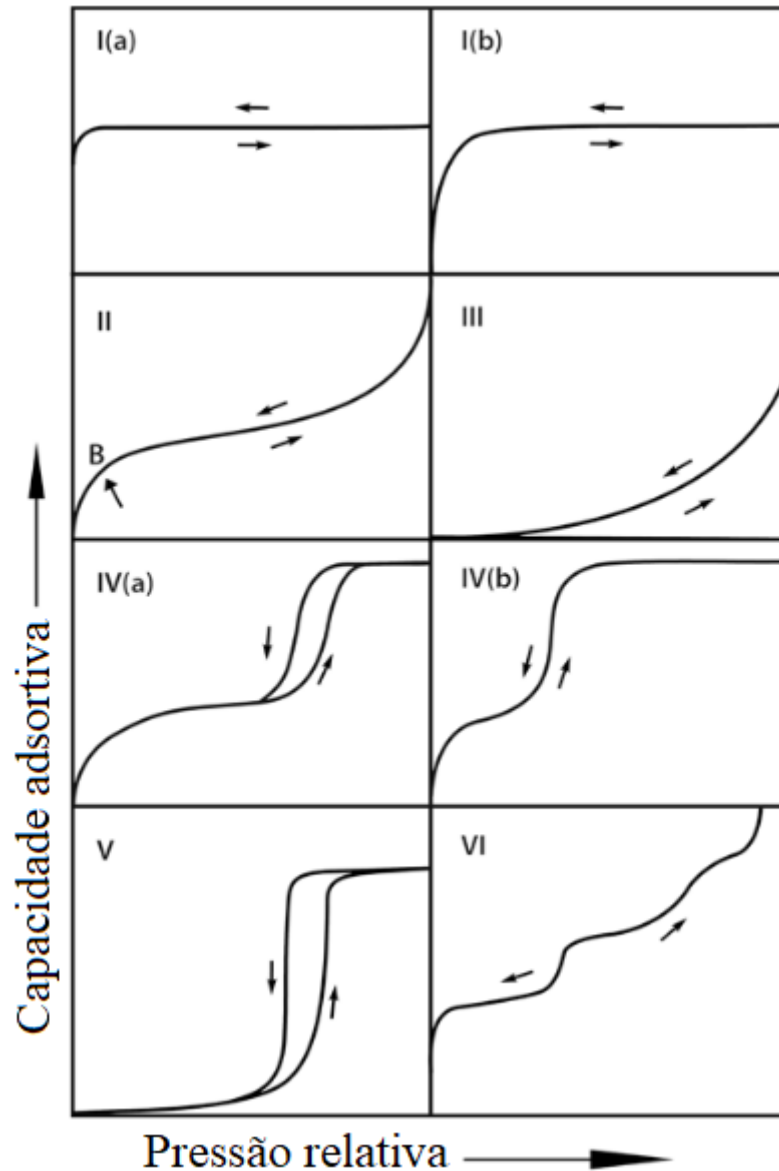
## 2.4 ADSORÇÃO

O estudo da adsorção avalia a capacidade de um material sólido (adsorvente) em concentrar na sua superfície determinados solutos (adsorvato) presentes em meios gasosos ou líquidos, permitindo assim a remoção das substâncias do fluido, sendo considerada uma operação de transferência de massa (NASCIMENTO *et al.* 2014).

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever a relação entre a atividade química do soluto em solução, com potencial químico favorável à transferência espontânea entre as fases fluido-sólido, e a quantidade adsorvida, em temperatura constante (LIVINGSTON 2005 *apud* ZAMA *et al.* 2017). De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) as isotermas para sistemas sólido/gás são classificadas

levando em consideração as histereses de acordo com suas diferentes formas, como pode ser visto na Figura 1 (THOMMES *et al.* 2015).

Figura 1 – Tipos de isotermas para sistemas sólido/gás de acordo com a IUPAC.



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015).

Na Figura 1 é possível ver as formas das isotermas listadas pela IUPAC. A Isotherma do tipo I está relacionada a materiais microporosos, I(a) microporos estreitos de largura  $< \sim 1$  nm) e I(b) tamanho de poro em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais amplos e, possivelmente, mesoporos estreitos ( $< \sim 2,5$  nm). Esse tipo de isoterma é descrita por um comportamento de rápido aumento inicial seguido por uma etapa lenta até atingir o equilíbrio, que é bem explicado pelo modelo de Langmuir.

A isoterma do tipo II está relacionada à fisissorção em monocamada de materiais não-porosos ou macroporosos sob baixas pressões e multicamadas em altas pressões próximas

do ponto de saturação. O tipo III ocorre quando a interação entre as próprias moléculas do adsorvato é grande quando comparada com as interações adsorvato-adsorvente, sendo considerada desfavorável. O tipo IV apresenta dois pontos de inflexão característicos de materiais mesoporosos. No caso de uma isoterma do tipo IVa, ocorre histerese, com condensação capilar no interior dos poros. Com adsorventes tendo mesoporos de largura menor, são observadas isotermas do tipo IVb, completamente reversíveis.

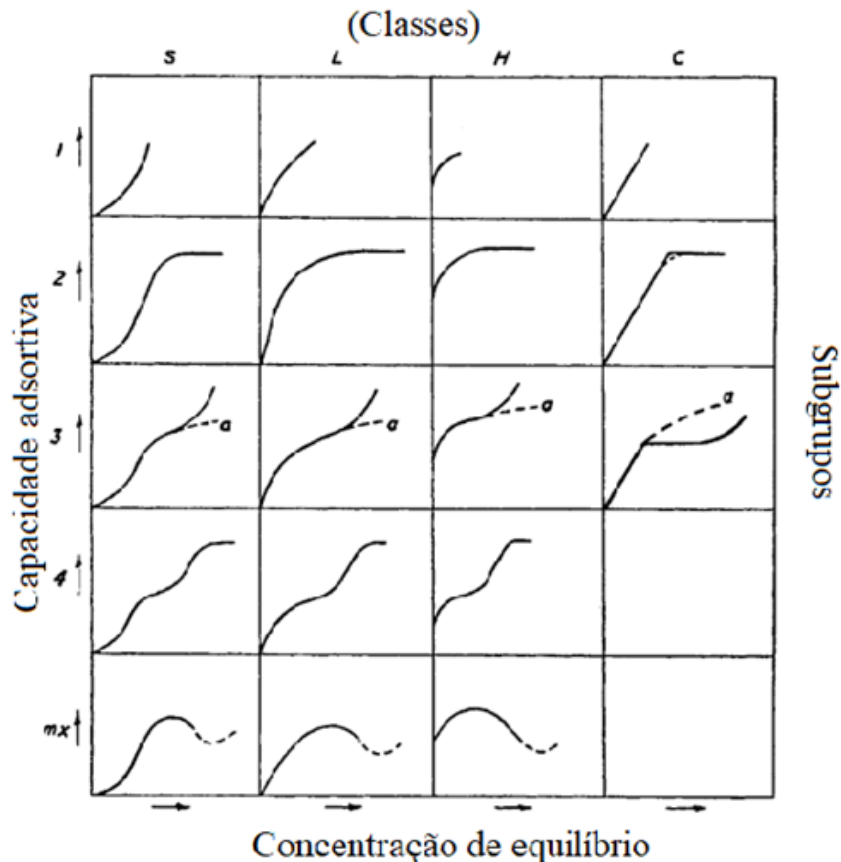
A isoterma do tipo V se assemelha com o tipo III, pois também ocorrem quando a interação entre adsorvato-adsorvente é fraca em adsorvente meso ou microporoso. Por fim, a isoterma do tipo VI representa uma adsorção camada por camada em um material não poroso e altamente uniforme. A altura do degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura (THOMMES *et al.* 2015; AL-GHOUTI; DA'ANA 2020).

Giles *et al.* em 1960 propuseram uma classificação para isotermas de sistemas sólido/líquido. Na Figura 2 é possível ver a classificação de acordo com a curva inicial da isoterma dividindo seu comportamento em quatro classes (*S*, *L*, *H* e *C*) (COELHO *et al.* 2014a).

A primeira classe é a *S*, conhecida como sigmoidal, é caracterizada por uma curva crescente com a curvatura voltada para cima. Isso acontece devido a um fenômeno chamado de adsorção cooperativa que até certo ponto a presença de mais partículas do soluto favorece a adsorção de novas moléculas. Nessas curvas as interações entre adsorvente-adsorvato e adsorvente-solução são mais fracas que a interação entre as moléculas do adsorvato. Acontece, por exemplo, quando o soluto e solução são hidrofóbicos e o adsorvente polar (COELHO *et al.* 2014a).

A classe *L*, devido a Langmuir, ocorre quando existe uma forte interação entre adsorvente-adsorvato ocasionando uma curva crescente com a curvatura voltada para baixo. Nessa classe existe uma boa adsorção em concentrações mais baixas, que é desde o início, limitada pela competição por sítios ativos. Já a classe *H*, de *High*, é um caso especial da classe *L*, onde a interação entre adsorvente-adsorvato é tão alta que a curva inicial é vertical, atingindo grande capacidade adsorptiva mesmo em soluções bem diluídas (GILES *et al.* 1960).

Figura 2 - Tipos de isotermas para sistemas solução/soluto proposto por Giles *et al.* (1960).



Fonte: COELHO *et al.* (2014a)

A última classe é a C de *constant*, que é caracterizada pelo comportamento linear com uma brusca curva para o seu platô. De acordo com Giles e Smith (1974) esse comportamento está ligado à disponibilidade de sítios ativos no sistema que permanece constante durante o processo até a saturação. Isso ocorre em sistemas no qual existe uma maior afinidade entre o adsorvente microporoso com o adsorvato do que com a solução, e onde a medida que é adsorvido o soluto, mais sítios ativos se tornam disponíveis.

Também foram classificados os subgrupos (linhas) em cinco divisões: 1, 2, 3, 4 e *mx*. O subgrupo 1 descreve curvas onde não foi alcançado a saturação do adsorvente, enquanto que em 2 é possível ver o platô das curvas indicando o preenchimento monocamada do adsorvente. A maioria das curvas de equilíbrio de adsorção em soluções diluídas é do tipo L2 em que o platô pode indicar a adsorção máxima do adsorvente (GILES *et al.* 1960).

No subgrupo 3 é possível ver um novo crescimento da curva indicando uma adsorção na segunda camada enquanto que no subgrupo 4 é ocorre a saturação dessa camada. As forças que geram a segunda camada de adsorção são em geral mais fracas que a primeira devido à

repulsão causada pelas micelas do adsorvato na superfície do adsorvente, o que deixa a parte de cima da curva com um formato de  $S$  como pode ser visto na Figura 2 (GILES; SMITH 1974).

Segundo o mesmo estudo, o subgrupo  $mx$  ocorre em soluções aquosas com traços de substâncias na superfície do adsorvente que repelem o soluto. Acontece que com o aumento da concentração, em certo ponto as interações de Van der Waals entre as partículas do soluto ultrapassa as interações adsorvente-soluto. Devido à maior afinidade do adsorvato com suas próprias moléculas ocorre dessorção até que seja atingido um novo equilíbrio. A fim de descrever as isotermas modelos matemáticos foram desenvolvidos.

Dentre os modelos citados na literatura para descrever as isotermas em sistemas monocomponentes os de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (JOKAR *et al.* 2019). O modelo de Langmuir se baseia nos seguintes pressupostos: existe um número limitado de sítios no adsorvente e cada um deles possui energia equivalente podendo cada um adsorver apenas uma molécula em monocamada e as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras (LANGMUIR I, 1916), sendo representado pela Equação 1:

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

em que:  $q_e$  é a capacidade adsortiva no equilíbrio ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é capacidade adsortiva máxima ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ), que expressa a de interação entre adsorvato e adsorvente.

Diferente de Langmuir, Freundlich considerou a diferença de energia entre os sítios e por isso é usado em modelos não ideais e adsorção em multicamada. O modelo considera que o sólido tem distribuição heterogênea de sítios aplicando uma distribuição exponencial para suas diferentes energias (FREUNDLICH, 1906 apud BEN-ALI *et al.* 2017). O modelo de Freundlich está apresentado na Equação 2:

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

sendo:  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich monocomponente ( $\text{mmol}^{1-1/n} \cdot (\text{mol}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$ ) que representa a capacidade de adsorção e o  $1/n$ , denominado fator de heterogeneidade, é o fator empírico e adimensional que indica quão favorável é o processo, sendo que valores acima de 1 são desfavoráveis. O  $n$  é o fator empírico e adimensional da equação de Freundlich que é um indicativo da energia de ligação para o adsorvato.



Os modelos de Langmuir e Freundlich representam bem a maioria dos sistemas monocomponentes, todavia estes não se aplicam para os sistemas multicomponentes. Então para descrever sistemas mais complexos foram criadas equações derivadas das originais, a fim de extrapolar os limites dos modelos de origem e resolver o problema. No geral, equações derivadas do modelo de Langmuir para sistemas multicomponentes se baseiam nas mesmas suposições que a equação original. As principais equações derivadas de Langmuir para sistemas multicomponentes são: não modificada (NML) (Equação 03), estendida (EL) (Equação 04) e modificada (ML) (Equação 05) (PADILLA-ORTEGA; LEYVA-RAMOS; FLORES-CANO 2013):

$$q_i = \frac{q_{max,i} K_{L,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} C_j} \quad (3)$$

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_{EL,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_{EL,j} C_j} \quad (4)$$

$$q_i = \frac{q_{m,i} K_{L,i} \frac{C_i}{\eta_i}}{1 + \sum_{j=1}^n K_{L,j} \frac{C_j}{\eta_j}} \quad (5)$$

sendo:  $i$  e  $j = 1, 2, \dots, n$  os adsorvatos em estudo;  $q_{max}$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) a capacidade adsorptiva máxima;  $K_L$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) a constante de equilíbrio Langmuir monocomponente;  $q_m$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a capacidade adsorptiva máxima para sistema multicomponente;  $K_{EL}$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) a constante de equilíbrio Langmuir multicomponente. Na Equação (5) as variáveis são as mesmas da Equação (3) com o acréscimo de  $\eta$  que é a constante de competição multicomponente do modelo ML.

Os modelos NML e a EL consideram que todos os sítios ativos do adsorvente são iguais e todos os íons competem igualmente por eles. Porém, o modelo NML usa parâmetros do sistema monocomponente na equação e por isso, o EL normalmente representa melhor os dados. O modelo ML, ao incorporar uma nova variável ( $\eta$ ) na equação torna possível avaliar a competição entre os íons (NERIS *et al.* 2019a).

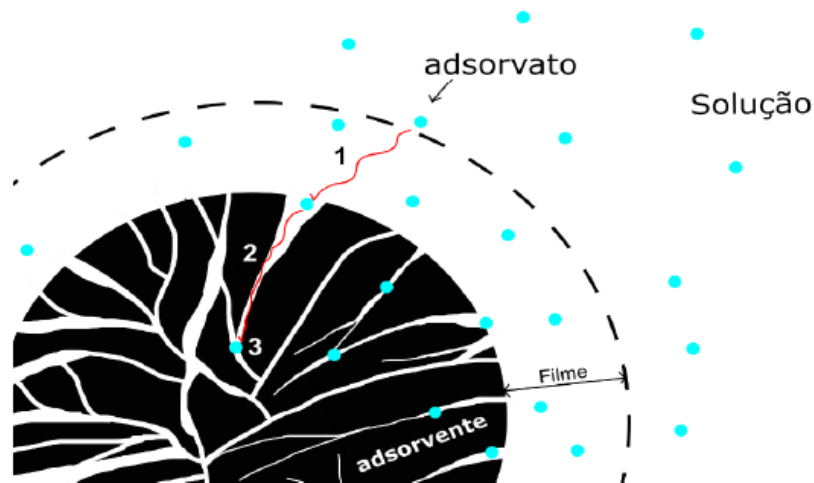
A presença de mais de um íon no efluente pode causar aumento, decréscimo ou simplesmente não interferir na capacidade adsorptiva do adsorvente em relação ao outro. Uma forma de avaliar esse efeito é calcular a razão entre a capacidade de adsorção do íon no sistema multicomponente e no monocomponente. Se a razão calculada for maior que um, significa que a adsorção aumenta com a presença de outros íons, sendo esse efeito chamado

sinérgico. Caso o valor seja menor que um, indica efeito inibidor da adsorção e se o valor for um indica que não ocorre interação entre os íons da solução (NERIS *et al.* 2019b). Além das isotermas do equilíbrio outro fator importante é saber quanto tempo o sistema leva para atingir esse equilíbrio e para isso estudos cinéticos precisam ser realizados.

#### 2.4.1 Cinética de adsorção

A cinética na adsorção estuda a velocidade de remoção do adsorvato da solução até o equilíbrio do sistema ser atingido, sendo expressa como o gráfico da taxa de adsorção em relação ao tempo. Uma das principais características desejadas para um bom adsorvente é uma rápida cinética de adsorção que pode ser influenciada por características químicas e físicas como: pH, temperatura, concentração do adsorvato, além da natureza da etapa limitante da transferência de massa (NASCIMENTO *et al.* 2014). Sendo a adsorção um processo de transferência de massa é possível dividir o mecanismo em três etapas principais como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Etapas da transferência de massa.



Fonte: OLIVEIRA (2019)

- Difusão através do líquido ou transferência de massa externa: Etapa 1, onde o adsorvato no meio do líquido se desloca para a superfície do adsorvente.
- Difusão intra-poro: Etapa 2, em que o adsorvato na superfície do adsorvente se desloca para os poros do adsorvente.
- Difusão dentro do poro: Etapa 3, é a parte do mecanismo quando as moléculas adsorvidas pelos poros do adsorvente se difundem dentro do mesmo.

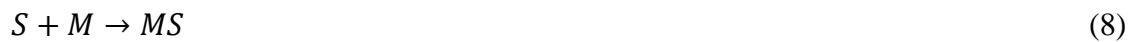
Para representar curvas cinéticas de adsorção foram criados modelos matemáticos que podem ser representados de forma similar que a taxa de uma reação química. Esses modelos consideram que o processo adsorptivo é um fenômeno único de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, em que as etapas de transferência externa e difusão intrapartícula podem ser negligenciadas (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019; SOUZA; DOTTO; SALAU 2017). Entre os modelos mais utilizados para esse fim estão os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O primeiro modelo criado foi o de pseudo-primeira ordem (Equação 6) apresentado em um estudo cinético realizado por Lagergren em 1898. O modelo de Lagergren é frequentemente utilizado para descrição de processos de adsorção em sistemas líquido-sólido e considera que a taxa de velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos vazios. O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 7) é aplicado para sistemas cujos modelos de forças impulsoras não são lineares (HO 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

em que:  $k_f$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_s$  é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $q_t$  e  $q_e$  as capacidades adsorptivas no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente, sendo esses dois modelos empíricos e possíveis de serem representados pela Equação 8.



em que,  $M$  é o adsorvato,  $S$  são os sítios do adsorvente e  $MS$  é o complexo adsorvente-adsorvato.

Para esses modelos serem aplicados algumas condições devem ser atendidas que são: a energia de ativação não pode depender da cobertura superficial, a adsorção ocorre em sítios específicos, não pode ocorrer adsorção entre íons adsorvidos, a concentração do adsorvato deve ser considerada constante e a adsorção ocorre apenas em monocamada (LARGITTE; PASQUIER 2016).

Para definir qual ou quais as etapas limitantes na cinética de adsorção pode ser aplicado o modelo proposto por Walter J. Weber e J. Carrell Morris em 1963. O modelo de

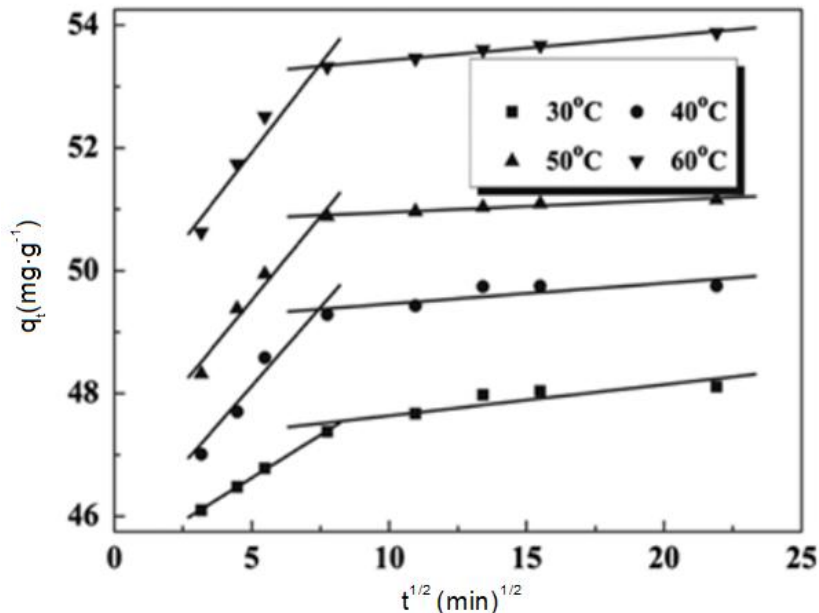
difusão intrapartícula (Equação 9) assume que a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente é a etapa controladora do sistema, assim a difusão do adsorvato no filme líquido para o sítio ativo são simultâneos (WANG; GUO 2020).

$$q_t = K_{WM}\sqrt{t} + B_{WM} \quad (9)$$

Sendo:  $K_{WM}$  ( $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$ ) o coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris e  $B_{WM}$  o coeficiente linear de Weber-Morris ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), que está relacionado com a interseção da curva com o eixo das ordenadas, com o tamanho da resistência a difusão e também da uma estimativa da espessura da camada limite. Desta forma, quanto maior a constante linear maior a camada limite e assim maior também seu efeito (VIEIRA *et al.* 2009; DIZGE *et al.* 2008).

Segundo este modelo para a adsorção ser controlada apenas difusão intrapartícula o gráfico  $q$  versus  $t^{1/2}$  deve ser linear e  $B_{WM}$  igual a zero. Porém, em muitos casos dois ou mais fenômenos atuam no sistema causando multilinearidade no gráfico, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Exemplo da aplicação do modelo de Weber-Morris apresentando multilinearidade.



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

É possível observar na Figura 4 que a medida que o tempo avança a inclinação das retas ( $K_{WM}$ ) diminui. A primeira reta, a mais inclinada, pode ser relacionada à adsorção superficial externa e a segunda reta indica que a difusão intrapartícula está controlando o

sistema (FU *et al.* 2015). Além dos estudos cinéticos e de equilíbrio outro tipo de estudo relevante no processo adsorptivo é o termodinâmico.

### 2.4.2 Termodinâmica

A termodinâmica é o estudo que avalia o fluxo de energia entre o sistema e a vizinhança. Através dela é possível calcular a variação da energia livre de *Gibbs* e assim prever espontaneidade do sistema quando  $\Delta G$  for negativo. Além disso, através da variação da entalpia ( $\Delta H$ ), pode dar indicação sobre as interações entre o adsorvato e o adsorvente podendo classificá-la em quimissorção ou fisissorção (NASCIMENTO *et al.* 2014). Para valores de  $\Delta H^0$  menores que  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a interação costuma ser principalmente causada por ligações de Van der Waals, característico de fisissorção, já para valores maiores que 20 a  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  as ligações eletrostáticas começam a ser mais influentes, caracterizando assim quimissorção, podem também obter valores de 80 a  $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (PICCIN *et al.* 2017).

A constante da isoterma de Langmuir pode ser utilizada para o cálculo da energia livre de *Gibbs* e da variação da entalpia e entropia. A constante de Langmuir se relaciona com esses parâmetros através das Equações de Vant'Hoff (Equações 10 e 11), sendo possível determiná-los realizando ensaios a com variação da temperatura (GUIZA 2017):

$$\Delta G = -RT \ln(K_L) \quad (10)$$

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

sendo: R a constante dos gases ( $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), T a temperatura absoluta (K),  $\Delta H$  a variação de entalpia (KJ),  $\Delta S$  a variação de entropia ( $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $K_L$  a constante de equilíbrio Langmuir monocomponente ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) e  $\Delta G$  a variação da energia livre de Gibbs ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### 2.4.3 Dessorção

A adsorção tem sido estudada por décadas e apresenta várias vantagens, porém para aplicação em grande escala a regeneração do adsorvente pode ser essencial para sua viabilidade. Uma das formas de realizar essa regeneração é através da dessorção, em que as ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato são quebradas e o adsorvato liberado. Dentre os tratamentos possíveis, que possibilitam essa quebra sem destruir o adsorvente estão os tratamentos químicos, os quais podem ser: ácido, alcalino, sais ou compostos orgânicos (AGARWAL *et al.* 2020).

Dentre os reagentes utilizados nos tratamentos químicos estão: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxido de sódio (NaOH) e etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Após o processo de dessorção, o adsorvente pode ser utilizado em um novo ciclo de adsorção-dessorção. Para o cálculo do percentual de dessorção (R%) foi usada a Equação (12).

$$R\% = \frac{C_{fdes}}{(C_i - C_f)} \frac{V_{des}}{V_{ad}} \frac{m}{m_{des}} \quad (12)$$

sendo:  $C_{fdes}$  (mmol·L<sup>-1</sup>) a concentração após a dessorção,  $C_i$  (mmol·L<sup>-1</sup>) a concentração inicial,  $C_f$  (mmol·L<sup>-1</sup>) a concentração final,  $V_{des}$  (L) o volume da solução utilizado na dessorção,  $V$  (L) o volume da solução utilizado na adsorção e  $m_{des}$  (g) as massas utilizadas na dessorção.

Coelho *et al.* (2016) estudaram a dessorção de Cd(II), Cu(II) e Pb(II) na palha de trigo em experimentos mono e multicomponentes. Inicialmente, os estudos de adsorção foram realizados com diferentes concentrações (0; 0,5; 1,5; 3,0 e 6,0 mmol·L<sup>-1</sup>) dos três metais, com 30 mL de solução e 3 g de adsorvente, então os recipientes foram agitados por 24 h e centrifugados a 4000 rpm por 15 min, seguida de filtração. A dessorção foi conduzida utilizando o mesmo volume (30 mL) e nas mesmas condições da adsorção utilizando como eluente a solução de 0,01 mol·L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. Os resultados obtidos indicaram um baixo percentual de dessorção do adsorvente tanto mono quanto multicomponente, com exceção do experimento de Cd(II) multicomponente a 6 mmol·L<sup>-1</sup> o qual foi observado 86% de dessorção em contraste com 8,7% alcançado no experimento monocomponente. No trabalho foi obtida uma dessorção máxima de apenas 17,9% de Cu(II) e 2,3% de Pb(II) nos experimentos multicomponentes.

Wang *et al.* (2018) utilizaram um nanocompósito obtido da formação de hidroxiapatita sobre o biocarvão da palha de arroz para adsorção competitiva de Pb(II), Cu(II) e Zn(II). Neste estudo foi avaliada a dessorção para regeneração do adsorvente. Inicialmente foi realizada a adsorção utilizando soluções de 50 mL, concentração de 50 mg·L<sup>-1</sup> dos três metais com 0,05 g do adsorvente por 24 h sob agitação. Após a adsorção a dessorção foi realizada com 50 mL de solução de HCl (0,2 mol·L<sup>-1</sup>) por 5 ciclos de adsorção/dessorção. Após cada ciclo o adsorvente era separado por centrifugação, lavado com água destilada e seco para o próximo ciclo. Foi constatado que percentual de adsorção dos metais diminuiu a cada ciclo. Nos primeiros dois ciclos a adsorção foi próxima a 100% para todos os metais, porém a partir

do terceiro ciclo ocorreu uma redução chegando a 61, 82 e 81% para Pb(II), Cu(II) e Zn(II), respectivamente, no quinto ciclo.

Liu *et al.* (2020) realizaram estudos de dessorção em biocarvões derivados de três diferentes percussores (pó de serragem, caule e casca do arroz) produzidos através de pirólise em três diferentes temperaturas (400, 500 e 600°C). No experimento de adsorção foram utilizados 0,05 g do biocarvão em 25 mL da solução de Pb(II) ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no pH de 5,5 por 24 h sob agitação de 150 rpm. O processo de dessorção foi conduzido utilizando as 0,05 g do adsorvente em 25 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) por 24 h a 25°C. A eficiência avaliada na dessorção dos materiais foi de 69,5% para casca de arroz (400°C) e 87,84% para o caule de arroz (600°C). Foi observado no estudo que à medida que se aumentou a temperatura da pirólise a eficiência na dessorção diminuiu, indicando menos grupos funcionais no carvão.

Herath *et al.* (2021) estudaram a adsorção monocomponente e dessorção dos íons Cr(IV), Pb(II) e Cd(II) em biocarvões de pinheiros (*Pseudotsuga menziesii*) ativado com KOH. As soluções dos íons metálicos utilizadas foram de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  com pH 2 para o Cr(IV), 5 para o Pb(II) e 6 para o Cd(II), 0,02 g do adsorvente ficou em contato com 200 mL da solução a 25°C, por 1 h. Após a adsorção, os adsorventes foram lavados varias vezes com água destilada até o pH ficar neutro. Nos testes de dessorção foram utilizados como eluentes solução de HCl para remoção de Pb(II) e Cd(II) e NaOH para remoção de Cr(IV) ambos com concentração de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A eficiência da dessorção do Cr(IV) variou de 30 a 33% do primeiro ao terceiro ciclo com uma redução da capacidade adsortiva de 60 ( $1,15 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para  $45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $0,87 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Nos três ciclos de adsorção/dessorção do Pb(II) a eficiência da dessorção foi próxima de 100%, porém a capacidade adsortiva diminuiu 50% do primeiro ao terceiro ciclo. Para o Cd(II) no primeiro ciclo de adsorção foi obtido  $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  com uma dessorção de 65%. Porém, a partir do segundo ciclo ocorreu queda em ambos os valores, obtendo  $q$  igual a  $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e 12,5% dessorção no terceiro ciclo.

## 2.5 ESTADO DA ARTE

Devido à importância do tema, na literatura são encontrados artigos publicados na área de adsorção de íons metálicos em mistura, sendo aqui destacados alguns que utilizaram adsorventes obtidos a partir de biomassas, que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo de artigos da literatura sobre bioadsorção de íons metálicos em mistura aquosa apresentados no Estado da Arte desse trabalho.

| Precursor                             | Tratamento  | Modelo cinetico      | $t_{equi}$ | pH | m/V (g·L <sup>-1</sup> ) | $C_{omax}$ (mmol·L <sup>-1</sup> ) | Íons metálicos | $q_m$ (mmol·g <sup>-1</sup> ) | Modelo utilizado   | Fonte                                  |
|---------------------------------------|---|----------------------|------------|----|--------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------------|--------------------|--|
| Palha de arroz                        | Secagem   | -                    | -          | 6  | 10 a 200                 | 1,57                               | Cu(II)         | 0,09                          | Langmuir estendido | Soetaredjo <i>et al.</i> (2013)        |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 0,48                               | Pb(II)         | 0,11                          |                    |  |
| Palha de gergelim                     | Pirólise  | -                    | 24 h       | 7  | 2                        | 2,85                               | Cd(II)         | 0,04                          | Langmuir           | Park <i>et al.</i> (2016)              |
|                                       |   |                      |            |    |                          | T6,15                              | Cr(II)         | 0,40                          |                    |  |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 5,04                               | Cu(II)         | 0,63                          |                    |  |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 1,68                               | Pb(II)         | 0,42                          |                    |  |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 4,89                               | Zn(II)         | 0,11                          |                    |  |
| Casca da semente de pecan             | Pirólise + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> | -                    | 24 h       | 5  | 2                        | 1                                  | Cd(II)         | 0,017                         | -                  | Aguayo-Villarreal <i>et al.</i> (2017) |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 1                                  | Cu(II)         | 0,05                          |                    |  |
| Casca de banana                       | Pirólise  | Pseudo-segunda ordem | 24 h       | -  | 2,5                      | 4,45                               | Cd(II)         | 0,72                          | Redlich-Peterson   | Ahmad <i>et al.</i> (2018)             |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 3,14                               | Cu(II)         | 1,31                          |                    |  |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 4,83                               | Pb(II)         | 1,19                          |                    |  |
| Casca de semente de camélia           | Pirólise  | -                    | 25 h       | 5  | 1                        | 2,67                               | Cd(II)         | 0,61                          | Langmuir           | Wu <i>et al.</i> (2019)                |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 1,48                               | Pb(II)         | 0,53                          |                    |  |
| Palha de arroz                        | Carbonizado   | -                    | 48 h       | 5  | 1,25                     | 1                                  | Pb(II)         | 0,58                          | Langmuir           | Zhao <i>et al.</i> (2020)              |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 1                                  | Zn(II)         | 0,33                          |                    |  |
| Carvão ativado (wt-c830, Indo German) | -   | Pseudo-segunda ordem | 4 h        | 7  | 2                        | 7,12                               | Cd(II)         | 0,84                          | Langmuir estendido | Kavand, Eslami e Razeh (2020)          |
|                                       |   |                      |            |    |                          | 3,86                               | Pb(II)         | 0,47                          |                    |  |



Conforme observado na Tabela 2, Soetaredjo *et al.* (2013) utilizaram palha de arroz para adsorção simultânea de Pb(II) e Cu(II) de meio aquoso. A palha de arroz foi cortada em pedaços de 1 cm<sup>2</sup>, colocada em água deionizada fervente por 2 h, lavada três vezes com água destilada e seca em forno a 80°C. O material foi triturado e peneirado para se obter partículas na faixa de granulometria de 150-180 µm. Após definição das condições de trabalho o estudo de equilíbrio e termodinâmico foram realizados utilizando 1-20 g para 100 mL de solução (1,57 mmol·L<sup>-1</sup> de Cu (II) e 0,48 mmol·L<sup>-1</sup> de Pb (II)), no pH 6, por 3-4 h, 100 rpm. Foi utilizado o modelo de Langmuir extendido (EL) adaptado para considerar a seletividade do adsorvato/adsorvente. Foi obtido um  $q_{max}$  de 0,11 e 0,09 mmol·L<sup>-1</sup> para Pb(II) e Cu(II), respectivamente a 60°C. O processo foi não espontâneo e endotérmico, e não foi realizado estudo cinético.

Park *et al.* (2016) avaliaram a palha de gergelim como precursora de biocarvão para remoção multicomponente dos metais pesados (Cd(II), Cr(IV), Cu(II), Pb(II) e Zn(II)) em meio aquoso. Inicialmente o biocarvão foi preparado a partir de pirólise sob oxigênio limitado a 700°C por 4 h. Após a pirólise o material foi triturado e peneirado para obtenção de uma granulometria menor que 0,5 mm. Os testes multicomponentes foram realizados utilizando 0,1 g do adsorvente e 50 mL de soluções com iguais concentrações de cada íon metálico (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 80; 160 e 320 mg·L<sup>-1</sup>) em pH 7, por 24 h a 25°C. Foi observada uma maior afinidade do adsorvente pelo íon Pb(II) com  $q_{max}$  de 88 mg·g<sup>-1</sup> (0,42 mmol·g<sup>-1</sup>), seguido pelos íons Cu(II) (40 mg·g<sup>-1</sup> (0,63 mmol·g<sup>-1</sup>)), Cr(IV) (21 mg·g<sup>-1</sup> (0,40 mmol·g<sup>-1</sup>)), Zn(II) (7 mg·g<sup>-1</sup> (0,11 mmol·g<sup>-1</sup>)) e Cd(II) (5 mg·g<sup>-1</sup> (0,04 mmol·g<sup>-1</sup>)). No estudo de equilíbrio o modelo de Langmuir monocomponente foi o que melhor representou os dados experimentais, demonstrando que a adsorção dos íons metálicos foi principalmente em monocamada. Neste artigo não foi realizado estudo cinético. Vale ressaltar que os autores não avaliaram o efeito do pH da solução (7,0) na precipitação dos íons metálicos.

Aguayo-Villarreal *et al.* (2017) empregaram a casca da semente de noz pecan (*Carya illinoensis*) para remoção dos íons metálicos Zn(II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II) de meio aquoso e análise da adsorção competitiva desses íons metálicos em sistemas binários. Inicialmente a casca foi triturada, classificada, lavada com água destilada até pH constante e seca. Para preparação do biocarvão foi usada ativação química (CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e física com CO<sub>2</sub>. Na ativação química 1 g da casca foi imersa em 5 mL de solução do reagente a 1 mol·L<sup>-1</sup>, foi aquecido a 85°C até a solução evaporar. Foram transferidos 30 g do material impregnado para o forno tubular horizontal (Carbolite Eurotherm, CTF 12165/550), no qual foi aquecido a 700°C por 2 h, em uma rampa de aquecimento de

$10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a uma atmosfera de  $\text{N}_2$ . Em seguida, o fluxo de  $\text{N}_2$  foi substituído por  $\text{CO}_2$  por mais 2 horas. Além destes, foram sintetizados mais dois adsorventes, sendo o primeiro apenas por pirólise e o segundo só por ativação física. Os oito adsorventes obtidos foram lavados com água destilada e secos para serem utilizados. Os experimentos de banho finito foram realizados utilizando uma relação massa de adsorvente/volume de solução de  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  por 24 h e pH 5. Os testes foram realizados em sistema mono e binário utilizando todas as possíveis combinações variando a concentração dos metais (1:0,5; 1:1 e 0,5:1 mol). Os adsorventes com melhores propriedades adsorptivas foram os tratados com:  $\text{KCl} = \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CO}_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{pirólise} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Os autores verificaram que os adsorventes podem ser eficazes para a adsorção de apenas um co-íon em misturas binárias. No geral, esses adsorventes mostraram uma melhor afinidade para adsorção de  $\text{Cu(II)}$ . Não foram realizados estudos de equilíbrio e cinético de adsorção.

Ahmad *et al.* (2018) utilizaram biocarvão obtido a partir da casca de banana e folhas de couve-flor para remoção multicomponente de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$  de meio aquoso. Inicialmente as folhas de couve-flor e as cascas de banana foram trituradas e secas a  $70^{\circ}\text{C}$  por 48 h. Em seguida, cerca de 30 g de cada material foram transferidos para um reator de quartzo e colocados em um forno tubular (GSL-1100X, MTI Corporation) em que a pirólise lenta foi realizada por 2 h a  $600^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$  a 10 psi. Os experimentos foram realizados com 0,5 g de adsorvente, 200 mL de solução de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  ( $0,24$  e  $15,75\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no pH natural da solução e no período de 0,25 a 48 h. No estudo cinético o equilíbrio foi alcançado em 24 h e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados, com exceção do  $\text{Cu(II)}$  que obteve melhor ajuste para o modelo de Elovich. No estudo de equilíbrio, o biocarvão preparado da casca da banana apresentou maiores valores de  $q_{\text{max}}$  para todos os íons metálicos. Foram utilizados modelos monocomponentes no estudo e o que melhor se ajustou foi Redlich-Peterson com valores de  $q_{\text{max}}$  de  $83,49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $1,31\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para o  $\text{Cu(II)}$ ,  $81,22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $0,72\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para o  $\text{Cd(II)}$  e  $247,10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $1,19\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para o  $\text{Pb(II)}$ .

Wu *et al.* (2019) avaliaram a casca da semente de carmélia como precursor para produção de biocarvão na remoção de  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  em sistema binário e meio aquoso. Inicialmente as cascas foram lavadas e secas a  $80^{\circ}\text{C}$  por 24 h, tempo que o sistema atinge o equilíbrio, e então foram pirolisadas com fluxo de  $\text{N}_2$  em três temperaturas ( $300$  (B300);  $500$  (B500) e  $700^{\circ}\text{C}$  (B700)). Para os experimentos foi utilizado 0,02 g de cada adsorvente em 20 mL de solução com concentração de 0 a  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  em sistema binário no pH 5, agitação de 100 rpm por um tempo 0 a 48 h. Após os experimentos, o B700 atingiu  $q_{\text{max}}$

de 109,67 mg·g<sup>-1</sup> (0,53 mmol·g<sup>-1</sup>) para o Pb(II) e 68,22 mg·g<sup>-1</sup> (0,61 mmol·g<sup>-1</sup>) para o Cd(II) sendo esse o adsorvente com melhor resultado. O modelo de Langmuir monocomponente se adequou melhor a todas isotermas no estudo, e não foi realizado estudo cinético.

Zhao *et al.* (2020) estudaram a capacidade adsortiva do biocarvão da palha de arroz na remoção de Pb(II) e Zn(II) em sistemas mono e binário em meio aquoso. O material foi previamente seco a 60°C por 48 h, em seguida foram preparados dois materiais carbonizados em diferentes temperaturas (350°C e 550°C) em mufla (Nabertherm, Germany) por 2 h. Os biocarvões foram triturados até uma granulometria de 0,150 mm. Os experimentos foram realizados utilizando 0,01g de adsorvente em 8 mL de solução em tubos de centrifugação, 160 rpm, pH 5, variando a concentração de Pb(II) (2,1 a 207,2 mg·L<sup>-1</sup>) e Zn(II) (0,7 a 65,4 mg·L<sup>-1</sup>), por um período de 10 min a 72 h. Os autores utilizaram modelos monocomponente para avaliar o sistema binário, e o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir. Foi obtido um  $q_{max}$  no sistema monocomponente de 176,12 mg·g<sup>-1</sup> (0,85 mmol·g<sup>-1</sup>) e 39,7 mg·g<sup>-1</sup> (0,61 mmol·g<sup>-1</sup>) para o Pb(II) e o Zn(II) respectivamente e o equilíbrio alcançado em 48 h. No sistema binário foi observado uma redução do  $q_{max}$  do Pb(II) para 120,2 mg·g<sup>-1</sup> (0,58 mmol·g<sup>-1</sup>) e do Zn(II) 21,2 mg·g<sup>-1</sup> (0,32 mmol·g<sup>-1</sup>) mostrando competição pelos sítios ativos do adsorvente.

Kavand, Eslami e Razeh, (2020) avaliaram a otimização do processo de adsorção mono e binária do Pb(II) e Cd(II) em carvão ativado comercial (wt-c830, Indo German), em meio aquoso. Os testes foram realizados em frascos cônicos de 150 mL com 50 mL de solução com concentração de 25 a 800 mg·L<sup>-1</sup> com 0,25 g do adsorvente, a 220 rpm e tempo de 0 a 360 min. O  $q_{max}$  obtido para o sistema binário foi 0,48 mmol·g<sup>-1</sup> e 0,85 mmol·g<sup>-1</sup> para o Pb(II) e Cd(II), respectivamente no pH 7, pH em que inicia a precipitação do chumbo. No equilíbrio os modelos multi-componente de Langmuir e de Freundlich representaram os dados, já na cinética o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste.

Como pode ser observado alguns artigos utilizaram os modelos de Langmuir e Freundlich em sua forma original em sistemas binários que não leva em consideração a interferência entre os íons. Em outros artigos utilizaram pH da solução igual a 7 no qual se inicia a precipitação do Pb(II), e desta forma não levando em consideração a precipitação na capacidade adsortiva. Diante do exposto, fica evidente a importância de se estudar sistemas binários, utilizando modelos multicomponentes e em pH onde não ocorre precipitação.

### 3 METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e realização dos ensaios foram de grau analítico. Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções estoque de 10 mmol·L<sup>-1</sup> a partir dos sais Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (99%) e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99%), todos da marca VETEC. A partir das soluções estoque foram preparadas as soluções para realização dos experimentos. Os teores dos metais foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de adsorção pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama, usando o equipamento VARIAN, AA 240 FS – *Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer*. Foram usados comprimentos de ondas de 326,1 nm e 228,8 nm para o Cd(II) e 261,4 nm e 217,0 nm para Pb(II). A faixa linear de trabalho, os limites de detecção e de quantificação, coeficiente de correlação e coeficiente de correlação das curvas estão apresentados no APÊNDICE A. Realizaram-se ensaios em branco para cada experimento.

A quantidade adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva,  $q$ ) foi calculada utilizando a Equação 13:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (13)$$

sendo:  $q$  (mmol·g<sup>-1</sup>) a capacidade adsortiva;  $C_0$  e  $C_f$  (mmol·L<sup>-1</sup>) as concentrações inicial e final, respectivamente;  $V$  (L) o volume da solução e  $m$  (g) a massa de adsorvente.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram preparados a partir de sementes de graviola e cascas de amendoim, sendo obtidos os materiais *in natura* (IN), carbonizado (CN) (biocarvão), pilolizado (PI), ativado quimicamente (AQ) e com tratamento básico (TB). Os resíduos foram inicialmente lavados em água corrente, cortados, secos a 105°C em estufa de secagem (Marca Splabor) por 24 h, triturados em moinho de facas (Marca: CIENLAB; modelo: CE-430), lavados com água destilada, secos em estufa a 60°C por 24 h (*in natura*). Frações de 20 g do material *in natura* foram carbonizadas, pirolisadas e ativadas.

A carbonização foi realizada com base em Gama (2016), em atmosfera com oxigênio limitado (atmosfera do forno) em mufla (Marca Quimis) em rampa de aquecimento de 10°C·min<sup>-1</sup>, permanecendo a 100°C por 30 minutos, 200°C por 1 h e 350°C por 1 h.

A ativação química foi realizada usando ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, marca Vetec). O reagente foi adicionado ao *IN* na concentração de 5:3 (p/V) (massa (g) do adsorvente/volume (mL) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e com auxílio de um bastão de vidro a mistura foi homogeneizada. Em seguida, a mistura foi disposta em materiais refratários e levou-se a mufla (Marca Quimis). Esse procedimento foi adaptado de Clark (2010) que usou uma proporção de (1:1). A carbonização seguiu o mesmo protocolo utilizado para obtenção do CN. Ao atingir a temperatura ambiente o carvão ativado foi lavado, com solução de  $\text{NaHCO}_3$  1% (FMAia) para remoção do ácido residual até a solução atingir pH 6 a 7, em seguida foi lavado com água destilada e foi seco em estufa à  $105^\circ\text{C}$  por 24 h conforme a autora supracitada.

Para o processo de pirólise, 10 g do material *in natura* foi colocado em um reator cilindro de quartzo (2 cm de diâmetro x 60 cm de altura) e em seguida em um forno (Thermo Scientific, Lindberg/Blue M) o qual foi aquecido utilizando uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  até uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$  permanecendo assim por 1,3 h, sob fluxo de  $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . Esse procedimento foi adaptado de Zhou *et al.* (2018) que realizou o experimento a  $300^\circ\text{C}$  por 2 h.

Para a preparação do adsorvente TB, 50 g de adsorvente *IN* foi misturado em uma solução de 1 L de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ ) por 2 h. Após esse período o material foi filtrado e lavado com 400 mL de água destilada por 30 min. O processo de lavagem com água destilada foi repetido até solução chegar a um pH neutro. Após a lavagem o adsorvente foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24 h. O procedimento foi realizado conforme Oliveira (2019).

Os adsorventes preparados foram classificados em uma série de peneiras de Tyler a uma granulometria de 0,09 mm conforme Silva *et al.* (2018).

### 3.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Visando selecionar o adsorvente mais eficiente foram realizados ensaios em triplicata, colocando-se 0,1 g de cada adsorvente em contato com 50 mL da solução ( $0,5 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$  para cada íon), tanto para sistemas monocomponente ( $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ ) como para o binário ( $\text{Pb(II)}$ + $\text{Cd(II)}$ ) em concentrações iguais. Os ensaios foram realizados sob agitação de 300 rpm por 3 h, no pH natural da solução (5,0) e temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), conforme Farnane *et al.* (2017). Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (UNIFIL). Posteriormente os teores dos metais foram quantificados pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. Com base nos resultados das capacidades adsorptivas (Equação 13, Item 3), selecionou-se o material mais eficiente, o qual foi caracterizado e utilizado nos demais estudos.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

O adsorvente selecionado foi caracterizado pelas técnicas: adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e método Banet, Joyner e Halenda (BJH), para determinação da área superficial específica e do volume dos poros dos adsorventes, realizado no Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) - UFPE. As espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para estudo dos modos vibracionais entre as ligações, bem como da natureza dos sítios foram realizadas no Laboratório de Combustível no LITPEG - UFPE. A análise termogravimétrica, a fim de avaliar a degradação térmica do adsorvente, foi realizada no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) – UFPE. A titulação de Boehm para o estudo as funções químicas da superfície do adsorvente e o pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para avaliar a carga superficial do adsorvente em função do pH da solução foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade.

#### 3.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A caracterização textural, para obtenção da área superficial, diâmetro médio, distribuição e volume dos poros do adsorvente, foi obtida utilizando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA-2000, pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio. Inicialmente o material *IN* foi aquecido a 50°C enquanto que o AQ foi aquecido a 120°C, ambos sob vácuo por 6 h. A partir da equação padrão de BET a área superficial específica foi obtida na faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) entre 0 e 0,3. O diâmetro médio e a distribuição de poros foram calculados pelo método BJH na etapa de dessorção.

#### 3.3.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

As análises dos adsorventes *IN*, AQ e do AQ após a adsorção dos íons metálicos, em experimentos mono e multicomponente foram realizadas a partir da técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em um espectômetro da marca Perkin Elmer (Spectrum 400). A faixa do infravermelho estudada foi entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  e uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados obtidos foram tratados utilizando o *software* Origin (Versão 8.5).

#### 3.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter). O ensaio foi realizado em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio (100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), a

uma taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em um intervalo de 25 a  $800^{\circ}\text{C}$ . Os dados obtidos foram tratados utilizando o *software* Origin (Versão 8.5) e então os gráficos da análise termogravimétrica (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) foram construídos.

### 3.3.4 Titulação de Boehm

A análise, descrita por Li *et al.* (2017), foi conduzida através da mistura de 0,5 g do adsorvente com 50 mL de solução ( $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; marca Nuclear), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ; marca Vetec), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ; marca Química Moderna) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ; marca Química Moderna), separadamente, sob agitação de 200 rpm por 24 horas. Após esse tempo as amostras foram filtradas papel faixa azul e com 10 mL do filtrado foram realizadas as titulações com soluções padronizadas de  $\text{HCl}$   $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (para os filtrados contendo  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ ) e  $\text{NaOH}$   $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (para o filtrado contendo  $\text{HCl}$ ), conforme Oliveira (2019). Os ensaios foram realizados em duplicata e ensaios em branco foram realizados, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

A quantificação dos grupos funcionais contendo oxigênio foi calculada considerando que o  $\text{NaOH}$  neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, o  $\text{NaHCO}_3$ , os grupos carboxílicos e  $\text{HCl}$  neutraliza os grupos básicos conforme Equação 14.

$$X_{\text{Grupos}} = \frac{V_T N_b (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (14)$$

sendo:  $X_{\text{Grupos}}$  ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a concentração superficial dos grupos funcionais,  $V_T$  (mL) o volume do reagente utilizado,  $N_b$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração do titulante padronizado;  $V_B$  (mL) o volume gasto do titulante nas amostras em branco;  $V_{am}$  (mL) o volume gasto do titulante nas amostras filtradas e  $V_{al}$  (mL) o volume da alíquota do filtrado.

### 3.3.5 pH do ponto de carga zero

Os ensaios foram realizados para o adsorvente selecionado e seu precursor, utilizando 0,1 g do adsorvente em 25 mL de água destilada em pH 2 a 11, sob agitação de 300 rpm na mesa agitadora (IKA KS130 control) por 24 h a temperatura de  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$  conforme (CAMPOS *et al* 2018). Os pH foram ajustados usando  $\text{NaOH}$  ( $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\text{HCl}$  ( $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e um pHmetro (Quimis, Q488AS).

Após as 24 h o pH das soluções foi medidos novamente e em seguida com os dados obtidos foi plotado o gráfico  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é o valor onde a curva intercepta o eixo das abscissas.

### 3.4 DEFINIÇÃO DO pH INICIAL E OUTRAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

A avaliação da capacidade adsortiva em função da variação do pH inicial da solução e da precipitação dos íons foi realizada conforme Gama *et al.* (2018). Foram analisados os pH de 2 a 8, com base nos gráficos de especiação dos íons metálicos obtidos no trabalho de Medellín-Castillo *et al.* (2017) apresentados no ANEXO A.

As soluções binárias contendo Cd(II) ( $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e Pb(II) ( $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foram ajustadas para pH 2 a 8, utilizados ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH), ambos a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados em Erlenmeyer de 125 mL com 50 mL da solução e 0,1 g de adsorvente, as suspensões foram colocadas em incubadora shaker (SPlabor, SP-223) por 3 h sob agitação de 100 rpm, a  $30^\circ\text{C}$ . Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro faixa azul (Unifil) e os teores dos íons metálicos foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica em chama. Experimentos sem adsorvente foram realizados a fim de avaliar a precipitação dos íons metálicos.

#### 3.4.1 Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsortivo

Os experimentos foram realizados em triplicata em quatro velocidades de agitação (50, 100, 150 e 200 rpm), bem como sem agitação. Os ensaios foram realizados utilizando 0,1 g do adsorvente em 50 mL da solução de  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de Cd(II) e Pb(II) no pH natural da solução, por 3 h, a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ao término dos experimentos as soluções foram filtradas em papel filtro faixa azul e quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica em chama.

#### 3.4.2 Estudo da influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo

A influência da relação massa do adsorvente/volume da solução (m/V) foi avaliada com base no artigo de Petrović *et al.* (2016). Foram testadas sete diferentes relações m/V (1, 2, 4, 8, 16, 32 e  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Os ensaios foram realizados com as soluções de Cd(II) e Pb(II) na concentração de  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em pH natural, agitação de 50 rpm, temperatura de  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  por 3 h. Após esse tempo as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul e



quantificadas. Após quantificação, a capacidade adsortiva foi calculada pela Equação 13 (Item 3) e o percentual de remoção pela Equação 15:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \quad (15)$$

sendo: %R o percentual de remoção,  $C_0$  ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração inicial e  $C_f$  ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a concentração final.

Após os cálculos foi construído um gráfico de capacidade adsortiva e percentual de remoção *versus* a relação m/V. A relação selecionada para os demais estudos foi o valor mais próximo da intercessão entre as curvas.

### 3.5 ESTUDO CINÉTICO

A partir das condições estabelecidas nos estudos anteriores foram desenvolvidos os estudos cinéticos de adsorção. Os ensaios cinéticos foram realizados colocando-se em contato o adsorvente com as soluções na proporção de 0,5:0,5; 0,5:0,25 e 0,25:0,5 em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , no intervalo de tempo de 0 a 360 minutos. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira (Equação 6, item 2.4.1), pseudo-segunda ordem (Equação 7, item 2.4.1) foram ajustados aos dados experimentais. Também foi avaliado o modelo de Weber-Morris (Equação 9, Item 2.4.1).

Os modelos foram ajustados aos dados experimentais utilizando o *software Origin 8,5* em ajuste não linear. Os ajustes dos modelos foram avaliados através do cálculo dos valores lineares do chi quadrado ( $\chi^2$ , Equação 16) e dos coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) (VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR 2018).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^w \frac{(q - q_{cal})^2}{q_{ex}} \quad (16)$$

Em que:  $q$  e  $q_{cal}$  ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a capacidade adsortiva no equilíbrio dos dados experimentais e a obtida a partir do cálculo do modelo, respectivamente e  $w$  o número de experimentos.

### 3.6 EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados a partir das condições definidas nas sessões anteriores. Foram realizados experimentos utilizando soluções binárias de Cd(II) e Pb(II) com concentrações iguais (0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 1,1; 1,4; 1,7; 2,3; 2,6 e 3  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) a

30°C. Para avaliar o processo de adsorção foi utilizado o modelo de Langmuir estendido (EL) (Equação 4, item 2.4). O modelo foi avaliado de forma similar aos modelos cinéticos.

Para investigar a influência da temperatura na adsorção dos íons metálicos, o estudo termodinâmico foi realizado nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C, nas mesmas condições do estudo de equilíbrio.

### 3.7 ESTUDO DE DESSORÇÃO

Após realizar o processo de adsorção nas mesmas condições do estudo de equilíbrio para a concentração 0,5:0,5 mmol.L<sup>-1</sup> em 11 Erlenmeyer, separadamente, a suspensão foi filtrada e o teor dos íons metálicos quantificados antes e após a adsorção. Os papéis de filtro com os adsorventes foram colocados em estufa a 60°C, por 12 horas. As massas foram pesadas novamente em frascos Erlenmeyer, em seguida, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicada (de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais). As variáveis que tiveram sua influência avaliada sobre processo de dessorção foram: concentração do HCl (0,1; 0,3; 0,5 mol.L<sup>-1</sup>), tempo de contato (1, 2, 3 horas) e velocidade de agitação (0; 50 e 100 rpm). Os ensaios foram realizados em ordem aleatória e a resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi o percentual de dessorção (R%) (Equação 12, item 2.4.3).

O eluente HCl foi selecionado com base nos resultados obtidos nos trabalhos Duarte (2001) e Gama (2016). Foi utilizado 10 mL do eluente em cada ensaio, que foi realizado à temperatura de 30°C. Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), para tal, foi utilizado o programa *Statistica* 6.0.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados do teste preliminar realizado com os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim e semente de graviola, a caracterização do adsorvente selecionado, bem como a definição das condições de trabalho (pH inicial da solução, dosagem do adsorvente e velocidade de agitação). Também estão apresentados os resultados dos estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmico e por fim os ensaios de dessorção.

### 4.1 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

A partir da semente de graviola e da casca de amendoim foram produzidos 10 adsorventes. Esses adsorventes foram testados visando selecionar aquele com a maior capacidade adsorptiva em ensaios monocomponente e binários (Pb(II)+Cd(II)). Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Capacidade adsorptiva em  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  para os adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais: *IN* (*in natura*); CN (carbonizado); PI (pirolisado); TB (tratado basicamente) e AQ (ativado quimicamente).

| Adsorvente                 | Monocomponente    |                   | Binário                           |                                   | $\frac{q_{mult}}{q_{mono}}$ |        |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------|
|                            | Cd(II)            | Pb(II)            | Cd(II)                            | Pb(II)                            | Cd(II)                      | Pb(II) |
| <b>Semente de graviola</b> |                   |                   |                                   |                                   |                             |        |
| <i>IN</i>                  | $0,08 \pm 0,01$   | $0,11 \pm 0,01$   | $0,041 \pm 0,003$                 | $0,12 \pm 0,01$                   | 0,51                        | 1,09   |
| CN                         | $0,039 \pm 0,001$ | $0,07 \pm 0,03$   | $0,034 \pm 0,001$                 | $0,07 \pm 0,01$                   | 1,11                        | 1,00   |
| PI                         | $0,037 \pm 0,004$ | $0,044 \pm 0,005$ | $0,021 \pm 0,007$                 | $0,08 \pm 0,02$                   | 0,57                        | 1,82   |
| TB                         | $0,12 \pm 0,01$   | $0,143 \pm 0,003$ | $0,033 \pm 0,006$                 | $0,13 \pm 0,01$                   | 0,12                        | 0,91   |
| AQ                         | $0,025 \pm 0,001$ | $0,082 \pm 0,005$ | NA                                | $0,07 \pm 0,01$                   | -                           | 0,85   |
| <b>Casca de amendoim</b>   |                   |                   |                                   |                                   |                             |        |
| <i>IN</i>                  | $0,16 \pm 0,01$   | $0,210 \pm 0,003$ | $0,05 \pm 0,02$                   | $0,17 \pm 0,01$                   | 0,31                        | 0,81   |
| CN                         | $0,19 \pm 0,01$   | $0,25 \pm 0,01$   | $0,065 \pm 0,002$                 | $0,21 \pm 0,01$                   | 0,34                        | 0,84   |
| PI                         | $0,09 \pm 0,01$   | $0,09 \pm 0,01$   | $0,01 \pm 0,02$                   | $0,08 \pm 0,01$                   | 0,11                        | 0,89   |
| TB                         | $0,20 \pm 0,02$   | $0,25 \pm 0,01$   | $0,08 \pm 0,01$                   | $0,19 \pm 0,01$                   | 0,40                        | 0,76   |
| AQ                         | $0,21 \pm 0,02$   | $0,24 \pm 0,01$   | <b><math>0,19 \pm 0,02</math></b> | <b><math>0,21 \pm 0,01</math></b> | 0,90                        | 0,88   |

NA – não adsorveu.

Fonte: O autor (2021)

É possível observar na Tabela 3 que para o íon Pb(II) todos os adsorventes obtiveram uma maior capacidade adsorptiva quando comparado ao Cd(II). Foi observado também que para o Cd(II) a capacidade adsorptiva dos íons em sistema binário foi em média 44% e 59%

menor que no sistema monocomponente, para os adsorventes preparados a partir de semente de graviola e casca de amendoim, respectivamente. Para o Pb(II) a capacidade adsorptiva dos íons em sistema binário foi em média 16% maior que no sistema monocomponente, para todos os adsorvente. Este comportamento indica efeito antagônico, confirmado pelos valores obtidos para a relação  $\frac{q_{mult}}{q_{mono}}$  principalmente para os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim. Ou seja, os íons disputam os mesmos sítios ativos e que o Pb(II) é preferencialmente adsorvido. Isso ocorre devido ao seu menor raio de hidratação (0,401 nm) e maior eletroafinidade (2,33) em comparação com o íon Cd(II) com valores de raio de hidratação e eletroafinidade de 0,426 nm e 1,69, respectivamente.

Entre os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim, com exceção do PI, todos os tratamentos resultaram em um aumento da capacidade adsorptiva quando comparado com o material *in natura*. O adsorvente que após tratamento obteve o maior aumento na capacidade adsorptiva, de uma forma geral, foi o AQ com  $0,213 \pm 0,008 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o Pb(II) e  $0,19 \pm 0,02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o Cd(II). Segundo Chen *et al.* (2020) a ativação ácida pode aumentar a quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do adsorvente, além de facilitar a produção de poros, aumentando a área superficial, a oferta de sítios ativos e melhorando assim a capacidade adsorptiva do material.

Resultados semelhantes foram obtidos por Coelho *et al.* (2016) que avaliaram a adsorção de Cd(II), Cu(II) e Pb(II) em palha de trigo *in natura*. Os autores observaram maior adsorção de Pb(II) frente aos outros íons metálicos, bem como redução da capacidade adsorptiva em sistema ternário para o Cd(II) de  $0,049 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $0,014 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Com base na avaliação feita, o adsorvente AQ preparado a partir da casca de amendoim foi o que obteve a maior capacidade adsorptiva para o Cd(II) e Pb(II) simultaneamente, sendo assim, foi o selecionado para ser usado nas próximas etapas do estudo.

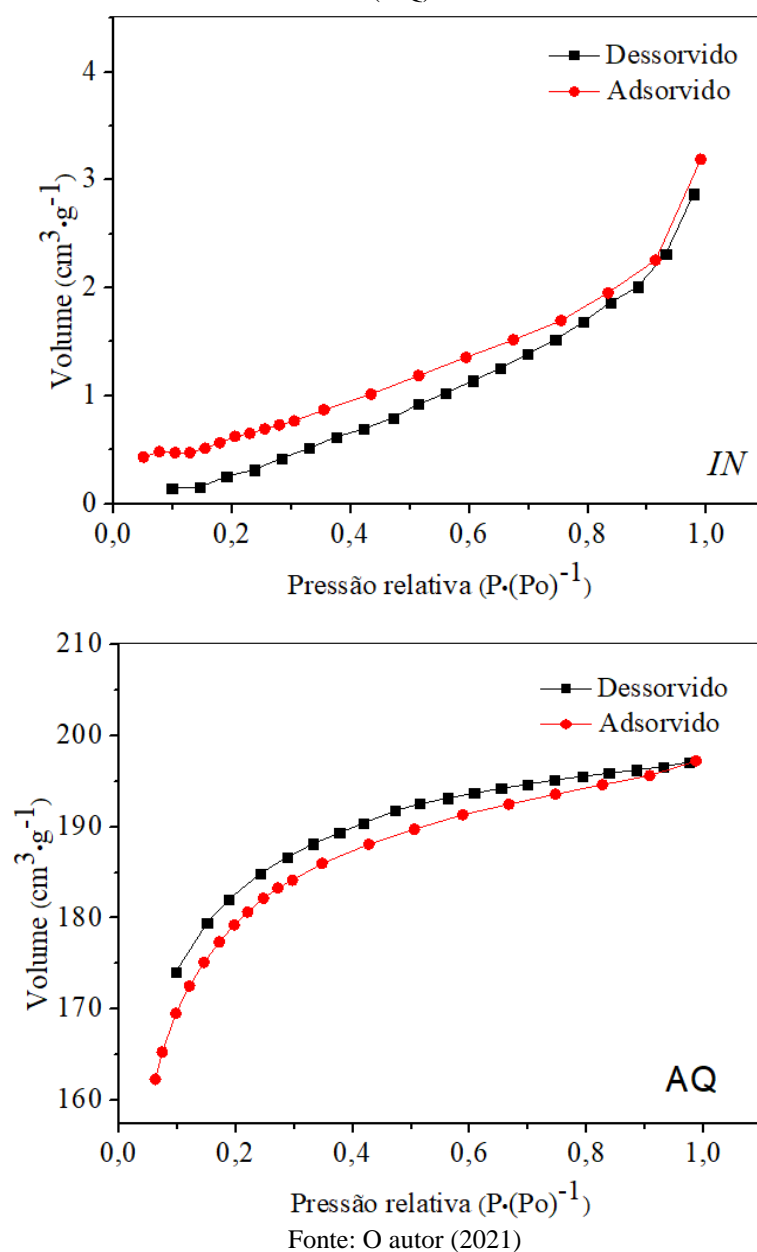
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

Após a escolha do adsorvente AQ da casca de amendoim os demais estudos de adsorção bicomponente de Cd(II) e Pb(II) a sua caracterização e do seu precursor foram realizadas. A seguir estão apresentados os resultados e discussões das análises de Adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier, análises termogravimétricas, titulação de Boehm e pH do ponto de carga zero.

#### 4.2.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Informações sobre características superficiais dos adsorventes podem ser obtidas a partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio como: área superficial, volume dos poros, diâmetro médio dos poros, além da distribuição do tamanho dos poros. A partir dos modelos desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner and Halenda (BJH) é possível classificar e quantificar a estrutura dos poros do material (CHEN *et al.* 2020). Na Figura 5 estão apresentadas as isotermas dos adsorventes *in natura* (IN) e ativado quimicamente (AQ).

Figura 5 - Isoterma de adsorção/dessorção para o material *in natura* (IN) e ativado quimicamente (AQ).



Através da Figura 5 é possível observar a forma das isotermas que, quando comparado com a classificação da IUPAC (Figura 1, Item 2.4), se assemelha a curva isoterma III para o *IN*. Esse tipo de isoterma indica que existe uma maior afinidade entre as moléculas de gás do que entre adsorvente-adsorvato. Enquanto isso a forma apresentada por AQ se assemelha a isoterma I(b) indicando um material entre micro e mesoporoso, com alta afinidade adsorvato-adsorvente e rápida adsorção inicial, seguida por uma lenta etapa de equilíbrio.

O ciclo de histerese, fenômeno o qual o gás desorve em uma pressão relativa menor que a adsorvida, pode ser vista nas isotermas de ambos os materiais. Segundo Rashidi e Yusup (2017) a histerese está relacionada a uma condensação capilar em estruturas de mesoporos. De acordo com Calvo-Muñoz *et al.* (2016) quanto maior a proporção de mesoporos maior tende a ser a diferença entre a curva de adsorção e dessorção.

É possível observar na Figura 5 que em ambos os materiais os ciclos de histerese não fecham, mesmo em pressões relativamente baixas. Segundo Qi *et al.* (2017) o não fechamento do ciclo de histerese ocorre por diversos fatores sendo o primeiro deles o fato dos materiais serem não rígidos, causando deformação e aprisionamento do N<sub>2</sub>. O segundo fator é a afinidade que o gás tem com a superfície heterogênea do material e por último ao potencial de adsorção da parede dos poros. O autor acrescenta ainda que a presença de poros do tipo *ink-bottle* intensifica esse fenômeno.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores do volume e diâmetro do poro e da área superficial para os adsorventes *IN* e AQ obtidos pela análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Tabela 4 – Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes *in natura* (*IN*) e ativado quimicamente (*AQ*).

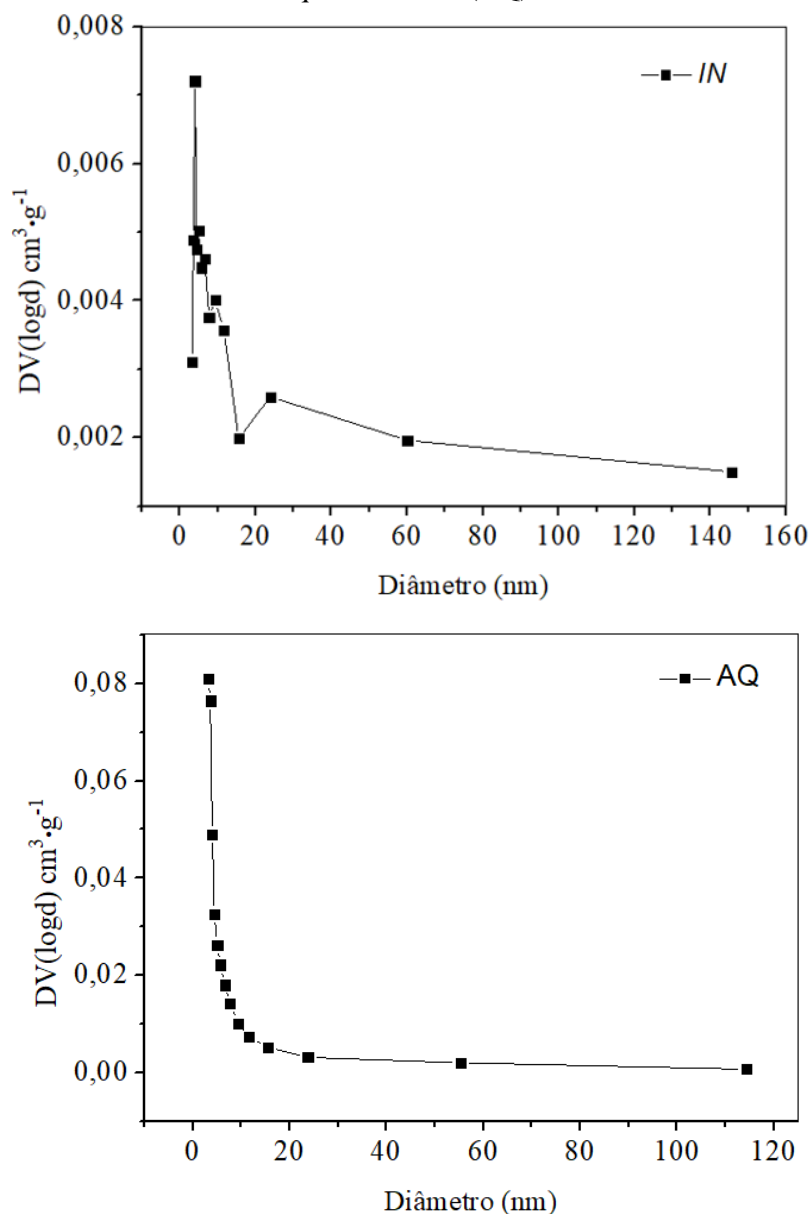
| Parâmetro   | <i>IN</i> | <i>AQ</i> |
|---|-----------|-----------|
| Volume do poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )  | 0,005     | 0,020     |
| Diâmetro médio do poro (nm)                         | 9,5       | 2,2       |
| Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 2,1       | 547       |

Fonte: O autor (2021)

A partir da Tabela 4 é possível observar um aumento no volume dos poros e na área superficial, e diminuição do diâmetro médio dos poros para o material após o tratamento químico. Segundo Belhamdi *et al.* (2019), durante a ativação, a evaporação do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> deixa pequenas cavidade que são transformadas em poros. No processo são formadas cavidades externas, que se comparadas com canais principais se ligam aos meso e microporos. Chen *et*

al. 2020 ainda acrescentaram que o tratamento o  $H_3PO_4$  contribui com a proteção do esqueleto carbônico evitando o colapso dos poros por *cross-link* do radical fosfato, além de catalisar a aromatização e desidratação dos carbonos. Na Figura 6 estão apresentadas as distribuições de poros em cada adsorvente.

Figura 6 - Distribuição do tamanho médio do poro dos adsorventes *in natura* (IN) e ativado quimicamente (AQ).



Fonte: O autor (2021)

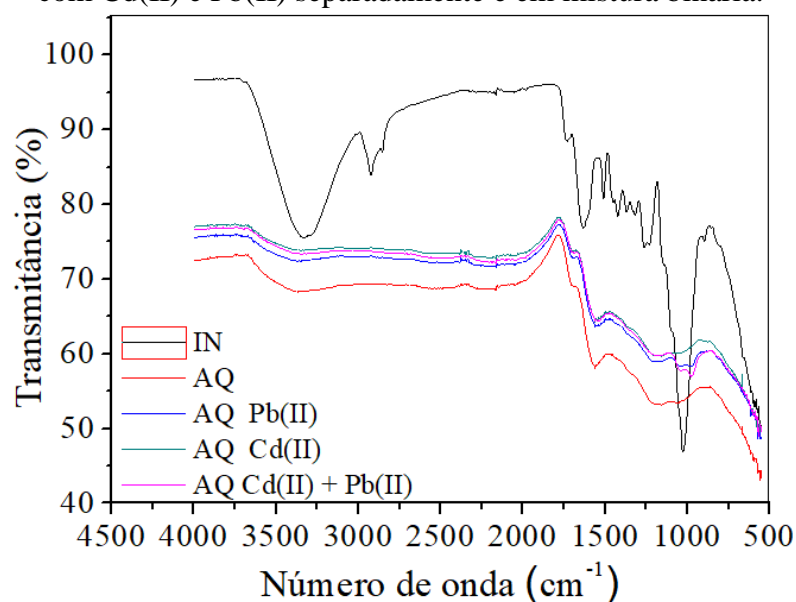
É possível observar na Figura 6, a distribuição de poros menos concentrada no valor do diâmetro médio do poro (Tabela 4) no adsorvente *IN* quando comparado com o AQ, se mostrando um material com poros menos uniforme. A distribuição também confirma a

classificação dos materiais como mesoporosos já que se encontram na faixa de 2 a 50 nm, conforme Thommes *et al.* (2015).

#### 4.2.2 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espectrofotometria de infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi empregada a fim de analisar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Na Figura 7 estão os espectros obtidos para os adsorventes *IN*, AQ sem metais, AQ com Cd(II), AQ com Pb(II) e AQ com Cd(II) + Pb(II).

Figura 7 - Espectros de FTIR do material *in natura* (*IN*), ativado quimicamente (AQ) sem e com Cd(II) e Pb(II) separadamente e em mistura binária.



Fonte: O autor (2021)

É possível observar na Figura 7 a redução ou desaparecimento de quatro picos (3324, 2935, 1627 e 1035  $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparado o AQ em relação ao *IN*. O pico a 3324  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao estiramento da função -OH presentes na água, alcoóis e fenóis; o 2935  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado as vibrações de ligações C-H de alcanos; o 1627  $\text{cm}^{-1}$  a ligações C=O e, por fim, o pico a 1035  $\text{cm}^{-1}$  a ligações C-O de alcoóis e ácidos carboxílicos e funções C-H de grupos heterocíclicos conforme Zama *et al.* (2017), Campos *et al.* (2020) e Zhao *et al.* (2020).

Segundo Liu *et al.* (2020) a redução dos picos 3324 e 1035  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros do adsorvente AQ, em comparação ao *IN*, está relacionada a degradação térmica ocorrida na carbonização. Nessa etapa a celulose e hemicelulose são desidratadas perdendo grande parte das funções -OH. Segundo o mesmo autor, a redução do pico em 1627  $\text{cm}^{-1}$  ocorre devido à mesma degradação que causa liberação de líquido e gases durante a carbonização,



promovendo a perda de funções C=O. Por último, a redução do pico  $2935\text{ cm}^{-1}$ , segundo Zhao *et al.* (2020), está relacionada a aromatização da estrutura, fazendo o material perder as ligações C-H das estruturas alifáticas.

Conforme Oliveira (2019) e Zama *et al.* (2017) os picos entre  $1200$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos alongamentos das ligações C=O, C=C em grupos aromáticos, C-H, C-O em compostos carboxílicos e estiramentos C-O de grupos -COOH.

Entre os espectros do AQ antes e após adsorção do Pb(II) e do Cd(II)+Pb(II) é possível observar o aparecimento de dois picos ( $1042$  e  $974\text{ cm}^{-1}$ ). Não foi observada mudança no espectro do AQ após adsorção do Cd(II). É provável que as mudanças sejam relativas apenas a adsorção do Pb(II). Segundo Zhou *et al.* (2018) após adsorção do Pb(II) bandas relacionadas ao alongamento vibracional C-O e C=O podem ser intensificadas devido a coprecipitação de carbonatos de chumbo na superfície do material.

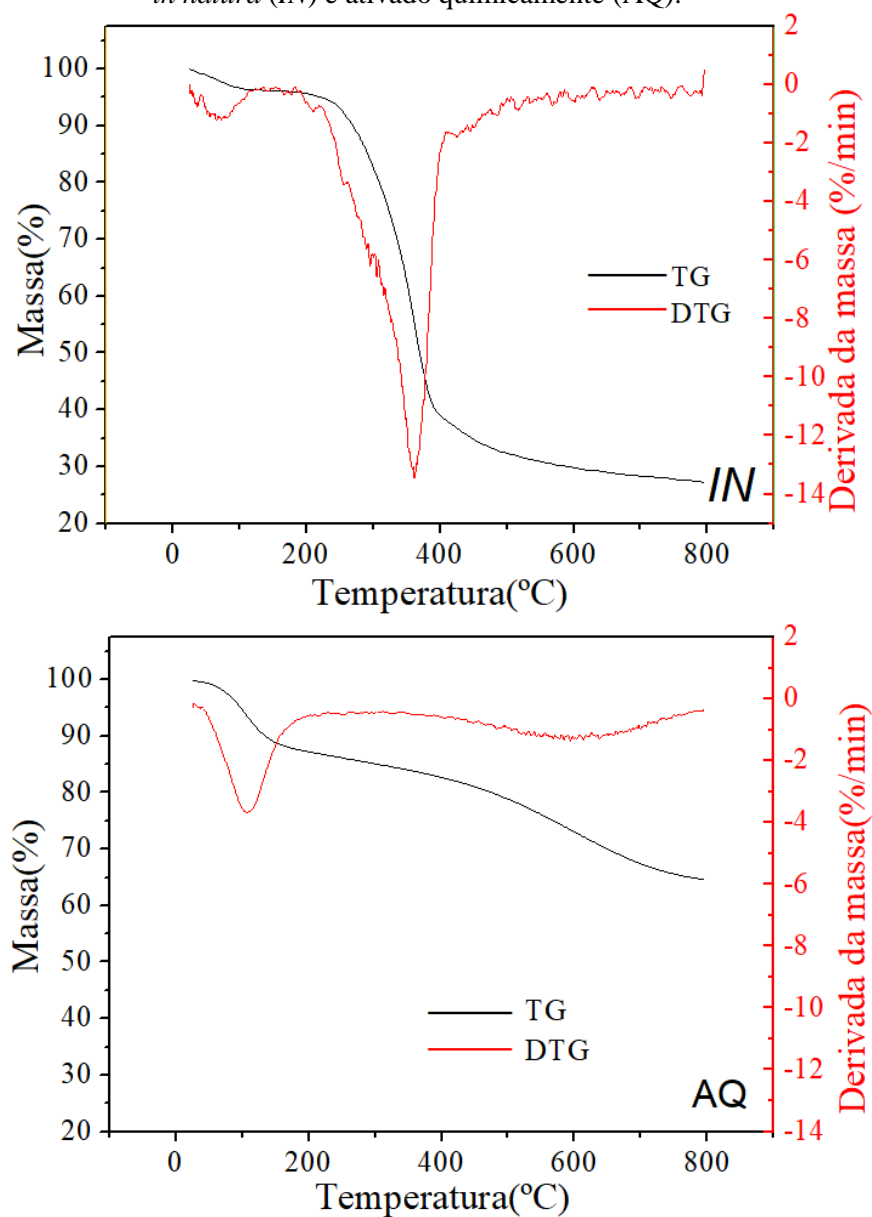
#### 4.2.3 Análise termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica é possível avaliar a variação da massa das amostras em função da temperatura que segue uma rampa de aquecimento predefinida. Além disso, a técnica permite avaliar em que temperaturas o material se decompõe através de reações de desidratação, combustão, decomposição, oxidação, entre outras. Os gráficos de TG e DTG para os materiais *in natura* (IN) e quimicamente ativado (AQ) estão apresentados na Figura 8.

Pôde ser constatado, pela Figura 8, que o IN apresentou dois estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio associado à perda de massa que ocorreu abaixo de  $200^{\circ}\text{C}$  e pode ser atribuída a água fisicamente adsorvida. O segundo estágio ocorre entre  $200$  e  $500^{\circ}\text{C}$ , com o pico da DTG em  $350^{\circ}\text{C}$ , e está relacionado à degradação da celulose, hemicelulose e lignina do adsorvente conforme também observado por Campos *et al.* (2020). Com base nesses valores é possível afirmar que a carbonização não deve ultrapassar  $350^{\circ}\text{C}$ . O IN teve uma perda de massa total de 73%.

Para o AQ também ocorreram duas fases de decomposição térmica, com a primeira perda de massa de 12% referente à perda de água abaixo dos  $200^{\circ}\text{C}$ . A segunda perda de massa (22%) se inicia próximo a  $400^{\circ}\text{C}$  e vai até  $800^{\circ}\text{C}$ , e esse baixo valor está associado ao processo de preparação do AQ que passou pela etapa de carbonização a  $350^{\circ}\text{C}$ .

Figura 8 – As curvas da análise termogravimétrica e da termogravimetria derivada para os adsorventes *in natura* (IN) e ativado quimicamente (AQ).



Fonte: O autor (2021)

Resultado semelhante foi reportado por Zhu *et al.* (2016) ao produzir carvão ativado a partir de espiga de milho, também utilizando  $H_3PO_4$ . Segundo os autores, o primeiro estágio da decomposição térmica ocorre até 200°C ocasionada pela evaporação da água. O segundo estágio acontece entre 200 e 400°C devido à degradação da celulose e hemicelulose e em menor intensidade também da lignina. O último estágio, a temperaturas maiores que 400°C, a lignina, molécula mais estável termicamente, é quebrada em maior intensidade. No estudo, a espiga de milho apresentou uma perda de massa total de 90%, enquanto que para o carvão ativado foi de 70%.

#### 4.2.4 Titulação de Boehm

O ensaio de titulação de Boehm é capaz de fornecer informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre a superfície do adsorvente. Através da neutralização seletiva das funções por reagentes específicos e sua posterior titulação foi possível identificar e quantificar funções específicas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da titulação de Boehm para os adsorventes *IN* e *AQ*.

Tabela 5 – Valores da concentração superficial dos grupos obtidos pela titulação de Boehm.

| Grupos                            | Básicos     | Fenólicos   | Lactônicos  | Carboxílicos |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| <i>IN</i> (mmol·g <sup>-1</sup> ) | 0,26 ± 0,09 | 0,77 ± 0,07 | 0,63 ± 0,13 | 0,25 ± 0,13  |
| <i>AQ</i> (mmol·g <sup>-1</sup> ) | 0,77 ± 0,07 | 2,14 ± 0,04 | 0,64 ± 0,07 | 0,88 ± 0,07  |

Fonte: O autor (2021)

Como pode ser visto na Tabela 5 após a ativação do material ocorreu um aumento em todos os grupos funcionais, com exceção dos grupos lactônicos. Houve um aumento de 196% nos grupos básicos, 178% nos fenólicos e 252% nos carboxílicos. É possível também observar a predominância das funções oxigenadas fenólicas e carboxílicas, grupos com grande afinidade a íons metálicos. Segundo Campos *et al.* (2020) um maior aumento dos grupos carboxílicos em relação a outros grupos tende a melhorar a performance do adsorvente em pH mais ácido. A presença dessas funções foi observada a partir dos espectros de FT-IR através dos picos observados na faixa de 1650 a 1200 cm<sup>-1</sup>, corroborando os resultados obtidos.

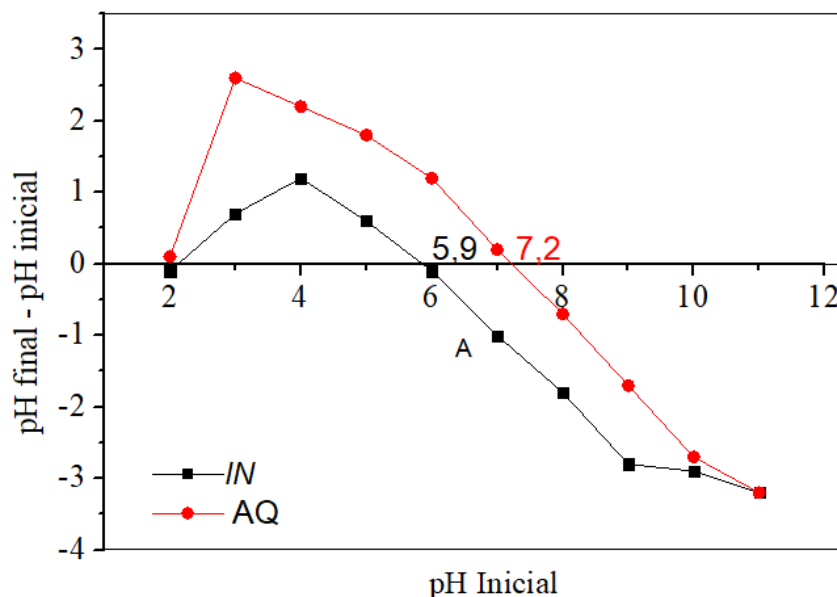
Segundo Yin *et al.* (2018), os grupos fenólicos e carboxílicos, presentes na lignina, são responsáveis pela adsorção de cátions metálicos. Os autores afirmam ainda que os grupos fenólicos, que se apresentam em maior concentração no material, possuem uma maior afinidade quando comparados aos grupos carboxílicos na adsorção de íons metálicos.

Além disso, estes resultados estão em conformidade com resultados reportados na literatura para outros adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais (BEN-ALI *et al.* 2017; DEMIRAL; GÜNGÖR 2016; ŠOŠTARIĆ *et al.* 2018).

#### 4.2.5 pH do ponto de carga zero

Com o método do pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é possível identificar em que pH a soma das cargas superficiais do material é igual a zero. Os valores do  $pH_{PCZ}$  para a casca de amendoim *in natura* e ativada quimicamente podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 -  $pH_{PCZ}$  para o adsorvente *in natura* (IN) e ativado quimicamente (AQ).



Fonte: O autor (2021)

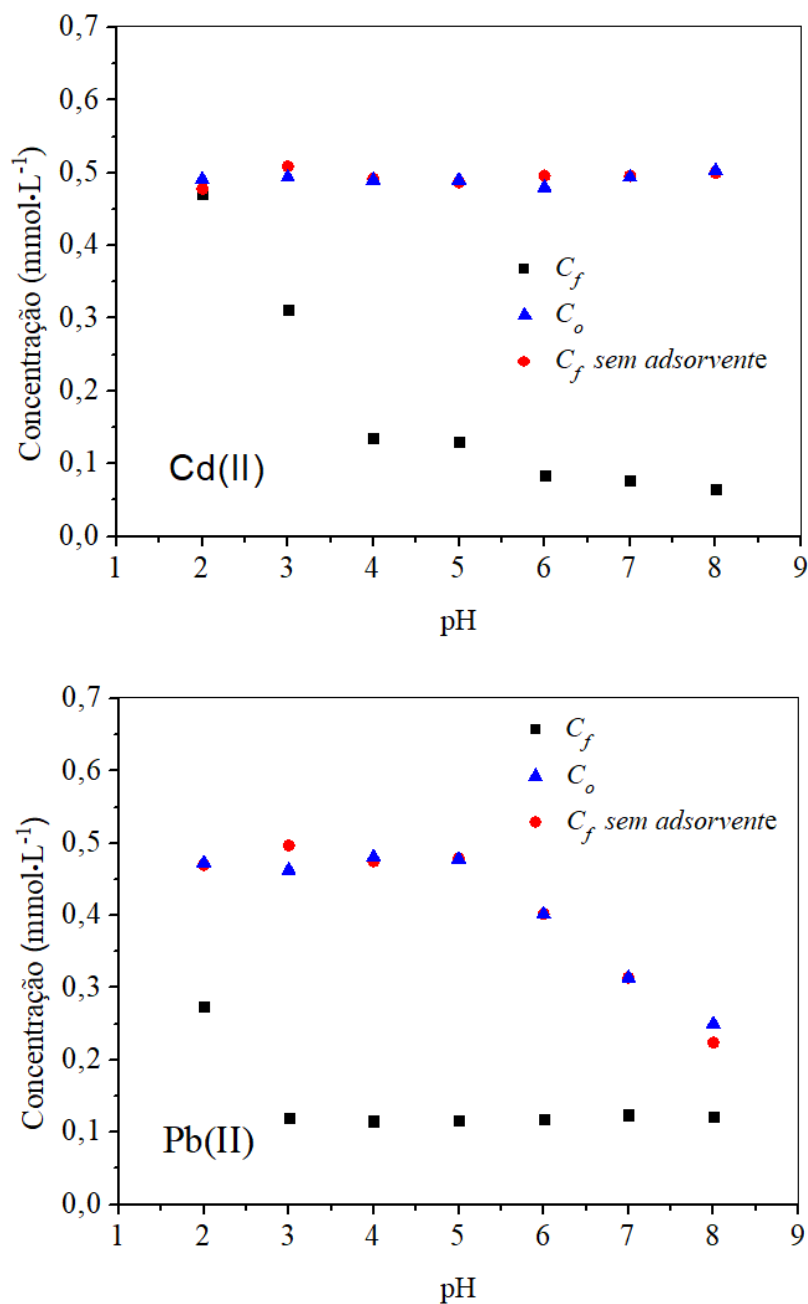
Como pode ser observado na Figura 9 o valor do  $pH_{PCZ}$  aumentou de 5,9 para 7,2 após a ativação. Apesar de tratado com  $H_3PO_4$ , após a carbonização o material passou por um processo de lavagem com bicarbonato de sódio o que pôde ter contribuído para aumento do  $pH_{PCZ}$ . Além disso, o tratamento superficial com o ácido fosfórico promoveu a produção de grupos oxigenados ( $-COOH$ ,  $-OH$  e  $-COO$ ), como foi observado pelos resultados da titulação de Boehm e pelos espectros de FT-IR, essas características favorecem a adsorção de íons metálicos.

#### 4.3 DEFINIÇÃO DO pH INICIAL E OUTRAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

O pH da solução tem papel importante na adsorção por alterar a carga superficial do adsorvente devido a protonação e desprotonação de grupos funcionais, além de influenciar diretamente na precipitação dos íons metálicos. Visando avaliar apenas o processo adsorptivo, foi realizado um estudo para verificar a faixa de precipitação dos íons metálicos e o pH no

qual ocorre a maior adsorção sem precipitação. Os resultados do estudo do pH da solução estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Avaliação da influência do pH inicial da solução no processo adsorativo. Condições:  $C_0 = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , V.A = 100 rpm,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH 2 a 8.

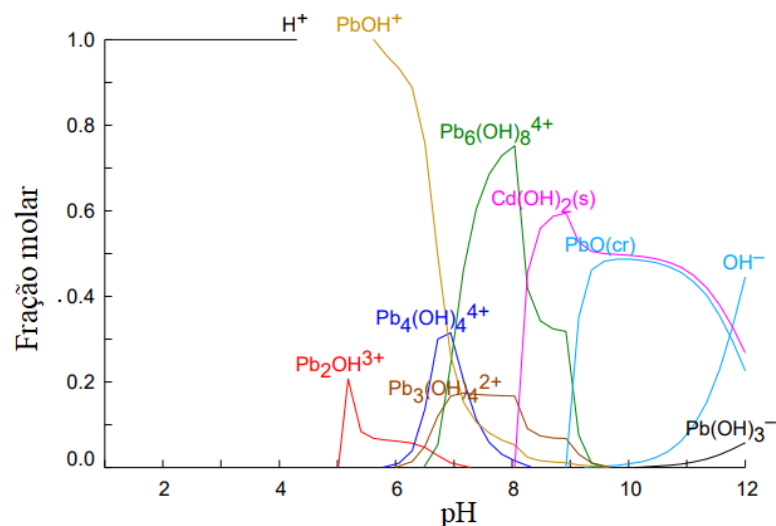


Fonte: O autor (2021)

Conforme pode ser observado na Figura 10 para toda a faixa avaliada não foi observado precipitação do Cd(II) e que a partir do pH 6 ocorreu precipitação para Pb(II) (sem adsorvente). Esses valores estão de acordo com o gráfico de especiação obtido a partir do

software *HYDRA & MEDUSA (Versão 6.4)* (Puigdomenech, 2004) para mistura binária dos íons estudados, como apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Gráfico de especiação química dos íons cádmio e do chumbo em sistema binário.



Fonte: O autor (2021)

Na Tabela 6 estão apresentadas as capacidades adsorptivas do AQ para a faixa de pH estudado. Não foram calculadas as capacidades adsorptivas para Pb(II) nos pH de 6 a 8 devido a precipitação.

Tabela 6 – Capacidade adsorptiva do adsorvente em função do pH da solução. Condições:  $C_0 = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V.A = 100 \text{ rpm}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ \text{C}$ ,  $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  e pH 2 a 8.

| pH                                    |        | 2     | 3     | 4            | 5            | 6            | 7     | 8     |
|---------------------------------------|--------|-------|-------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|
| $q$                                   | Cd(II) | 0,010 | 0,091 | 0,178        | <b>0,180</b> | <b>0,198</b> | 0,208 | 0,219 |
| ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Pb(II) | 0,100 | 0,172 | <b>0,183</b> | <b>0,181</b> | -            | -     | -     |

Fonte: O autor (2021)

Como pode ser visto na Tabela 6 a capacidade adsorptiva do Cd(II) aumentou com o aumento do pH da solução. O valor da capacidade adsorptiva para o Pb(II) também aumentou até o pH 4 estabilizando a partir desse ponto. Resultado semelhante foi reportado por Medellin-Castillo *et al.* (2017), que afirmam que quanto menor o pH da solução mais íons  $H^+$  se concentram na superfície do adsorvente competindo pelos sítios ativos e repelindo os cátions metálicos, desfavorecendo a sua adsorção.

Após avaliação dos dados da capacidade adsorptiva foi selecionado o pH de trabalho como sendo igual a 5 para os próximos experimentos, tendo em vista o estudo binário. Neste

pH não ocorreu precipitação de ambos os íons metálicos, garantindo que a remoção dos íons se deve apenas ao processo adsorptivo e a diferença entre a capacidade adsorptiva para o Cd(II) nos pH 5 e 6 foi menor que 10%. Vale ressaltar que este pH é o natural da solução o que possibilita economia em reagentes e tempo de trabalho.

#### 4.3.1 Avaliação do efeito da velocidade de agitação no processo adsorptivo

A velocidade de agitação é uma das condições que afetam diretamente a transferência de massa do sistema. Uma agitação adequada pode reduzir a camada limite, aumentando a velocidade do processo adsorptivo. Na Tabela 7 é possível observar os valores da capacidade adsorptiva do Cd(II) e do Pb(II) em função das velocidades de agitação.

Tabela 7 – Capacidade adsorptiva em função da velocidade de agitação. Condições:  $C_0 = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  de cada íon,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$  e  $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$ .

| Velocidade de agitação (rpm) | Capacidade adsorptiva ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) |                     |
|------------------------------|--|---------------------|
|                              | Cd(II)   | Pb(II)              |
| 0                            | $0,1736 \pm 0,0040$                            | $0,2239 \pm 0,0005$ |
| 50                           | $0,1791 \pm 0,0029$                            | $0,2243 \pm 0,0001$ |
| 100                          | $0,1755 \pm 0,0058$                            | $0,2242 \pm 0,0003$ |
| 150                          | $0,1758 \pm 0,0083$                            | $0,2241 \pm 0,0004$ |
| 200                          | $0,1654 \pm 0,0061$                            | $0,2238 \pm 0,0007$ |

Fonte: O autor (2021)

Como pode ser visto na Tabela 7 a velocidade de agitação teve pouca influência na capacidade adsorptiva do material. A capacidade adsorptiva para o Pb(II) foi na faixa de  $0,22 \text{ mmol.g}^{-1}$  para todas as velocidades estudadas. Para o Cd(II) a capacidade adsorptiva variou 7,8% entre o maior valor (50 rpm) e menor valor (200 rpm). Foi observado também que empregando a V.A de 50 rpm foi obtido a menor dispersão dos dados de ambos íons metálicos.

Uma possível explicação para a diminuição da capacidade adsorptiva com o aumento da velocidade de agitação para o Cd(II) pode estar relacionada à maior mobilidade desse íon em V.A. mais altas, causando assim a sua dessorção. Outro fator é que, em maiores velocidades de agitação, parte do adsorvente adere nas paredes do recipiente, diminuindo o contato do adsorvente com a solução.

Tendo em vista que a adsorção do Pb(II) não sofreu influência da velocidade de agitação e a adsorção do Cd(II) foi máxima para velocidade de 50 rpm com uma menor

disperção de dados para ambos íons metálicos, essa velocidade foi escolhida para os experimentos posteriores. Após a definição das condições de trabalho (pH igual a 5, relação massa do adsorvente e volume da solução igual a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e velocidade de agitação de 50 rpm) os estudo cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos e de dessorção foram realizados.

#### **4.3.2 Estudo da influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsorptivo**

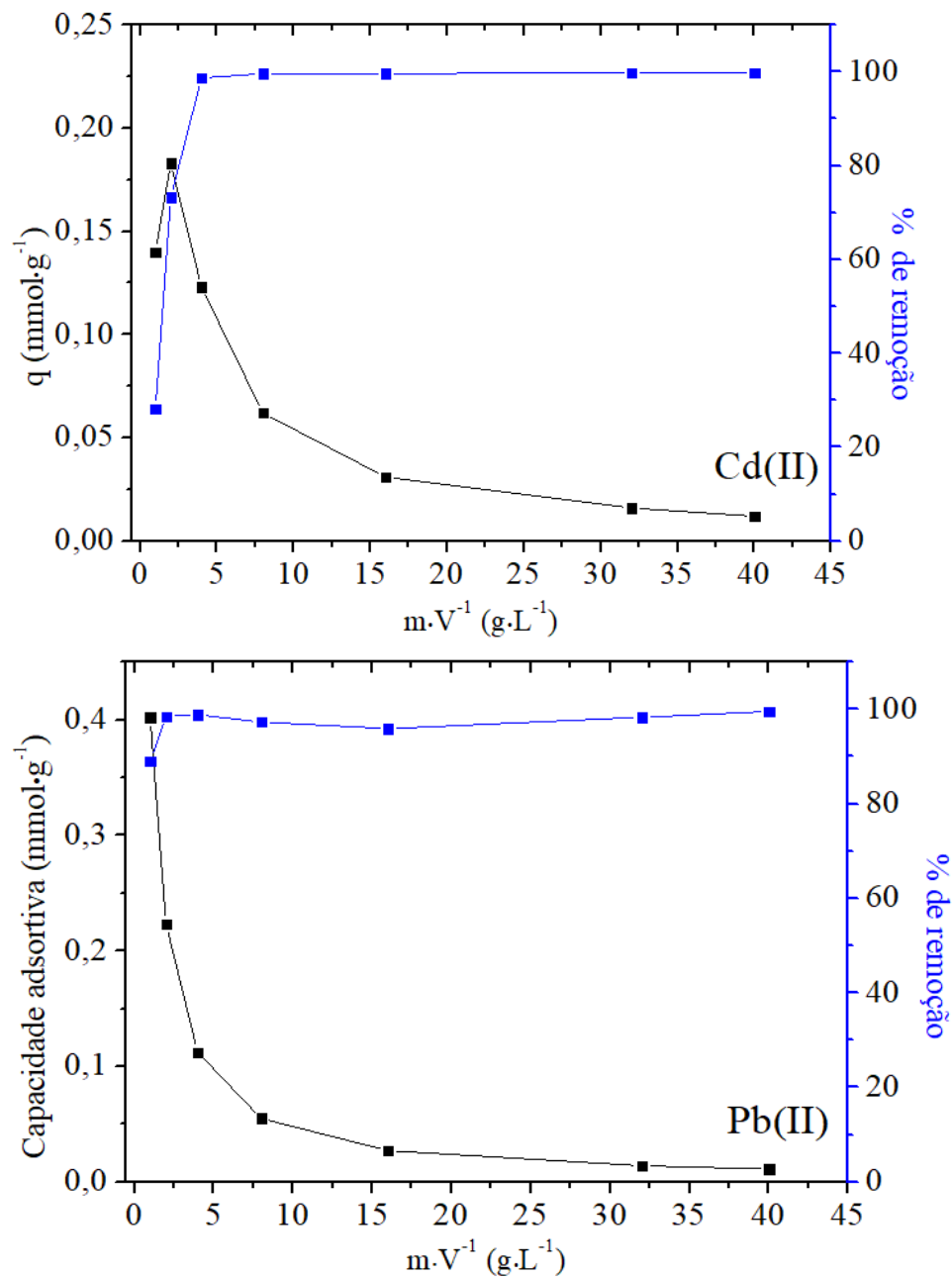
Um dos parâmetros que influenciam a capacidade adsorptiva do material é a relação massa do adsorvente e volume da solução. A medida que se aumenta essa relação a capacidade adsorptiva diminui enquanto que o percentual de remoção aumenta. Diante do exposto um estudo foi realizado a fim de encontrar a melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção. Na Figura 12 estão representados a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção em função da relação massa do adsorvente e volume da solução.

Na Figura 12 é possível observar que o percentual de remoção alcança em torno 100% na relação massa do adsorvente e volume da solução de  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o Cd(II) e  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  para o Pb(II), ficando estável a partir desse ponto. O crescimento do percentual de remoção com o aumento da relação massa do adsorvente e volume da solução ocorre devido a maior disponibilidade de sítios ativos durante o processo de adsorção, proporcionando uma maior remoção.

É possível observar também na Figura 12 que a capacidade adsorptiva de ambos os íons metálicos diminui à medida que se aumenta a dosagem, seguindo a tendência inversa do percentual de remoção, como esperado. Para o Cd(II) a capacidade adsorptiva variou de  $0,183 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $0,012 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  e para o Pb(II) variou de  $0,402 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $0,011 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Segundo Fadel *et al.* (2015) essa diminuição ocorre uma vez que, a superfície do adsorvente permanece insaturada em massas mais elevadas, podendo causar aglomeração do material e a consequente redução da capacidade adsorptiva.



Figura 12 – Influência de relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsortivo.  
Condições:  $C_0 = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada íon,  $V.A = 50 \text{ rpm}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ .



Fonte: O autor (2021)

Visto que, tanto a capacidade de adsorção como o percentual de remoção são importantes, o ponto que se obtém a melhor relação entre as duas variáveis é na interseção das curvas. O valor da relação massa de adsorvente e volume da solução mais próximo a interseção para ambos os metais foi de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Resultado semelhante foi observado por Taşar e Özer (2020) que estudaram a adsorção de  $\text{Pb(II)}$  por biocarvão preparado a partir da carbonização da casca de amendoim a

550°C. Os autores afirmaram que a capacidade máxima adsortiva foi obtida empregando a relação  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , e uma redução do  $q$  com o aumento da relação  $m/V$ .

#### 4.4 ESTUDO CINÉTICO

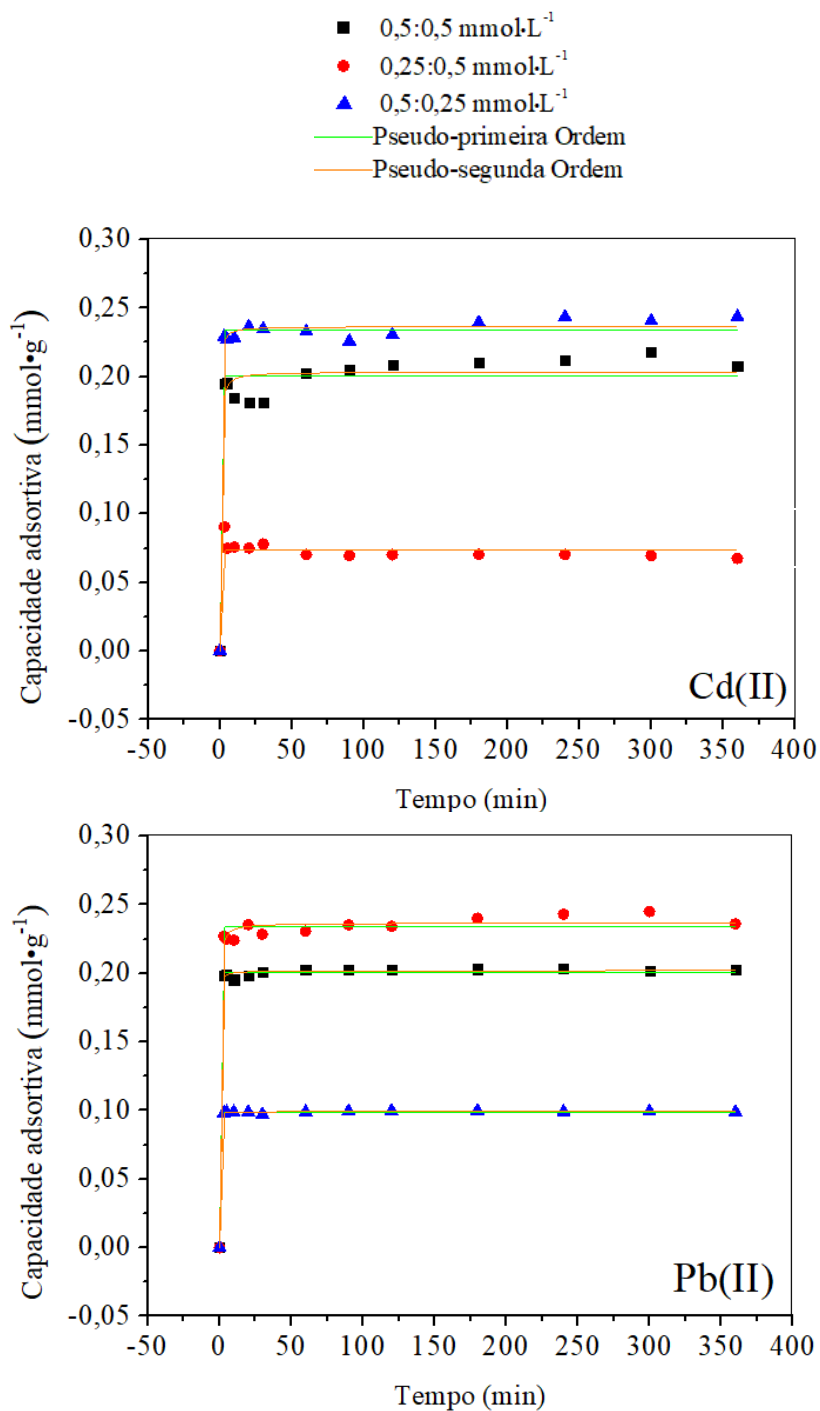
O estudo cinético avalia o comportamento da capacidade adsortiva de um adsorvente em função do tempo. A partir desse estudo é possível obter informações sobre o mecanismo de adsorção e a etapa de transferência de massa controladora do sistema.

As curvas do estudo cinético da adsorção binária de Cd(II) e Pb(II) em contato com o AQ em diferentes concentrações (0,5:0,5 ; 0,25:0,5 ; 0,5:0,25 em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sendo o primeiro relacionado a concentração do Cd(II) e o segundo relacionado ao Pb(II) estão apresentadas na Figura 13.

É possível observar na Figura 13 uma evolução cinética rápida com equilíbrio sendo atingido em 3 minutos. Isso provavelmente ocorre devido à grande oferta de sítios ativos presentes no adsorvente, favorecendo a rápida adsorção dos íons metálicos na superfície do adsorvente. Foi visto também que a concentração inicial influenciou diretamente no valor da capacidade adsortiva no equilíbrio, tanto para o Cd(II) quanto para o Pb(II). Quanto maior a  $C_o$  do íon de estudo e menor a  $C_o$  do concorrente, maior a  $q_e$ .

Como pode ser visto na Figura 13 os dois modelos cinéticos avaliados apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Na Tabela 8 estão os parâmetros calculados para os modelos através da regressão não-linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Equação 6, item 2.4.1) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 7, item 2.4.1).

Figura 13 – Evolução cinética em diferentes concentrações (0,5:0,5 , 0,25:0,5 , 0,5:0,25 em  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) sendo o primeiro relacionado a concentração do Cd(II) e o segundo relacionado ao Pb(II) e e 1 igual a  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Condições:  $t = 3$  a  $360 \text{ min}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $VA = 50 \text{ rpm}$ .



Fonte: O autor (2021)

Tabela 8 – Parametros dos modelos cinéticos para adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir das casca do amendoim ativado quimicamente (AQ) calculados com dados experimentais a partir de regressão não-linear.

| Concentração das soluções (mmol·L <sup>-1</sup> ) |  |               |                |   |
|---|--|---------------|----------------|---|
| Modelo  | Parâmetro  | 1:0,5         | 1:1            | 0,5:1   |
| Cd(II)  |  |               |                |   |
| PPO   | $K_f$ (min <sup>-1</sup> )                       | 100           | 100            | 100   |
|   | $q_e$ (mmol·g <sup>-1</sup> )                    | 0,234 ±0,002  | 0,200±0,004    | 0,073±0,002                                   |
|   | R <sup>2</sup>                                   | 0,9904        | 0,9504         | 0,9142  |
|   | $\chi^2$   | 0,00004       | 0,0002         | 0,04  |
| PSO   | $K_s$ (g·mmol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | 29 ±15        | 18 ± 14        | 3,25x 10 <sup>44</sup> ± 1 x 10 <sup>44</sup> |
|   | $q_e$ (mmol·g <sup>-1</sup> )                    | 0,236±0,002   | 0,203±0,004    | 0,073± 0,003                                  |
|   | R <sup>2</sup>                                   | 0,9930        | 0,9581         | 0,9142  |
|   | $\chi^2$   | 0,00003       | 0,0001         | 0,00004                                       |
| Pb(II)  |  |               |                |   |
| PPO   | $K_f$ (min <sup>-1</sup> )                       | 100           | 100            | 100   |
|   | $q_e$ (mmol·g <sup>-1</sup> )                    | 0,0988±0,0002 | 0,2089±0,0007  | 0,233±0,002                                   |
|   | R <sup>2</sup>                                   | 0,9993        | 0,9979         | 0,9888  |
|   | $\chi^2$   | 0.0000004     | 0,000006       | 0,00005                                       |
| PSO   | $K_s$ (g·mmol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | 3887±294      | 64,58±26,50    | 21,3±7,9                                      |
|   | $q_e$ (mmol·g <sup>-1</sup> )                    | 0,0990±0,0002 | 0,20186±0,0007 | 0,236±0,002                                   |
|   | R <sup>2</sup>                                   | 0,9994        | 0,9986         | 0,9935  |
|   | $\chi^2$   | 0,0000004     | 0,000004       | 0,00003                                       |

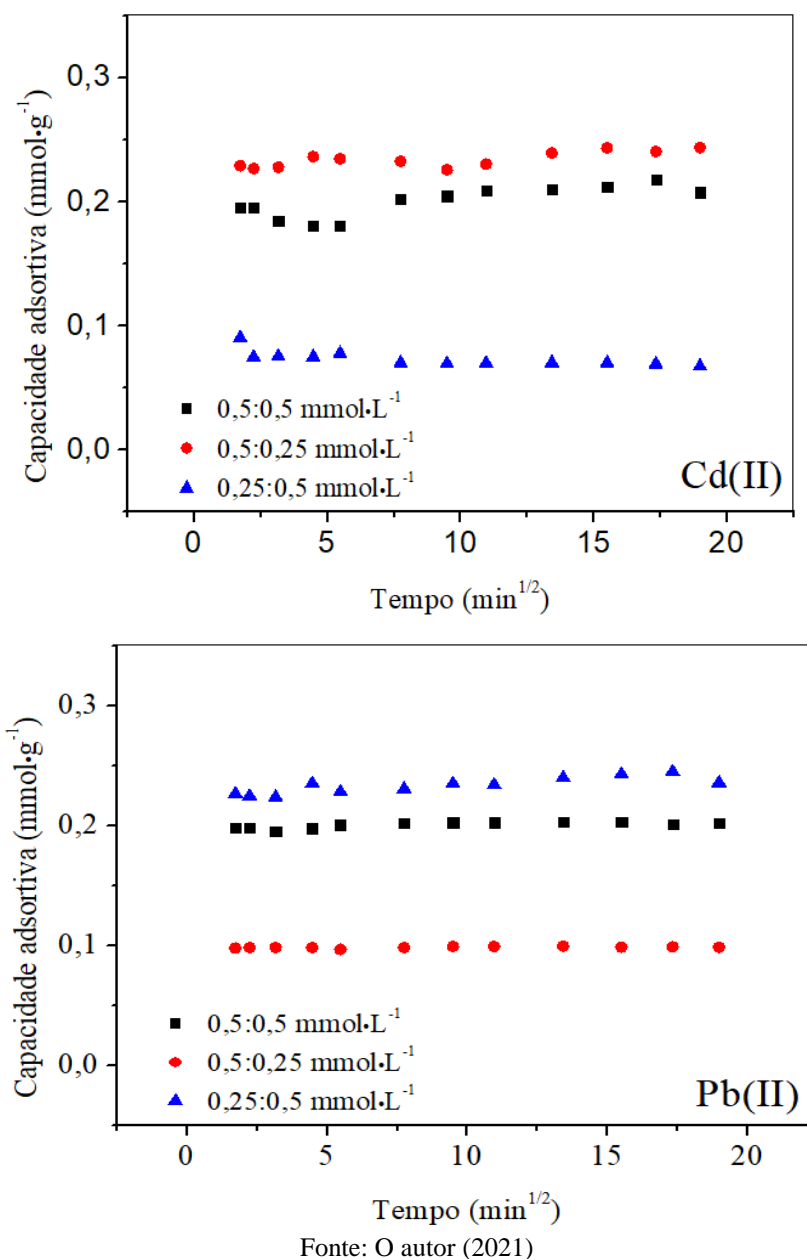
Fonte: O autor (2021)

Como pode ser observado na Tabela 8 o modelo de pseudo-segunda ordem, em geral, apresentou  $R^2$  maior e  $\chi^2$  menor, representando melhor os sistemas. Resultados semelhantes foram obtidos em pesquisas de adsorção de metais pesados em meio aquoso por biocarvões por Ahmad *et al.* (2018), Wu *et al.* (2019) e Liu *et al.* (2020).

É possível também observar que as constantes cinéticas obtidas pela regressão não-linear são elevadas. Segundo Tan e Hameed (2017) as constantes cinéticas ( $K_f$  e  $K_s$ ) são inversamente proporcionais ao tempo que o sistema leva para chegar ao equilíbrio, então quanto mais rápida a adsorção, maiores são as constantes. Segundo os mesmos autores, uma menor concentração inicial, menor tamanho de partícula e maior velocidade de agitação tendem a aumentar o valor dessas constantes.

Conforme ainda os mesmos autores,  $k_f$  e  $k_s$  são constantes que combinam os efeitos reacionais e difusionais além de condições específicas experimentais. Por agrupar tantas variáveis  $K_f$  e  $K_s$  são consideradas constantes empíricas sem significado físico, então não devem ser relacionadas diretamente aos mecanismos de adsorção do sistema. Na Figura 14 é possível observar os gráficos  $q$  versus  $t^{1/2}$  com a aplicação do modelo de Weber-Morris.

Figura 14 - Difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir da casa de amendoim ativado quimicamente (AQ) em diferentes concentrações sendo o primeiro relacionado a concentração do Cd(II), o segundo ao Pb(II). Condições:  $t = 0$  a  $6$  h,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $V.A = 50 \text{ rpm}$ .



É possível observar na Figura 14 que para ambos os íons, devido a rápida adsorção, foi possível observar apenas a etapa de equilíbrio do processo. Essa etapa é controlada principalmente pela saturação dos sítios ativos disponíveis e da diminuição da concentração do adsorvato na solução.

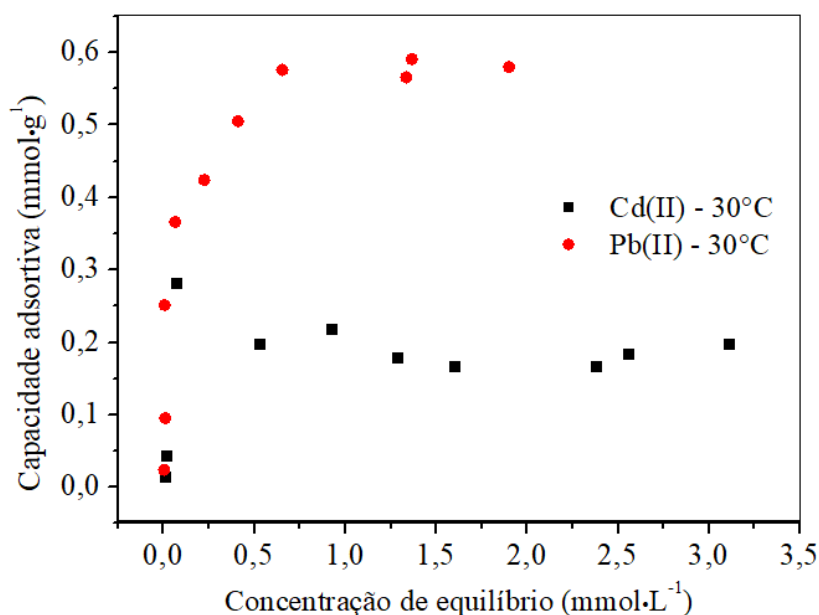
A rápida adsorção pode ser explicada pela afinidade dos íons metálicos estudados têm pelas funções orgânicas na superfície do adsorvente, como foi visto nas caracterizações da

titulação de Boehm e FT-IR. Isso ocorre devido as altas eletroafinidades e pequenos raios iônicos dos íons estudados, como apresentado no item 4.1.

#### 4.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A partir do estudo de equilíbrio é possível prever como o adsorvente se comporta a partir da variação da concentração do adsorvato na solução, além de avaliar a capacidade máxima adsortiva do adsorvente. Na Figura 15 está apresentado o gráfico do estudo do equilíbrio de adsorção para a mistura binária contendo os íons Cd(II) e Pb(II).

Figura 15 – Isoterma de adsorção para os íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir da casa de amendoim ativado quimicamente (AQ). Condições:  $C_o = 0,05$  a  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $V.A = 50 \text{ rpm}$ .



Fonte: O autor (2021)

Foi observado na Figura 15 que o comportamento da curva de equilíbrio do Pb(II) se assemelha a curva *H2* proposta por Giles *et al.* (1960) (Figura 2, Item 2.4). Segundo os autores as curvas *H* são uma variação da curva *L*, em que o adsorvente tem uma alta afinidade com o adsorvato. Devido a essa alta afinidade em concentrações mais baixas no equilíbrio a concentração da solução é muito próxima a zero. A partir dessa curva é possível prever uma adsorção monocamada, visto que apenas um platô é observado indicando a saturação do adsorvente.

Ainda segundo a Figura 15 é possível verificar que a curva de equilíbrio obtida para o Cd(II) foi similar a curva *Hmx* descrita por Giles *et al.* (1960). Devido a maior afinidade do Pb(II) com o adsorvente, o mesmo acaba competindo com o Cd(II) pelos sítios ativos,

causando a queda na capacidade adsorptiva deste. Com o aumento da concentração do Pb(II) na superfície do adsorvente as interações de Van der Waals Cd(II)-solução ficam mais fortes que as interações adsorvente-soluto, causando uma mudança no equilíbrio e consequentemente a dessorção.

A partir dos dados obtidos no sistema estudado foi ajustado o modelo multicomponente Langmuir estendido por regressão não-linear aos dados experimentais utilizando o *software Origin 8.5*. Na Tabela 9 estão os parâmetros obtidos para o modelo.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo de Langmuir estendido para adsorção para os íons Cd(II) e Pb(II) pelo adsorvente preparado a partir da casa de amendoim ativado quimicamente (AQ).

| Modelo                        |           | Parâmetros                                 | Valores     | R <sup>2</sup> | χ <sup>2</sup> |
|-------------------------------|-----------|--|-------------|----------------|----------------|
| <b>Langmuir<br/>estendido</b> | <b>Cd</b> | K <sub>EL,Cd</sub> (L·mmol <sup>-1</sup> ) | 5,0 ± 3,6   | 0,90           | 0,0048         |
|                               |           | q <sub>m,Cd</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )  | 0,7 ± 0,3   |                |                |
|                               | <b>Pb</b> | K <sub>EL,Pb</sub> (L·mmol <sup>-1</sup> ) | 40,5 ± 14,9 |                |                |
|                               |           | q <sub>m,Pb</sub> (mmol·g <sup>-1</sup> )  | 0,7 ± 0,1   |                |                |

Fonte: O autor (2021)

É possível observar na Tabela 9 que os valores obtidos para R<sup>2</sup> e χ<sup>2</sup> para o modelo de Langmuir estendido indicam bom ajuste. No entanto, os desvios padrão dos valores de K<sub>LCd</sub> e K<sub>LPb</sub> foram na mesma ordem de grandeza do valor do parâmetro, provavelmente devido ao comportamento do Cd(II).

Foi realizada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com artigos similares encontrados na literatura que utilizaram carvões preparados a partir de resíduos agroindustriais utilizados em sistemas binários de íons metálicos que continham Cd(II) e/ou Pb(II). Os resultados também foram comparados a um estudo com carvão ativado comercial a fim de avaliar a viabilidade do adsorvente para aplicação industrial. A comparação está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com artigos da literatura que utilizaram carvão obtido de resíduo agroindustrial e um carvão comercial aplicado a misturas binária.

| Precursor                                | Tratamento   | $t_{equi}$ | pH | m/V<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | $C_{omax}$<br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | Íons<br>metálicos | $q_m$<br>(mmol·g <sup>-1</sup> ) | Modelo<br>utilizado   | Fonte                                     |
|--|--|------------|----|-----------------------------|---------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------|---|
| Casca de semente de camélia              | Pirólise   | 25 h       | 5  | 1                           | 2,67<br>1,48                          | Cd(II)<br>Pb(II)  | 0,61<br>0,53                     | Langmuir              | Wu <i>et al.</i> (2019)                   |
| Palha de arroz                           | Carbonizado  | 48 h       | 5  | 1,25                        | 1<br>1                                | Pb(II)<br>Zn(II)  | 0,58<br>0,33                     | Langmuir              | Zhao <i>et al.</i> (2020)                 |
| Casca da semente de pecan                | Pirólise +<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> | 24 h       | 5  | 2                           | 1<br>1                                | Cd(II)<br>Cu(II)  | 0,017<br>0,05                    | -                     | Aguayo-Villarreal<br><i>et al.</i> (2017) |
| Carvão ativado (wt-c830, Indo<br>German) | -  | 4 h        | 7  | 2                           | 7,12<br>3,86                          | Cd(II)<br>Pb(II)  | 0,84<br>0,47                     | Langmuir<br>estendido | Kavand, Eslami e<br>Razeh (2020)          |
| Casca de amendoim                        | Carbonização<br>+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>               | 3 min      | 5  | 2                           | 3<br>3                                | Cd(II)<br>Pb(II)  | 0,7<br>0,7                       | Langmuir<br>estendido | Este estudo                               |

$t_{equi}$  – tempo em que o sistema atinge o equilíbrio.

Fonte: O autor (2021)



É possível observar na Tabela 10 que a capacidade adsortiva do AQ da casca de amendoim para a adsorção do íon  $\text{Pb(II)}$  é superior aos obtidos por Wu *et al.* (2019), Kavand, Eslami e Razeh (2020) e Zhao *et al.* (2020). No entanto, Kavand, Eslami e Razeh (2020) utilizaram pH igual a 7 em que já ocorre formação do íon  $\text{PbOH}^+$  conforme Medellin-Castillo *et al.* (2017). Dentre os trabalhos listados na Tabela 10, o realizado por Zhao *et al.* (2020) foi o que apresentou a capacidade adsortiva mais próxima ao obtido neste trabalho, entretanto foram necessárias 48 h para atingir esse valor.

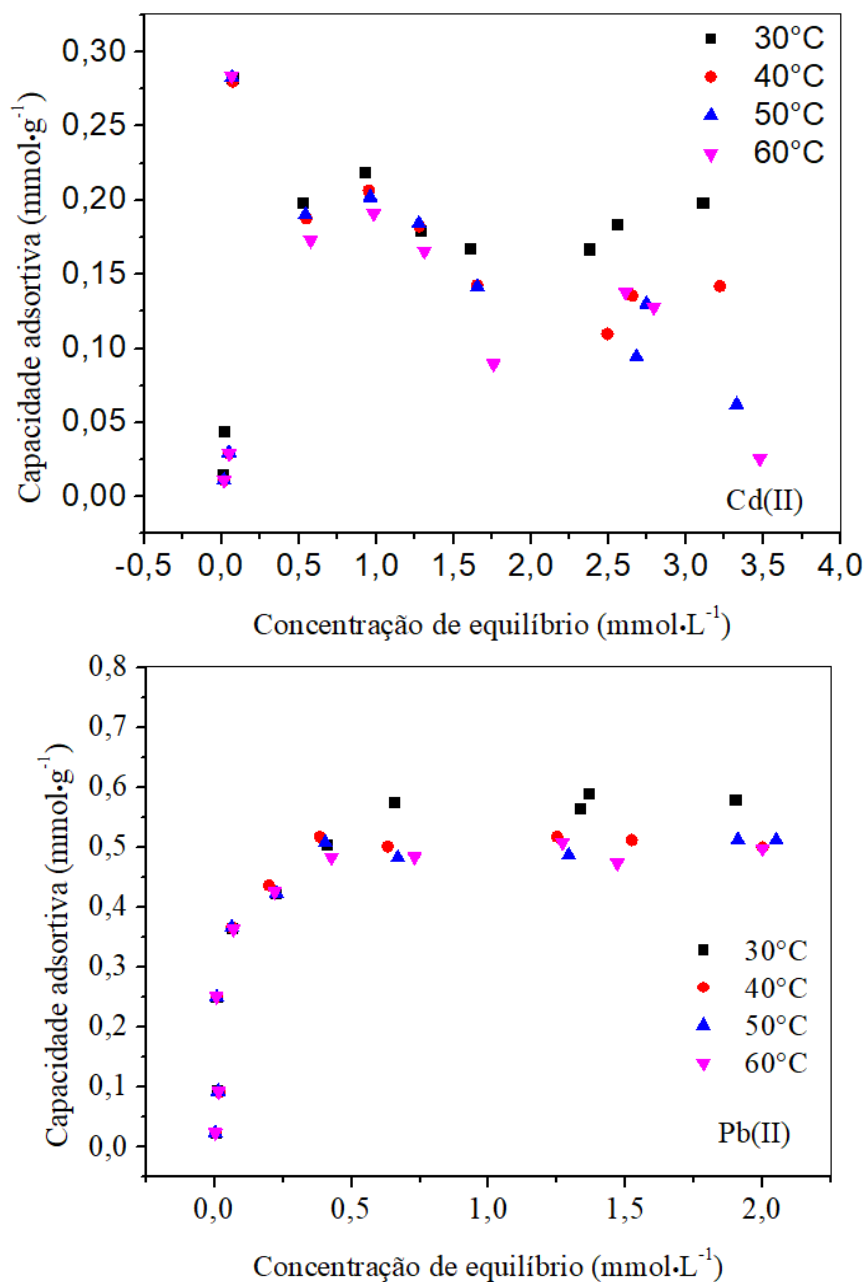
Ainda pela Tabela 10 pôde-se constatar que a capacidade adsortiva do AQ da casca de amendoim para o  $\text{Cd(II)}$  foi superior a todos os demais estudos, exceto o realizado por Kavand, Eslami e Razeh (2020), mostrando o bom desempenho do adsorvente.

Foi observado que o modelo de Langmuir em geral se adequa melhor aos sistemas de adsorção de metais pesados por biocarvões. Isso indica que nesses sistemas a adsorção tende a ser monocamada e com limitado número de sítios ativos com energia equivalente. É possível observar também que parte da literatura utiliza equações monocomponentes para representar sistemas multicomponentes.

#### **4.5.1 Estudo termodinâmico**

A partir do estudo termodinâmico é possível entender como o sistema se comporta com a mudança de temperatura, além da natureza da ligação adsortiva. Na Figura 16 estão as isotermas de adsorção para diferentes temperaturas tanto para o  $\text{Cd(II)}$  quanto para o  $\text{Pb(II)}$ .

Figura 16 – Estudo termodinâmico para os íons Cd(II) e Pb(II) para o adsorvente preparado a partir da casa de amendoim ativado quimicamente (AQ), em sistema binário. Condição:  $C_o = 0,05$  a  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $T$  de  $30$  a  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $V.A = 50 \text{ rpm}$ .



Fonte: O autor (2021)

É possível observar pela Figura 16 que a capacidade adsortiva do AQ para o Cd(II) reduziu à medida que a temperatura aumentou. Ocorreu uma redução de 85% na capacidade adsortiva quando se variou a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$ . A adsorção do Pb(II) seguiu a mesma tendência, porém de forma menos acentuada, com redução de 13,8%. Não foi possível realizar o cálculo dos parâmetros da variação da entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs devido ao comportamento da curva do Cd(II). No entanto, a queda da capacidade adsortiva

com o aumento da temperatura é um indicativo que o processo de adsorção de ambos os íons é exotérmico. Resultado semelhante foi obtido por Taşar *et al.* (2020) na adsorção monocomponente de Pb(II) em carvão derivado da casca do amendoim, indicando que o processo de adsorção desse metal foi favorecido em temperaturas mais baixas.

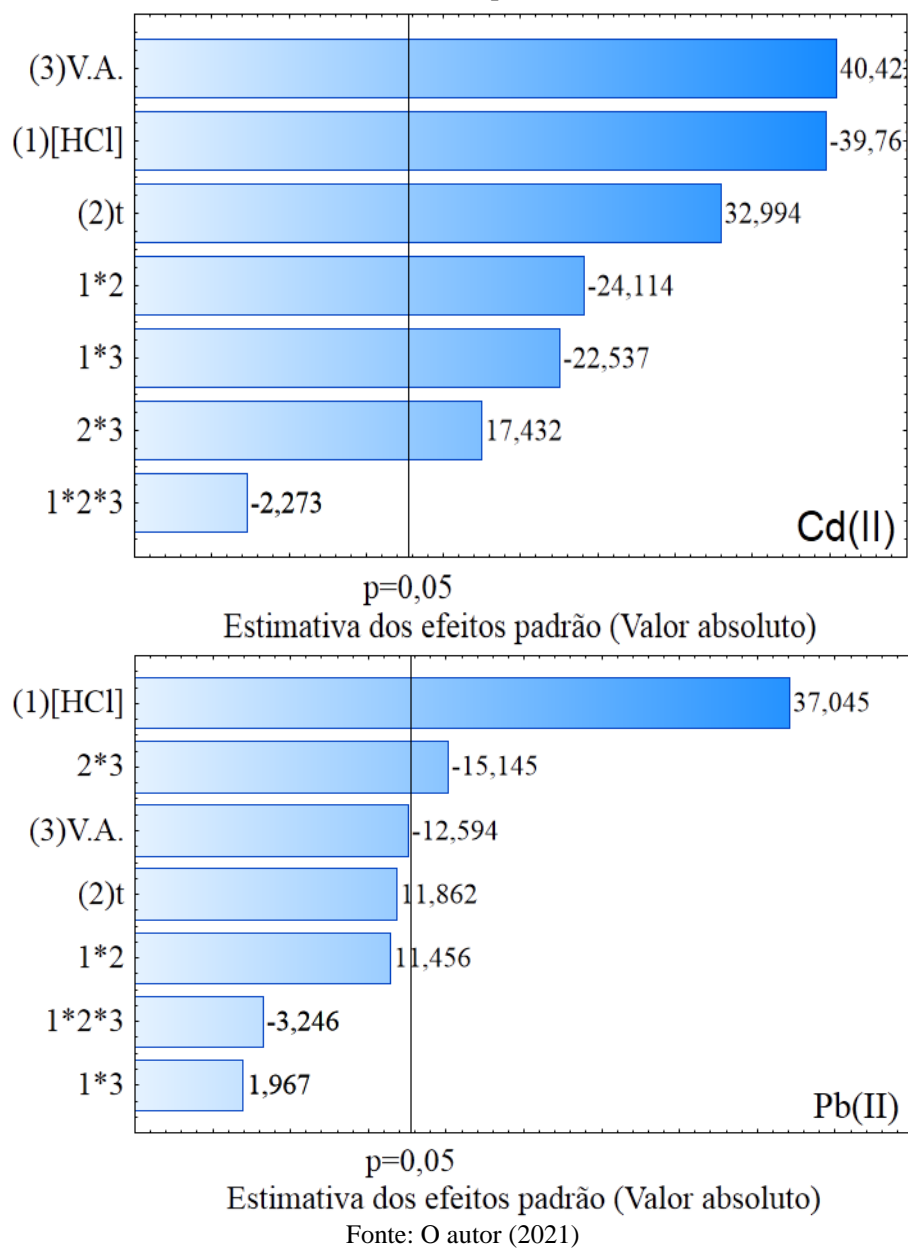
#### 4.6 ESTUDO DE DESSORÇÃO

A fim de avaliar uma possível reutilização do adsorvente produzido foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ , com ponto central em triplicata, buscando entender como a concentração do eluente, tempo e velocidade de agitação influenciam na dessorção.

Os efeitos principais e suas interações foram calculados utilizando o *software Statistica* v 6.0. A significância dos efeitos pode ser visualizada no diagrama de Pareto (Figura 16) tanto para o íon Cd(II) quanto para o íon Pb(II). Os efeitos que são considerados estatisticamente significativos a um nível de 95% de confiança, nos níveis estudados, são aqueles que ultrapassam da linha do  $p = 0,05$ .

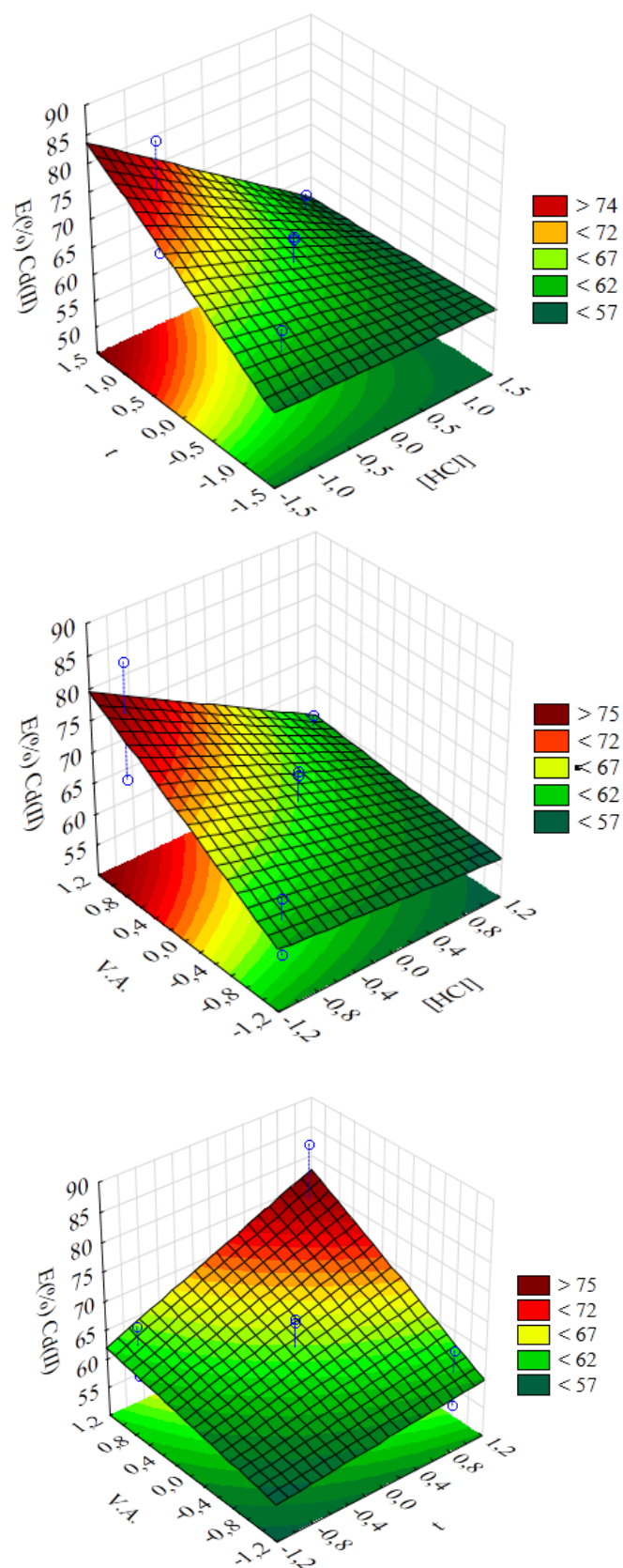
Pela Figura 17 pode ser observado que para Cd(II) todos os efeitos principais e de interação de dois fatores foram estatisticamente significativos, sendo necessária a interpretação desses fatores de forma conjunta. Para o Pb(II) apenas a concentração de HCl e a interação entre a V.A e t foram estatisticamente significativas para um intervalo de confiança de 95%, nos níveis estudados. Como não ocorreu efeito de interação com a concentração do HCl para o Pb(II), esta variável pode ser interpretada individualmente. O efeito desta variável foi positivo indicando que o aumento da concentração favoreceu a dessorção. A interpretação da interação entre a velocidade de agitação e o tempo também deve ser realizada de forma conjunta.

Figura 17 – Diagramas de Pareto para os efeitos calculados. Erro puro de 0,1649 e 0,1159 para o Pb(II) e Cd(II), respectivamente.



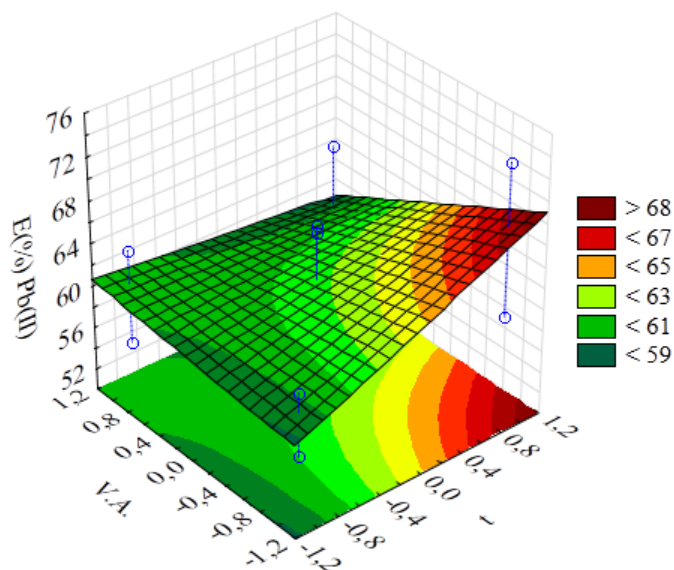
Como o efeito de interação de três fatores não foi significativo para dessorção de ambos os íons, é possível avaliar as interações através das superfícies de resposta. As superfícies de resposta referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos estão apresentadas nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 – Superfície de resposta para dessorção do íon  $\text{Cd(II)}$



Fonte: O autor (2021)

Figura 19 –Gráfico da superfície de resposta para dessorção do íon Pd(II).



Fonte: O autor (2021)

Como pode ser observado na Figura 18 para o íon Cd(II) o maior % de dessorção de 84,5% foi alcançado combinando o maior tempo (3 h), maior velocidade de agitação (100 rpm) e menor concentração de HCl ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Pela Figura 19 pôde-se constatar que para o Pb(II) o maior % de dessorção de 73,3% também foi obtido para maior tempo (3 h), no entanto para o menor nível da velocidade de agitação (0 rpm), e com já discutido anteriormente, para o maior nível da concentração do HCl ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). O segundo melhor resultado foi obtido para o ponto central com média de 68,3% para o íon Cd(II) e 66,3% para o íon Pb(II).

Outro fator que pode ter influenciado a dessorção dos íons metálicos foi o volume do eluente utilizado, cinco vezes menor que o volume utilizado na adsorção, diferente de grande parte dos trabalhos que utilizam volumes iguais (Coelho *et al.* 2016; Wang *et al.* 2018; Liu *et al.* 2020). Devido ao menor volume são obtidas soluções mais concentradas de íons metálicos, aumentando a probabilidade de os íons serem readsorvidos. No entanto, ao utilizar um menor volume de eluente é gerado um menor volume de efluente a ser tratado, caso não possa ser reutilizado.

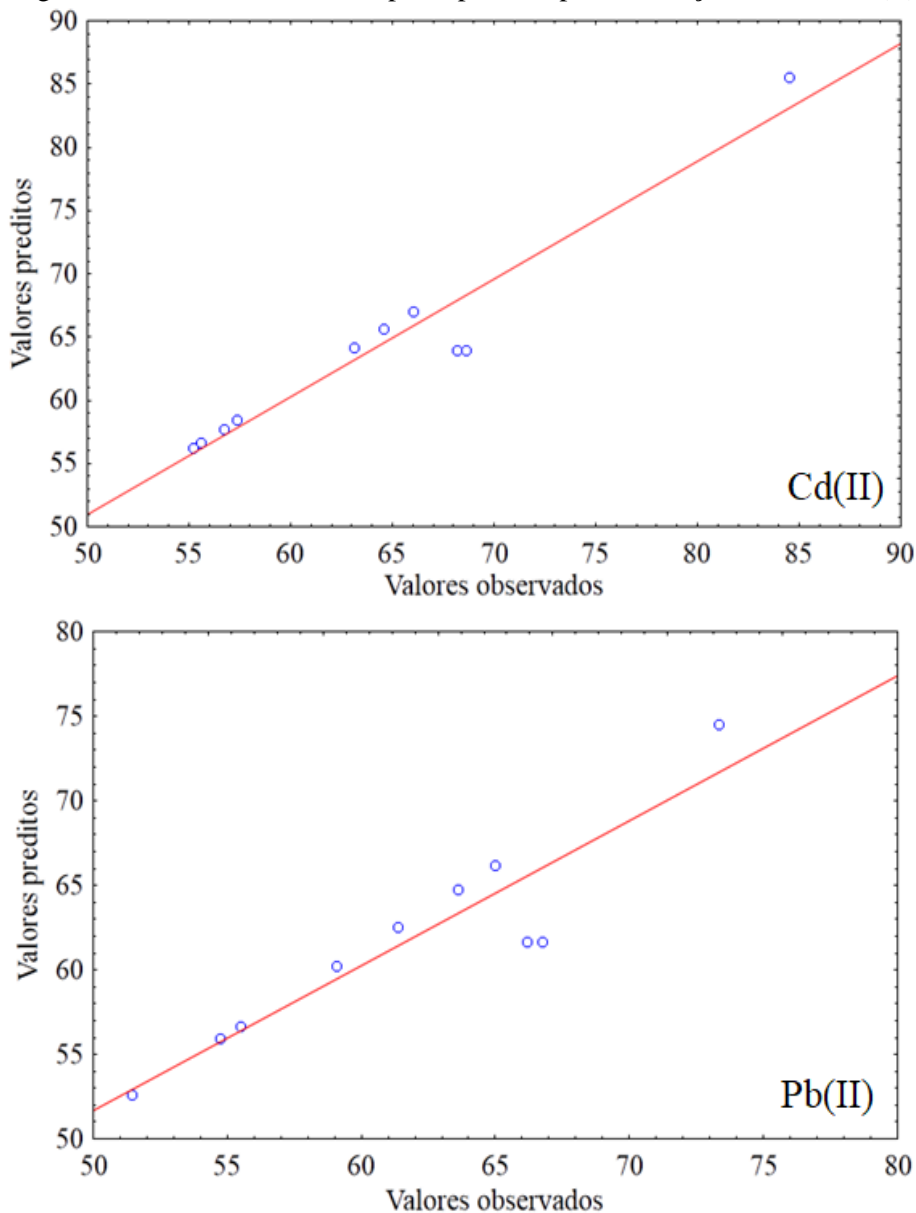
Utilizando os dados obtidos pelo *software Statistica 6.0* foi proposto um modelo para prever o % de dessorção de cada íon avaliado (Equações 18 e 19).

$$\%R_{cd} = 63,97 - 4,79[HCl] + 3,97t + 4,87V.A. - 2,90[HCl]t - 2,71[HCl]V.A. + 2,10tV.A. \quad (17)$$

$$\%R_{pb} = 61,69 + 5,32[HCl] + 2,17tV.A. \quad (18)$$

Visando avaliar se os valores calculados pelo modelo são representativos, para os níveis estudados, foram obtidos os gráficos dos valores observados pelos valores preditos.

Figura 20 - Valores observados pelos preditos para dessorção dos íons Cd(II) e Pb(II).



Fonte: O autor (2021)

De acordo com a Figura 20 ocorreu uma boa correlação entre os valores observados e os valores preditos. Essa boa correlação indica que os modelos empíricos propostos podem ser utilizados para prever % de dessorção para ambos os íons metálicos, no intervalo dos níveis estudados.

Após a dessorção foi realizado um novo ciclo de adsorção utilizando os adsorventes que apresentaram o melhor resultado de dessorção para cada íon, bem como os referentes ao

ponto central que foi o segundo melhor resultado para ambos os íons. Os resultados do primeiro ciclo de adsorção, dessorção e segundo ciclo de adsorção estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tabela do percentual de adsorção e dessorção dos íons Cd(II) e Pb(II) no ciclo de adsorção/dessorção.

| Adsorvente      | 1ºCiclo de Adsorção    |        | Dessorção               |        |                       |        | 2ºCiclo de Adsorção    |        |
|-----------------|------------------------|--------|-------------------------|--------|-----------------------|--------|------------------------|--------|
|                 | Percentual de adsorção |        | Percentual de dessorção |        | Fator de concentração |        | Percentual de Adsorção |        |
|                 | Cd(II)                 | Pb(II) | Cd(II)                  | Pb(II) | Cd(II)                | Pb(II) | Cd(II)                 | Pb(II) |
| Melhor Cd(II)   | 99%                    | 99%    | 84,5%                   | 51,4%  | 5,0                   | 3,1    | 23%                    | 64%    |
| Melhor Pb(II)   | 99%                    | 99%    | 55,2%                   | 73,3%  | 3,3                   | 4,3    | 19%                    | 68%    |
|                 | 99%                    | 99%    | 72,7%                   | 66,9%  | 4,1                   | 3,9    | 22%                    | 66%    |
| Pontos centrais | 99%                    | 99%    | 63,6%                   | 66,7%  | 3,5                   | 3,8    | 21%                    | 63%    |
|                 | 99%                    | 99%    | 68,6%                   | 65,4%  | 4,2                   | 3,8    | 21%                    | 64%    |

Fonte: O autor (2021)

Pela Tabela 11 é possível verificar que no primeiro ciclo a adsorção foi 99% para ambos os íons e que o melhor resultado para a dessorção para o Cd(II) e Pb(II) foi de 84,5% e 73,3% com fator de concentração de 5,0 e 4,3, respectivamente.

Ainda de acordo com Tabela 11 foi observada no segundo ciclo de adsorção uma diminuição do percentual de adsorção de cerca de 80% para o íon Cd(II) e de 35% para o íon Pb(II). A diminuição no percentual de remoção era esperada, visto que, a dessorção não foi completa, ou seja, parte dos sítios ativos estava ocupada pelos íons metálicos. Além disso, Herath *et al.* (2021) afirmaram que a dessorção com ácido pode levar a mudanças na superfície do adsorvente inativando sítios ativos. Kavand, Eslami e Razeh (2020) afirmam que em estudos binários é observada uma queda mais acentuada nos ciclos de adsorção/dessorção em relação a estudos monocomponentes. Segundo os mesmos autores, em sistemas binários, grande parte da superfície é saturada com os íons metálicos, devido a isso a exaustão do adsorvente acontece de forma mais rápida.



## 5 CONCLUSÃO

Diante dos dados apresentados é possível concluir que em geral as modificações efetuadas nos resíduos beneficiaram o processo de adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II). No entanto, dentre os adsorventes preparados o obtido a partir da casca de amendoim ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi o que apresentou maior capacidade adsortiva. A caracterização do material mostrou um aumento na área superficial, com predominância de mesoporos estreitos, e aumento na concentração de funções oxigenadas na superfície do material em relação ao material *in natura*, características que favoreceram a adsorção dos íons avaliados.

As condições operacionais que forneceram melhores resultados foram pH 5, visto que em valores maiores o Pb(II) tendia a precipitar e em valores mais baixos o  $\text{H}^+$  disputa os sítios ativos com os íons metálicos. A relação massa do adsorvente e volume da solução que apresentou melhor relação entre a capacidade adsortiva e percentual de remoção foi de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e a velocidade de agitação que conduziu aos melhores resultados de capacidade adsortiva para os íons Cd(II) foi 50 rpm, não tendo influencia na adsorção dos íons Pb(II).

Foi constatado que a evolução cinética foi rápida atingindo o equilíbrio em apenas 3 minutos. Uma alta velocidade na adsorção pode estar relacionada a uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato. Além disso, a concentração inicial influenciou diretamente a capacidade adsortiva dos íons. Quanto maior a concentração inicial do íon menor a capacidade adsortiva do íon antagonista. Esse comportamento indica uma disputa pelos sítios ativos. O modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais com um  $R^2$  maior que 0,98 e menor  $\chi^2$  em todas as concentrações estudadas. Entre as considerações feitas no desenvolvimento desse modelo estão: a adsorção acontece em sítios ativos específicos e é controlada por uma equação de taxa de segunda ordem.

No estudo de equilíbrio foi observado que a medida que a concentração inicial dos íons aumentava o íon Pb(II) continuava a ser adsorvido enquanto que o Cd(II) dessorvia, com formatos de curvas do tipo *H2* para o chumbo e *Hmx* para o cádmio. Embora o modelo de Langmuir estendido tenha apresentado  $R^2$  de 0,9 e  $\chi^2$  de 0,0048 os erros associados as constantes foram na mesma ordem de grandeza dos seus valores.

No estudo termodinâmico, como o modelo de equilíbrio não se ajustou aos dados experimentais para as temperaturas de 40, 50 e 60°C, devido ao comportamento do íon Cd(II), não foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos. Porém, foi identificada uma tendência na diminuição da capacidade adsortiva com o aumento da temperatura, indicando uma adsorção exotérmica.

Na avaliação da dessorção através do planejamento fatorial  $2^3$  foi constatado uma dessorção máxima de 84,5% para o Cd(II) e 73,3% para o Pb(II). O modelo empírico proposto pôde ser utilizado para prever % de dessorção na faixa estudada. No entanto, ocorreu uma redução média de 80% e 35% na adsorção do Cd(II) e do Pb(II) no segundo ciclo de adsorção. Sendo necessários estudos complementares para melhorar essa eficiência.

Diante do exposto, pode-se afirmar que o adsorvente obtido a partir da casca de amendoim ativado quimicamente com  $H_3PO_4$  possui potencial técnico para adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II) conjuntamente. Uma vez que, o adsorvente possui alta afinidade com os íons estudados e apresentou rápida adsorção, demonstrando potencial para aplicação em efluentes industriais.

### 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propor um modelo de equilíbrio para o sistema estudado devido ao comportamento do íon Cd(II);
- Calcular os parâmetros termodinâmicos com o modelo de equilíbrio posposto;
- Realizar estudos em leito fixo;
- Avaliar outros eluentes para a dessorção, bem como otimizar os parâmetros operacionais.
- Estudar a possibilidade de reuso das soluções contendo os metais após dessorção.
- Avaliar a adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II) na presença de um composto orgânico.

## REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 210-222, 2016.
- AGARWAL, A.; UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S. A.; PATEL, C. M. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, n. September, p. 101602, 2020.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686–695, 2017.
- AHMAD, T.; DANISH, M. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330-348, 2018.
- AHMAD, Z.; GAO, B.; MOSA, A.; YU, H.; YIN, X.; BASHIR, A.; GHOVEISI, H.; WHANG, W. S. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass. **Journal of Cleaner Production**. v. 180, p. 437-449 2018.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, p. 122383, 2020.
- ANDRADE, M. F.; MORAES, L. R. S. Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público. **Ambiente & Sociedade**. v. 16, n. 2, p. 63-80, 2013.
- ARAÚJO, W. F.; ROCHA, L. M.; ARAÚJO, I. M. S.; PAULA, G. A.; FOLHA, M. F. Sustentabilidade em agroindústrias: alternativas para evitar o desperdício de resíduos agroindustriais do pedúnculo de caju - uma revisão de literatura. **Brazilian journal of development**, v. 4, n. 7, p. 4546-4569, 2018.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., Como Fazer Experimentos: pesquisa e desen- volvimento na ciência e na indústria, 2 ed., Campinas, Unicamp, 2007.
- BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; LAKSACI, H.; TRARI, M. The removal and adsorption mechanisms of free amino acid l-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Regeneration study. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 114, n. July, p. 102791, 2019.
- BEN-ALI, S.; JAOULI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for coppert removal. **Journal of Cleaner Production**, v.142, p. 3809-3821. 2017.
- BHAGAT, S.; GEDAM, V. V.; PATHAK, P. Adsorption/desorption, kinetics and equilibrium studies for the uptake of Cu(II) and Zn(II) on to banana peel. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 18, n. 3, p. 1–16, 2020.

BOBADILLA, M., ZAVALA, F., SISNIEGAS, M., ZAVALA, G., MOSTACERO, J., & TARAMONA, L. Evaluación larvica de suspensiones acuosas de *Annona muricata* Linnaeus "guayaba" sobre *Aedes aegypti* Linnaeus (Diptera, Culicidae). **Reviews of Physiology Biochemistry**. 2005 12, 145-152.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. *In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2019. p. 1–21.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros>> Acesso em: 20 out. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

CALVO-MUÑOZ, E. M.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass Waste Carbon Materials as adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture under Post-Combustion Conditions. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–14, 2016.

CAMPOS, A.; NUNES, G.; OLIVEIRA, J.; TOSCANO, I. Avaliação da contaminação do igarapé do Sabino (bacia do rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 960–964, 2009.

CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; DUARTE, M. M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 7–8, p. 1405–1421, 2018.

CAMPOS, N. F.; GUEDES, G. A. J. C.; OLIVEIRA, L. P. S.; GAMA, B. M. V.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. Competitive adsorption between Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M., **Ecolotoxicologia do cádmio e seus compostos**. 1 ed, CRA, 2001. 95p.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.

CASTRO, A. M. DE; PEREIRA, N. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181–188, 2010.

CASTRO, F. A. D. E.; MAIA, G. A.; FLAVIO, L.; HOLANDA, F.; GUEDES, Z. B.; MOURA, D. E. A. Características físicas y químicas graviola. **Pesquisa agropecuária do Brasil**, v. 19(3), p. 361–365, 1984.

CHANG, L. S.; KARIM, R.; SABO MOHAMMED, A.; MOHD GHAZALI, H. Characterization of enzyme-liquefied soursop (*Annona muricata* L.) puree. **LWT - Food Science and Technology**, v. 94, p. 40–49, 2018.

CHEN, M.; HE, F.; HU, D.; BAO, C.; HUANG, Q. Broadened operating pH range for adsorption/reduction of aqueous Cr(VI) using biochar from directly treated jute (*Corchorus capsularis* L.) fibers by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, n. September 2019, p. 122739, 2020.

CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J.; HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 289-300, 2018.

CLARK, H. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. 102p.

COELHO, F. C.; GONÇALVES JR, A. C.; SOUZA, R. F. B.; SCHWANTS, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 2014a.

COELHO, F. C.; GONÇALVES JR., C. A.; TARLEY, C. R. T.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. A. Removal of metal ions Cd(II), Pb(II), and Cr(III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514-525, 2014b.

COELHO, G.; GONÇALVES, J.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ARIES-ESTÉVEZ, M.; FERNÁNDES-SANJURJO, M. J.; ÁLVARES-RODRÍGUEZ, E.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption/desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1496-1503, 2016.

DE, D.; SAI, N. M. S.; ANIYA, V.; SATYAVATHI, B. Strategic biorefinery platform for green valorization of agro-industrial residues: A sustainable approach towards biodegradable plastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125184, 2021.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, n. li, p. 103–113, 2016.

DENG, Y.; HUANG, S.; DONG, C.; MENG, Z.; WANG, X. Competitive adsorption behaviour and mechanisms of cadmium, nickel and ammonium from aqueous solution by fresh and ageing rice straw biochars. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 122853, 2020.

UNITED STATES OF AMERICA. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 14th Report on Carcinogens. 2016 Disponível em: <<https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/cadmium.pdf>> Acesso em: 20 out. 2019.

DEPIERI, H. A. Gestão das Inovações tecnológicas na agroindústria do amendoim do estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: UFSCar, 2019.

DIACONU, M.; PAVEL, L. V.; HLIHOR, R. M.; ROSCA, M.; FERTU, D. I.; LENZ, M.; haracterization of heavy metal toxicity in some plants and microorganisms – a preliminary

approach for environmental bioremediation. **New Biotechnology**, v. 56, p. 130-139, 2020.

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.

DONG, H.; DENG, J.; XIE, Y.; ZHANG, C.; JIANG, Z.; CHENG, Y.; HOU, K.; ZENG, G. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. v. 332, n. 6, p. 79-86, 2017.

DUARTE, M. M.M. B. Remoção de Chumbo de Efluentes Industriais Utilizando Macroalga. Tese de doutorado. Recife-, PE, UFPE, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/40697528/estudo-mapeia-areas-de-producao-de-amendoim-do-brasil-para-prevenir-doenca-do-carvao>. Acessado em: 21/10/2020.

FADEL, M.; HASSANEIN, N. M.; ELSHAFEI, M. M.; MOSTAFA, A. H.; AHMED, M. A.; KHATER, H. M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, v. 13, n. 1, p. 106–113, 2015.

FARNANE, M.; TOUNSADI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; SAQRANE, S.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. **Ecological Engineering**, v. 101, p. 9–20, 2017.

FERREIRA, T. S.; LANA, S. R. V.; LANA, G. R. Q.; MADALENAJ. A.; SILVA, L.C. L.; TORRES, E. C. Resíduo de acerola em dietas para codornas. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, 2019.

FIYADH, S. S.; ALSAADI, M. A.; JAAFAR, W. Z.; ALOMAR, M. K.; FAYAED, S. S.; MOHD, N. S.; HIN, L. S.; EL-SHAFFIE, A. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783-793, 2019.

FU, D.; ZHANG, Y.; MENG, X.; LV, F.; CHU, P. K.; TONG, K. Investigation of organic matter adsorption from TNT red water by modified bamboo charcoal. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 3, p. 684–694, 2015.

GAMA, M. V. G. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e  $\text{Cd}^{+2}$ . Dissertação de Mestrado. Recife-PE: UFPE, 2016.

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E. do; SALES, D. C. S.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 219-228, 2018.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation

methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239-259, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 2, p. 278–284, 2008.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of synthesis methods, characterization techniques and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 134–140, 2017,

HANANDEH, A. EL; MAHDI, Z.; IMTIAZ, M. S. Modelling of the Adsorption of Pb, Cu and Ni ions from single and multi-component aqueous solutions by date seed derived biochar: Comparison of six machine learning approaches. **Environmental Research**, v. 192, n. September 2020, p. 110338, 2021.

HARINDINTWALI, J. D.; ZHOU, J.; YU, X. Lignocellulosic crop residue composting by cellulolytic nitrogen-fixing bacteria: A novel tool for environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136912, 2020.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ªed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro: RJ, 2001.

HERATH, A.; LAYNE, C. A.; PEREZ, F.; HASSAN, E. B.; PITTMAN C. U.; MISNA, T. E. KOH-activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II). **Chemosphere**. n. 6, p. 128409, 2021.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

HUANG, R.; LIN, Q.; ZHONG, Q.; ZHANG, X.; WEN, X. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 4994–5008, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo agropecuário de 2006, 2007. Disponível em: < [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/51/agro\\_2006.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/51/agro_2006.pdf)>. Acesso: mar.. 2021.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - DOQ-CGCRE-008: **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**. Rev. 01, 2003. 36 p.

JOKAR, M.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M.; JABBARI, M. Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 88-99, 2019.

KAPNISTI, M.; MISAELIDES, P.; VOURLIAS, G.; KARFARIDIS, D.; HATZIDIMITRIOU, A. Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 184-195, 2018.

KAVAND, M.; ESLAMI, P.; RAZEHI, L. The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, n. August 2019, p. 101151, 2020.

KHARRAZI, S. M.; SOLEIMANI, M.; JOKAR, M.; RICHARDS, T.; PETTERSSON, A.; MIRGHAFARI, N. Pretreatment of lignocellulosic waste as a precursor for synthesis of high porous activated carbon and its application for Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**. 2019.

KHERA, A. R.; IQBAL, M.; JABEEN, S.; ABBAS, M.; NAZIR, A.; NISAR, J., GHAFAR, A.; SHAR, G. A.; TAHIR, M. A. Adsorption efficiency of Pitapra biomass under single and binary metal systems. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 138-145, 2019.

KUSHWAHA, A.; HANS, N.; KUMAR, S.; RANI, S. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 1035-1045, 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 13 maio de 2021.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LAUNIO, C. C.; LUIS, J. S.; ANGELES, Y. B. Factors influencing adoption of selected peanut protection and production technologies in Northern Luzon, Philippines. **Technology in Society**, v. 55, p. 56-62, 2018.

LEE, M. E.; PARK, J. H.; CHUNG, J. W. Comparison of the lead and copper adsorption capacities of plant source materials and their biochars. **Journal of Environmental Management**, v. 236, n. February, p. 118-124, 2019.

LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332-340, 2017.



LI, R.; LIANG, W.; WANG, J. J.; GASTON, L. A.; HUANG, D.; HUANG, H.; LEI, S.; AWASTHI, M. K.; ZHOU, B.; XIAO, R.; ZHANG, Z. Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash. **Journal of Environmental Management**, v. 212, p. 77–87, 2018.

LIU, L.; HUANG, Y.; MENG, Y.; CAO, J.; HUAJUN, H.; SU, Y.; DONG, L.; TAO, S.; RUAN, R. Investigating the adsorption behavior and quantitative contribution of Pb<sup>2+</sup> adsorption mechanisms on biochars by different feedstocks from a fluidized bed pyrolysis system Lingqin. **Environmental Research**. v.187, p. 109609, 2020.

LIU, W.; WANG, D.; SOOMRO, R. A.; FU, F.; QIAO, N.; YU, Y.; WANG, R.; XU, B. Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. **Journal of Membrane Science**, v. 591, 2019.

MARTÍN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; ALMENDROS, A. I.; RONDA, A. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 72–82, 2016.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; PADILLA-ORTEGA, E.; REGULES-MARTÍNEZ, M. C.; LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRANZA-ALVAREZ, C. Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annuum*) waste. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 2, p. 61–69, 2017.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 395-405, 2018.

NADON, B.; JACKSON, S. **The polyploid origins of crop genomes and their implications: A case study in legumes**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., v. 159, 2020.

NAK-AI, W.; Jiawiwatkul, U; Temsirikulchia, L; Nontapattamadul, K. Kasetsart Journal of Social Sciences Community public policy process for solving cadmium contamination problems in the environment : A case study of Mae Sod district , Tak province. **Kasetsart Journal of Social Sciences**. v. 39, n. 01, p. 59-66, 2018.

NASCIMENTO FILHO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 6, 2015.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed, ImprensaUniversitária UFC, 2014.

NEKOU EI, R.; PAHLEVANI, F.; ASSEFI, M.; MAROUFI, S.; SAHAJWALLA, V. Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p 389-396, 2019.

NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SILVA, E. G. P.; VALESCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019a.

NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SANTOS, P. F.; ALMEIDA, O. N.; VELASCO, F. G. Evaluation of single and tri-element adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions in aqueous solution on modified water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019b.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA (FAO). América Latina e Caribe respondem por 20% da comida perdida e desperdiçada no mundo. 2019 Disponível em: < <https://nacoesunidas.org/america-latina-e-caribe-respondem-por-20-da-comida-perdida-e-desperdicada-no-mundo/> > acessado em 22 de abril. 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - FAO. Uma em cada três pessoas em todo o mundo não tem acesso a água potável. 2019 Disponível em: < <https://news.un.org/pt/story/2019/06/1676671> > acessado em 01 de novembro de 2020.

OLIVEIRA, P. S. O. Adsorção de cádmio(ii) e cobalto(ii) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2019.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J.V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-346, 2013.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M., **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**, 1º Ed., CRA, 2001. 96p.

PARK, J. H.; OK, Y. S.; KIM, S. H.; CHO, J. S.; HEO, J. S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77–83, 2016.

PASSOS, A. **Produção em crescimento**, Safra – Revista do Agronegócio, Goiânia, 2017. Disponível em: <<http://revistasafra.com.br/producao-em-crescimento/>>. Acesso em: Data de 13 de mar. de 2021

PESSOA, N. T. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2017.

PETROVIĆ, M.; ŠOŠTARIĆ, T.; STOJANOVIĆ, M.; MILOJKOVIĆ, J.; MIHAJLOVIĆ, M.; STANOJEVIĆ, M.; STANKOVIĆ, S. Removal of  $Pb^{2+}$  ions by raw corn silk (*Zea mays L.*) as a novel biosorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 407–416, 2016.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. p.1–256, 2017.

PINHEIRO, I. R.; AMBROZIM, F. M.; OLIVEIRA, V. M. O. Produção de celulases por fermentação em estado sólido a partir de resíduos agroindustriais. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, p.19056-19060. 2019.

PROENÇA, B. DE S. G.; TANAMATI, A. A. C.; RODRIGUEZ, M. A. A.; CONSOLIN FILHO, N.; CARDOZO FILHO, L.; BENETI, S. C. Obtenção de uma cinza de casca de arroz para adsorção de minerais alcalinos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 11062–11077, 2020.

PUIGDOMENECH, I. HYDRA: Hydrochemical equilibrium-constant database. Inorganic Chemistry Software: Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2004.

QI, L.; TANG, X.; WANG, Z.; PENG, X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 371–377, 2017.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474–486, 2017.

RAVINDRAN, B.; KARMEGAM, N.; YUVARAJ, A.; THANGARAJ, R.; CHANG, S. W.; ZHANG, Z.; KUMAR AWASTHI, M. Cleaner production of agriculturally valuable benignant materials from industry generated bio-wastes: A review. **Bioresource Technology**, v. 320, n. PA, p. 124281, 2021.

REYES-HINOJOSA, D.; LOZADA-PÉREZ, C. A.; CUEVAS, Y. Z.; LÓPEZ-REYES, A.; MARTÍNES-NAVA, G.; FERNÁNDEZ-TORRES, J.; OLIVOS-MEZA, A.; LANDA-SOLIS, C.; M. C. GUTIERREZ-RUIZ, M. C.; CASTILLO, E. R. C.; MARTÍNEZ-FLORES, K. Toxicity of cadmium in musculo skeletal diseases. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 72, 2019.

SCHROEDER, P.; NASCIMENTO, B. P. DO; ROMEIRO, G. A.; FIGUEIREDO, M. K. K.; VELOSO, M. C. DA C. Chemical and physical analysis of the liquid fractions from soursop seed cake obtained using slow pyrolysis conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 161–174, 2017.

SIDRA from IBGE. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6966#resultado>>

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S. Environmental Technology & Innovation Water purification by using Adsorbents : A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SINGH, S.; BARICK, K. C.; BAHADUR, D. Inactivation of bacterial pathogens under magnetic hyperthermia using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – ZnO nanocomposite. **Powder Technology**, v. 269, p. 513–519, 2015.

SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; KI, O. L.; ISMADJI, S. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 137–148, 2013.

SOLÍS-FUENTES, J. A., AMADOR-HERNÁNDEZ, C., HERNÁNDEZ-MEDEL, M. R., & DURÁN-DE-BAZÚ A, M. C. . Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de “almendra” de guanábana (*Annona muricata*, L). **Grasas y Aceites**, 2010 61, 58-66.

ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340–349, 2018.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298–307, 2017.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TAŞAR, Ş.; ÖZER, A. A thermodynamic and kinetic evaluation of the adsorption of pb(ii) ions using peanut (*arachis hypogaea*) shell-based biochar from aqueous media. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, n. 1, p. 293–305, 2020.

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, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2019. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/cadmium-compounds.pdf>> Acesso em: 20 out. 2019.

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111197, 2019.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014.

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.

VILVANATHAN, S.; SHANTHAKUMAR, S. Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 4, p. 1030–1038, 2017.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving

methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. January, p. 122156, 2020.

WANG, J.; LIU, Z.; XIA, J.; CHEN, Y. Effect of microbial inoculation on physicochemical properties and bacterial community structure of citrus peel composting. **Bioresource Technology**, v. 291, 2019

WANG, Y.; LIU, Y.; LU, H.; YANG, R.; YANG, S.; Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 261, p. 53-61, 2018.

WAYNE, M., H.; LIDE, D. R.; THOMAS J., B. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. [s.l.] CRC Press, 2016. v. №3

WIERZBA, S.; KLOS, A. Heavy metal sorption in biosorbents – Using spent grain from the brewing industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 225, p. 112-120, 2019.

WU, J.; WANG, T.; ZHANG, Y.; PAN, W. P. The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: Considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment. **Bioresource Technology**, v. 291, n. May, p. 121859, 2019.

YIN, W.; ZHAO, C.; XU, J.; ZHANG, J.; GUO, Z.; SHAO, Y. Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from powder-hydrolyzed-feathers and *Trapa natans* husks. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, n. II, p. 426–433, 2019.

ZAMA, F. E., ZHU, Y., REID, B. J., SUN, G. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 127-136, 2017.

ZHANG, I.; LI, W.; CAO, H.; HU, D.; CHEN, X.; GUAN, Y.; TANG, J.; GAO, H. Ultra-efficient sorption of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions by light biochar derived from *Medulla tetrapanacis*. **Bioresource Technology**, v. 291, 2019.

ZHAO, M.; DAI, Y.; ZHANG, M.; FENG, C.; QIN, B.; ZHANG, W., ZHAO, N.; LI, Y.; NI, Z.; XU, Z.; TSANG, D. C. W.; QIU, R. Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 136894, 2020.

ZHOU, N.; CHEN, HONGGANG; FENG, Q.; YAO, D.; CHEN, HUANLI; WANG, H.; ZHOU, Z.; LI, H.; TIAN, Y.; LU, X. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 221–230, 2017.

ZHOU, Z.; XU, Z.; FENG, Q.; YAO, D.; YU, J.; WANG, D.; LV, X.; LIU, Y.; ZHOU, N.; ZHONG, M. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 996-1005, 2018.

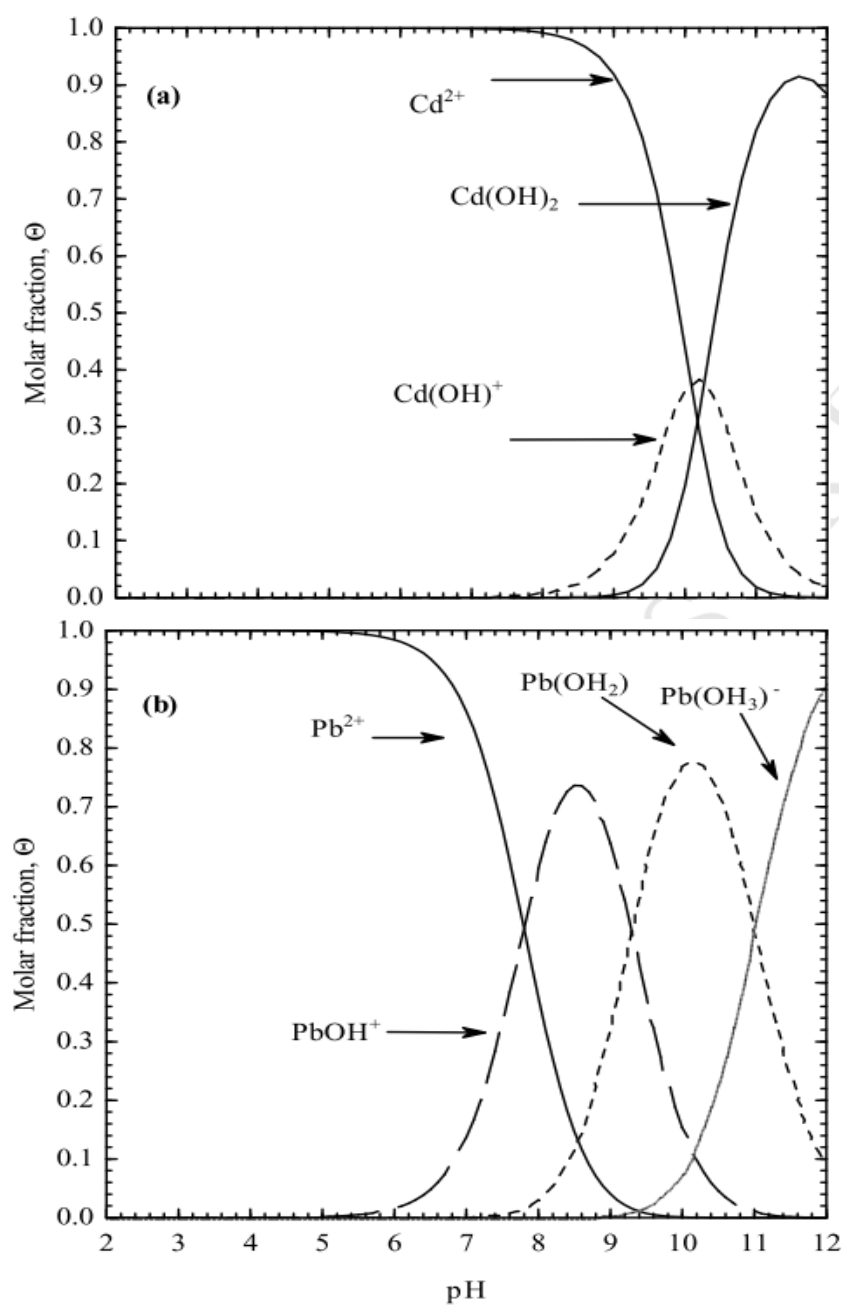
ZHU, G. Z.; DENG, X. L.; HOU, M.; SUN, K.; ZHANG, Y. P.; LI, P.; LIANG, F. M. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**, v. 144, p. 255–261, 2016.

**APÊNDICE A - DADOS DAS CURVAS ANALÍTICAS NA MENOR FAIXA LINEAR  
UTILIZADAS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS CD(II) E PB(II)**

| <b>Parâmetros</b>                    | <b>Cd(II)</b>  | <b>Pb(II)</b> |
|--------------------------------------|----------------|---------------|
| Faixa linear (mmol·L <sup>-1</sup> ) | 0,0009 a 0,027 | 0,0005 a 0,15 |
| LD (mmol·L <sup>-1</sup> )           | 0,00009        | 0,0001        |
| LQ (mmol·L <sup>-1</sup> )           | 0,0005         | 0,0006        |
| CV                                   | 7%             | 10%           |
| <i>r</i>                             | >0,99          | >0,99         |

Com base na tabela o coeficiente de correlação (*r*) obtido foi maior que 0,99 e o coeficiente de variação percentual (CV%) menor do que 10%, sendo assim considerada precisa e exata, conforme INMETRO (2003) e Harris (2001), respectivamente.

## ANEXOS A – GRÁFICO DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CÁDMIO E DO CHUMBO EM SISTEMA MONOCOMPONENTE



Fonte: Medellin-Castillo et al. (2017)