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

Nº 262

P

P

E

Q

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL

Natália Trindade Pessôa

Orientadora: Prof.ª Dra. Marta Maria M. Bezerra Duarte

Recife/PE
2017

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289

NATÁLIA TRINDADE PESSÔA

AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental
Orientadora: Prof.ª Dra. Marta Mª M. B. Duarte
Coorientador: Prof.º Dr. Joan Manuel R. Díaz

Recife
2017

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

P475a Pessôa, Natália Trindade.
Avaliação do uso de adsroventes preparados a partir
da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel / Natália Trindade Pessôa - 2017.
90folhas. Il.; Tab.; Abr. e Simb.

Orientadora: Prof.ª Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Bicomponente. 4. Cádmio. 5. Níquel. 6. Bioetanol. 7. Resíduos agroindustriais. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II. Rodriguez Diaz, Joan Manuel (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 193

NATÁLIA TRINDADE PESSÔA

AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM PARA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 08 de Março de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

_____

Profª. Drª. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE
(Orientadora)

_____

Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz/INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN-UNIVERSIDAD TÉC. MANABÍ
(Coorientador)

_____

Profª. Drª Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

_____

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

_____

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

DEDICATÓRIA

As pessoas mais importantes da minha vida, meus pais e meu irmão, e a minha amiga Elizabeth Alves Brandão Batista (*in memoriam*) pela grande amiga que foi.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo Dom da vida e pela força que a mim concedeu para realização deste trabalho. E a Nossa Senhora por sempre guiar os meus passos;

Aos familiares, em especial aos meus pais Paulo Morais e Nadja Trindade e ao meu irmão Paulo Filho pelos ensinamentos e o total apoio na minha escolha profissional. Ao meu namorado e grande amigo Ulysses Ângelos por toda paciência me incentivando a ir sempre a diante;

À Anderson Santos, Jokderléa Sousa, Laís Alexandre, Levy Paiva e Nathalia Padilha pelos momentos compartilhados na Universidade e nas madrugadas de estudo que foram essenciais para minha formação. Em especial à Brígida Villar, pois além de tudo isso foi uma companheira fiel nas atividades de laboratório sempre ao meu lado não me deixando desistir;

À minha Professora Orientadora Dr.ª Marta Maria Menezes Bezerra Duarte e ao meu Coorientador Prof.º Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz por todo apoio e tempo dedicado nas minhas pesquisas, me ensinando e sempre compreensivos e dispostos a me ajudar nas dificuldades;

A todos os professores que tive a oportunidade de compartilhar conhecimentos ao longo da minha caminhada, em especial a Dr.ª Alexandra Amorim pelas orientações prestadas ainda na graduação. Com ela pude aprender fatores fundamentais que contribuíram para a realização deste trabalho. E ao Professor MSc. Sérgio Paiva pela oportunidade de iniciar meus primeiros trabalhos voluntários, ainda na graduação, que me fizeram ir adiante;

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental (LEAQ) e aos amigos Graziele Nascimento, Juan Gonzalez, Léa Zaidan, Leticia Oliveira, Mellina Praxedes, Natália Campos e Sibéria Moraes pela contribuição dada. Em especial Ana Maria Bastos, Maressa Santos e Thiago Silva por todo apoio e dedicação para que este meu trabalho fosse realizado. E aos demais colegas que também me ajudaram a crescer profissionalmente;

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e a Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelas análises realizadas;

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

A CAPES e ao NUQAAPE/FACEPE pela bolsa concedida e apoio financeiro;

Aos amigos que fazem a família EJC – Encontro de Jovens com Cristo, por todo apoio espiritual;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Os metais cádmio (Cd) e níquel (Ni) são contaminantes encontrados conjuntamente em efluentes das indústrias de pilhas e baterias e quando descartados de maneira inadequada são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre os tratamentos para remoção desses poluentes, o processo de adsorção é uma alternativa, e a preparação de adsorventes a partir de resíduos agroindustriais vem sendo incentivada visando a redução de impactos ambientais mediante a utilização da biomassa residual para outros fins. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de adsorvente preparado a partir da casca de amendoim na remoção dos íons Cd^{+2} e Ni^{+2} presentes em soluções aquosas. Foram preparados os adsorventes casca de amendoim (C_A), casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}), e carvão ativado quimicamente com ácido H_3PO_4 (C_{ATQ}). A caracterização dos adsorventes foi realizada pelas técnicas de caracterização textural (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) apenas para C_{Carb} e C_{ATQ}. Os experimentos foram realizados em pH natural das soluções. Foram avaliados o efeito da relação massa/volume, estudos cinético e de equilíbrio para os íons Cd^{+2} e Ni^{+2}, avaliação da capacidade adsortiva (*q*) para a mistura (Cd^{+2} + Ni^{+2}) e efeito da temperatura para sistemas mono e bicomponente. Pelo BET foi observado um aumento na área superficial e no volume dos poros após a ativação do carvão e pelo DRX foi identificado que ambos os materiais apresentam estrutura predominantemente amorfa. No FT-IR observou-se picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e carbonilas característicos de material lignocelulósico. Os pH_{pcz} foram de 4,1 para C_{Carb} e 2,4 para C_{ATQ}, apresentando carga superficial favorável à adsorção dos metais. O estudo do efeito da relação massa/volume indicou que a melhor relação foi de 0,1 g/50 mL para ambos os adsorventes, sendo o C_{Carb} selecionado para os demais estudos. No estudo cinético constatou-se que o sistema atingiu o equilíbrio em torno de 90 minutos para o Cd^{+2} e 60 minutos para o Ni^{+2}. Não ocorreu diferença significativa pelo teste *F*, em um nível de 95% de confiança, entre os modelos de pseudo primeira, segunda e *n* ordem. Pelo ajuste do modelo de Werber-Morris foi observado que o processo não foi controlado apenas pela difusão intrapartícula. O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou para o Cd^{+2} e o de Freundlich para o Ni^{+2}. A capacidade adsortiva máxima do C_{Carb} para o Cd^{+2} foi 7,64 $mg.g^{-1}$ e para o Ni^{+2} foi 28,64 $mg.g^{-1}$. Para o sistema bicomponente constatou-se o efeito antagônico para ambos os metais indicando uma diminuição do *q* para o Ni^{+2} em relação ao Cd^{+2}. O processo de adsorção foi de natureza exotérmica para ambos os metais tendo em vista que quanto maior a temperatura avaliada, menor o *q* para os íons Cd^{+2} e Ni^{+2}. Tais resultados mostraram o potencial adsortivo do carvão proveniente da casca de amendoim, resíduo agroindustrial, compatibilizando questões técnicas e ambientais evitando o acúmulo desse resíduo no meio ambiente.

Palavras-chave: Adsorção. Bicomponente. Cádmio. Níquel. Resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The metals Cadmium (Cd) and Nickel (Ni) are contaminants found together in effluents from the battery industries, and when disposed improperly they can be detrimental to human health and the environment. One of the treatments for the removal of these pollutants is the adsorption process.The preparation of adsorbents from agro-industrial waste has been encouraged to reduce the impacts of using residual biomass for other purposes. The goal of this study was to evaluate the use of adsorbent prepared from the peanut shells for the removal of Cd^{+2} and Ni^{+2} ions presented in aqueous solutions. The adsorbent peanut shell (C_A), charred peanut shell (C_{Carb}), and charcoal activated chemically with H_3PO_4 acid (C_{ATQ}) were prepared. The characterization of the adsorbents was conducted by the techniques of (BET), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), spectrometry of X-ray dispersive energy (EDS,) and determination of the zero charge point (pH_{pcz}) only for C_{Carb} and C_{ATQ}. The experiments were carried out at the natural pH of the solutions. The effect of mass/volume ratio, kinetic and equilibrium were evaluated for the ions Cd^{+2} and Ni^{+2}, as well as an evaluation of the adsorptive capacity (q) for the mixture (Cd^{+2} + Ni^{+2}) and the temperature effect for mono and bicomponent systems. The BET showed an increase in surface area and pore volume after the activation of coal and by the XRD it was identified that both materials have a predominantly amorphous structure. In the FT-IR, peaks were observed for hydroxyl, carboxylic and carbonyl groups which are characteristic of lignocellulosic material. The pH_{pcz} were 4.1 for C_{Carb} and 2.4 for C_{ATQ}, presenting a favorable surface charge for the adsorption of metals. The study of the effect of the mass/volume ratio indicated that the best ratio was 0.1 g / 50 mL for both adsorbents, with C_{Carb} being selected for the other studies. In the kinetic study, it was found that the system reached equilibrium around 90 minutes for Cd^{+2} and 60 minutes for Ni^{+2}. There was no significant difference by the F test at a confidence level of 95%, among pseudo first, second and n order models. By adjustment of the Werber-Morris model, it was observed that the process was not only controlled by intraparticle diffusion. The Langmuir-Freundlich isotherm model was the one that better adjusted for Cd^{+2} and Freundlich for Ni^{+2}. The maximum absorption capacity for the Cd^{+2} was 7.64 $mg.g^{-1}$ and for Ni^{+2} was 28.64 $mg.g^{-1}$. For the bicomponent system, the antagonistic effect of both metals indicating a decrease of q for Ni^{+2} concerning Cd^{+2} was observed. The adsorption process was of exothermic nature for both metals, having the perspective that the higher the temperature evaluated, the lower the q for the Cd^{+2} and Ni^{+2}. These results showed the adsorptive potential of peanut shells, agro-industrial waste, and technical and environmental issues avoiding the accumulation of this residue in the environment.

Keywords: Adsorption. Bicomponent. Cadmium. Nickel. Agro-industrial wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas da cinética de adsorção 24

Figura 2 - Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção de Cu^{+2} em diferentes concentrações na casca de castanha 26

Figura 3 - Isotermas de adsorção 27

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção 28

Figura 5 - Casca de amendoim 34

Figura 6 - Produção de amendoim no Brasil de 2006 a 2015 35

Figura 7 - Composição da parede celular vegetal 36

Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o C_{Carb} 48

Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o C_{ATQ} 48

Figura 10 - Difratogramas de raios-X para o C_{carb} e o C_{ATQ} 50

Figura 11 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o C_{carb} 51

Figura 12 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o C_{ATQ} 51

Figura 13 - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para o C_{Carb} (A) saturado com Cd^{+2} (B) saturado com Ni^{+2} 53

Figura 14 - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para o C_{ATQ} (A) saturado com Cd^{+2} (B) saturado com Ni^{+2} 54

Figura 15 - Ponto de carga zero para C_{Carb} e C_{ATQ}. Condições operacionais: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 24 h; massa do adsorvente = 0,50 g; volume da solução = 50 mL; velocidade de agitação = 300 rpm e temperatura = 25°C 55

Figura 16 - Diagrama de especiação do Cd^{+2} para o equilíbrio químico (A) menor concentração (3 $mg.L^{-1}$) de Cd^{+2}; (B) maior concentração (100 $mg.L^{-1}$) de Cd^{+2} 56

Figura 17 - Diagrama de especiação do Ni^{+2} para o equilíbrio químico (A) menor concentração (3 $mg.L^{-1}$) de Ni^{+2}; (B) maior concentração (100 $mg.L^{-1}$) de Ni^{+2} 57

Figura 18 - Influência da massa dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para adsorção de Cd^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 a 0,8 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 6 h, Velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 58

Figura 19 - Influência da massa dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para adsorção de Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 a 0,8 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 6 h, Velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0 59

Figura 20 - Evolução cinética de adsorção do Cd^{+2} para o C_{carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 3 $mg.L^{-1}$; 5 $mg.L^{-1}$; 10 $mg.L^{-1}$; 15 $mg.L^{-1}$; 20 $mg.L^{-1}$; 25 $mg.L^{-1}$; 40 $mg.L^{-1}$; 60 $mg.L^{-1}$; 80 $mg.L^{-1}$; 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 60

Figura 21 - Evolução cinética de adsorção do Ni^{+2} para o C_{carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 3 $mg.L^{-1}$; 5 $mg.L^{-1}$; 10 $mg.L^{-1}$; 15 $mg.L^{-1}$; 20 $mg.L^{-1}$; 25 $mg.L^{-1}$; 40 $mg.L^{-1}$; 60 $mg.L^{-1}$; 80 $mg.L^{-1}$; 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0 61

Figura 22 - Evolução dos modelos cinéticos de adsorção do C_{Carb} (A) para o Cd^{+2} (B) para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 para o Cd^{+2} e 5,0 para o Ni^{+2} 62

Figura 23 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_{Carb} (A) para o Cd^{+2} e (B) para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 para o Cd^{+2} e 5,0 para o Ni^{+2} 64

Figura 24 - Isoterma de adsorção para o Cd^{+2} com os ajustes não lineares dos modelos para o C_{Carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 66

Figura 25 - Isoterma de adsorção para o Ni^{+2} com os ajustes não lineares dos modelos para o C_{Carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 60 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0 67

Figura 26 - Isotermas de adsorção para o adsorvente C_{Carb} (●) em sistema monocomponente para o Cd^{+2} na concentração de 100 $mg.L^{-1}$ e bicomponentes (Cd^{+2} + Ni^{+2}) nas mesmas concentrações (▲) 10 $mg.L^{-1}$; (●) 20 $mg.L^{-1}$; (▶) 40 $mg.L^{-1}$; (★) 80 $mg.L^{-1}$ e (★) 100 $mg.L^{-1}$ Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm 70

Figura 27 - Isotermas de adsorção para o adsorvente C_{Carb} (●)em sistema monocomponente para o Ni^{+2} na concentração de 100 $mg.L^{-1}$ e bicomponentes (Cd^{+2} + Ni^{+2}) nas mesmas concentrações (▲) 10 $mg.L^{-1}$; (●) 20 $mg.L^{-1}$; (▶) 40 $mg.L^{-1}$; (★) 80 $mg.L^{-1}$ e (★) 100 $mg.L^{-1}$ Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm 71

Figura 28 - Avaliação da influência da temperatura em sistema mono e bicomponente para o Cd^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 150 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm 73

Figura 29 - Avaliação da influência da temperatura em sistema mono e bicomponente para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 150 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de concentração utilizadas no estudo de equilíbrio bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}) 46

Tabela 2 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para os adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} 49

Tabela 3 - Capacidade adsortiva ($mg.g^{-1}$) dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para massa de 0,1g dos adsorventes 59

Tabela 4 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris para C_{Carb} na presença de Cd^{+2} e de Ni^{+2} com concentração inicial de 100 $mg.L^{-1}$ 65

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_{Carb} na remoção de Cd^{+2} e Ni^{+2} 68

Tabela 6 - Capacidade adsortiva para o adsorvente C_{Carb} comparado aos encontrados na literatura para adsorção de Cd^{+2} 69

Tabela 7 - Capacidade adsortiva para o adsorvente C_{Carb} comparado aos encontrados na literatura para adsorção de Ni^{+2} 69

Tabela 8 - Dados da capacidade adsortiva (q_e, $mg.g^{-1}$) em sistemas mono e bicomponentes em C_{Carb} para o Cd^{+2}, Ni^{+2} e Cd^{+2} + Ni^{+2}, nas mesmas concentrações ($mg.L^{-1}$) 72

LISTA ABREVIATURAS

ABICAB	Associação Brasileira da Industria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e derivados
ATR	*Attenuated total reflectance* (Refletância Total Atenuada)
BET	*Brunauer, Emmett e Teller*
C_A	Casca de amendoim *in natura*
C_{ATQ}	Carvão da casca de amendoim ativado quimicamente com ácido fosfórico 85%
C_{Carb}	Casca de amendoim carbonizada
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios-x
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-x
EUA	Estados Unidos da América
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade
PVC	Policloreto de Vinila
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USGS	*United States Geological Survey*

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Constante relacionada com a resistência à difusão	($mg.g^{-1}$)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	($mg.L^{-1}$)
C_f	Concentração final	($mg.L^{-1}$)
C_0	Concentração inicial	($mg.L^{-1}$)
F_{Cal}	F calculado	
F_{Tab}	F tabelado	
r_0	Velocidade inicial de adsorção	($mg.g^{-1}.min^{-1}$)
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem	($L.min^{-1}$)
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)
K_{dif}	Coeficiente de difusão intrapartícula	($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio de Freundlich	($L.g^{-1}$)
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir	($L.g^{-1}$)
K_{LF}	Constante de afinidade Langmuir-Freundlich	($L.mg^{-1}$)
K_n	Constante da taxa de adsorção de pseudo n ordem	($g^{n-1}.mg^{1-n}.min^{-1}$)
n	Constante do modelo de Freundlich que representa a intensidade da adsorção	
n_0	Ordem de reação	
pH_{pcz}	Ponto de carga zero	
pH	Potencial hidrogeniônico	
q	Capacidade adsortiva	($mg.g^{-1}$)
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	($mg.g^{-1}$)
q_{max}	Capacidade máxima adsortiva	($mg.g^{-1}$)
q_t	Capacidade adsortiva no tempo *t*	($mg.g^{-1}$)
m	Massa do adsorvente	(g)
S_A^2	Maior variância entre os modelos	
S_B^2	Menor variância entre os modelos	

S_{BET}	Área superficial específica	($m^2.g^{-1}$)
t	Tempo	(min)
V	Volume da solução	(L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA 20
2.1 METAIS PESADOS 20
2.1.1 Cádmio e suas propriedades 20
2.1.2 Níquel e suas propriedades 21
2.2 ADSORÇÃO 22
2.2.1 Cinética de adsorção 23
2.2.2 Isotermas de adsorção 27
2.2.3 Avaliação da influência da temperatura 32
2.3 ADSORVENTES 33
2.3.1 Material lignocelulósico 35
2.3.2 Carvão ativado 37
3 METODOLOGIA 41
3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO 41
3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES 41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES 42
3.4 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO 43
3.4.1 Avaliação do pH inicial da solução 44
3.4.2 Avaliação da relação massa/volume dos adsorventes 44
3.4.3 Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção monocomponente 44
3.4.4 Avaliação da adsorção bicomponente 45
3.4.5 Avaliação da influência da temperatura 46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES 47
4.1.1 Caracterização textural 47
4.1.2 Difratograma de raois-x 50
4.1.3 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier 51
4.1.4 Espectrometrias de energia dispersiva de raios-x 52
4.1.5 Ponto de carga zero 55
4.2 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO 56
4.2.1 Avaliação do pH inicial da solução 56
4.2.2 Avaliação da relação massa/volume dos adsorventes 58
4.2.3 Estudo cinético de adsorção monocomponente para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2} 60

4.2.4 Estudo de equilíbrio de adsorção monocomponente para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2} 66
4.2.5 Avaliação da adsorção bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}) 70
4.2.6 Avaliação da influência da temperatura 73
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 75
5.1 CONCLUSÕES 75
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 76
REFERÊNCIAS 77
APÊNDICES 87

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos tem despertado o interesse, uma vez que, o crescimento desordenado e acelerado das indústrias e centros urbanos vem acarretando o despejo de poluentes sem tratamento adequado em corpos hídricos (MOTA, 1995 *apud* SALGUEIRO; GENEROSO, 2007). Tais poluentes são decorrentes de atividades, que direta ou indiretamente, prejudicam a saúde do homem, causando situações adversas às atividades sociais e econômicas. Também afeta o meio ambiente contaminando solo, subsolo e lençóis freáticos e alterando as características físicas, químicas e biológicas do corpo d'água, o que dificulta a utilização das suas águas para usos benéficos (ABBASI *et al*., 2013; BRASIL, 1981).

Dentre tantos poluentes provenientes das atividades industriais, os metais pesados têm sido de preocupação em todo o mundo. Cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg) e níquel (Ni) estão entre os mais antigos metais causadores de contaminação ambiental e em determinadas aplicações industriais são encontrados conjuntamente (ZHAO; HE, 2014).

Os metais Cd e Ni são utilizados em conjunto na produção de baterias recarregáveis e apesar do avanço tecnológico e maior utilização de baterias recarregáveis mais eficientes como as de íon lítio (Li) ou hidreto metálico de níquel, a bateria Ni-Cd ainda é a mais viável no que diz respeito a um menor custo de produção de acordo com o *United States Geological Survey (USGS) Mineral Resources Program.* O maior consumo mundial de cádmio, cerca de 80%, se dá pela produção dessas baterias e o níquel também está presente no material, portanto, faz-se necessário a preocupação com o descarte desse efluente industrial (RANDHAWA; GHARAMI; KUMAR, 2015).

Os valores máximos de concentração desses contaminantes nos efluentes após tratamento, para serem descartados em corpos receptores, são estabelecidos na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 430/2011 que dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos hídricos (BRASIL, 2011).

Para o devido lançamento desses efluentes em corpos hídricos, alguns tratamentos podem ser empregados para a remoção de metais, tais como: tratamento eletroquímico (YANG;

KRAVETS, 2002), precipitação química (HUANG *et al.*, 2016), ultra filtração/osmose reversa (PETRINIC *et al.*, 2015) e adsorção (OLAMA *et al*., 2014). Todos apresentam vantagens e desvantagens, sendo levado em consideração parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade do método, custos de montagem e operacionais, espaço físico e impacto causado no meio receptor (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; MITTAL *et al*., 2010).

Para a remoção de metais pesados a adsorção é um dos métodos mais empregados tendo em vista a sua simples aplicação, a elevada taxa de remoção, o baixo custo de operação, quando comparado a outros métodos de mesma eficiência, que inclui a possibilidade de recuperação do adsorvato e do adsorvente, e o fato do processo não ser contaminado por substâncias tóxicas (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005). Entretanto, a adsorção não é aplicável a altas concentrações e possui um elevado custo quando utilizados adsorventes comerciais tais como resinas de troca iônica e resinas quelantes, o que inviabiliza a aplicabilidade em tratamento de efluentes (SILVA, 2010).

Embora a utilização de adsorventes comerciais seja uma das formas mais empregadas para uma eficiente retirada de metais pesados em meio aquoso, os resíduos agroindustriais têm despertado o interesse científico, visto que as atividades agroindustriais geram diversos resíduos que não possuem utilidade no mercado, podendo servir de matéria prima para obtenção de adsorventes (ABBASI *et al*., 2013; ALFAYA *et al*., 2009; PASCHOAL; DRAGUNSKI; SOUZA, 2010).

O carvão ativado é um tipo de adsorvente utilizado na adsorção de metais e é obtido industrialmente por pirólise oxidativa de madeira, carvão mineral, ossos e casca de coco. As propriedades de adsorção dependem do material que o carvão foi obtido e também do método de carbonização e ativação (GONZALEZ; CID, 2005).

Pesquisadores têm estudado a produção de carvão ativado proveniente de resíduos agroindustriais, tais como: cascas de arroz (SCHETTINO JUNIOR, 2004), de nozes (MARTÍNEZ *et al*., 2006), de mandioca (SUDARYANTO *et al*., 2006), de coco (CAZETTA *et al*.; 2011), de amendoim (LI; LIU; SUN, 2010), caroços de azeitonas (MARTÍNEZ *et al*., 2006), bambu (HSING; PAULA, 2011) e fibras de algodão (SUN *et al*., 2012).

A casca do amendoim representa 30% da produção do grão, e o Brasil ocupa a 17ª posição no *ranking* dos maiores produtores de amendoim do mundo (ABICAB, 2012; GATANI *et al.*, 2013).

Assim sendo, a aplicabilidade desse resíduo agroindustrial na adsorção, pode ser uma alternativa viável, portanto, este trabalho teve por objetivo geral avaliar o uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim na remoção de íons Cd^{+2} e Ni^{+2} presentes em soluções aquosas.

Visando a atender esse objetivo, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar os adsorventes a partir da casca do amendoim (casca de amendoim lavada, seca e triturada (C_A), casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}), e carvão da casca de amendoim ativado quimicamente com ácido H_3PO_4 (C_{ATQ}));
- Caracterizar os adsorventes preparados pelas técnicas: adsorção/dessorção de N_2 (Método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})**;**
- Realizar estudo da influência da relação massa/volume do adsorvente no processo adsortivo para Cd^{+2} e Ni^{+2};
- Estudar a evolução cinética do processo de adsorção e obter os parâmetros cinéticos com ajuste dos modelos em sistemas monocomponentes para Cd^{+2} e Ni^{+2};
- Avaliar os modelos de isotermas de adsorção e determinar a capacidade máxima adsortiva para Cd^{+2} e Ni^{+2};
- Avaliar a competição adsortiva em sistema bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2});
- Avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção dos íons Cd^{+2}, Ni^{+2} e (Cd^{+2} + Ni^{+2}).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A poluição hídrica é considerada um problema ambiental relevante em todo o mundo e é um assunto de preocupação para a sociedade, haja vista que a água é um bem de consumo natural de necessidade primordial e essencial para a sobrevivência de todos os seres vivos. Entre os seus vários contaminantes, os metais pesados destacam-se devido a sua toxidade que causa efeitos maléficos aos seres humanos e ao meio ambiente (HOLAIL; SHEETA; KABBANIB, 2014).

2.1 METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos químicos que podem ser divididos em dois grandes grupos, aqueles indispensáveis para a saúde humana e os dispensáveis podendo ser tóxicos, que ao contrário de determinadas substâncias orgânicas, não são metabolicamente degradáveis, e por isso se acumulam nos tecidos dos seres vivos acarretando problemas sérios e podendo até levar a morte. Além disso, os metais pesados são também uma ameaça para o ar, a água, o solo e saúde humana (BRUINS; KAPIL; OEHME, 2000).

O crescimento na utilização desses metais, nas últimas décadas, em decorrência da evolução industrial, resultou no aumento do fluxo de substâncias metálicas no ambiente aquoso (PATIL *et al*., 2012; ZHAO; HE, 2014). Os metais Cd, Cu, Hg e Ni são amplamente utilizados nas indústrias, tais como: mineração, pigmentação, fabricação de máquinas, termômetro e bateria (ZHAO; HE, 2014).

2.1.1 Cádmio e suas propriedades

O cádmio possui símbolo Cd e é o segundo elemento do grupo IIB na tabela periódica. É um metal branco acinzentado muito maleável e insolúvel em solventes orgânicos usuais, tais

como, éter, etanol e acetona. Na crosta terrestre sua concentração é estimada em 0,15 $mg.kg^{-1}$ (PELOZATO, 2008).

O cádmio é um metal que não se encontra puro na natureza, estando associado a sulfetos nos minérios de zinco (Zn), chumbo (Pb) e Cu. A produção mundial de cádmio refinado em 2014 foi de 22.200 t. O Brasil não está entre os 14 maiores produtores, ficando entre os demais países que representam apenas 1.000 t do total mundial. As suas principais aplicações na indústria são: revestimentos metálicos, estabilizadores de calor e luz para policloreto de vinila (PVC), pigmentos, ligas e compostos eletrônicos e baterias Ni-Cd que representam 80% do consumo global do cádmio (SANTOS *et al*., 2015; ESTADOS UNIDOS DA AMERICA, 2015).

Dentre os metais pesados, o cádmio é um dos que apresenta maior toxicidade para o meio ambiente e, portanto, apresenta altos riscos à saúde humana, como problemas gastrointestinais graves, bronquite, enfisema, anemia e cálculo renal. Tal metal pode ser introduzido no ambiente não apenas por meio de atividades antrópicas, mas também por processos naturais como erupções vulcânicas e incêndios florestais (FUNASA, 2014; LIU *et al*, 2016; OBREGÓN-VALENCIA; SUN-KOU, 2014).

Diante dos fatores apresentados, faz-se necessário a realização de um tratamento em efluentes industriais, visando ao seu enquadramento nos padrões estabelecidos pela Resolução Nº 430/2011 do CONAMA que determina uma concentração máxima de 0,2 $mg.L^{-1}$ de Cd em efluentes a serem lançados em corpos receptores (BRASIL, 2011).

2.1.2 Níquel e suas propriedades

O níquel é um elemento metálico pertencente ao grupo VIII B da tabela periódica, abundante de cor prateada e na crosta terrestre se apresenta em aproximadamente 0,008% (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Segundo o *United States Geological Survey (USGS) Mineral Resources Program*, a produção mundial de níquel em 2014 foi de 2.400.000 t, sendo o Brasil o 7º lugar no *ranking* internacional com 126.000 t (ESTADOS UNIDOS DA AMERICA, 2015).

Sua aplicação na indústria é vasta e a mais importante consiste na fabricação do aço inoxidável uma vez que o níquel é resistente à corrosão de muitos ácidos, sais e álcalis. Além disso, o níquel também está presente nos processos de galvanização, catálise, produção de ligas, baterias, moedas, prótese clínica e dentária. Também é utilizado como catalisador em algumas reações de hidrogenação (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Semelhante a outros metais de transição, o níquel é tóxico para os seres vivos. Quando em altas concentrações, causa reações alérgicas e alguns compostos de níquel, tais como sulfeto de níquel, são considerados cancerígenos. Apesar da contaminação de níquel ser desencadeada por atividades antrópicas, existem casos em que a contaminação também ocorrer naturalmente, a exemplo as águas de um aquífero na Dinamarca e no norte da França onde foram registradas altas concentrações desse metal (BELOVA *et al*., 2014).

Conforme a Resolução Nº 430/2011 do CONAMA, a concentração máxima de Ni em efluentes a ser lançado em corpos receptores é de 2,0 $mg.L^{-1}$ sendo necessária a realização de um tratamento para o seu enquadramento nos padrões da resolução (BRASIL, 2011).

Dentre os processos de tratamento que são utilizados para remoção de resíduos indesejáveis, a adsorção tem sido um dos métodos mais empregados para remoção de metais, pois tem provado ser uma técnica economicamente viável, eficiente e de fácil implementação (DONG *et al.* 2015; OLAMA *et al.*, 2014).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em operação de transferência de massa em que ocorre o acúmulo de determinado componente, a exemplo metais pesados, em uma interface ou superfície sólida, que é transferido de uma fase fluida, permitindo separar determinada substância de outros componentes presentes na solução (GOMIDE, 1988). A superfície sólida é conhecida como adsorvente e o componente transferido da fase fluida, adsorvato. O processo de adsorção pode ser classificado em físico ou químico e a sua eficiência depende do adsorvente que por sua vez necessita ter uma alta capacidade de adsorção, disponibilidade, baixo custo e grande área superficial (CAVALCANTI, 2012).

O processo de adsorção física (fisissorção) é caracterizado pela baixa interação do adsorvente com o adsorvato e a essa fraca interação dá-se o nome de força de van der Waals. O equilíbrio nesse processo é rapidamente atingido, consiste em um fenômeno reversível, é um processo exotérmico e o calor de adsorção varia de 1 a 15 kcal.mol^{-1}. Por sua vez, no processo de quimissorção a interação entre o adsorvente e o adsorvato é mantida mediante forças covalentes ou iônicas. O processo também é exotérmico, mas consiste em um fenômeno irreversível e difere no calor de adsorção por ser normalmente da mesma grandeza que o calor de uma reação química variando de 9,56 a 95,60 kcal.mol^{-1} (FOGLER, 2012).

Para que o processo obtenha uma alta eficiência e alta capacidade adsortiva é preciso que se estude a influência das variáveis operacionais ao longo de todo processo, tais como a relação massa/volume, a velocidade de agitação, pH, a área de superfície do adsorvente, volume e tamanho dos poros, a temperatura, entre outras (SOTO *et al.*, 2011). A interação do adsorvente com o adsorvato, a otimização no uso do adsorvente, a taxa de adsorção e o dimensionamento do sistema podem ser verificados através da cinética e da isoterma de adsorção (AHMED; THEYDAN, 2012).

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve os caminhos da reação e o tempo necessário para atingir o equilíbrio, informando sobre as taxas de reação. Mediante parâmetros cinéticos é possível encontrar a taxa de adsorção que é uma importante informação para a criação e modelagem de processos. Uma vez que novos adsorventes são avaliados é importante que se estude a cinética de adsorção, pois seu mecanismo depende das características químicas e físicas do material adsorvente, do adsorvato e das condições experimentais (VIEIRA *et al.*, 2009; YOUSEF; EL-ESWEDB; AL-MUHTASEBC, 2011).

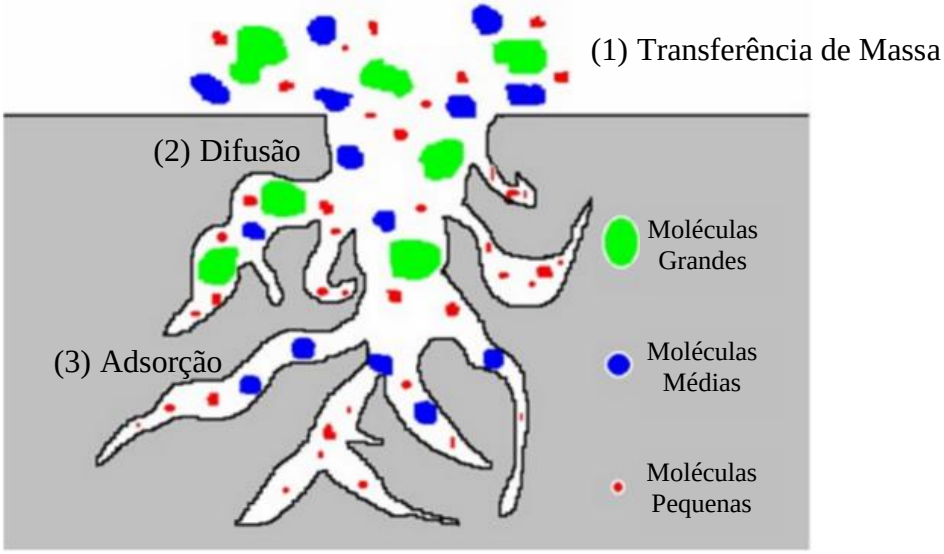
Conforme descrito por Weber e Morris (1963) *apud* Tang *et al.* (2012), o mecanismo de adsorção em sólidos porosos é descrito pelas etapas que seguem (Figura 1):

(1) Transferência de massa das moléculas do fluido através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, ocorrendo pouca adsorção nos sítios superficiais externos (região do adsorvato onde ocorre a reação);

(2) Difusão das moléculas do fluido nos poros;

(3) Adsorção nos sítios disponíveis na superfície interna do adsorvente.

Figura 1 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Adaptado de CAVALCANTE JÚNIOR (2009).

Ainda segundo Weber e Morris (1963) *apud* Tang *et al.* (2012), a taxa global de adsorção é comandada pela etapa mais lenta do processo. Caso haja limitação na transferência de massa no processo de adsorção sólido-líquido, a mesma é controlada pela difusão na camada limite, pela difusão intrapartícula ou por ambas as etapas.

Os modelos cinéticos de reação química, controle da difusão e transferência de massa são utilizados com a finalidade de analisar o mecanismo de controle. Entretanto, os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são mais comumente empregados por se tratarem de modelos simples e adequados para descrever a cinética de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos (DJILANI *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2009).

Uma análise simples da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem é realizada pela equação de Lagergreen (1898) (Equação 1). Este modelo é baseado na capacidade de adsorção

dos sólidos assumindo que a velocidade de adsorção é limitada ao número de sítios ativos livres do sólido e dependente do tempo (ABDEL-KARIM *et al*., 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem ($L.min^{-1}$), e q_e e q_t são as quantidade de adsorvatos em mg adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$) e no tempo *t* (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem, por sua vez, indica que a adsorção química controla o processo, porém depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e os sítios ativos livres (MIMURA *et al*., 2010) e pode ser expresso conforme apresentado na Equação 2:

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

sendo, k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). Essa constante é usada para calcular a velocidade inicial de adsorção r_0 ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, como determina a Equação 3:

$$r_0 = k_2.q_e^2 \quad (3)$$

O modelo de pseudo *n* ordem explica o comportamento intermediário do processo de adsorção entre as curvas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. A este modelo o valor de *n* varia entre 1 e 2, porém quando *n* maior do que 2, as curvaturas das isotermas aumentam com o aumento da ordem *n* (TSENG *et al*., 2014). O modelo de pseudo *n* ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^{n_0} \quad (4)$$

em que: k_n é a constante da velocidade de adsorção do modelo pseudo *n* ordem e n_o é a ordem de cinética de adsorção ($kg^{n-1}.g^{1-n}.min^{-1}$).

Para a avaliação do mecanismo de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris pode ser utilizado. Se esta difusão é o fator determinante da velocidade, então a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963 *apud* LAKSHMI *et*

al., 2009). Desta forma, o coeficiente de difusão intrapartícula k_{dif} pode ser definido pela Equação 5:

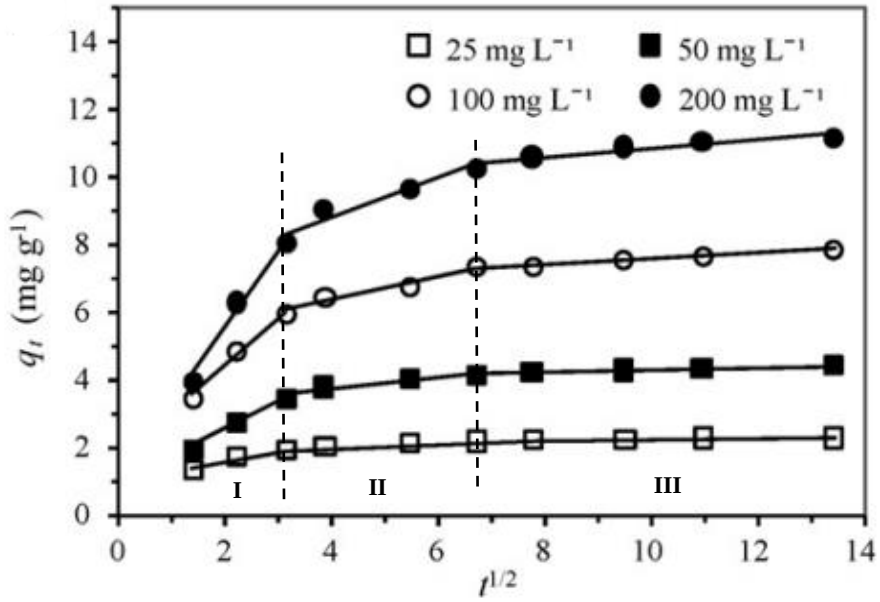
$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (5)$$

sendo: k_{dif} (mg.(g.min$^{0.5}$)$^{-1}$) a constante de difusão intrapartícula e C (mg.g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Quando ocorre difusão intrapartícula, então q_t em função de $t^{1/2}$ é linear e, se a curva plotada passa pela origem, o processo é limitado apenas por esta etapa. Do contrário, o processo pode ser controlado por múltiplas etapas conjuntamente. (YOUSEF; EL-ESWEDB; AL-MUHTASEBC, 2011).

Quando controlada por múltiplas etapas, essas podem ser observadas por duas ou mais parcelas lineares (Figura 2). A primeira é considerada uma adsorção de superfície externa ou fase de adsorção mais rápida, a segunda descreve a fase de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa controladora e a terceira é atribuída à etapa final de equilíbrio, em que a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido às baixas concentrações do soluto em solução (YAO; QI; WANG, 2010).

Figura 2 - Exemplo do modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção de Cu^{+2} em diferentes concentrações na casca de castanha.



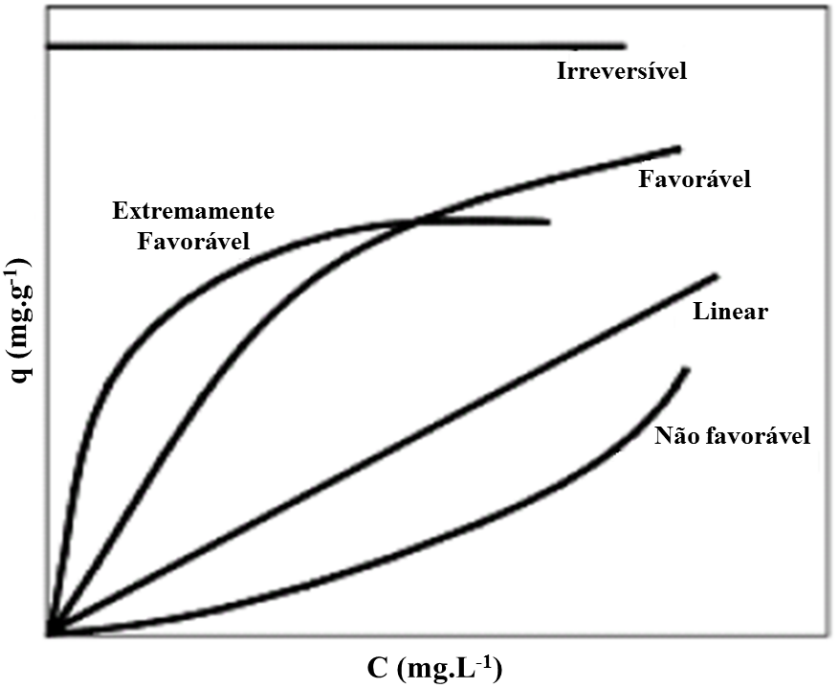
Fonte: Adaptado de YAO; QI; WANG, (2010).

2.2.2 Isotermas de adsorção

Informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades superficiais do adsorvente e a afinidade entre o adsorvente e adsorvato são obtidos mediante parâmetros que são fornecidos pelos modelos de isotermas. Para tanto, é preciso encontrar o modelo de melhor ajuste aos dados de equilíbrio experimentais a fim de usá-lo para a avaliação do desempenho do processo de adsorção (PĂCURARIU *et al.*, 2013).

As isotermas representam a relação de equilíbrio da concentração do adsorvato na fase fluida com a concentração nas partículas dos adsorventes, a uma dada temperatura. Na Figura 3, são apresentadas algumas formas mais comuns (CUSSLER, 1997).

Figura 3 - Isotermas de adsorção.



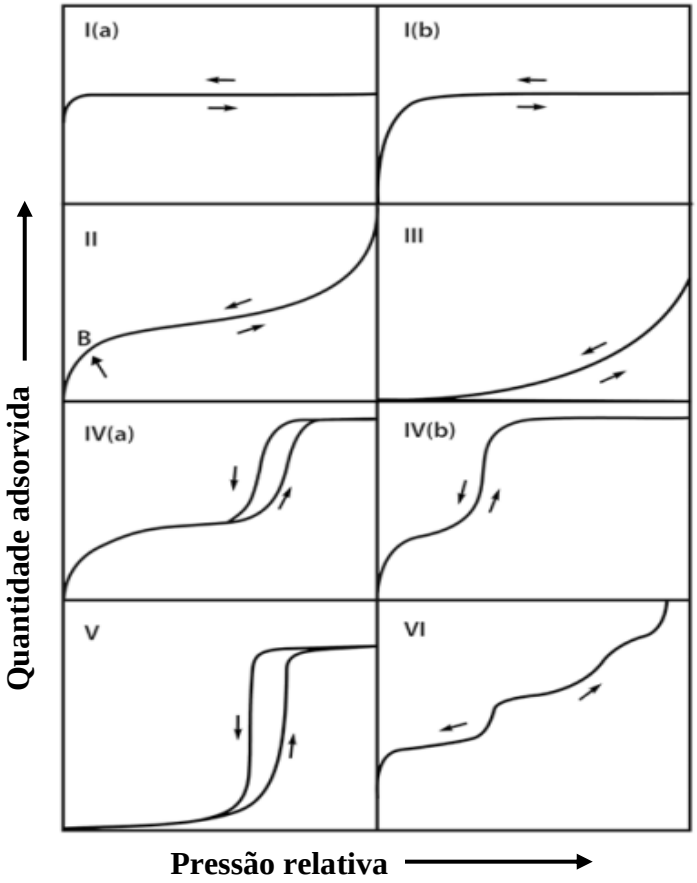
Fonte: Adaptada de CUSSLER (1997)

A linha representada pela isoterma linear passa na origem, e é possível analisar que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis uma vez que, grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (CUSSLER, 1997).

A parte inicial da isoterma quase reta indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Há sítios consideráveis na superfície do adsorvente que permanecem livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvato (FÁVERE, 1994 *apud* CLARK, 2010).

As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (THOMMES *et al*., 2015) em seis tipos, dos quais se diferenciam de acordo com o tamanho dos poros, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Tipos de isotermas de adsorção.



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

I. São reversíveis, tem por característica sólidos microporosos (largura dos poros inferior a 2 nm) e baseiam-se na formação de monocamada completa. As isotermas do tipo I (a) apresentam poros mais estreitos, de largura < ~ 1 nm, e isotermas do tipo I (b) são

atribuídos ao tamanho de poro numa escala mais larga com microporos mais largos e até possíveis mesoporos estreitos podendo apresentar largura de até 2,5 nm;

II. Também são reversíveis, correspondem a sólidos não porosos ou macroporosos (largura dos poros superior a 50 nm) e são caracterizadas pela formação de monocamadas/multicamadas. O ponto "B" corresponde ao final da adsorção monocamada e o início da adsorção multicamada;

III. Assim como as do tipo II, caracterizam-se por sólidos não porosos ou macroporosos, porém não apresenta formação de monocamadas e possuem interações pouco intensas entre o adsorvente e o adsorvato;

IV. Tem por característica materiais mesoporosos (largura dos poros entre 2 e 50 nm). O comportamento da adsorção em adsorvente com essas características é determinado pela interação do adsorvente com o adsorvato e pelas interações das moléculas no estado condensado. No caso de uma isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada pelo fenômeno de histerese e ocorre em poros mais largos que 4 nm. Em isotermas do tipo IV(b) não ocorre o fenômeno de histerese, os mesoporos tem largura inferior a 4 nm e são isotermas completamente reversíveis;

V. Caracterizam-se pelas interações pouca intensas entre o adsorvente e o adsorvato, assim como a isoterma do tipo III e estão relacionadas a adsorção em adsorvente microporosos e mesoporosos;

VI. Indicam adsorção camada a camada em superfícies não porosas e uniformes.

Dentre os vários modelos que têm sido propostos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, uma vez que possuem simplicidade e bom ajuste aos dados experimentais (VIEIRA *et al*., 2009).

O modelo para isotermas de equilíbrio de Langmuir é bastante atrativo uma vez que fornece um parâmetro quantitativo, relacionado ao cálculo da máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Para tanto, é considerado que a adsorção ocorre através da formação de uma monocamada na superfície do adsorvente até o completo

preenchimento dos sítios pela adsorção do adsorvato. (LINHARES, 2008; YOUSEF; EL-ESWEDB; AL-MUHTASEBC, 2011). O modelo da Isoterma de Langmuir é representado pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{máx}.K_L.C_e}{1 + K_L.C_e} \quad (6)$$

sendo: q_e a quantidade de adsorvato em mg adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$), q_{max} o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de captação do adsorvato ($mg.g^{-1}$) e K_L a constante de equilíbrio de adsorção, que expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato ($L.g^{-1}$).

A isoterma de Freundlich está baseada na adsorção sobre uma superfície heterogênea e assume, por sua vez, a existência de uma estrutura em multicamadas, pressupondo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (TANG *et al.*, 2012). Atribui-se que ocorra primeiramente a ocupação dos sítios de ligação mais forte e que a força de ligação decresça com o aumento do grau de ocupação do sítio (YOUSEF; EL-ESWEDB; AL-MUHTASEBC, 2011). O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de adsorção não linear, conforme é apresentado na Equação 7:

$$q_e = K_F \left(C_e\right)^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

em que, K_F e n são constantes experimentais, K_F indica a capacidade da adsorção do adsorvente ($L.g^{-1}$) e n indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção, sendo adimensional. Para o valor da constante n, o modelo de Freundlich é aplicável quando a constante apresenta valores entre 1 e 10 (NASCIMENTO *et al*., 2014).

O modelo de Langmuir-Freundlich, como o próprio nome faz entender, é a união das equações de Langmuir e Freundlich, visando uma melhor representação dos dados experimentais. Em adsorventes com superfície heterogênea, este modelo é de uma forma geral o que melhor se ajusta e está apresentado na Equação 8.

$$q_e = \frac{q_{máx}.K_{LF}.C_e^{1/n}}{1 + K_{LF}.C_e^{1/n}} \quad (8)$$

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

Quando o valor *1/n* tende a 1, o modelo se aproxima da equação de Langmuir e quando C_e e K_{LF} apresentam valores muito baixos, a equação se aproxima do modelo de Freundlich. A correlação dos dados de equilíbrio experimental com uma equação teórica ou empírica são essenciais para previsão dos dados de adsorção (AHMED; THEYDAN, 2012).

Sari e Tuzen (2014) realizaram um estudo para adsorção de Cd^{+2} por caulinita modificada com óxido de manganês e aplicaram os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem além de estudos de equilíbrio aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. Obtiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir.

Costa *et al*. (2015) estudaram a adsorção de Cr^{+4} por mesocarpo de maracujá-amarelo e aplicaram os modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais.

Afroze, Sen e Ang (2016) aplicaram os modelos de pseudo primeira e segunda ordem e difusão intraparticula no estudo cinético e os modelos de Langmuir e Freundlich para o estudo de equilíbrio, ao estudar a adsorção de Zn^{+2} utilizando casca de *Eucalyptus sheathiana* natural e modificada quimicamente com NaOH. Em ambos os casos o modelo cinético que obteve melhor ajuste foi o de pseudo segunda ordem e a isoterma de melhor ajuste aos dados experimentais foi a de Langmuir.

Gama (2016) estudou a adsorção de Cd^{+2} a partir da casca de amendoim carbonizada e ativada fisicamente com ar sintético. Aplicou os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, sendo este último o que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais, e difusão intrapartícula observando que o processo não foi controlado por apenas uma etapa. No estudo de equilíbrio os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram aplicados sendo o último o de melhor ajuste aos dados experimentais para ambos os adsorventes.

Asuquo *et al*. (2017) utilizaram carvão comercial para adsorção de Cd^{+2} e Pb^{+2} e realizaram estudos cinéticos aplicando os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula e estudos de equilíbrio aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. Observou-se um melhor ajuste do modelo de pseudo primeira ordem para o Pb^{+2} e do modelo de pseudo segunda ordem para o Cd^{+2} e que a difusão intrapartícula não foi a única etapa

controladora do processo. Para os modelos de equilíbrio a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os metais.

Moghbeli, Khajeh e Alikhani (2017) utilizaram uma membrana tipo polímero em emulsão de fase interna altamente polimerizada (poliHIPE) tratada com ácido sulfúrico para remoção de níquel. Aplicaram alguns modelos cinéticos e dentre eles o de pseudo primeira ordem foi o que obteve maior ajuste aos dados experimentais para baixas concentrações de Ni^{+2}. Dentre os modelos de equilíbrio avaliados o de Freundlich foi o que obteve melhor ajuste aos dados experimentais.

Além da cinética e isoterma de adsorção outro estudo fundamental na avaliação do mecanismo de adsorção é a avaliação da influência da temperatura.

2.2.3 Avaliação da influência da temperatura

A temperatura é uma das variáveis operacionais a ser estudada no processo de adsorção para que se obtenha uma alta eficiência e alta capacidade adsortiva. Ela influencia a adsorção de duas formas: (a) aumenta a taxa de transporte através da camada limite externa e dentro dos poros devido à viscosidade da solução diminuída e (b) altera a capacidade do adsorvente. Quando temperaturas mais altas favorecem a adsorção trata-se de um processo endotérmico (quimissorção), por sua vez, quando temperaturas menores favorecem a adsorção trata-se de um processo exotérmico (fissisorção) (SOTO *et al.,* 2011).

Tasar, Kaya e Ozer (2014) realizaram a biossorção de Pb^{+2} por cascas de amendoim e o efeito da temperatura foi avaliado para 20°C, 30°C e 40°C. Observou-se que a capacidade adsortiva das cascas de amendoim diminuiu de 39 $mg.g^{-1}$ para 32 $mg.g^{-1}$ com o aumento da temperatura, caracterizando um processo exotérmico.

Abdelwahab *et al.* (2015) avaliaram a remoção de Cd^{+2} por folha da goiabeira *in natura* e ativada com hidróxido de sódio. O efeito da temperatura foi investigado para 30, 40, 50 e 70°C e observou-se uma diminuição da capacidade adsortiva para ambos os adsorventes com o aumento da temperatura caracterizando um processo exotérmico.

Taha *et al*. (2016) estudaram a remoção de Pb^{+2}, Cd^{+2} e Ni^{+2}, em água do mar contaminada, por sistema multicomponente, com Ca-bentonita, um tipo de argila, ativada com carbonato de sódio a 7,5%. O estudo do efeito da temperatura foi avaliado em uma faixa de 290 a 328 K e o processo de adsorção foi classificado como exotérmico para Pb^{+2} e Ni^{+2} (percentual de remoção diminuiu de 81% para 71% para o Pb^{+2} e de 56% para 46% para o Ni^{+2} com o aumento da temperatura). Por sua vez, o processo de adsorção do Cd^{+2} foi classificado como endotérmico, com percentual de remoção aumentado de 56% para 70%, com o aumento da temperatura.

Tadepalli, Murthy e Vijay (2016) prepararam um misto de carvão ativado com carvão de osso na proporção de 1:1 para adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}. Foi possível observar que a capacidade adsortiva, para remoção de ambos os metais, aumentou com o aumento da temperatura que foi avaliada para 25, 30, 35 e 40°C o que caracteriza um processo endotérmico. Para o Cu^{+2} o percentual de remoção aumentou de 96,13% para 99,41% e para o Cd^{+2} esse aumento foi de 78,77% para 88,12%.

2.3 ADSORVENTES

Adsorvente consiste em um sólido que adere um determinado soluto em sua superfície mediante ação de forças físicas ou químicas, eles são seletivos quando se trata da capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST *et a*l., 1982).

Alguns tipos de adsorventes a serem utilizados no processo de adsorção são: carvão ativado, adsorventes minerais, resinas, biosorventes e adsorventes de resíduos agroindustriais. Porém, dentre esses materiais, o carvão ativado apresenta grande aplicabilidade, devido sua seletividade, capacidade adsortiva e de regeneração (SOTO *et al.*, 2011) e os resíduos agroindustriais estão sendo cada vez mais utilizados, devido fácil obtenção e baixo valor agragado (ABBASI *et al*., 2013).

O uso desses resíduos agroindustriais como adsorvente, além do baixo custo, também reduz o impacto ambiental mediante utilização da biomassa residual que na maioria das vezes torna-se um poluente e quando aplicada no processo de adsorção evita o acúmulo desse resíduo, retirando-o do local onde foi gerado ou depositado (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Devido a isso, a utilização de biomassa vem crescendo por motivos econômicos e ambientais, tanto como adsorvente como para precursor de carvão ativado como alternativas ao carvão comercial. Segundo Rodrigues *et al.* (2011), as tecnologias de adsorção para fins do tratamento de efluentes industriais a partir de resíduos agroindustriais, principalmente biomassas regionais abundantes, vem sendo estudadas e incentivadas.

Dentre as biomassas disponíveis, a casca de amendoim (Figura 5) é uma alternativa para produção de adsorvente. O amendoim é uma planta oleosa cultivada em todo mundo, e a sua casca é utilizada na composição de ração animal ou como combustível para caldeira, porém a grande maioria é descartada, resultando no desperdício desses recursos naturais. Trata-se de um subproduto barato e abundante, e por ter baixo valor comercial é necessário dar devida destinação ao resíduo. O uso da casca como material precursor traz benefícios econômicos e sociais causando, inclusive, um impacto direto no valor do amendoim (GATANI *et al.*, 2013; HAN *et al*., 2014; LI; LIU; SUN, 2010).

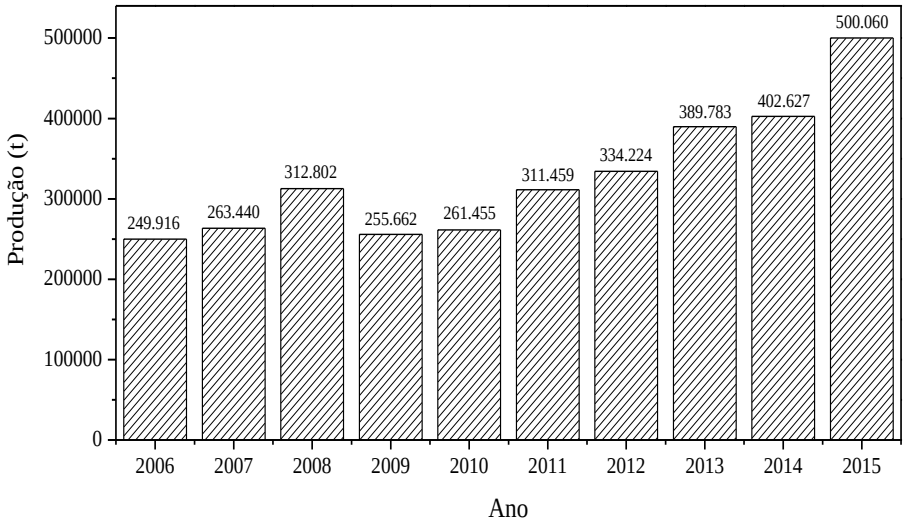
Figura 5 – Casca de amendoim

Fonte: Autor (2017).

O Brasil ocupa a 17ª posição no *ranking* dos produtores de amendoim do mundo, sendo a China, a Índia, os Estados Unidos da América (EUA) e a Argentina, os quatro maiores produtores (ABICAB, 20112). Desde 2006, apenas em 2009 a produção de amendoim no Brasil teve uma

baixa em relação ao ano anterior voltando a crescer nos anos seguintes, chegando a uma produção de 500.060 t no ano de 2015 conforme apresentado na Figura 6 (IBGE, 2016).

Figura 6 - Produção de amendoim no Brasil de 2006 a 2015.



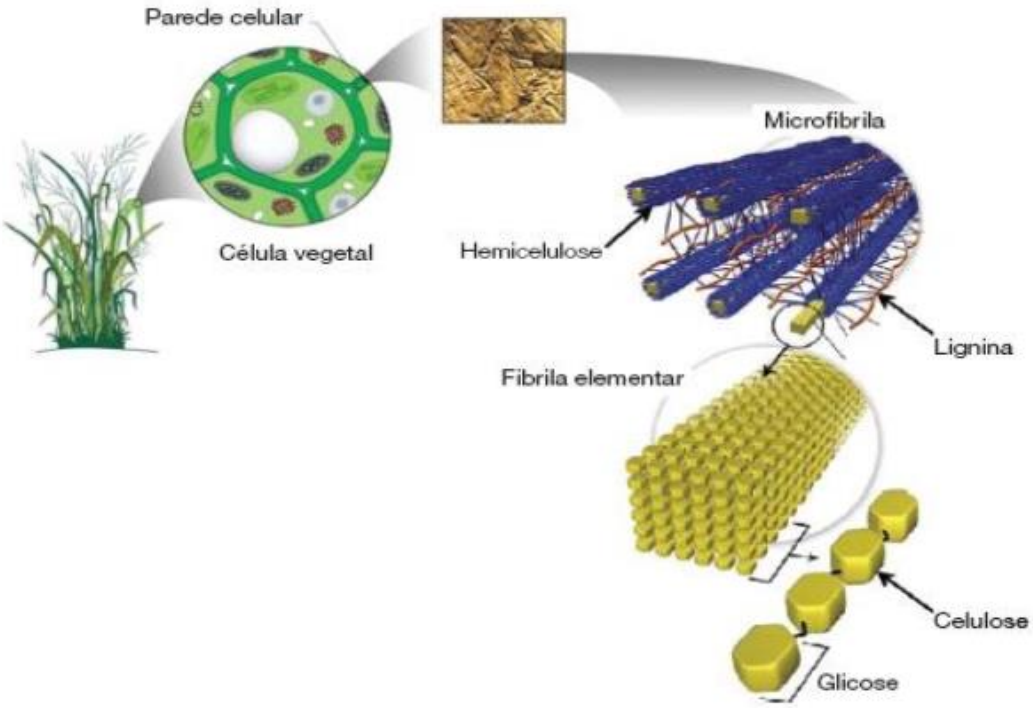
Fonte: Adaptado de IBGE (2016).

Em média, 43% da produção do amendoim corresponde à casca, material lignocelulósico, constituído principalmente de celulose (46,9%), hemicelulose (5,8%) e lignina (37,3%). Visto que a produção do amendoim no Brasil é significativa e a sua casca é um subproduto com baixo valor comercial essa biomassa pode ser utilizada material como adsorvente ou material precursor para obtenção de carvão ativado (AZZINI; GERIN; GODOY, 1983; OLIVEIRA *et al*., 2010).

2.3.1 Material lignocelulósico

Materiais lignocelulósicos possuem características fibrosas e formam matrizes complexas compostas por celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas entre outros. Esses materiais são encontrados na biomassa vegetal, matéria orgânica produzida tanto pelas espécies vegetais como por seus resíduos, e sua composição química é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina conforme Figura 7 (ZHAO *et al*., 2017).

Figura 7 - Composição da parede celular vegetal



Fonte: CANILHA (2010) *apud* OGATA (2013)

A celulose é um polissacarídeo e a fonte de carbono em maior quantidade nos compostos orgânicos, estando presente em todos os vegetais com um percentual que varia de 20 a 99%. As moléculas de celulose se unem paralelamente por pontes de hidrogênio, e essas estruturas por sua vez arranjam-se em fibrilas. Essas estruturas possuem regiões cristalinas e amorfas (NELSON; COX, 2014; VÁSQUEZ *et al.*, 2007).

As fibras de celulose, quando em contato com a água ou certos solventes orgânicos aumentam de volume provocando deformações do tipo intercristalina ou intracristalina. No primeiro caso o agente causador da deformação penetra nas regiões desordenadas (amorfas) da microfibrila de celulose e nos espaços entre elas. No segundo caso o agente penetra nas regiões ordenadas (cristalinas) das microfibrilas e pode ocorrer pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (ALMEIDA, 1988 *apud* RABELO 2007).

A hemicelulose é também um polissacarídeo estruturalmente mais parecido com a celulose do que com a lignina e corresponde a aproximadamente 15 a 35% da composição da parede vegetal. Tem aparência relativamente amorfa e apresenta grau de polimerização inferior a

celulose. A lignina, por sua vez, representa de 20 a 30% da composição do material lignocelulósico, sendo o terceiro componente principal da parede celular. É definida como uma macromolécula com estrutura tridimensional e amorfa altamente ramificada e está quimicamente ligada a hemicelulose envolvendo a célula dando uma força adicional e fornecendo resistência a mesma (NELSON; COX, 2014).

Materias lignocelulósicos tem sido utilizados com frequência como adsorventes no processo de adsorção, tais como: poda de oliveira (ANASTOPOULOS; MASSAS; EHALIOTIS, 2013), frutos de buriti e de oliveira (OBREGÓN-VALENCIA; SUN-KOU, 2014), palha de milho (GUO *et al*., 2015), folhas de goiabeira (ABDELWAHAB *et al.*, 2015), casca de amêndoas, semente de goiaba e dendê (BRUDEY *et al.*, 2016), semente de castanha da Índia (TZVETKOV et al., 2016), Champedaque, planta exótica típica da Malásia (SELVARAJU; BAKAR, 2017), casca de noz-pecan (AGUAYO-VILLARREAL; BONILLA-PETRICIOLET; MUÑIZ-VALENCIA, 2017), lentilha-d'água (TANG *et al*., 2017) e resíduo de coco (SAMAN *et al*., 2017).

Esses materiais lignocelulósicos também podem ser utilizados como precursor para obtenção de carvão ativado (BRUDEY *et al.*, 2016).

2.3.2 Carvão ativado

Os carvões ativados são produzidos normalmente com materiais de baixo custo, levando-se em consideração a confiabilidade, a oferta do produto, a facilidade de ativação, a capacidade adsortiva, a seletividade e a regenerabilidade (SOTO *et al*., 2011).

A preparação do carvão ativado é realizada a partir de materiais com elevado percentual de carbono e podem ser de origem animal, vegetal ou mineral dependendo da sua aplicação. A ativação pode ser realizada por processos físicos (ativação física) ou químicos (ativação química) (CAVALCANTI, 2012).

O processo físico consiste na ativação com vapor de água, obtendo uma maior quantidade de mesoporos, ou CO_2 caracterizado pela produção em maior quantidade de microporos. Porém, antes da ativação ocorre a carbonização do material em atmosfera inerte (MOLINA-SABIO *et*

al., 1996). No processo químico, entretanto, o material é impregnado com o agente ativante, normalmente ácido fosfórico ou cloreto de zinco, antes da carbonização. Após a carbonização ocorre a lavagem para retirada do excesso do agente ativante (BURCHELL, 1999 *apud* FRAGA, 2013).

Na ativação química o agente é impregnado e incorporado ao material apresentando um maior rendimento mássico em relação a ativação física. Nesse processo de impregnação ocorre a desidratação do agente ativante sobre o adsorvente antes da carbonização causando a degradação da celulose e outros componentes presentes, levando a hidrólise do material lignocelulósico e também sua expansão. Além disso, como esse tipo de ativação é feita em uma única etapa (impregnação e carbonização ao mesmo tempo) e em temperaturas mais baixas tende ao menor gasto de energia se comparada a ativação física (NOBRE, 2013).

Tratando-se da utilização de resíduos agroindustriais para obtenção dos carvões ativados, muitas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se investigar a capacidade adsortiva de diversos resíduos sem utilidade comercial. Clark (2010) realizou um estudo preparado a partir de grãos defeituosos de café e comparou com os carvões disponíveis comercialmente (sintéticos), e alguns apresentaram melhor comportamento em ensaios de adsorção para remoção de fenilalanina.

Prasad *et al*. (2011) realizaram um experimento a partir do carvão carbonizado e do carvão ativado quimicamente com KOH utilizando uma espécie de bambu (*Melocanna bacífera*) como material percussor, para remoção de níquel (Ni) e zinco (Zn) em solução aquosa. A maior capacidade adsortiva foi verificada para o níquel com valor de 9,45 e 52,91 $mg.g^{-1}$ para o carvão carbonizado e ativado, respectivamente, em pH 5, usando uma relação de 0,4 g do adsorvente para 100 mL da solução de concentração variando de 30 a 70 $mg.L^{-1}$, temperatura de 29 ± 1°C e velocidade de agitação de 150 rpm.

Nabarlatz *et al*. (2012) prepararam carvão ativado com serragem da madeira nativa *Prosopis ruscifolia* para adsorção do níquel, e o carvão foi ativado com ácido fosfórico. A capacidade adsortiva obtida foi de 6,55 $mg.g^{-1}$ após 5h de contato, usando uma relação de 0,1 g do adsorvente para 100 mL da solução variando a concentração de 10 a 80 $mg.L^{-1}$ de Ni^{+2}, pH 5,8, temperatura a 28°C e velocidade de agitação de 300 rpm.

Alslaibi *et al.* (2014) produziram carvão ativado a partir de caroço de azeitona, como biomassa precursora, e ativado com KOH, para remoção de níquel. A capacidade adsortiva foi de

8.42 $mg.g^{-1}$ em pH 5, variando a massa de 0,025 a 2,000 g para 100 mL da solução com concentração de 20 $mg.L^{-1}$, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 200 rpm.

Obregón-Valencia e Sun-Kou (2014) prepararam carvão ativado com ácido fosfórico 85% a partir dos materiais precursores frutos de buriti e de oliveira, para adsorção de Cd^{+2}, utilizando três diferentes proporções de ácido fosfórico:adsorvente (0,75, 1,0, e 1,5 g para 1 g de cada um dos materiais). A melhor capacidade adsortiva do fruto de buriti foi de 11,87 $mg.g^{-1}$, para a proporção de 0,75 g de H_3PO_4:1g do fruto e para a oliveira a melhor capacidade adsortiva foi de 11,86 $mg.g^{-1}$, para a proporção de 1 g de H_3PO_4:1g do fruto, em pH 2, com 15 mg de adsorvente em 20 mL de solução com concentração variando de 2 a 80 $mg.L^{-1}$, temperatura de 20°C. Posteriormente, um novo teste foi realizado, apenas para a melhor proporção H_3PO_4:adsorvente, para os 2 materiais, em pH 5 mantendo as demais condições. As novas capacidades adsortivas obtidas foram de 26,33 $mg.g^{-1}$ e 24,83 $mg.g^{-1}$ para fruto de buriti e oliveira, respectivamente.

Abdelwahab *et al*. (2015) realizaram um experimento a partir da folha de goiabeira *in natura* e ativada quimicamente com NaOH 1 M, para adsorção de cádmio. A capacidade adsortiva foi de 9,92 $mg.g^{-1}$ e 19,15 $mg.g^{-1}$ para a folha de goiabeira *in natura* e ativada, respectivamente, em pH 6,7, com 0,25 g de adsorvente para 50 mL de solução de concentração variando de 20 a 100 $mg.L^{-1}$, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Bulgariu e Bulgariu (2016) prepararam carvão ativado, por tratamento alcalino, a partir da biomassa residual de algas obtidas após extração do óleo, para remoção de Cd^{+2}. A capacidade adsortiva foi de 41,88 $mg.g^{-1}$ em pH 5, concentração da solução de 65 $mg.L^{-1}$ e temperatura de 20 ± 5°C.

Taha *et al*. (2016) ativaram Ca-bentonita, um tipo de argila, com carbonato de sódio a 7,5% para remoção de Pb^{+2}, Cd^{+2} e Ni^{+2}, em água do mar contaminada, por sistema multicomponente. A capacidade adsortiva foi de 5,43 $mg.g^{-1}$, 3,14 $mg.g^{-1}$ e 2,77 $mg.g^{-1}$ para Pb^{+2}, Cd^{+2} e Ni^{+2}, respectivamente. O tempo de contato foi de 60 min, pH 3,8, usando uma relação de 0,25 g do adsorvente para 100 mL da solução, concentração da solução de 10 $mg.L^{-1}$, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 100 rpm.

Aguayo-Villarreal; Bonilla-Petriciolet e Muñiz-Valencia (2017) realizaram um experimento a partir da casca de noz-pecan carbonizada, ativada fisicamente com CO_2 e ativada quimicamente com diferentes reagentes ($CaCl_2$, NaCl, KCl, CH_3COOH, H_2SO_4 e H_3PO_4) seguida

de uma ativação física com CO_2, para adsorção de Zn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2} e Cu^{+2} em sistema monocomponente. As capacidades adsortivas variaram de 0,011 a 0,368 mmol.g^{-1}, em pH 5,0, com 2 g de adsorvente para 1000 mL de solução de concentração variando de 0,5 a 1,0 M, temperatura de 30°C e velocidade de agitação constante.

Nayak *et al*. (2017) produziram carvão ativado quimicamente a partir da serragem de álamo, como biomassa precursora, utilizando KOH e $ZnCl_2$ como agentes ativantes, para adsorção de Cd^{+2} e Ni^{+2}. As capacidades adsortivas, para o adsorvente ativado com KOH, foram de 1,06 mmoles.g^{-1} para o Cd^{+2} e 1,61 mmoles.g^{-1} para o Ni^{+2}, utilizando 0,2 g de adsorvente para 1000 mL de solução. Quando ativado com $ZnCl_2$, as capacidades adsortivas foram de 0,23 mmoles.g^{-1} e 0,33 mmoles.g^{-1}, para Cd^{+2} e Ni^{+2}, respectivamente, utilizando 0,5 g de adsorvente para 1000 mL de solução. O pH do meio foi 6,0, para ambos, as concentrações da solução utilizadas foram de 20, 30 e 50 mg.L^{-1} e temperatura de 25°C.

Maneechakr e Karnjanakom (2017) realizaram um experimento a partir da *Combretum quadrangulare Kurz*, planta típica da Tailândia, que foi utilizada seca, ativada via processo de pirólise e por ativação química utilizando H_3PO_4, para adsorção de Fe^{+2} e $Cr_2O_7^{-2}$ Além desses três adsorventes, utilizaram um carvão comercial (05120 Fluka) para efeito comparativo. As capacidades adsortivas para a biomassa seca, pirolisada e ativada quimicamente foram de 13,53, 21,33 e 17,34 mg.g^{-1}, respectivamente. Para o carvão comercial, a capacidade adsortiva foi de 5,42 mg.g^{-1}. O pH do meio foi de, utilizando 0,1 g de adsorvente para 25 mL de solução de concentração 100 mg.L^{-1}, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 150 rpm.

3 METODOLOGIA

Os métodos e as técnicas empregados para preparação e caracterização dos adsorventes obtidos a partir da casca do amendoim, bem como para o estudo preliminar de adsorção de Cd^{+2}, Ni^{+2} e (Cd^{+2} + Ni^{+2}), estudo cinético e de equilíbrio monocomponente, avaliação da adsorção bicomponente e avaliação da influência da temperatura mono e bicomponente estão descritos a seguir.

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

Foram preparadas soluções de cada metal na concentração de 1000 $mg.L^{-1}$ a partir do nitrato de cádmio ($Cd(NO_3)_2$ – marca Vetec e 99% de pureza) e do nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$ – marca Vetec e 97% de pureza). Todas as demais soluções foram preparadas por diluição a partir dessas soluções estoque.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

As cascas de amendoim foram obtidas em uma unidade comercial da cidade do Recife-PE e transportadas em sacos plásticos fechados até o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em maio de 2015.

As cascas de amendoim foram trituradas e lavadas em água corrente seguidas de água destilada para eliminar qualquer impureza, posteriormente secas em estufa a 100ºC até massa constante, foi classificado em uma série de peneiras de Tyler em granulometrias de 0,150-0,212 mm, conforme Gama (2016), sendo denominado de C_A.

Uma fração da C_A foi carbonizada em forno mufla (Marca Quimis) através da rampa de aquecimento de 30 minutos à 100ºC, 1 hora à 200ºC e 1 hora à 350ºC, conforme estudos preliminares do grupo de pesquisa, denominado de C_{carb}, obtendo 50 g desse material. Após

resfriamento a temperatura de 25 ± 2°C também foi classificado em uma série de peneiras de Tyler em granulometrias de 0,150-0,212 mm, conforme Gama (2016).

Outra fração da C_A foi ativada quimicamente utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4 85%, marca Vetec). A mistura da casca triturada com o H_3PO_4 foi na proporção de 1:1 (m/v) e homogeneizada manualmente por aproximadamente 3 minutos em temperatura de 25 ± 2°C conforme Patnukao e Pavasant (2008). A mistura foi submetida à mesma rampa de aquecimento do C_{Carb}. Após atingir a temperatura de 25 ± 2°C, o carvão obtido foi lavado com solução de bicarbonato de sódio 1% ($NaHCO_3$, marca Fmaia, 100% de pureza) para remoção do ácido residual até que o filtrado atingisse pH 6,0. Em seguida foi lavado com água destilada para remoção de resíduos de matérias orgânicas e mineral conforme recomendado por Clark (2010). O carvão ativado (C_{ATQ}) foi seco em estufa à 100°C por 24 horas e também foi classificado em uma série de peneiras de Tyler na granulometria de 0,150-0,212 mm, obtendo 50 g desse material.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes preparados foram caracterizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pelas técnicas de caracterização textural pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET), difratogramas de raios-X (DRX), e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), o ponto de carga zero (pH_{pcz}).

A análise de BET foi realizada, visando a obter a área superficial específica, volume e diâmetro dos poros dos adsorventes, através da adsorção de N_2 em um equipamento BELSORP-MINI da Bel Japan Inc. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 60°C sob vácuo (DEGASS) por 3 horas.

As análises de DRX foram obtidos em um difratômetro de raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE) através de uma fonte de radiação de Cu-Kα com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5° a 80° com passo de 0,05° no tempo de 2,0 s.

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

A análise de EDS foi obtida em um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva. A metalização das amostras consistiu na deposição de uma porção da amostra sobre fita adesiva de carbono e depositada em fina camada de ouro.

O valor do ponto de carga zero foi estimado a partir do gráfico de ($pH_{final} - pH_{inicial}$) *versus* $pH_{inicial}$. Os ensaios foram realizados utilizando 0,50 g do adsorvente em contato com 50 mL da solução (água), variando o pH de 2 a 9 conforme pH de precipitação encontrados através do software *HYDRA & MEDUSA* (Versão 6.4). O pH da solução foi ajustado com HCl (0,1 $mol.L^{-1}$) ou NaOH (0,1 $mol.L^{-1}$). A solução foi submetida a uma agitação de 300 rpm com auxílio de uma mesa agitadora (IKA KS 130 Control) por 24 horas e depois filtrada para medida do pH. O valor do pH_{pcz} foi obtido no ponto em que a curva interceptou o eixo do pH_{incial}, conforme Regalbuto (2016).

3.4 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Os experimentos de adsorção foram realizados, para os adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ}, em banho finito e ao final de cada ensaio os teores dos metais foram quantificados antes e após a execução dos experimentos em um Espectrometro de absorção atômica em chama (VARIAN, AA 240 FS - Fast Sequetial Atomic Absorption Sprectrometer) nos comprimentos de onda 228,3 nm e 232,0 nm para Cd e Ni, respectivamente. Foram realizados ensaios em branco.

A quantidade adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva, q) foi calculada utilizando a Equação 12.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \tag{12}$$

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

3.4.1 Avaliação do pH inicial da solução

O pH das soluções em estudo foi definido com base nos diagramas de equilíbrio químico para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2} obtidos através do software *HYDRA & MEDUSA* (Versão 6.4) conforme Puigdomenech (2004). Através deste diagrama é possível obter quais as possíveis espécies formadas com o íon em função do pH, pressupondo a formação de precipitados e com isso, a faixa de pH ideal ao processo de adsorção garantindo que nesta faixa não ocorre a formação destes precipitados. Para a utilização do programa foi necessário a conversão das concentrações das soluções do Cd^{+2} e do Ni^{+2} de $mg.L^{-1}$ para $mmol.L^{-1}$.

3.4.2 Avaliação da relação massa/volume dos adsorventes

O efeito da massa dos adsorventes foi avaliado para 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 g do adsorvente em 50 mL de solução na concentração de 100 $mg.L^{-1}$ de Cd, de Ni, e da mistura, sob agitação de 300 rpm por 6 horas, a 25±5°C, pH natural da solução (4,2 e 5,0 para Cd e Ni, respectivamente).

3.4.3 Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção monocomponente

Após a definição da massa do adsorvente e pH das soluções foi realizado o estudo cinético monocomponente, apenas com o material que apresentou melhor capacidade adsortiva no estudo anterior. Os ensaios foram realizados colocando-se em contato o adsorvente com o adsorvato (Cd^{+2} ou Ni^{+2}) nas concentrações 3, 5, 10, 15, 20, 25, 40, 60 80 e 100 $mg.L^{-1}$, para cada tempo de 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 360 minutos.

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 1), pseudo segunda ordem (Equação 2) e pseudo *n* ordem (Equação 4). Além do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 5) para avaliação do mecanismo de adsorção (Item 2.2.1).

Para o estudo de equilíbrio monocomponente foram utilizados os dados obtidos no estudo cinético para o tempo em que o sistema atingiu o equilíbrio (Item 2.2.2). Os modelos Langmuir (Equação 6), Freundlich (Equação 7) e Langmuir-Freundlich (Equação 8) foram aplicados.

O desempenho dos modelos cinéticos e de equilíbrio foi posteriormente avaliado utilizado o *Teste F*. Este teste compara a precisão entre os modelos e foi utilizado para analisar se os modelos aplicados possuem diferenças significativas entre si. O valor de *F* é determinado pela razão entre as variâncias dos dois modelos conforme apresentado na Equação 13.

$$F_{cal} = \frac{S_A^2}{S_B^2} \tag{13}$$

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

3.4.4 Avaliação da adsorção bicomponente

Para o sistema bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}), os estudos de equilíbrio foram realizados a partir do tempo estabelecido no estudo cinético monocomponente. A avaliação foi realizada variando a concentração de um dos adsorvatos (0 a 100 $mg.L^{-1}$) e mantendo o outro constante, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Faixas de concentração utilizadas no estudo de equilíbrio bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}).

Adsorvato 1 (mg.L^{-1})	**Adsorvato 2 (mg.L^{-1})**					
0	0*	10	20	40	80	100
10	0	**10****	20	40	80	100
20	0	10	**20**	40	80	100
40	0	10	20	**40**	80	100
80	0	10	20	40	**80**	100
100	0	10	20	40	80	**100**

*Branco.
**Destacado em negrito as relações das concentrações dos adsorvatos utilizadas para construção dos gráficos para avaliação da adsorção bicomponente.

3.4.5 Avaliação da influência da temperatura

A avaliação da influência da temperatura foi realizada nas temperaturas de 25; 40 e 55°C, em sistema mono e bicomponente, utilizando a Incubadora Shake Refrigerada de Bancada (modelo SP-223, marca SPLABOR). Foram utilizados 50 mL de solução na concentração de 100 mg.L^{-1} de Ni, de Cd, e da mistura em contato com 0,1 g do adsorvente sob agitação de 150 rpm (devido limitação do equipamento). Foi utilizado o tempo em que o sistema atingiu o equilíbrio no estudo cinético e pH natural da solução (4,2 e 5,0 para Cd e Ni, respectivamente).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tópicos que se seguem apresentam os resultados obtidos para a caracterização dos adsorventes casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}) e carvão da casca de amendoim ativado quimicamente com ácido H_3PO_4 (C_{ATQ}). Para casca de amendoim lavada, seca e triturada (C_A), as caracterizações não foram realizadas uma vez que no teste de adsorção para esse material foram obtidos baixos valores de capacidade adsortiva (5 $mg.g^{-1}$ para o Cd^{+2} e zero para o Ni^{+2}). Os resultados para o estudo preliminar de adsorção do Cd^{+2} e do Ni^{+2}, além do estudo cinético e de equilíbrio de adsorção, bem como uma avaliação da competitividade dos íons no processo adsortivo e o efeito da temperatura também estão apresentados nos tópicos que se seguem.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Caracterização textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o carvão sem ativação (C_{carb}) e com ativação química (C_{ATQ}), da caracterização textural (BET), estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o C_{Carb}

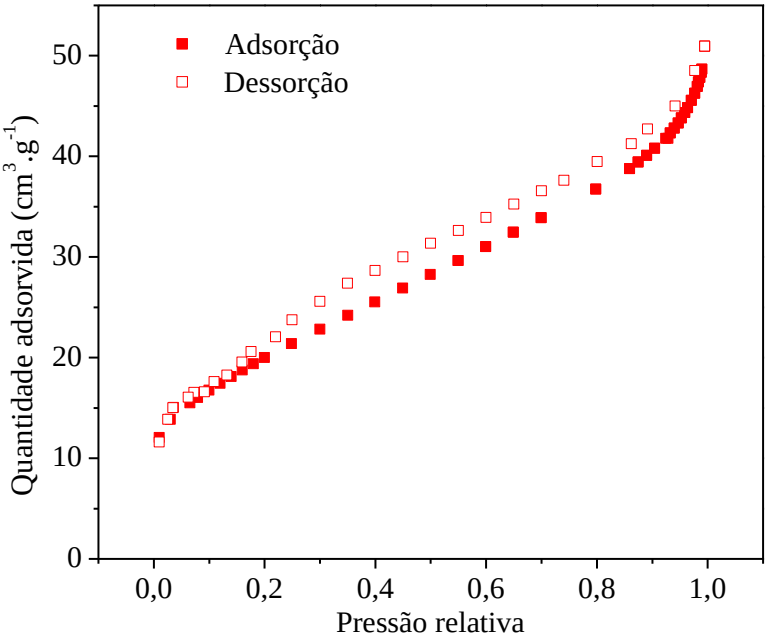
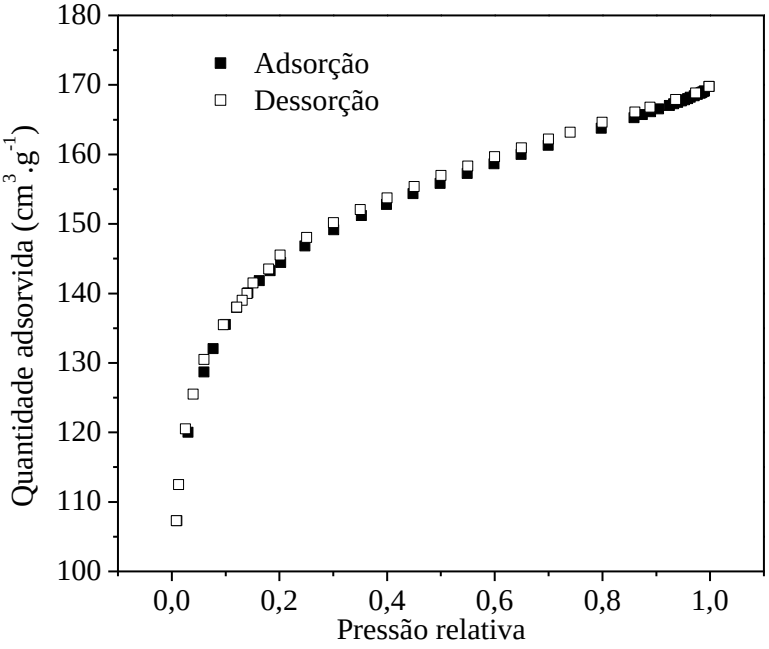


Figura 9 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o C_{ATQ}



Foi possível observar em ambas as Figuras (8 e 9) que as isotermas são do tipo IV, tendo por principal característica a histerese, fenômeno de condensação capilar que segundo Thommes *et al*., (2015) é característico de materiais mesoporosos.

Isotermas do tipo IV também foram obtidas por Georgin *et al.* (2016) que avaliaram a eficiência de adsorventes ativados por pirólise convencional e tratamento químico com irradiação por micro-ondas seguida de pirólise preparados a partir da casca de amendoim para a adsorção de corantes.

Resultados obtidos da área superficial específica, volume e diâmetro dos poros, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para os adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ}.

Amostra	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**Volume do Poro ($cm^3.g^{-1}$)**	**Diâmetro do Poro (Å)**
C_{Carb}	73	0,073	40,3
C_{ATQ}	496	0,261	21,0

Analisando a Tabela 2 verificou-se um aumento na área superficial e no volume total dos poros para o C_{ATQ} obtidos após ativação com H_3PO_4 quando comparado com C_{carb}. Conforme Maneerung *et al.* (2016) esse aumento está relacionado à ativação química do adsorvente, pois devido a ativação, grupos funcionais oxigenados são introduzidos na superfície do material modificando a química e a adsorção do mesmo, podendo abrir os poros antes inacessíveis, abrir novos poros ou aumentar os já existentes.

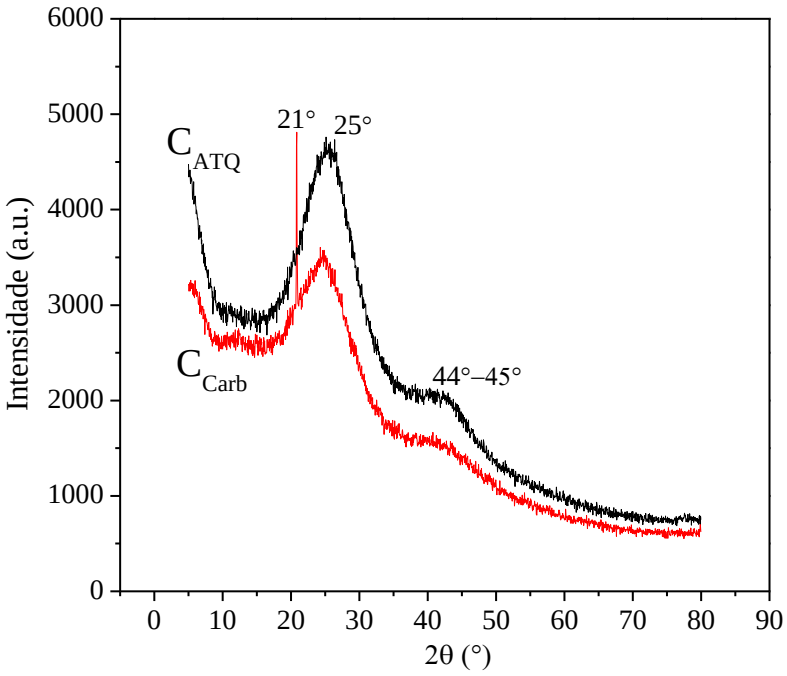
Esses resultados corroboram com estudos apresentados por Aguayo-Villarreal; Bonilla-Petriciolet e Muñiz-Valencia, (2017) que realizaram um experimento a partir da casca de noz-pecan carbonizada, ativada fisicamente com CO_2 e ativada quimicamente com diferentes reagentes ($CaCl_2$, NaCl, KCl, CH_3COOH, H_2SO_4 e H_3PO_4) seguida de uma ativação física com CO_2.

É possível observar ainda que os materiais apresentaram diâmetro do poro entre 20-500 Å que segundo a IUPAC (THOMMES *et al*., 2015) tratam-se de materiais mesoporosos confirmando o observado nas Figura 8 e 9.

4.1.2 Difratogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X para os adsorventes C_{carb} e C_{ATQ} estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Difratogramas de raios-X para o C_{carb} e o C_{ATQ}.



De acordo com os difratogramas de raios-X para os adsorventes, apresentados na Figura 10, foi possível observar a presença de picos na região 21°e 25° e banda na região de 40° a 45°. Também se observou características típicas de material amorfo, que, segundo Bohli et al. (2015), é evidenciando pela presença de poucos picos acentuados.

Arakawa *et al.* (2013) obtiveram resultados semelhantes para o carvão ativado granular de coco de dendê impregnado com zinco, uma vez que os picos próximos de 23,98° e 27,43° referem-se ao plano basal de carbono e ainda poros formados pela decomposição de estruturas de carbono ao longo da direção de uma das estruturas de grafite, indicados pelas bandas próximas de 44,39°.

4.1.3 Espectro de infravermelho com transformada de Fourier

Com esta análise foi possível observar os efeitos da carbonização e da ativação no tipo de grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ}, de acordo com o aumento e/ou redução da intensidade de frequências vibracionais de cada grupo funcional específico.

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier dos materiais avaliados, na região de 500 a 4000 cm^{-1}, estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

Figura 11 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o C_{carb}.

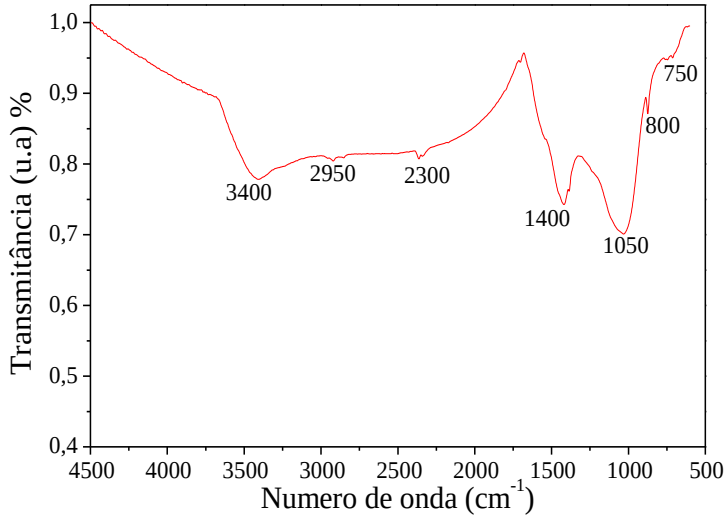
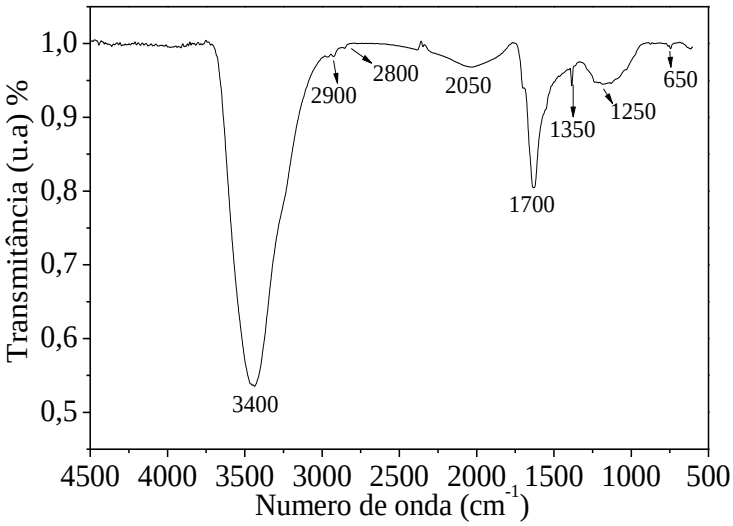


Figura 12 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o C_{ATQ}.



Foi possível observar nas Figuras 11 e 12 vibrações fortes e fracas na região de 500 a 4000 cm^{-1} que são atribuídas a diversos grupos funcionais. Bandas na região entre 3500-3200 cm^{-1}, são características de alongamento dos grupos hidroxila (-OH) indicando a presença de fenóis e álcoois, o que confirma a presença de celulose e lignina de acordo com o trabalho realizado por Tasar, Kaya e Ozer (2014). O pico referente ao grupo (-OH) apresenta maior vibração para o C_{ATQ} se comparado ao C_{Carb} devido a ativação do material.

Bandas entre 2900-2300 cm^{-1} são vibrações de estiramento do grupo (-CH) que estão associados a componentes lignocelulósicos. As bandas observadas na região de 1700-1000 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento dos grupos (-C=O), (-CO) que estão presentes em materiais como lignina, celulose e hemicelulose (SHI; LI, 2012). Liu *et al*. (2010) observaram que os possíveis grupos próximos a 1050 cm^{-1} (éteres, lactona, carboxilo, aromáticos e grupos nitrato) reduziram em materiais ativados quimicamente.

As bandas entre 1000-500 cm^{-1} são picos de ligação dupla entre carbonos C=C, esse alongamento pertence ao grupo alcenila, presente em materiais como lignina conforme Solomons e Fryhle (2009) e Zhong *et al*. (2012).

4.1.4 Espectrometrias de energia dispersiva de raios-X

Visando à constatação dos metais Cd^{+2} e Ni^{+2}, nos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ}, após adsorção, foram realizadas as espectrometrias de energia dispersiva de raios-X (EDS) que estão apresentadas nas Figuras de 13 e 14.

Figura 13 - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para o C_{Carb} (A) saturado com Cd^{+2} (B) saturado com Ni^{+2}.

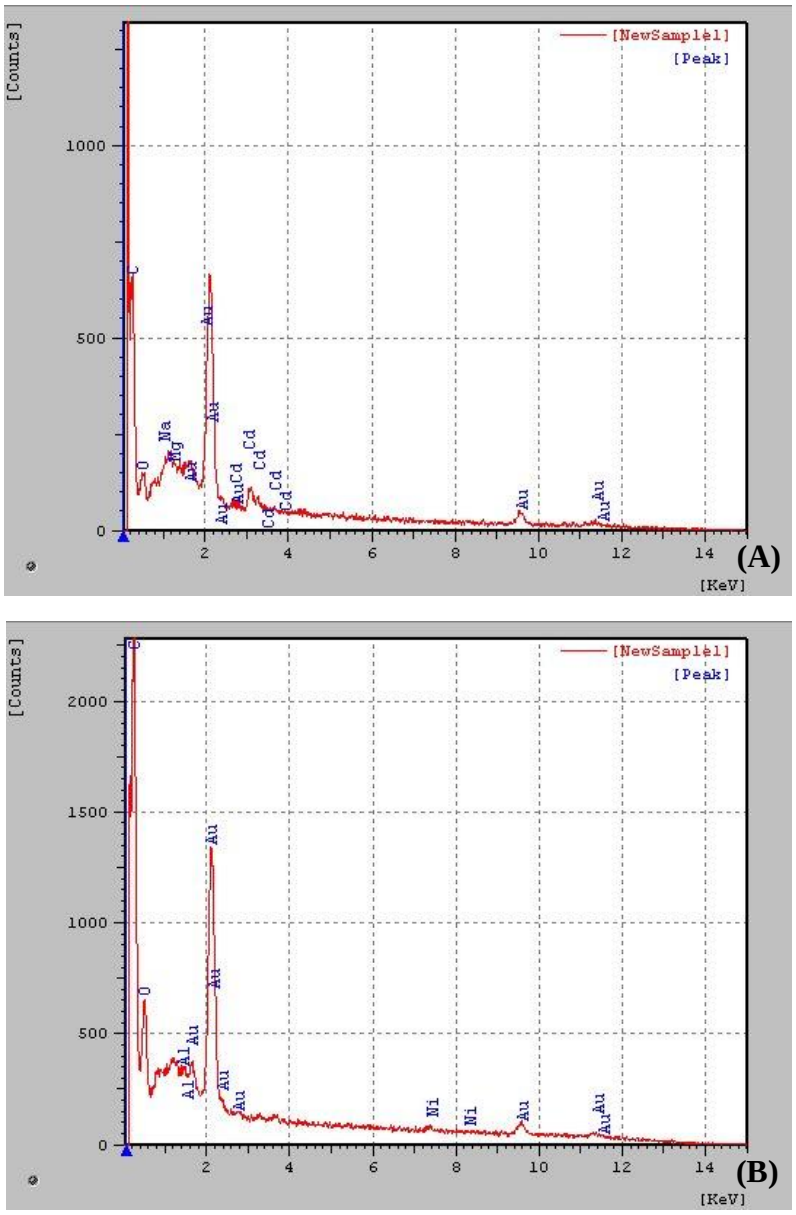
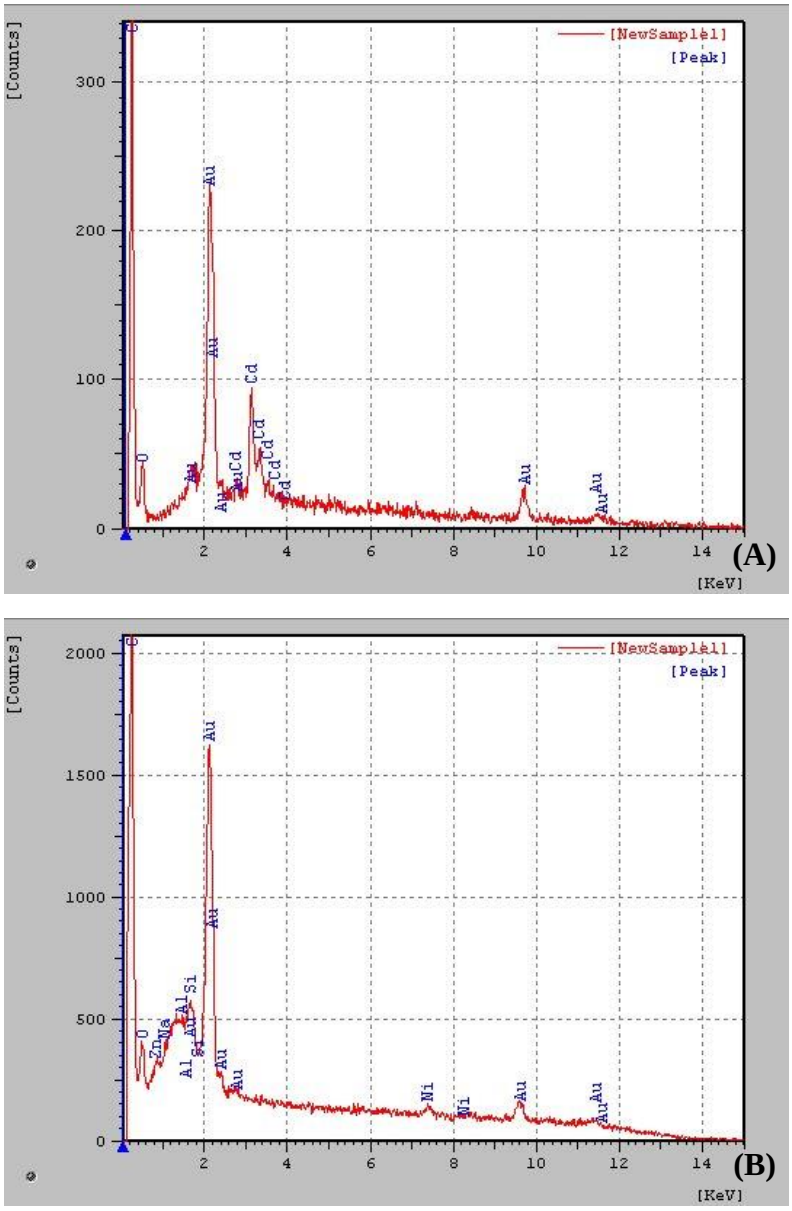


Figura 14 - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para o C_{ATQ} (A) saturado com Cd^{+2} (B) saturado com Ni^{+2}.

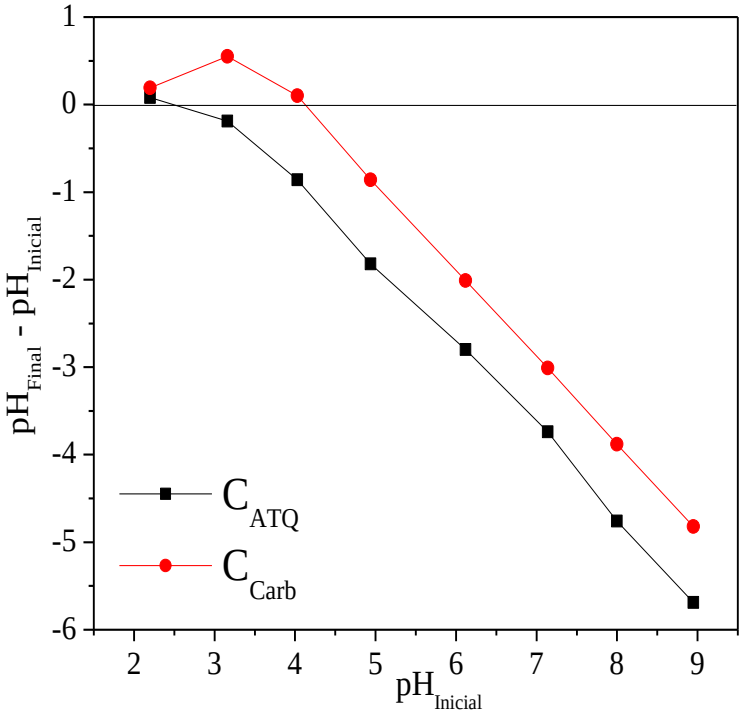


Foi possível observar nas EDS a presença de Cd^{+2} (Figuras 13A e 14A) e de Ni^{+2} (Figuras 13B e 14B), nos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ}, constatando a adsorção desses metais nos adsorventes utilizados, além de C e O que segundo Wu, Guo e Fu (2013) correspondem a diferentes compostos oxigenados de carbono sobre as superfícies, conforme observado no FT-IR (Figuras 11 e 12) e característicos de materiais submetidos a carbonização e ativação.

4.1.5 Ponto de carga zero

Os pontos de carga zero para determinação da carga superficial dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Ponto de carga zero para C_{Carb} e C_{ATQ}. Condições operacionais: granulometria = 0,150-0,212 mm; tempo = 24 h; massa do adsorvente = 0,50 g; volume da solução = 50 mL; velocidade de agitação = 300 rpm e temperatura = 25°C.



Conforme observado na Figura 15, a intercessão da curva com o eixo horizontal ($pH_{inicial}$) ocorreu em pH 4,1 e pH 2,4 para o C_{Carb} e o C_{ATQ}, respectivamente. A esquerda do ponto de carga zero o material tem carga positiva e a direita carga negativa. Ambos os adsorventes possuem uma ampla faixa de pH em que sua superfície permanece carregada negativamente, podendo interagir com espécies de carga positiva com maior facilidade tais como Cd^{+2} e Ni^{+2}.

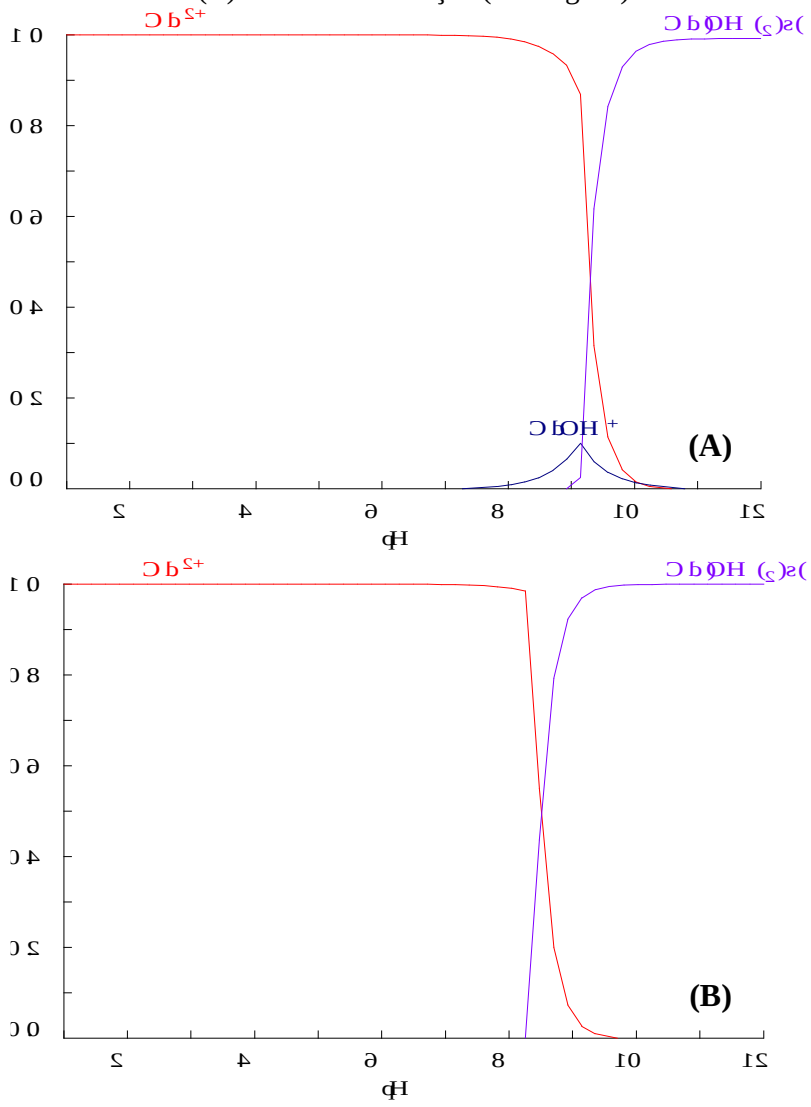
Aguayo-Villarreal, Bonilla-Petriciolet e Muñiz-Valencia, (2017) realizaram um experimento a partir da casca de noz-pecan, material lignocelulósico, e encontraram pH_{pcz} de 2,86 quando ativada com ácido fosfórico, para remoção de Zn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2} e Cu^{+2}.

4.2 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

4.2.1 Avaliação do pH inicial da solução

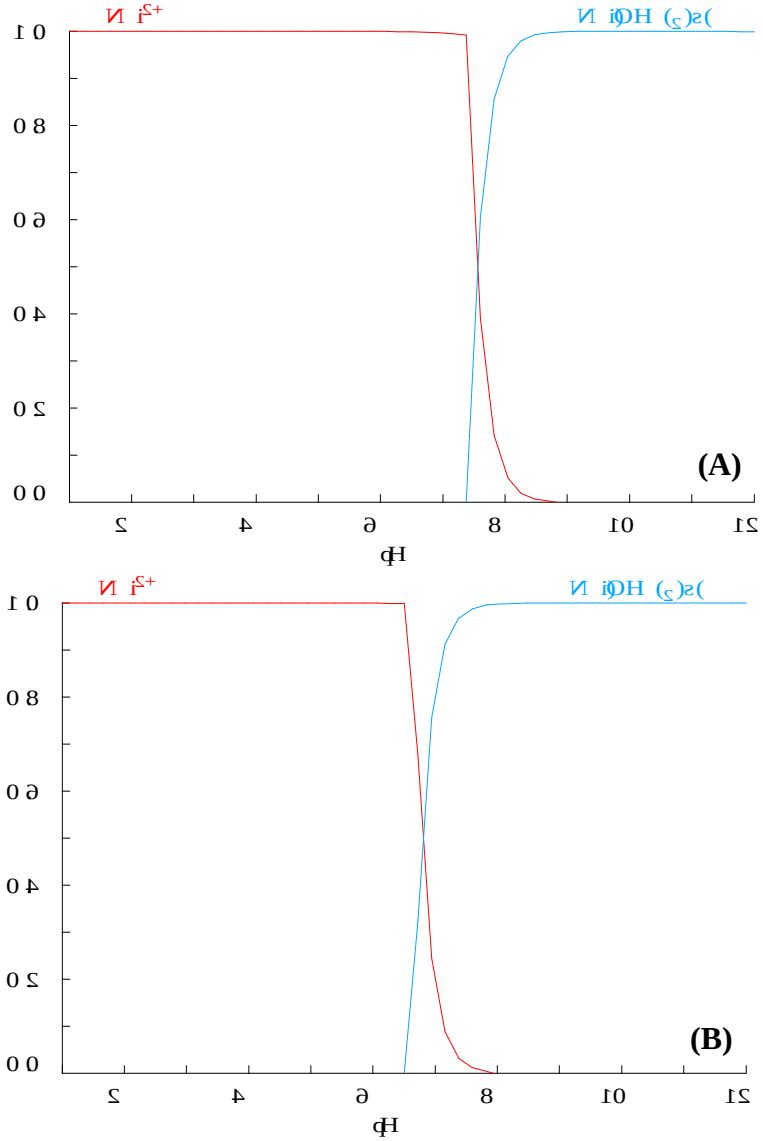
Nas Figuras 16 e 17 é possível observar diagramas de equilíbrio químico, obtidos a partir do software *HYDRA & MEDUSA*, para o Cd^{+2} e o Ni^{+2} na menor e maior concentração de 3 $mg.L^{-1}$ e 100 $mg.L^{-1}$, respectivamente, visando a garantia de um processo de adsorção sem a ocorrência da precipitação desses metais em uma determinada faixa de pH.

Figura 16 - Diagrama de especiação do Cd^{+2} para o equilíbrio químico (A) menor concentração (3 $mg.L^{-1}$) de Cd^{+2}; (B) maior concentração (100 $mg.L^{-1}$) de Cd^{+2}.



No diagrama de especiação de Cd^{+2} (Figura 16) observou-se que para as concentrações avaliadas (3 $mg.L^{-1}$ e 100 $mg.L^{-1}$) não deve ocorrer precipitação até pH 8. É possível observar também que com a diminuição da concentração de nitrato de cádmio apareceu outra espécie iônica deste metal ($CdOH^{+}$). No geral, para pH superior a 8,5 ocorre a formação da espécie $Cd(OH)_2$ na forma de precipitado, mesmo que ainda existam íons Cd^{+2} na solução. Assim sendo, é necessário que se trabalhe a um pH inferior a 8,0 para evitar a coexistência de dois fenômenos: adsorção e precipitação.

Figura 17 - Diagrama de especiação do Ni^{+2} para o equilíbrio químico (A) menor concentração (3 $mg.L^{-1}$) de Ni^{+2}; (B) maior concentração (100 $mg.L^{-1}$) de Ni^{+2}.



Para o Ni^{+2} (Figura 17), observa-se que a precipitação desse metal ocorre com o surgimento da espécie $Ni(OH)_2$, a partir de pH 7,5 e 7,0 para a menor e maior concentração, respectivamente. Sendo preferível trabalhar em pH abaixo de 7,0, para evitar a precipitação do Ni^{+2}.

As soluções contendo os íons metálicos foram utilizadas nos pH naturais das mesmas de 4,2 e 5,0 para o Cd e para o Ni, respectivamente, já que ambos estão abaixo da faixa de precipitação dos metais. Além disso, como os adsorventes estão carregados negativamente, conforme observado no ponto de carga zero, quando em contato com as soluções metálicas, não aumentam o pH do meio.

4.2.2 Avaliação da relação massa/volume dos adsorventes

Os resultados da avaliação da massa dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} na adsorção de Cd^{+2} e Ni^{+2} estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18 - Influência da massa dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para adsorção de Cd^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,05 a 0,8 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 6 h, Velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2.

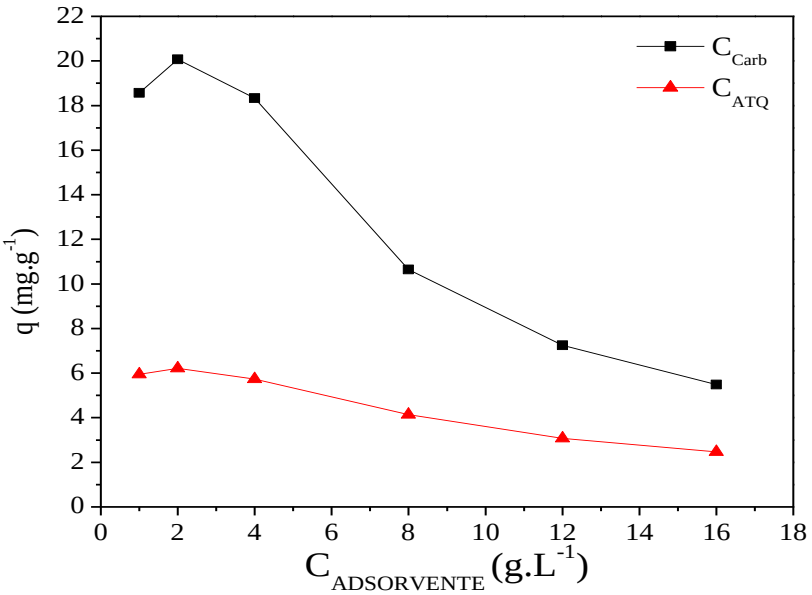
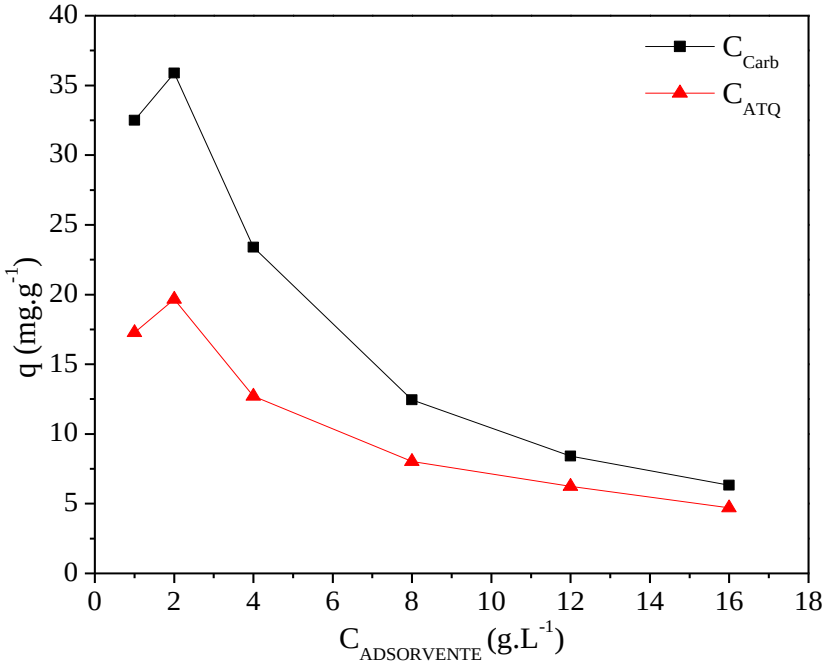


Figura 19 – Influência da massa dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para adsorção de Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,05 a 0,8 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 6 h, Velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0.



De acordo com as Figuras 18 e 19, a maior capacidade adsortiva (*q*, $mg.g^{-1}$) foi de 0,1 g em 50 mL de solução (2 $mg.L^{-1}$) para ambos os metais, nas condições estudadas, conforme apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Capacidade adsortiva ($mg.g^{-1}$) dos adsorventes C_{Carb} e C_{ATQ} para massa de 0,1g dos adsorventes.

Carvões	**Cd^{+2}**	**Ni^{+2}**
C_{Carb}	20,1	35,9
C_{ATQ}	6,2	19,7

Observou-se que o C_{Carb}, embora com menor área superficial e volume dos poros, foi o material que obteve maior capacidade adsortiva em relação ao C_{ATQ}. Tais resultados foram obtidos, possivelmente, devido os sítios do C_{ATQ} terem sido preenchidos com íons H^+ devido a ativação ácida e tais íons contribuíram para uma menor adsorção dos metais no adsorvente.

Tendo em vista que a melhor capacidade adsortiva foi obtida para o C_{carb} para ambos os metais, os estudos cinéticos (monocomponente para Cd^{+2} e Ni^{+2}), de equilíbrio e termodinâmicos (monocomponente para Cd^{+2} e Ni^{+2} e bicomponente para Cd^{+2} + Ni^{+2}) foram realizados apenas para o C_{Carb}.

4.2.3 Estudo cinético de adsorção monocomponente para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2}

Visando a obter o tempo necessário para que o processo adsortivo atingisse o equilíbrio foi realizado o estudo cinético conforme apresentado nas Figuras 20 e 21 utilizando o C_{Carb} na presença de Cd^{+2} e Ni^{+2}, respectivamente.

Figura 20 - Evolução cinética de adsorção do Cd^{+2} para o C_{carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 3 $mg.L^{-1}$; 5 $mg.L^{-1}$; 10 $mg.L^{-1}$; 15 $mg.L^{-1}$; 20 $mg.L^{-1}$; 25 $mg.L^{-1}$; 40 $mg.L^{-1}$; 60 $mg.L^{-1}$; 80 $mg.L^{-1}$; 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2.

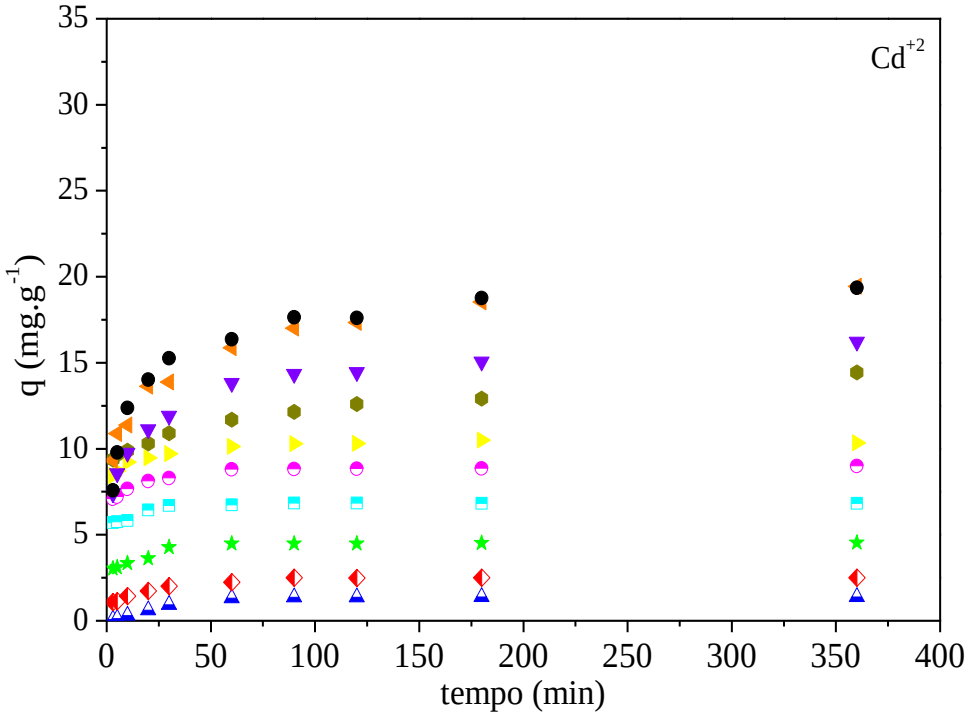
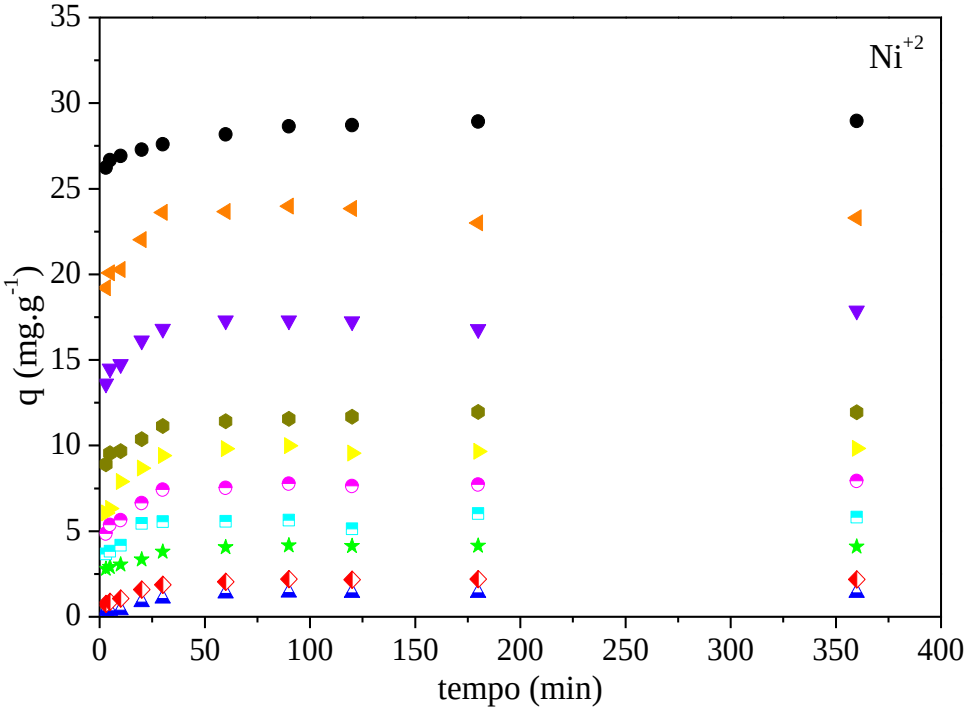


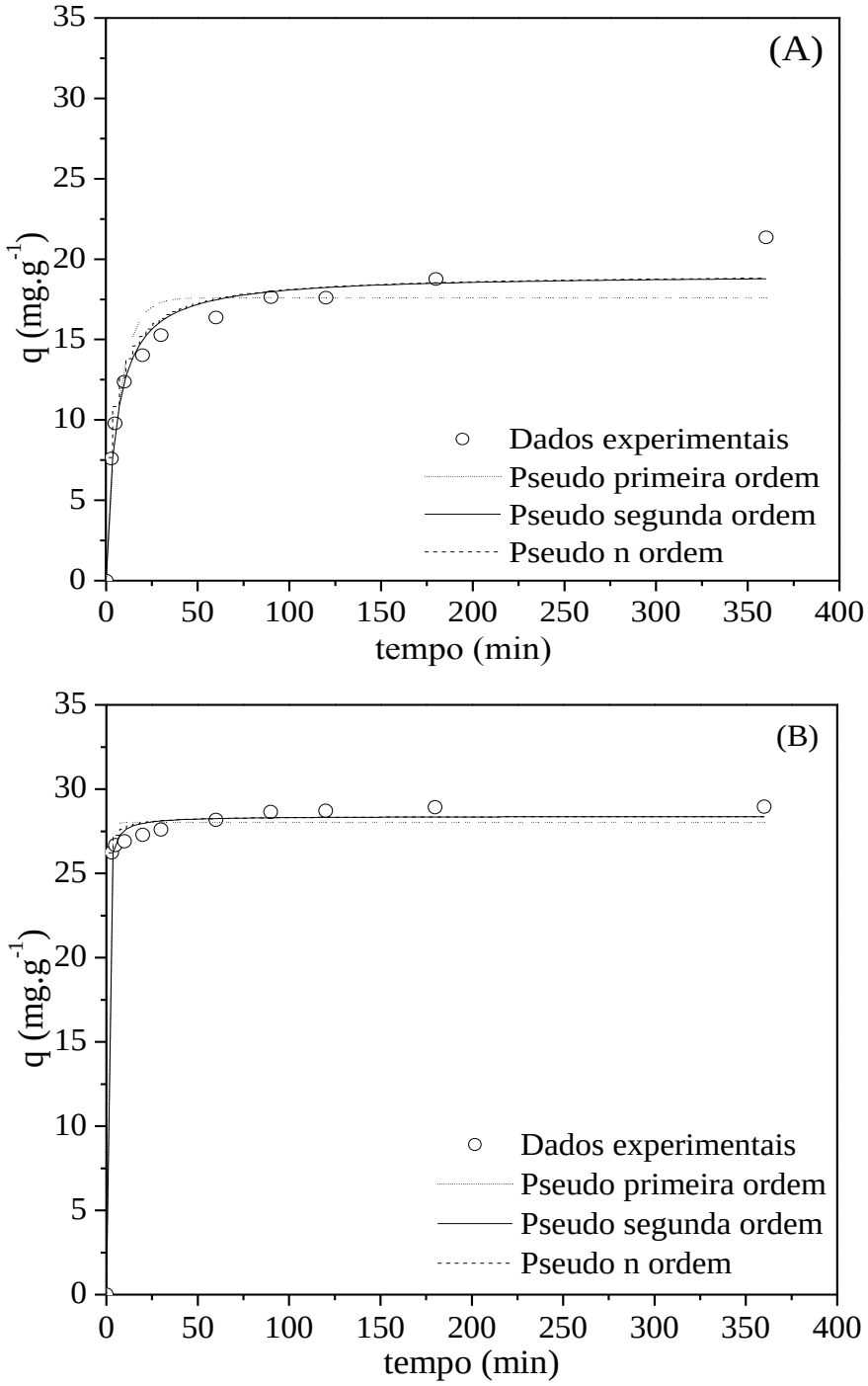
Figura 21 - Evolução cinética de adsorção do Ni^{+2} para o C_{carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 3 $mg.L^{-1}$; 5 $mg.L^{-1}$; 10 $mg.L^{-1}$; 15 $mg.L^{-1}$; 20 $mg.L^{-1}$; 25 $mg.L^{-1}$; 40 $mg.L^{-1}$; 60 $mg.L^{-1}$; 80 $mg.L^{-1}$; 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0.



Constatou-se pela Figura 20, que o sistema atingindo o equilíbrio próximo dos 90 minutos para a adsorção do Cd^{+2} e para o Ni^{+2} (Figura 21) o equilíbrio foi próximo dos 60 minutos. Observou-se que nos primeiros minutos ocorre a maior parte da adsorção, esse comportamento possivelmente é devido a presença de sítios ativos livres no início do processo adsortivo que com o passar do tempo começa a diminuir contribuindo para a redução da velocidade de adsorção, além de ocorrer forças repulsivas das moléculas já adsorvidos inicialmente.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e pseudo *n* ordem foram ajustados aos dados experimentais da evolução cinética para C_{Carb} e C_0 igual a 100 $mg.L^{-1}$ (concentração que obteve os melhores resultados de capacidade adsortiva) e estão apresentadas na Figura 22 para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2}.

Figura 22 - Evolução dos modelos cinéticos de adsorção do C_{Carb} (A) para o Cd^{+2} (B) para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 para o Cd^{+2} e 5,0 para o Ni^{+2}.



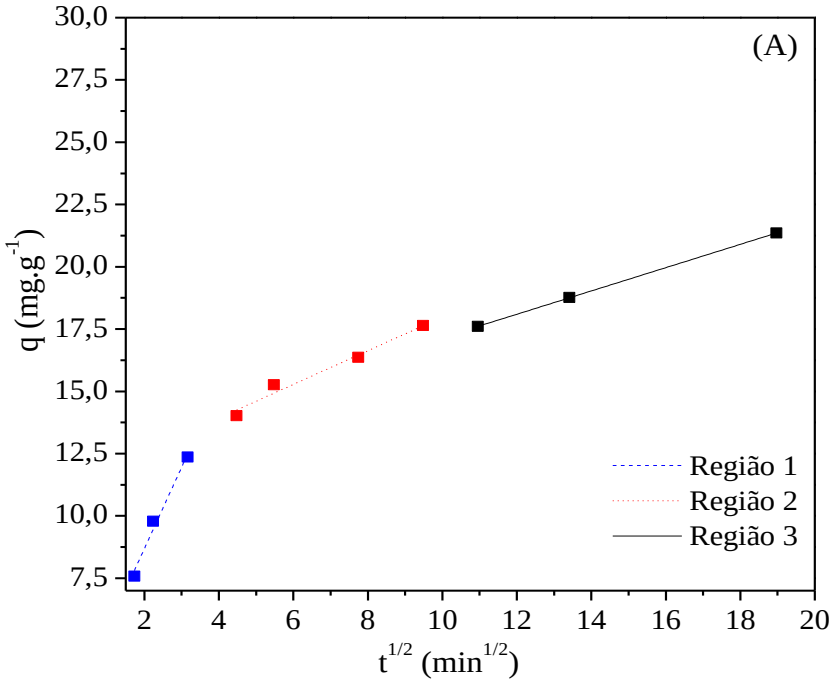
Os valores de *n* do modelo pseudo *n* ordem ficaram em torno de 2,00, indicando que este modelo se sobrepõe ao pseudo segunda ordem conforme pode ser constatado na Figura 22 e pelo *teste F* considerando um nível de confiança de 95%, uma vez que o $F_{Cal} < F_{Tab}$ (3,18) (APÊNDICE A). Além disso o $q_{experimental}$ se aproximou mais do $q_{ecalculado}$ do modelo de pseudo segunda ordem indicando maior ajuste dos dados a este modelo. Tal comportamento indica que a maior taxa de adsorção ocorreu no início do processo o que está de acordo com Tseng *et al*. (2014). Os parâmetros dos modelos cinéticos avaliados para todas as concentrações (3 a 100 $mg.L^{-1}$) do processo adsortivo de Cd^{+2} ou Ni^{+2} em C_{Carb} e o *teste F* estão no APÊNDICE A.

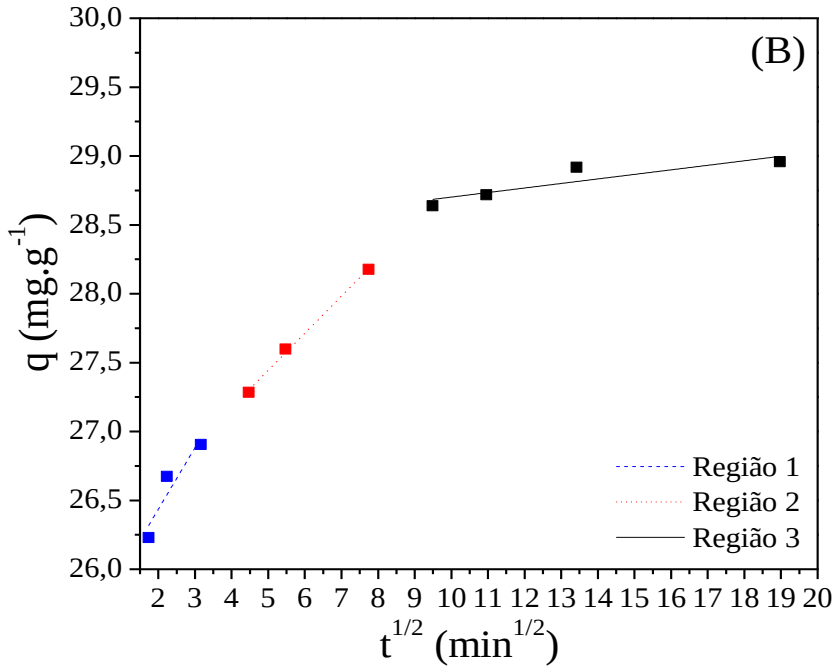
Dentre os modelos avaliados, o de pseudo primeira ondem foi o que obteve maior resíduo (S_R^2) e não obteve um bom ajuste aos dados experimentais para as concentrações 5, 20 e 25 $mg.L^{-1}$ para o Cd^{+2} e 20, 25 e 60 $mg.L^{-1}$ para o Ni^{+2} apresentando uma diferença significativa tendo em vista que o $F_{Cal} > F_{Tab}$ (3,18).

Como pode ser observado no APÊNDICE A, a velocidade de adsorção (*h*) foi calculada com base em parâmetros da cinética de adsorção do modelo de pseudo segunda ordem. Observa-se que apenas para o Ni^{+2} ocorre uma relação da velocidade inicial de adsorção com a concentração do metal, pois quanto maior a concentração do Ni^{+2}, maior foi a velocidade de adsorção calculada, a mesma relação não foi observada para o Cd^{+2}.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (q_t *versus* $t^{1/2}$) está apresentado na Figura 23 para concentração dos metais de 100 $mg.L^{-1}$.

Figura 23 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_{Carb} (A) para o Cd^{+2} e (B) para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 3 a 360 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2 para o Cd^{+2} e 5,0 para o Ni^{+2}.





É possível observar na Figura 23 a presença de 3 regiões lineares. A primeira se refere a fase de adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda é a fase em que a adsorção é controlada pela difusão intraparticular e, por fim, a terceira região consiste na fase final de equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar, uma vez que a concentração de soluto na solução já é extremamente baixa. Gama (2016) obteve resultados semelhantes ao estudar a remoção de fenol e de Cd^{+2} a partir de casca de amendoim carbonizada e ativada fisicamente com CO_2.

Observa-se também que nenhuma região linear passa através da origem, indicando que a difusão intrapartícula não é a única etapa controladora do processo de adsorção conforme Macías-García *et al.* (2016).

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris de cada região separadamente, para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2}.

Tabela 4 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris para C_{Carb} na presença de Cd^{+2} e de Ni^{+2} com concentração inicial de 100 $mg.L^{-1}$.

Cd^{+2}			
Parâmetros C_{Carb}	k_{dif} $mg.(g.min^{0.5})^{-1}$	C $(mg.g^{-1})$	R^2
Região 1	3,27 ± 0,40	2,13 ± 0,99	0,97
Região 2	0,68 ± 0,08	11,23 ± 0,54	0,96
Região 3	0,47 ± 0,00	12,48 ± 0,01	0,99
Ni^{+2}			
Parâmetros C_{Carb}	k_{dif} $mg.(g.min^{0.5})^{-1}$	C $(mg.g^{-1})$	R^2
Região 1	0,45 ± 0,16	25,54 ± 0,40	0,77
Região 2	0,27 ± 0,01	26,10 ± 0,08	0,99
Região 3	0,03 ± 0,01	28,37 ± 0,16	0,69

Com o aumento nos valores da constante *C* da primeira para a terceira região em ambos os metais, conforme observados na Tabela 4, é possível afirmar que houve aumento da camada limite na região, e consequentemente maior resistência à difusão. Observa-se ainda que o comportamento inverso ocorre para k_{dif}, ao passo que Cd^{+2} e Ni^{+2} são adsorvidos. Isso ocorre

devido à baixa concentração de adsorvato na solução à medida que o tempo aumenta e o adsorvente já tem aderido à sua superfície parte do adsorvato.

4.2.4 Estudo de equilíbrio de adsorção monocomponente para o Cd^{+2} e para o Ni^{+2}

No estudo do equilíbrio de adsorção os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados experimentais do estudo cinético no tempo de equilíbrio de 90 minutos para o Cd^{+2} (Figura 24) e de 60 minutos para o Ni^{+2} (Figura 25).

Figura 24 - Isoterma de adsorção para o Cd^{+2} com os ajustes não lineares dos modelos para o C_{Carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 4,2.

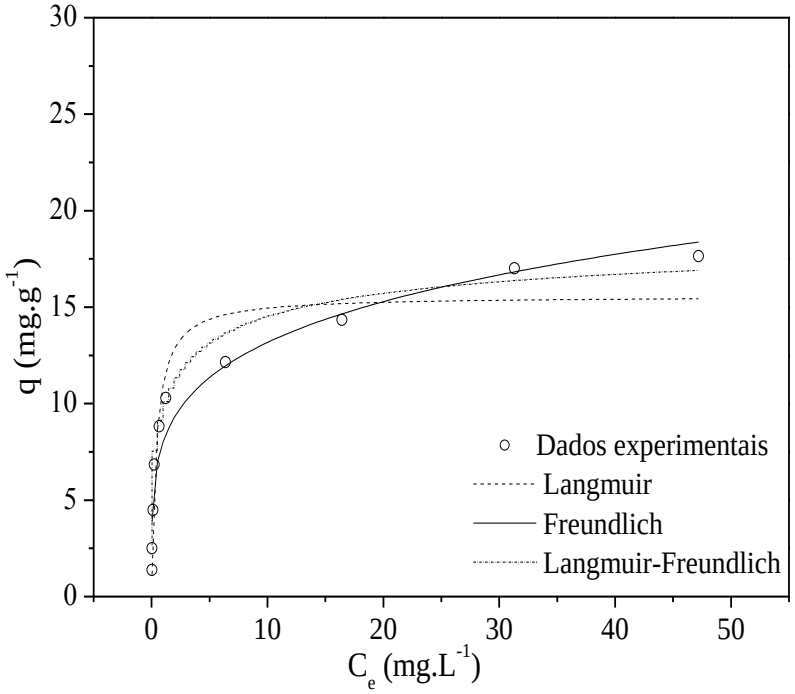
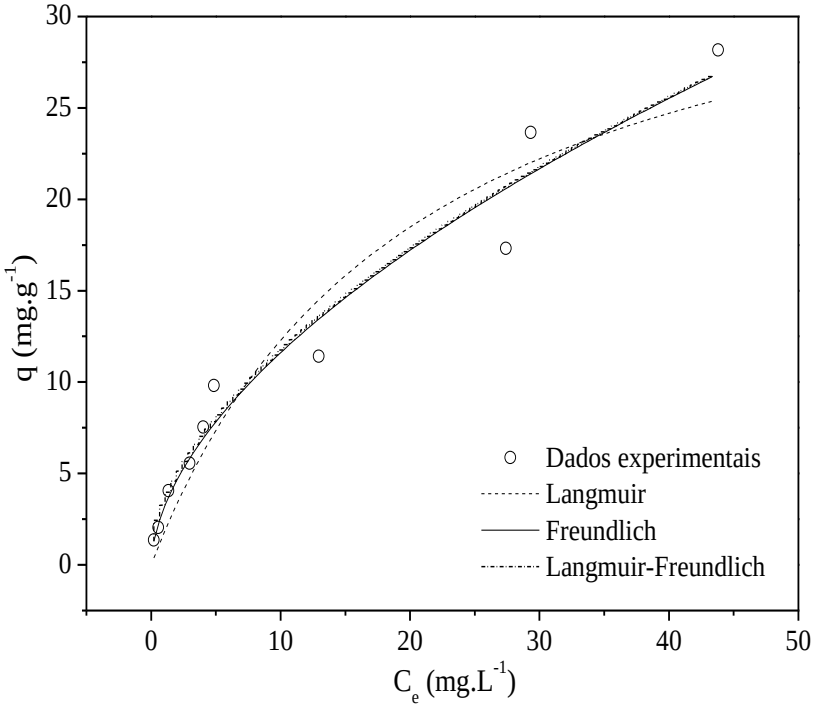


Figura 25 - Isoterma de adsorção para o Ni^{+2} com os ajustes não lineares dos modelos para o C_{Carb}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 60 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm, pH da solução = 5,0.



De acordo com a Figura 24 é possível observar que, para o Cd^{+2}, não ocorre sobreposição dos modelos, em contrapartida, na Figura 25, para o Ni^{+2}, ocorre a sobreposição dos modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich. Os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_{Carb} na remoção de Cd^{+2} e Ni^{+2}.

Modelos	Parâmetros	Cd^{+2}	Ni^{+2}
Langmuir	$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	15,57 ± 0,85	37,26 ± 7,06
	K_L (L.g^{-1})	2,40 ± 0,66	0,05 ± 0,02
	S_R^2	20,07	49,00
	R^2	0,93	0,93
Freundlich	K_F (L.g^{-1})	8,04 ± 0,56	3,13 ± 0,59
	N	4,66 ± 0,50	1,76 ± 0,18
	S_R^2	16,41	26,03
	R^2	0,94	0,96
Langmuir-Freundlich	$q_{máx}$	19,70 ± 2,64	9901,66 ± 0,00
	K_{FL}	0,87 ± 0,30	0,00 ± 0,08
	N	1,99 ± 0,42	1,76 ± 0,70
	S_R^2	7,75	26,06
	R^2	0,97	0,95
	$F_{cal(L-F)}$	1,22	1,88
	$F_{cal(L-LF)}$	2,59	1,88
	$F_{cal(F-LF)}$	2,12	1,00
	F_{Tab}	3,18	3,18

Observa-se na Tabela 5 que não houve diferença significativa pelo teste *F* para os três modelos avaliados, uma vez que $F_{cal} < F_{Tab}$ (3,18), em um nível de confiança de 95%, para ambos os metais.

Os valores da constante *n* estão entre 1 e 10 indicando que o processo de adsorção do Cd^{+2} e do Ni^{+2} são favoráveis para o adsorvente C_{Carb}. Apesar dos altos valores de *K* e *n* indicarem adsorção elevada no modelo de Freundlich para o Cd^{+2}, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para este metal foi o modelo de Langmuir-Freundlich, tendo em vista o menor resíduo (S_R^2 = 7,75) e maior do coeficiente de correlação (R^2= 0,97).

Para o Ni^{+2}, entre os modelos avaliados, os modelos de Freundlich e de Langmuir-Freundlich apresentaram resíduo e coeficiente de correlação semelhantes, no entanto o maior valor de *K* (constante de afinidade), foi obtido para Freundlich.

A eficiência do carvão carbonizado (C_{Carb}) utilizado neste estudo para a adsorção de Cd^{+2} e Ni^{+2} foi comparado com outros trabalhos conforme apresentado nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Capacidade adsortiva para o adsorvente C_{Carb} comparado aos encontrados na literatura para adsorção de Cd^{+2}.

Adsorvente	C_0 ($mg.L^{-1}$)	Relação Massa/Volume	$q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	Referência
Casca de amendoim carbonizada	100	0,1 g/50 mL	17,64	Este trabalho
Casca de laranja carbonizada	100	0,2 g/ 100 mL	21,59	Tran, You e Chao (2016)
Casca de noz-pecan carbonizada	1 M	2g / 1000 mL	0,02 $mmol.g^{-1}$ (2,25)	Aguayo-Villarreal *et al*., (2017)

Tabela 7 - Capacidade adsortiva para o adsorvente C_{Carb} comparado aos encontrados na literatura para adsorção de Ni^{+2}.

Adsorvente	C_0 ($mg.L^{-1}$)	Relação Massa/Volume	$q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	Referência
Casca de amendoim carbonizada	100	0,1 g/50 mL	28,64	Este trabalho
Espécie de bambu (*Melocanna bacífera*) carbonizada	30	0,4g / 100 mL	9,53	Prasad *et al*., (2011)
Casca de noz-pecan carbonizada	1 M	2g / 1000 mL	0,12 $mmol.g^{-1}$ (7,04)	Aguayo-Villarreal *et al*., (2017)

A capacidade adsortiva do Cd^{+2} e do Ni^{+2} para C_{Carb} é superior à encontrada por Aguayo-Villarreal *et al*., (2017) e Prasad *et al*., (2011) e inferior à encontrada por Tran, You e Chao (2016). Visto que é um resíduo, ou seja, uma matéria-prima de baixo custo, o carvão obtido a partir da casca de amendoim apresenta-se como um adsorvente promissor para remoção de Cd^{+2} e de Ni^{+2} de efluentes industriais.

4.2.5 Avaliação da adsorção bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2})

Os resultados dos estudos realizados em sistema bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}) realizados no tempo 90 minutos, para Cd^{+2} e Ni^{+2} nas mesmas concentrações, e a comparação desses resultados com os estudos monocomponentes para cada metal estão apresentados nas Figuras 26 e 27 para Cd^{+2} e Ni^{+2}, respectivamente.

Figura 26 - Isotermas de adsorção para o adsorvente C_{Carb} (■) em sistema monocomponente para o Cd^{+2} na concentração de 100 $mg.L^{-1}$ e bicomponentes (Cd^{+2} + Ni^{+2}) nas mesmas concentrações (■) 10 $mg.L^{-1}$; (■) 20 $mg.L^{-1}$; (■) 40 $mg.L^{-1}$; (■) 80 $mg.L^{-1}$ e (■) 100 $mg.L^{-1}$ Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm.

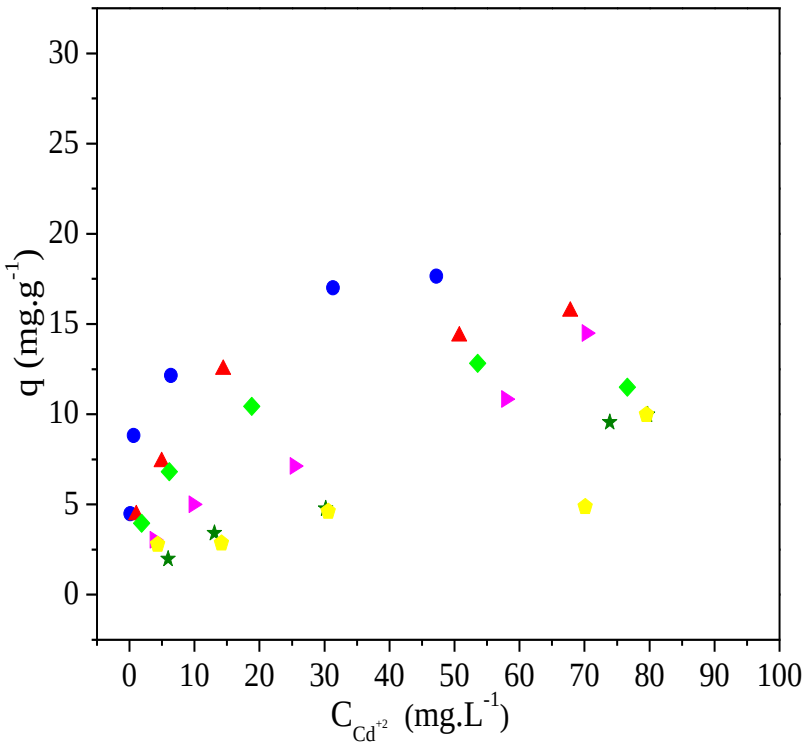
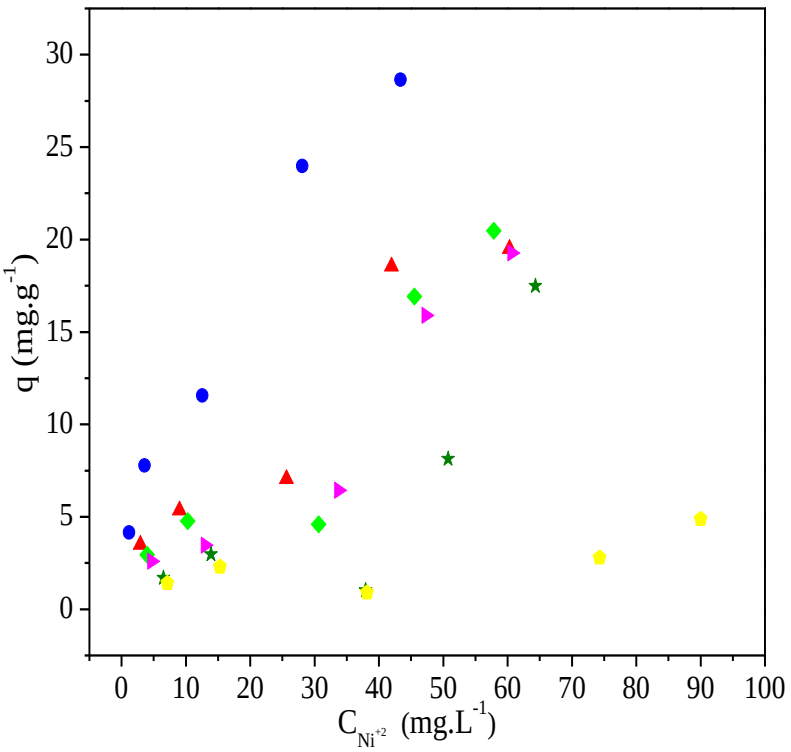


Figura 27 - Isotermas de adsorção para o adsorvente C_{Carb} ( )em sistema monocomponente para o Ni^{+2} na concentração de 100 $mg.L^{-1}$ e bicomponentes (Cd^{+2} + Ni^{+2}) nas mesmas concentrações ( ) 10 $mg.L^{-1}$; ( ) 20 $mg.L^{-1}$; ( ) 40 $mg.L^{-1}$; ( ) 80 $mg.L^{-1}$ e ( ) 100 $mg.L^{-1}$ Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 300 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm.



Conforme apresentado nas Figuras 26 e 27, observa-se a redução da capacidade adsortiva de ambos os metais, Cd^{+2} e Ni^{+2}, em sistema bicomponente, nas mesmas concentrações, quando comparado aos valores obtidos para os metais em sistema monocomponente, constatando o efeito antagônico na mistura. Os resultados para as diferentes concentrações conforme Tabela 1 (Item 3.4.4) estão apresentados nos APÊNDICES B e C

.

Hossain *et al*., (2014) obtiveram resultados semelhantes ao realizarem um experimento a partir de resíduo de repolho, como biomassa precursora, em sistema de adsorção mono e multicomponente, com Cu, Pb, Zn e Cd.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de capacidade adsortiva em sistema monocomponente e bicomponente apenas para as mesmas concentrações de Cd^{+2} e Ni^{+2} (Tabela1, Item 3.4.4, destacados em negrito).

Tabela 8 - Dados da capacidade adsortiva (q_e, $mg.g^{-1}$) em sistemas mono e bicomponentes em C_{Carb} para o Cd^{+2}, Ni^{+2} e Cd^{+2} + Ni^{+2}, nas mesmas concentrações ($mg.L^{-1}$).

C_0	Monocomponente		Bicomponente		Diferença %	
	q_e (Cd^{+2})	q_e (Ni^{+2})	q_e (Cd^{+2})	q_e (Ni^{+2})	Cd^{+2}	Ni^{+2}
10	4,5	4,2	4,4	3,5	2,2	16,7
20	8,8	7,8	6,8	4,8	22,7	38,5
40	12,1	11,6	7,1	6,4	41,3	44,8
80	17,0	24,0	9,6	8,1	43,5	66,2
100	17,6	28,6	10,0	4,9	43,2	82,9

Observa-se a partir dos dados apresentados na Tabela 8 que, quando em sistema bicomponente, a capacidade adsortiva do Cd^{+2} é maior que do Ni^{+2}. Isso ocorre, possivelmente, devido ao tamanho do raio iônico dos metais, um uma vez que o do Cd^{+2} é maior (raio iônico = 0,97 Å) e sua adsorção na superfície é favorecida impedindo que íons menores (raio iônico do Ni^{+2} = 0,69) sejam adsorvidos nos poros. Taha *et al*. (2016) obtiveram resultados e comportamentos semelhantes ao ativar Ca-bentonita, um tipo de argila, com carbonato de sódio a 7,5% para remoção de Pb (II), Cd (II) e Ni (II), em água do mar contaminada, por sistema multicomponente e obteve capacidade adsortiva 5,43 mg.g-1, 3,14 mg.g-1 e 2,77 $mg.g^{-1}$, respectivamente, para concentração inicial de 10 $mg.L^{-1}$.

Além disso, íons metálicos de menor raio, neste caso o Ni^{+2}, tem maior energia de hidratação portanto, forma maior número de aquocomplexo com a água da dissolução enquanto que o Cd^{+2} forma menos aquocomplexos facilitando a interação com o adsorvente conforme observado por Díaz (2013).

4.2.6 Avaliação da influência da temperatura

Os dados obtidos na avaliação da influência da temperatura no processo adsortivo estão apresentados nas Figuras 28 e 29, para Cd^{+2} e Ni^{+2}, respectivamente, em sistema mono e bicomponente para o C_{Carb}.

Figura 28 - Avaliação da influência da temperatura em sistema mono e bicomponente para o Cd^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 150 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm.

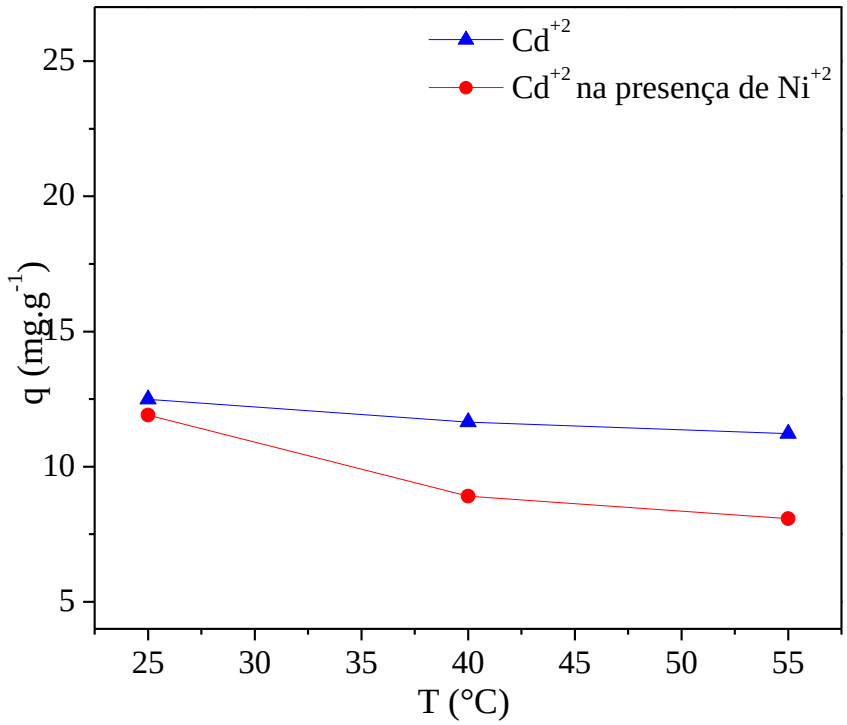
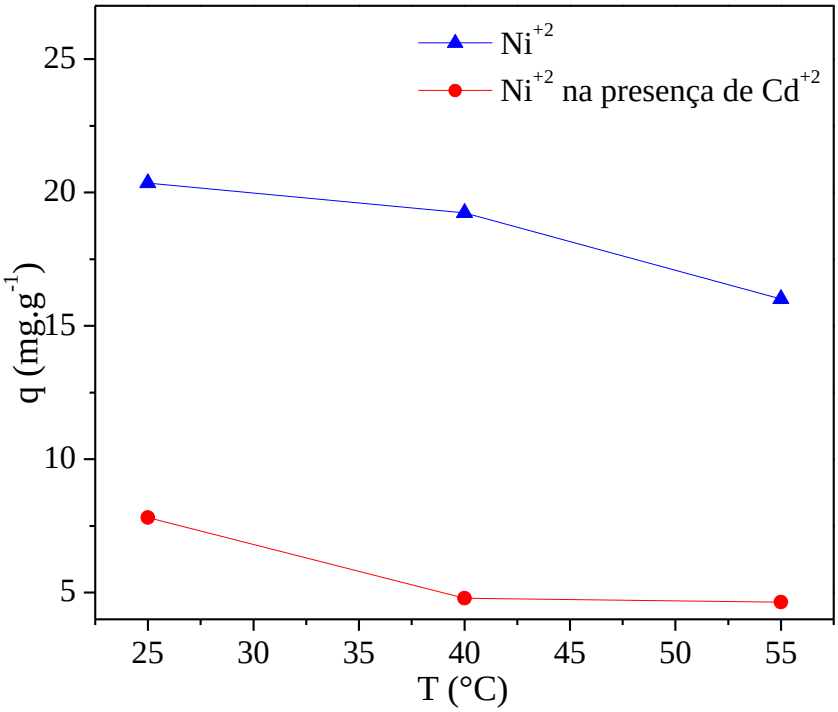


Figura 29 - Avaliação da influência da temperatura em sistema mono e bicomponente para o Ni^{+2}. Condições operacionais: Massa do adsorvente = 0,1 g, Volume da solução = 50 mL, C_0 da solução = 100 $mg.L^{-1}$; Tempo de contato = 90 min, velocidade de agitação: 150 rpm, granulometria de 0,150-0,212 mm.



Conforme Figuras 28 e 29, a avaliação foi realizada em 3 temperaturas diferentes (25°C, 40°C e 55°C) e mostra a diminuição da capacidade adsortiva com o aumento da mesma, indicando que o processo de adsorção desses metais foi de natureza exotérmica (fisissorção). A diminuição da adsorção com o aumento da temperatura pode ser devido ao enfraquecimento das forças de ligação entre os sítios ativos dos adsorventes e o adsorvato. Resultado semelhante foi obtido por Taha *et al*. (2016) para Ni^{+2} e Pb^{+2} utilizando 0,25 g de Ca-bentonita, um tipo de argila, ativado com carbonato de sódio a 7,5% em 100 mL de solução. E por Abdelwahab *et al*. (2015) para o Cd^{+2} utilizando folha de goiabeira *in natura* e ativada quimicamente com NaOH 1 M em 50 mL de solução.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

A capacidade adsortiva da casca de amendoim lavada, seca e triturada (C_A), casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}), e carvão da casca de amendoim ativado quimicamente com ácido H_3PO_4 (C_{ATQ}) foram avaliados para remoção do Cd^{+2} e/ou Ni^{+2} em soluções aquosas.

A caracterização textural apresentou a modificação na estrutura do material após ativação, decorrente do aumento da área superficial e do volume dos poros. Os adsorventes foram classificados como mesoporosos tendo por característica a histerese. Nos difratogramas de raios-X observou-se que o adsorvente foi classificado como amorfo. Espectro de infravermelho por transformada de Fourier permitiu evidenciar a estrutura do adsorvente através da intensidade dos picos que confirmaram a presença de celulose, lignina e hemicelulose.

Os valores de pHpcz para C_{Carb} e C_{ATQ} demonstraram modificação na superfície do material após ativação o que foi evidenciado nas caracterizações dos adsorventes. No estudo da influência da massa do adsorvente, a maior quantidade de Cd^{+2} e Ni^{+2} adsorvidas ocorreu na massa de 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução de concentração 100 $mg.L^{-1}$ e pH natural de 4,2 e 5,0, respectivamente.

O tempo de contato para o sistema atingir o equilíbro foi de 60 minutos para o Cd^{+2} e de 90 minutos para o Ni^{+2}. Ocorreu diferença significativa entre o modelo de pseudo primeira ordem em relação ao pseudo segunda e *n* ordem apenas nas concentrações 5, 20 e 25 $mg.L^{-1}$ para o Cd^{+2} e 20, 25 e 60 $mg.L^{-1}$ para o Ni^{+2}. Sendo o modelo de pseudo segunda ordem o que melhor se ajustou para ambos os metais. Pelo ajuste do modelo de Werber-Morris, foi evidenciado que mais de uma etapa controla o processo de adsorção.

No estudo do equilíbrio, não houve diferença significativa entre os modelos estudados. A capacidade adsortiva máxima do C_{Carb} para o Cd^{+2} foi de 17,64 $mg.g^{-1}$ e para o Ni^{+2} foi de 28,64 $mg.g^{-1}$. O sistema bicompoconte demonstrou que a mistura (Cd^{+2} + Ni^{+2}) teve efeito antagônico.

O efeito da temperatura no processo de adsorção foi de natureza exotérmica. Tratou-se de uma adsorção física para a casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}).

Foi agregado valor a um resíduo agroindustrial abundante como precursor para preparação de adsorvente, que apresentou eficiência na remoção de Cd^{+2} e de Ni^{+2} em sistema mono e bicomponentes. Incentivando a compatibilização das questões ambientais, uma vez, que um resíduo pode ser utilizado na remoção de metais pesados em soluções aquosas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar os modelos de isotermas de adsorção em suas formas não linearizadas e determinar a capacidade máxima adsortiva para sistemas bicomponentes, visando uma maior representação da realidade em efluentes industriais. Determinar os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção também é fundamental para a definição da viabilidade do uso da casca de amendoim como adsorvente, pois se o processo global de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs negativa, ele é termodinamicamente favorável e, portanto, viável.

Um estudo que também pode ser agregado ao presente trabalho é a aplicação do carvão da casca de amendoim ativado fisicamente a fim de verificar se com esse processo ocorre uma maior adsorção dos metais em estudo, pela maior formação de micro ou mesoporos.

Devido a menor capacidade adsortiva do C_{ATQ} em relação ao C_{Carb}, faz-se necessária a determinação da acidez do C_{ATQ} para comprovar se os sítios ativos do adsorvente foram preenchidos com íons H^+ contribuindo para uma menor adsorção dos metais neste adsorvente.

Realizar estudos em leito fixo, propondo a possibilidade de dimensionamento, avaliando se a capacidade adsortiva permanece inalterada com a variação de vazão e concentração, tendo em vista que a avaliação em batelada não representa a realidade da indústria.

Por fim, estudar a possibilidade de regeneração ou destinação para os adsorventes após o uso, para que este resíduo não seja um novo poluente para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ABBASI, Z.; ALIKARAMI, M.; NEZHAD, E. R.; MORADI, F.; MORADI, V. Adsorptive Removal of Co^{2+} and Ni^{2+} by Peels of Banana from Aqueous Solution. **Universal Journal of Chemistry**, v. 1(3), p. 90-95, 2013

ABDELWAHAB, O.; FOUAD, Y. O.; AMIN, N. K.; MANDOR, H. Kinetic and Thermodynamic Aspects of Cadmium Adsorption onto Raw and Activated Guava (Psidium Guajava) Leaves. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, p. 351-358, 2015.

ABDEL-KARIM, A.-A. M.; ZAKI, A. A.; ELWAN, W.; EL-NAGGAR, M. R.; GOUDA, M. M. Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 391-401, 2016.

AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption removal of zinc (II) from aqueous phase by raw and base modified Eucalyptus sheathiana bark: Kinetics, mechanism and equilibrium study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 336-352, 2016.

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.

AHMED M. J.; THEYDAN S. K. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 84, p. 39–45, 2012.

ALFAYA, A. A. S.; CRUZ, M. A. R. F.; GUERRA, A. R.; ISHIKAWA, D. N.; ALFAYA, R. V. S. Farinha da casca da banana: um biossorvente para metais pesados de baixo custo. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 32, 2009, Fortaleza, **Anais.**

ALSLAIBI, T. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; FOUL, A. A. Microwave irradiated and thermally heated olive stone activated carbon for nickel adsorption from synthetic wastewater: A comparative study. **Alche Journal**, v. 60, p. 237-250, 2014.

ANASTOPOULOS, I.; MASSAS, I.; EHALIOTIS, C. Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 245–254, 2013.

ARAKAWA, F. S.; SHIMABUKU, Q. L.; COLDEBELLA, P. F.; CAMACHO, F. P.; SILVA, F. A.; WURZLER, G. T.; MARTINS, T. B.; BAZANA, S. L.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Carvão ativado granular impregnado com zinco para remoção de bactérias da água para consumo humano**. E-xacta**, v.6, p.1-11, 2013.

ARTHY M.; SARAVANAKUMAR M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189–200, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA DE CHOCOLATES, CACAU, AMENDOIM BALAS E DERIVADOS (ABICAB). **Produção brasileira deve crescer 55%.** 2012. Disponível em <http://www.abicab.org.br/amendoim/producao-brasileira-deve-crescer-55/>, acesso em: 15 de novembro de 2014.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIM, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 679-698, 2017.

AZEVEDO, F. A., CHASIN, A. A. M. **Metais:** Metais: gerenciamento da toxicidade. 1ª ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 554p.

AZZINI, A.; GERIN, A. N.; GODOY, I. J. Dimensões das fibras da casca do amendoim. **Bragantia**, v. 42, p. 267-270, 1983.

BELOVA, D.A.; LAKSHTANOV, L. Z.; CARNEIRO, J. F.; STIPP, S. L. S. Nickel adsorption on chalk and calcite. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 170, p. 1-9, 2014.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 88–99, 2015.

BRASIL. **Ministério da Saúde.** Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS. Brasília, DF, 2014.

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

_____. **Presidência da República.** Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Casa Civil, Brasília, DF, 1981.

BRUDEY, T.; LARGITTE, L.; JEAN-MARIUS, C.; TANT, T.; DUMESNIL, P. C.; LODEWYCKX, P. Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 450-463, 2016.

BRUINS, M. R.; KAPIL, S.; OEHME, F. W. Microbial Resistance to Metals in the Environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 45, n. 3, p. 198-207, 2000.

BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium(II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525-4533, 2016.

CAVALCANTE JUNIOR, C. L. Procesos de separación por adsorción: fundamentos y aplicaciones. 2009. Disponível em <http://slideplayer.com.br/slide/2747805/>, acesso em: 15 de dezembro de 2016.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.** 2ª ed. Ampliada São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, 2012, p. 384 – 386.

CAZETTA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M.; KUNITA, M. H.; GUILHERME, M. R.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 117-125, 2011.

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.

COSTA, Y. J.; SOUZA, T. F.; REIS, E. N.; SANTOS, E. J. Uso de mesocarpo de maracujá-amarelo como biossorvente para remoção de cr(vi) de soluções aquosas In: **Congresso Brasileiro de Engenharia**, 11°, Campinas-SP, 2015.

CUSSLER, E. L. **Diffusion**: mass transfer in fluid systems. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova,** v. 28, n° 3, p. 433-437, 2005.

DÍAZ, J. M. R. Caracterização e avaliação das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na remoção dos íons Cd(II), Ni(II) e Zn(II) de soluções aquosas. **Tese de doutorado**. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco. 2013. 173p.

DJILANI C.; ZAGHDOUDIB R.; MODARRESSID A.; ROGALSKID M.; DJAZIA F.; LALLAME A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbono prepared from agricultural waste**. Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 203-212, 2012.

DONG, T.; YANG L.; ZHU, M.; LIU, Z.; SUN, X.; YU, J.; LIU, H. Removal of cadmium(II) from wastewater with gas-assisted magnetic separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 426-432, 2015.

ESTADOS UNIDOS DA AMERICA (EUA). United States Geological Survey (USGS). Mineral Resources Program. **Mineral commodity Summaries 2015**. 2015. Disponível em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>, acesso em: 23 de setembro de 2016.

GEORGIN, J.; DOTTO, G. L.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 266-275, 2016.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharias das reações químicas.** 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 853p.

FOUST. S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRAGA, A. C. Valorização de matérias primas residuais: Geração de adsorventes e catalisadores. **Dissertação de mestrado profissional.** Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013. 230p.

GAMA, B. M. V. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd^{+2}**. Dissertação de Mestrado**. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2016. 99p.

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

GOMIDE, R. **Operações unitárias:** operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GONZALEZ, M. F. E.; CID, A. A. P. **Adsorbentes de origen natural para la eliminación de colorantes textiles**. In: REINOSO, F. R. Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes. Espanha: CYTED, 2005. 262p.

GUO, H.; ZHANG, S.; KOU, Z.; ZHAI, S.; MA, W.; YANG, Y. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 177-485, 2015.

HAN, R.; ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactante-modified peanut husk in batch mode. **Aarabian Journal of Chemistry**, 2014.

HOLAIL, H.; SHEETA, I.; KABBANIB, A. Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite. **Energy Procedia**, v. 50, p. 130-138, 2014.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W.S.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; VIGNESWARAN, S.; NGUYEN, T. V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 79-88, 2014.

HSING, T.Y.; PAULA, N. F. **Produção e caracterização de carvão ativado de quatro espécies de bambu**. IV Semana de Tecnologia do Curso de Biocombustíveis da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal. Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, v.3, p. 1-4. 2011.

HU, X.; ZHANG, H.; SUN, Z. Adsorption of low concentration ceftazidime from aqueous solutions using impregnated activated carbon promoted by Iron, Copper and Aluminum. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 332–341, 2017.

HUANG, Y.; HAN, G.; LIU, J.; CHAI, W.; WANG, W.; YANG, S.; SU, S. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 555-564, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento sistemático da produção agrícola.** 2016. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default_publ_completa.shtm>, acesso em: 01 de fevereiro de 2017.

LAGERGREEN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** K Svenska Vetenskapsakad Handl, 1898, 24: 1-39.

LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I.D AND LATAYE, D. H., Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, 90, 710-720, 2009.

LI, B.; LIU, Y.; SUN, X. Adsorption of Hg^{2+} and Cd^{2+} by ethylenediamine modified peanut shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 335-339, 2010.

LINHARES, L. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v.17, p. 49-60, 2008.

LIU, Q.-S; ZHENG, T.; WANG, P.; GUO, L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 233–238, 2010.

LIU, D.; TANG, H.; ZHAO, Y.; CUI, F.; LU, J. Characterization of the adsorption behavior of aqueous cadmium on nanozero-valent iron based on orthogonal experiment and surface complexation modeling. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 1270-1274, 2016.

MACÍAS-GARCÍA, A.; CORZO, M. G.; DOMÍNGUEZ, M. A.; FRANCO, M. A.; NAHARRO, J. M. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 46-55, 2016.

MANEECHAKR, P.; KARNJANAKOM, S. Adsorption behaviour of Fe(II) and Cr(VI) on activated carbon: Surface chemistry, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 106, p. 104-112, 2017.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, 2016.

MARTÍNEZ, M. L.; TORRES, M. M; GUZMÁN, C. A.; MAESTRI, D. M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 23-28, 2006.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR,D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 343, p. 463-473, 2010.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P.B; GORGULHO, H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu+2, Al+3, Ni+2 e Zn+2. **Química Nova,** São Paulo, v. 33, n. 6, p.1279-1284, 2010.

MOGHBELI, M. R.; KHAJEH, A.; ALIKHANI, M. Nanosilica reinforced ion-exchange polyHIPE type membrane for removal of nickel ions: Preparation, characterization and adsorption studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 552-562, 2017.

MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, v. 34, p. 505-509, 1996.

MONTGOMERY, D. C., (2012), **Introdução a Controle Estatistico da Qualidade**, 4th Edition, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2012.

NABARLATZ, D.; CELIS, J.; BONELLI, P.; CUKIERMAN, A. L. Batch and dynamics sorption of Ni(II) ions by activated carbono based on a native lignocellulosic precursor. **Journal of Environmental Management**, v. 97, p. 109-115, 2012.

NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C. A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza:UFC, 2014. 255p.

NAYAK, A.; BHUSHAN, B.; GUPTA, V.; SHARMA, P. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 228-240, 2017.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** 6 ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 1298p.

NOBRE, J. R. C. Produção e qualidade do carvão ativado de resíduos madeireiros de espécies do estado do Pará. **Dissertação de Mestrado**. Lavras, MG: Universidade Federal de Lavras, 2013. 116p.

OBREGÓN-VALENCIA, D.; SUN-KOU, M. R. Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (Mauritia flexuosa) and olive fruit stones (Olea europaea L.). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 2280-2288, 2014.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. **Dissertação de Mestrado**. Piracicaba, SP: Universidade de São Paulo, 2013. 109p.

OLAMA, Z.; KARNIBA, M.; KABBANIB, A.; HOLAILA, H. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. **Energy Procedia**, v. 50, p. 113-120, 2014.

OLIVEIRA, A. O. L.; PACHECO, C. S. V. P.; FERREIRA, A. N.; SILVA, T. S.; NASCIMENTO, G. S.; SANTANA, N. B.; PIRES, A. J. V.; FRANCO, M. Redução dos teores de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim através da fermentação em estado sólido. In: 33ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2010, Anais, Águas de Lindóia: SBQ.

PÃCURARIU C.; MIHOC G.; POPA A.; MUNTEAN S. G.; IANOS R. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. **Chemical Engineering Journal,** v. 222, p. 218–227, 2013.

PASCHOAL, E. C.; DRAGUNSKI, D. C.; SOUZA, J. V. T. M. Biossorção de cobre pela casca de banana modificada In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 33, 2010, Águas de Lindóia, **Anais.**

PATIL, K. P.; PATIL, V. S.; PATIL, N.; MOTIRAYA, V. Adsorption of Copper (cu 2+) & Zinc (zn2+) Metal Ion from Waste Water by Using Soybean Hulls and Sugarcane Bagasse as Adsorbent. **International Journal of Scientific Research and Reviews**, v. 1(2), p. 13-23, 2012.

PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8540-8543, 2008.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo): Universidade Estadual de Santa Catarina. 2008. 70 p.

PETRINIC, I.; KORENAK, J.; POVODNIK, D.; HÉLIX-NIELSEN, C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 292-300, 2015.

PRASAD, M. N. V.; LALHRUAITLUANGA, H.; RADHA, K. Potential of chemically activated and raw charcoals of Melocanna baccifera for removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions. **Desalination**, v. 271, p. 301-308, 2011.

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

RABELO, S. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2007. 150p.

RANDHAWA; N. S.; GHARAMI, K.; KUMAR, M. Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 191-198, 2015.

REGALBUTO J. (2016), *Catalyst preparation: Science and engineering*, CRC Press, New York, 2016.

RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.C.P.; ALVAREZ-MENDES, M.O.; COUTINHO, A.R.; THIM, G.P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 49– 57, 2011.

SALGUEIRO, A. A.; GENEROSO, G. A. Avaliação da capacitação sobre qualidade de água para professores da rede municipal de ensino de Jaboatão dos Guararapes – Pernambuco. In: Encontro das Águas: Água superficial, residual e sedimento. 03, 2007. Recife.

SAMAN, N.; JOHARI, K.; SONG, S.; KONG, H.; CHEU, S.; MAT, H. High removal efficacy of Hg(II) and MeHg(II) ions from aqueous solution by organoalkoxysilane-grafted lignocellulosic waste biomass. **Chemosphere**, v. 171, p. 19-30, 2017.

SANTOS, I. C. A.; MONTEIRO, L. P. C.; MAINIER, F. B.; SANTOS, I. O.; PONTUAL, L. V. Remoção de cádmio, chumbo e cobre de efluentes aquosos por eletrodeposição. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** 55°, Goiânia-GO, 2015.

SARI, A.; TUZEN, M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 63-72, 2014.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz utilizando NaOH**. Dissertação de Mestrado. Vitória, ES: Universidade Federal do Espírito Santo, 2004. 78p.

SELVARAJU, G.; BAKAR, N. K. A. Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 989-999, 2017.

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood forming tissue of pinus koraiensis under inclined condition. **Bioresources**, v. 7, p. 3463-3475, 2012.

SILVA, R. P. Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente. **Tese de doutorado**. Natal, RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010. 101p.

SOLOMONS, T. W. Graham.; FRYHLE, Craig. B. **Química Orgânica.** 9ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 715p.

SOTO M. L.; MOURE A.; DOMINGUEZ H.; PARAJÓ J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption- A review. **Journal of Food Engineering**, v.105, p.1–27, 2011.

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 734-739, 2006.

SUN, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; HUANG, L.; YAO, F.; XU, X. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, p. 521-527, 2012.

TADEPALLI, S.; MURTHY, K. S. R.; VIJAY, P. Removal of Copper and Cadmium from industrial effluents using the mixed adsorbent in batch study. **International Journal of ChemTech Research**, v. 9, p. 691-704, 2016.

TAHA, A. A.; SHREADAH, M. A.; AHMED, A. M.; HEIBA, H. F. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1166-1180, 2016.

TANG B.; LIN Y.; YU P.; LUO Y. Study of aniline/ε-caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: Kinetics and equilibrium. **Chemical Engineering Journal**, v.187, p. 69– 78, 2012.

TANG, J.; Li, Y.; WANG, X.; DAROCH, M. Effective adsorption of aqueous Pb2+ by dried biomass of Landoltia punctata and Spirodela polyrhiza. **Journal of Cleaner Production**, v. 145, p. 25-34, 2017.

TASAR, S.; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1018-1026, 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry,** v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TSENG, R-L; WU, P-H; WUC, F-C; JUANG, R-S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153-161, 2014.

TZVETKOV, G.; MIHAYLOVA, S.; STOITCHKOVA, K.; TZVETKOV, P.; SPASSOV, T. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. **Powder Technology**, v. 299, p. 41-50, 2016.

VÁSQUEZ, M. P.; SILVA, J. N. C.; SOUZA Jr., M. B.; PEREIRA, Jr., N. Enzymatic hydrolysis optimization to ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 136-140, p. 141-154, 2007.

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

WU, M.; GUO, Q.; FU, G. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO2 activation of peanut shells. **Powder Technology**, v. 247, p. 188–196, 2013.

YANG; C.-L.; KRAVETS, G. Removal of cadmium in leachate from waste alumina beads using electrochemical technology. **Chemical Engineering Communications,** v. 189, p. 827-848, 2002 Chem. Eng. Commun., 189 (2002), pp. 827–848

YAO, Z-Y.; Qi, J-H.; WANG, L-H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 137–143, 2010.

YOUSEF R. I., EL-ESWEDB B., AL-MUHTASEBC A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal,** v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

ZHAO, J.; HE, M. C. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni (II) adsorption on the kaolinite (0 0 1) surfasse. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 718-723, 2014.

ZHAO, J.; LIU, J.; Li, N.; WANG, W.; NAN, J.; ZHAO, Z.; CUI, F. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe3O4-MnO2: Adsorption behavior and process study. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 737-746, 2016.

ZHAO, X.; LIU, W.; DENG, Y.; ZHU, J. Y. Low-temperature microbial and direct conversion of lignocellulosic biomass to electricity: Advances and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 268-282, 2017.

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

APÊNDICES

APÊNDICE A - Parâmetros cinéticos da casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}). (Continua)

		Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem			
Inicial ($mg.L^{-1}$)	$q_{experimental}$ (mg.g-1)	$q_{ecalculado}$ ($mg.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	R^2	$q_{ecalculado}$ ($mg.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	R^2
Cd									
3	1,37	1,42 ± 0,04	0,03 ± 0,00	0,04	0,99	1,66 ± 0,10	0,02 ± 0,01	0,12	0,96
5	2,50	2,36 ± 0,10	0,10 ± 0,02	0,50	0,91	2,54 ± 0,07	0,06 ± 0,01	0,16	0,97
10	4,49	4,27 ± 0,15	0,30 ± 0,06	1,45	0,91	4,48 ± 0,11	0,11 ± 0,02	0,52	0,97
15	6,84	6,61 ± 0,13	0,57 ± 0,10	1,14	0,97	6,79 ± 0,08	0,20 ± 0,04	0,38	0,99
20	8,83	8,53 ± 0,17	0,50 ± 0,08	2,06	0,97	8,79 ± 0,11	0,12 ± 0,02	0,58	0,99
25	10,29	9,97 ± 0,17	0,55 ± 0,08	2,03	0,98	10,23 ± 0,10	0,12 ± 0,02	0,57	0,99
40	12,14	11,88 ± 0,48	0,42 ± 0,12	16,25	0,87	12,46 ± 0,44	0,05 ± 0,02	9,32	0,93
60	14,34	13,93 ± 0,62	0,17 ± 0,04	22,52	0,88	14,98 ± 0,44	0,02 ± 0,00	7,39	0,96
80	17,00	16,67 ± 0,88	0,18 ± 0,05	45,92	0,84	18,00 ± 0,73	0,01 ± 0,00	20,23	0,93
100	17,64	17,60 ± 0,76	0,14 ± 0,03	31,58	0,90	19,06 ± 0,57	0,01 ± 0,00	11,25	0,97
Ni									
3	1,41	1,41 ± 0,04	0,05 ± 0,00	0,05	0,98	1,57 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,10	0,96
5	2,19	2,13 ± 0,06	0,08 ± 0,01	0,16	0,97	2,31 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,07	0,99
10	4,16	3,88 ± 0,14	0,31 ± 0,06	1,24	0,91	4,08 ± 0,10	0,12 ± 0,03	0,45	0,97
15	5,64	5,51 ± 0,17	0,26 ± 0,04	1,90	0,93	5,76 ± 0,14	0,08 ± 0,02	0,96	0,96
20	7,78	7,41 ± 0,23	0,27 ± 0,04	3,29	0,93	7,79 ± 0,14	0,06 ± 0,01	0,91	0,98
25	10,00	9,49 ± 0,22	0,25 ± 0,03	3,05	0,96	9,93 ± 0,13	0,04 ± 0,00	0,77	0,99
40	11,55	11,23 ± 0,26	0,46 ± 0,08	4,76	0,96	11,63 ± 0,17	0,08 ± 0,01	1,54	0,99
60	17,32	16,78 ± 0,32	0,49 ± 0,07	7,24	0,97	17,28 ± 0,20	0,06 ± 0,01	2,17	0,99
80	23,97	22,92 ± 0,42	0,53 ± 0,08	12,69	0,97	23,55 ± 0,29	0,05 ± 0,01	4,57	0,99
100	28,64	28,03 ± 0,26	0,86 ± 0,12	5,10	0,99	28,39 ± 0,19	0,12 ± 0,02	2,05	1,00

APÊNDICE A - Parâmetros cinéticos da casca de amendoim carbonizada (C_{Carb}). (Continuação)

Inicial	Pseudo *n* ordem						Teste F				H
	$q_{experimental}$	$q_{ecalculado}$	K_1	N	S_R^2	R^2	$F_{cal(1-2)}$	$F_{cal(1-3)}$	$F_{cal(2-3)}$	F_{tab}	
(mg.L^{-1})	(mg.g-1)	(mg.g^{-1})	(min^{-1})		(mg2.g-2)						
Cd											
3	1,37	1,63 ± 0,10	0,03 ± 0,01	1,94 ± 0,05	0,10	0,96	0,30	2,69	1,24	3,18	0,06
5	2,50	2,55 ± 0,07	0,05 ± 0,01	2,04 ± 0,06	0,15	0,97	3,16	**3,40**	1,08	3,18	0,40
10	4,49	4,48 ± 0,11	0,10 ± 0,03	2,01 ± 0,06	0,52	0,96	2,78	2,79	1,00	3,18	2,16
15	6,84	6,79 ± 0,09	0,19 ± 0,05	2,00 ± 0,03	0,38	0,99	2,98	2,98	1,00	3,18	8,98
20	8,83	8,79 ± 0,11	0,12 ± 0,03	2,00 ± 0,03	0,58	0,99	**3,55**	**3,55**	1,00	3,18	9,46
25	10,29	10,23 ± 0,11	0,12 ± 0,02	2,00 ± 0,03	0,57	0,99	**3,55**	**3,55**	1,00	3,18	13,09
40	12,14	12,47 ± 0,46	0,05 ± 0,03	2,01 ± 0,09	9,31	0,92	1,74	1,75	1,00	3,18	8,43
60	14,34	15,03 ± 0,47	0,01 ± 0,01	2,03 ± 0,07	7,19	0,96	3,05	3,13	1,03	3,18	3,48
80	17,00	18,08 ± 0,78	0,01 ± 0,01	2,04 ± 0,09	19,81	0,92	2,27	2,32	1,02	3,18	4,35
100	17,64	19,11 ± 0,61	0,01 ± 0,00	2,03 ± 0,06	11,04	0,96	2,81	2,86	1,02	3,18	3,50
Ni											
3	1,41	1,57 ± 0,08	0,04 ± 0,01	2,00 ± 0,06	0,10	0,96	1,83	1,83	1,00	3,18	0,09
5	2,19	2,31 ± 0,05	0,05 ± 0,01	2,02 ± 0,04	0,07	0,98	2,19	2,26	1,03	3,18	0,27
10	4,16	4,08 ± 0,10	0,12 ± 0,04	2,01 ± 0,06	0,45	0,96	2,74	2,75	1,00	3,18	2,06
15	5,64	5,76 ± 0,15	0,08 ± 0,03	2,01 ± 0,06	0,96	0,96	1,98	1,98	1,00	3,18	2,61
20	7,78	7,79 ± 0,15	0,05 ± 0,01	2,01 ± 0,04	0,90	0,98	**3,63**	**3,64**	1,00	3,18	3,38
25	10,00	9,93 ± 0,14	0,04 ± 0,01	2,00 ± 0,03	0,77	0,99	**3,96**	**3,97**	1,00	3,18	4,26
40	11,55	11,63 ± 0,18	0,08 ± 0,02	2,00 ± 0,04	1,53	0,98	3,10	3,10	1,00	3,18	10,34
60	17,32	17,28 ± 0,22	0,06 ± 0,01	2,00 ± 0,03	2,17	0,99	**3,34**	**3,34**	1,00	3,18	18,20
80	23,97	23,55 ± 0,31	0,05 ± 0,01	2,00 ± 0,03	4,57	0,99	2,78	2,78	1,00	3,18	28,88
100	28,64	28,39 ± 0,20	0,12 ± 0,03	2,00 ± 0,02	2,05	1,00	2,49	2,49	1,00	3,18	93,93

APÊNDICE B – Dados da avaliação da adsorção bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}) para leitura do Cd^{+2}.

Ni^{+2} (mg.L^{-1}) / **Cd^{+2} (mg.L^{-1})**	**0**	**10**	**20**	**40**	**80**	**100**
10	4,49	**4,41**	3,96	3,03	2,78	1,98
20	8,827	7,35	**6,82**	5,00	3,40	2,84
40	12,143	12,47	10,44	**7,13**	4,76	4,60
80	17,003	14,32	12,83	10,83	**9,55**	4,86
100	17,638	15,69	14,49	11,49	9,96	**9,98**

APÊNDICE C – Dados da avaliação da adsorção bicomponente (Cd^{+2} + Ni^{+2}) para leitura do Ni^{+2}.

Cd^{+2} (mg.L^{-1}) / **Ni^{+2} (mg.L^{-1})**	**0**	**10**	**20**	**40**	**80**	**100**
10	4,16	**3,49**	2,95	2,59	1,70	1,40
20	7,78	5,36	**4,78**	3,45	2,96	2,30
40	11,55	7,05	6,60	**6,44**	1,02	0,90
80	23,98	18,54	16,92	15,89	**8,13**	2,78
100	28,64	20,48	19,50	19,27	17,49	**4,88**