



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

BRÍGIDA MARIA VILLAR DA GAMA

**ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E COBRE EM ADSORVENTES PREPARADOS A
PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM**

Recife
2021

BRÍGIDA MARIA VILLAR DA GAMA

**ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E COBRE EM ADSORVENTES PREPARADOS A
PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadoras: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez-Diaz

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

G184a Gama, Brígida Maria Villar da.
Adsorção dos íons cádmio e cobre em adsorventes preparados a partir de
casca de amendoim / Brígida Maria Villar da Gama – Recife, 2021.
158 f.: figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez-Diaz.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.
Inclui referências, apêndices e anexo.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Cádmio. 4. Cobre. 5. Resíduo
agroindustrial. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II.
Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). III. Rodriguez-
Diaz, Joan Manuel (Coorientador). IV. Título.

UFPE

627 CDD (22. ed.)

BCTG / 2021 – 112

BRÍGIDA MARIA VILLAR DA GAMA

**ADSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E COBRE EM ADSORVENTES PREPARADOS A
PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM**

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

Aprovada em: 09/ 06 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz (Coorientador)
Universidad Técnica de Manabí

Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Gilson Lima da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Meiry Glaucia Freire Rodrigues (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda proteção e benção recebida ao longo da vida. A minha família, Acidalha Gama, Antônio Gama, José Amoredo Gama e Antônio Gama Júnior, e ao meu namorado Paulo Borges, por todo amor e companheirismo.

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Marta Maria M. Bezerra Duarte, pelo apoio incondicional, e por todos os ensinamentos que me agregaram crescimento profissional e pessoal; à Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra M. Barbosa, por todo o incentivo e considerações no decorrer do trabalho; e ao Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez-Díaz, pelo auxílio e pela disponibilidade aos meus questionamentos. Ao professor colaborador Dr. Deivson Sales, por sua ajuda e atenção ao longo do trabalho.

Aos amigos Grazielle Nascimento, Julia Barbosa, Leticia Oliveira, Maressa Santos, Maria Eduarda Novais, Naiana Santana, Natália Campos, e a todos que compõem o Laboratório de Engenharia Ambiental (LEAQ) pelos momentos de distração que tornaram o caminho mais leve. A Thiago Pereira pela amizade, generosidade e companheirismo.

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

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE) pela análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código Financeiro 001) pela concessão da bolsa durante todo o curso.

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

RESUMO

O descarte de efluentes industriais contendo íons cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) causa impacto na saúde humana e no meio ambiente, sendo necessária a remoção desses contaminantes antes do seu lançamento em corpos hídricos. Nesse cenário a adsorção desempenha papel importante como método eficaz. O objetivo do trabalho foi avaliar a adsorção dos íons Cd^{2+} e cobre Cu^{2+} em adsorvente preparado a partir de casca de amendoim em sistema monocomponente (SM) e binário (SB) em banho finito (BF) e leito fixo (LF). Os adsorventes foram preparados pelos processos: carbonização; ativações químicas e ativações físicas. O adsorvente com maior capacidade adsorptiva (q_{exp}) no estudo da influência do pH inicial da solução foi selecionado. Este adsorvente foi caracterizado pelo pH_{PCZ} , adsorção/dessorção de N_2 , DRX, FT-IR e titulação de Boehm. Em estudos de BF foram avaliadas a velocidade de agitação (VA), a relação massa do adsorvente e volume da solução (m/V), a evolução cinética, as isotermas de equilíbrio e a termodinâmica no SM. Para o SB foram estudadas a cinética e o equilíbrio, sendo proposto modelo cinético binário (MCB) para avaliar a competição adsorptiva. No estudo dessortivo foram investigados quatro eluentes visando à recuperação do adsorvente, além disso foi proposto um mecanismo para auxiliar a compreensão do processo de adsorção dos íons metálicos. Em LF foram avaliados a vazão (Q_f), a concentração inicial (C_0), a altura (Z) e regeneração do leito. Dentre os adsorventes preparados a casca de amendoim carbonizada (CAB) apresentou maior q_{exp} na faixa de pH entre 4 e 6, portanto os estudos posteriores foram realizados em pH natural das soluções (pH 6). O CAB foi caracterizado como básico, microporoso, amorfo, com grupos hidroxilas, carboxílicos e carbonilas em sua superfície. As melhores condições operacionais foram identificadas para VA igual 100 rpm e m/V de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A evolução cinética atingiu o equilíbrio em 180 minutos. A aplicação do modelo de Weber-Morris indicou que a adsorção é controlada pela difusão externa e/ou difusão intrapartícula. O modelo PVSDM apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Para o equilíbrio de adsorção em SM, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. A capacidade adsorptiva máxima foi de 0,8 e 0,86 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para o Cd^{2+} e o Cu^{2+} , respectivamente. A termodinâmica indicou processo de natureza física. Para o SB o MCB apresentou boa capacidade preditiva da evolução cinética, e os modelos de Langmuir não modificado e Langmuir estendido apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. O mecanismo proposto indicou as etapas envolvidas no processo adsorptivo em estudo. No estudo de LF, o aumento de Q_f , C_0 e Z promoveram o aumento do q_{exp} . Os modelos Thomas, Yoon-Nelson e o modelo fenomenológico

apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. O CAB manteve eficiência nos quatros ciclos de adsorção/dessorção. Este trabalho demonstrou que o MCB auxiliou a compreensão do processo adsorptivo, além de possibilitar sua implementação em outros estudos e o potencial técnico do CAB para a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos SM e SB.

Palavras-chave: Adsorção. Cádmio. Cobre. Resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

The elimination of industrial effluents containing cadmium (Cd^{2+}) and copper (Cu^{2+}) ions has an impact on human health and the environment, requiring the removal of these contaminants before their disposal in water bodies. In this scenario, adsorption plays an important role as an effective method. The objective of this work was to evaluate the adsorption of Cd^{2+} and copper Cu^{2+} ions in adsorbent prepared from peanut shell in monocomponent (SM) and binary (SB) systems in finite bath (BF) and fixed bed (LF). The adsorbents were prepared by the processes: carbonization; chemical activations and physical activations. The adsorbent with the highest adsorptive capacity (q_{exp}) in the study of the influence of the initial pH of the solution was selected. This adsorbent was used for pH_{PCZ} , N_2 adsorption/desorption, DRX, FT-IR and Boehm titration. In BF studies, the suspension velocity (VA), the adsorbent mass ratio and the solution volume (m/V), the kinetic evolution, the equilibrium isotherms and the thermodynamics in the SM were evaluated. For the SB, the kinetics and equilibrium were studied, and the binary kinetic model (MCB) was proposed to evaluate an adsorptive competition. In the desorption study, four eluents were investigated; adsorbent recovery. A mechanism was proposed to help understand the adsorption process of metallic ions. In LF, the flow (Q_f), the initial concentration (C_0), the height (Z) and the bed regeneration were formulated. Among the adsorbents prepared, the carbonized peanut husk (CAB) presented higher q_{exp} in the pH range between 4 and 6, so further studies were carried out at the natural pH of the solutions (pH 6). CAB was chosen as basic, microporous, amorphous, with hydroxyl, carboxylic and carbonyl groups on its surface. The best operating conditions were identified for VA equal to 100 rpm and m/V of $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Kinetic evolution reached equilibrium in 180 minutes. An application of the Weber-Morris model indicates that adsorption is controlled by external diffusion and/or intraparticle diffusion. The PVSDM model presents a good fit to the experimental data. For the SM adsorption equilibrium, the Langmuir, Freundlich and Sips models give good fits to the experimental data. The maximum adsorptive capacity was 0.8 and $0.86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd^{2+} and Cu^{2+} , respectively. Thermodynamics indicated a process of a physical nature. For the SB, the MCB has a good predictive ability of the kinetic evolution, and the modified Langmuir, unmodified Langmuir and extended Langmuir models good fit to the experimental data. The proposed mechanism indicated the steps involved in the adsorptive process under study. In the LF study, the increase in Q_f , C_0 and Z promoted the increase in q_{exp} . The Thomas, Yoon-Nelson models and the high definition phenomenological model good fit the experimental data. CAB maintains efficiency through four

adsorption/desorption cycles. This work includes that the MCB helped to understand the adsorptive process, in addition to enabling its implementation in other studies and the technical potential of CAB for the adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} ions in SM and SB.

Keywords: Adsorption. Cadmium. Copper. Agro-industrial waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Interações entre o adsorvente e adsorvato, e os principais termos do processo adsorptivo.....	32
Figura 2 -	Etapas da cinética de adsorção.....	39
Figura 3 -	Discretização da partícula adsorvente.....	44
Figura 4 -	Tipos de isotermas de adsorção sólido/gás conforme IUPAC.....	46
Figura 5 -	Classificação isotérmica no sistema sólido/líquido.....	48
Figura 6 -	Representação esquemática de coluna de leito fixo: (A) zona de transferência de massa; (B) perfil de concentração do adsorvato na coluna.....	56
Figura 7 -	Elemento de leito fixo.....	59
Figura 8 -	Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes.....	66
Figura 9 -	Esquema experimental da coluna de leito fixo.....	75
Figura 10 -	Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em sistema de leito fixo.....	77
Figura 11 -	Avaliação do pH inicial da solução na remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário pelos adsorventes: CAB, AQF, AQK, VAP e AFD. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $VA = 200 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298\text{K}$	80
Figura 12 -	O pH do ponto de carga zero para a CAS_{AMEN} e o CAB.....	84
Figura 13 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para CAS_{AMEN} e CAB.....	85
Figura 14 -	Difratograma de raios-X para CAS_{AMEN} e CAB.....	87
Figura 15 -	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para CAS_{AMEN} e CAB.....	88
Figura 16 -	Influência da velocidade de agitação para adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); $\text{pH} = 6,0$; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298\text{K}$	90
Figura 17 -	Influência da relação massa de adsorvente/volume de solução do CAB na remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); $\text{pH} = 6,0$;	

VA = 100 rpm; t = 360 min e T = 298K.....	92
Figura 18 - Evolução cinética da adsorção dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	94
Figura 19 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ em CAB em sistema monocomponente. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	96
Figura 20 - Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para os íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 180 min; m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	101
Figura 21 - Isotermas de equilíbrio para os íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: C ₀ = 0,05 a 3,0 mmol·L ⁻¹ ; pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 180 min; m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	104
Figura 22 - Evolução cinética da adsorção dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema binário. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	107
Figura 23 - Mecanismo da cinética binária dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺	108
Figura 24 - Isotermas de equilíbrio para os íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema binário. Condições: C ₀ = 0,05 a 3,0 mmol·L ⁻¹ (proporção 1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min m/V = 2 g·L ⁻¹ e T = 298K.....	112
Figura 25 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier do CAB antes e após do contato com os íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺	116
Figura 26 - Mecanismo proposto para adsorção de íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB.....	117
Figura 27 - Curvas de rupturas para o processo adsortivo contínuo dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: C ₀ = 0,5 mmol·L ⁻¹ , m _s = 6,8 g, Z = 30 cm e t = 720 min.....	119
Figura 28 - Curvas de rupturas para o processo adsortivo contínuo dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema binário. Condições: Q _f = 15 mL·min ⁻¹ , m _s = 6,8 g, Z = 30 cm e t = 300 min.....	122
Figura 29 - Curvas de rupturas para o processo adsortivo contínuo dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema binário. Condições: Q _f = 15 mL·min ⁻¹ , C ₀ =	

	1,0 mmol·L ⁻¹ e $t = 300$ min.....	124
Figura 30 -	Ciclos de adsorção/dessorção dos íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ pelo CAB em sistema binário. Condições: $Q_f = 15$ mL·min ⁻¹ , $C_0 = 1,0$ mmol·L ⁻¹ , $m_s = 6,8$ g, $Z = 30$ cm e $t = 300$ min.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fontes antrópica e efeitos nocivos aos seres humanos.....	27
Tabela 2 -	Vantagens e desvantagens dos principais métodos de remoção de metais em meios aquosos.....	31
Tabela 3 -	Trabalhos encontrados na literatura que utilizaram os modelos de Langmuir; Freundlich; Sips; Langmuir estendido; Langmuir não modificado; e Sips estendido.....	52
Tabela 4 -	Condições iniciais e de contorno utilizadas no modelo fenomenológico.....	78
Tabela 5 -	Capacidade adsortiva em função do pH inicial da solução. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{Cd}^{2+})$ e $1,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{Cu}^{2+})$; $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $VA = 200 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298\text{K}$	81
Tabela 6 -	Área superficial específica, o volume e diâmetro de poros da CAS_{AMEN} e do CAB.....	86
Tabela 7 -	Coeficientes de transferência externa (k_F) na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $VA = 100 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$	97
Tabela 8 -	Parâmetros físicos do CAB e coeficientes de difusividade molecular (D_{AB}), coeficiente de difusão efetivo do volume de poros (D_p), na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $VA = 100 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$	99
Tabela 9 -	Coeficientes de difusão superficial (D_s) para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $VA = 100 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$	100
Tabela 10 -	Parâmetros dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais do equilíbrio monocomponente dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $VA = 100 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$	102
Tabela 11 -	Capacidades máximas de adsorção obtidas por biocarvões produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa.....	103
Tabela 12 -	Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo	

	CAB.....	105
Tabela 13 -	Parâmetros obtidos no modelo proposto para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $C_0 = 0,05$ A $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1:1); pH = 6; VA = 100 rpm e t = 300 min.....	111
Tabela 14 -	Parâmetros obtidos nos modelos Langmuir não modificado, Langmuir estendido, Sips estendido e IAST – Sips para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $C_0 = 0,05$ a $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (proporção 1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min m/V = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e T = 298K.....	114
Tabela 15 -	Eficiência dos eluentes HCl, HNO_3 , NaCl e EDTA na dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos sistemas monocomponente e binário. Condições: $C_0 = 1,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min m/V = $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e T = 298K.....	115
Tabela 16 -	Valores de t_r , t_s , q_{exp} e ZTM para o estudo do efeito da vazão em leito fixo.....	120
Tabela 17 -	Valores de t_r , t_s , q_{exp} e ZTM para o estudo do efeito da concentração para sistema binário em leito fixo.....	123
Tabela 18 -	Valores de t_r , t_s , q_{exp} e ZTM para o estudo do efeito da altura para sistema binário em leito fixo.....	125
Tabela 19 -	Capacidades adsortiva ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB após os ciclos de adsorção/dessorção. Condições: $Q_f = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_s = 6,8 \text{ g}$, Z = 30 cm, V = 18,0 L, $V_{des} = 4,8 \text{ L}$ e t = 1520 min.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFD	Casca de amendoim ativada com dióxido de carbono
AQF	Casca de amendoim ativada com ácido fosfórico
AQK	Casca de amendoim ativada com hidróxido de potássio
ATSDR	<i>Division of Toxicology and Human Health Sciences</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de adsorção de Barrett, Joyner e Halenda
CAS _{AMEN}	Casca de amendoim
CAB	Biocarvão da casca de amendoim
CETENE	Centro de Tecnologias do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	Difração de raios-X
DTG	Derivada termogravimétrica
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
IARC	Agência Internacional para Pesquisa do Câncer
ICSG	<i>International Copper Study Group</i>
IAST	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAC/UFPE	Laboratório de Combustíveis da UFPE
LD	Limite de detecção
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade
LQ	Limite de quantificação
m/V	Relação massa de adsorvente por volume de solução
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
PPO	Pseudo primeira ordem
PSO	Pseudo segunda ordem
PVDM	Modelo de difusão de volume de poros
PVSDM	<i>Pore Volume and Surface Diffusional Model</i>
RSS	Soma residual dos quadrados

SDM	Modelo da difusão de superfície
TBH	Titulação de Boehm
TGA	Análise termogravimétrica
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
US/EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VA	Velocidade de agitação
VAP	Casca de amendoim ativada com vapor de água
VC	Volume de controle

LISTA DE SÍMBOLOS

$C _{z=L}$	Concentração do íon metálico na saída do leito adsortivo	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
$C _{z=0}$	Concentração do íon metálico na entrada do leito adsortivo	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_0	Concentração inicial	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_A	Concentração do adsorvato (A) em solução	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{Ar}	Concentração do adsorvato (A) dentro da partícula a uma distância r	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{Ar0}	Concentração inicial do adsorvato (A)	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{dif}	Constante relacionada com a resistência à difusão	(adimensional)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
$C_{e,i}$	Concentração do adsorvato i no sistema binário	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{exp}	Concentração experimental	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_f	Concentração final	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{fdes}	Concentração final do íon metálico no eluente	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
C_{mod}	Concentração prevista pelo modelo	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
d	Número de parâmetros	(adimensional)
D_{AB}	Coeficiente de difusividade molecular	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial	$(\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$
D_p	Coeficientes de difusão efetivo do volume de poros	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
d_{poro}	Diâmetro médio de poros	(Å)
D_s	Coeficiente de difusão superficial	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
H_u	Altura útil do leito fixo	(cm)
H_t	Altura total do leito fixo	(cm)
$k_{\text{ads,Cd}^{2+}}$	Constante cinética de adsorção dos íons Cd^{2+}	(min^{-1})
$k_{\text{ads,Cu}^{2+}}$	Constante cinética de adsorção dos íons Cu^{2+}	(min^{-1})
$K_{\text{Cd}^{2+}}$	Constante de equilíbrio dos íons Cd^{2+}	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
$K_{\text{Cu}^{2+}}$	Constante de equilíbrio dos íons Cu^{2+}	$(\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$
k_{des}	Constante cinética de dessorção	$(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula	$(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$
k_F	Coeficiente de transferência de massa externa	$(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de	$(\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-1/n})$

	Freundlich	
k_{YN}	Constante cinética de Yoon-Nelson	(min ⁻¹)
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir	(L·g ⁻¹)
$K_{L,i}$	Constante de Langmuir para o componente i em sistema monocomponente	(L·mmol ⁻¹)
$K_{Le,i}$	Constante de adsorção do modelo de Langmuir estendido	(L·mmol ⁻¹)
K_S	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Sips	(L·mmol ⁻¹)
$K_{S,i}$	Constante de Sips para o componente i para o sistema monocomponente	(L·mmol ⁻¹)
k_{Th}	Constante do modelo cinético de Thomas	(mL·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)
K_T	Constante da adsorção na temperatura T	(adimensional)
K_∞	Constante de afinidade quando a temperatura tende a infinito	(L·g ⁻¹)
M	Massa molar do íon metálico	(g·mol ⁻¹)
M_B	Massa molar da água	(g·mol ⁻¹)
m_{des}	Massa de adsorvente utilizada na dessorção	(g)
m_s	Massa de adsorvente	(g)
n	Número de experimentos	(adimensional)
n_B	Viscosidade da água	(cP)
N_b	Concentração do titulante padronizado	(mol·L ⁻¹)
n_F	Constante do modelo de Freundlich	(adimensional)
n_s	Constante do modelo de Sips	(adimensional)
P	Pressão	(N/m ²)
q	Capacidade adsortiva do adsorvente	(mmol·g ⁻¹)
Q	Calor de adsorção	(J·mol ⁻¹)
$q_{bmáx}$	Capacidade adsortiva máxima obtida no sistema binário	(mmol·g ⁻¹)
q_c	Capacidade adsortiva em sistema contínuo	(mmol·g ⁻¹)
q_{cal}	Capacidade adsortiva prevista pelo modelo	(mmol·g ⁻¹)
$q_{Cd^{2+}}$	Capacidade de adsorção do adsorvente para o íon Cd ²⁺	(mmol·g ⁻¹)
$q_{Cu^{2+}}$	Capacidade de adsorção do adsorvente para o íon Cu ²⁺	(mmol·g ⁻¹)
$q_{e,Cd^{2+}}$	Capacidade de adsorção do adsorvente para o íon Cd ²⁺ no equilíbrio	(mmol·g ⁻¹)
$q_{e,Cu^{2+}}$	Capacidade de adsorção do adsorvente para o íon Cu ²⁺ no	(mmol·g ⁻¹)

	equilíbrio	
$q_{e,i}$	Capacidade adsortiva do componente i no equilíbrio do sistema binário	(mmol·g ⁻¹)
q_{ex}	Capacidade adsortiva no equilíbrio	(mmol·g ⁻¹)
Q_f	Fluxo de solução que percorre todo o leito fixo	(mL·min ⁻¹)
$q_{m,L}$	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Langmuir	(mmol·g ⁻¹)
$q_{m,L,i}$	Capacidade adsortiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Langmuir em sistema monocomponente,	(mmol·g ⁻¹)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade adsortiva máxima	(mmol·g ⁻¹)
q_{ms}	Capacidade mássica média do soluto da fase sólida	(mmol·g ⁻¹)
$q_{m,S}$	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Sips	(mmol·g ⁻¹)
$q_{m,S,i}$	Capacidade adsortiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Sips em sistema monocomponente	(mmol·g ⁻¹)
q_t	Capacidade adsortiva total da coluna de leito fixo	(mmol·g ⁻¹)
q_u	Capacidade adsortiva útil da coluna de leito fixo	(mmol·g ⁻¹)
q_0	Capacidade adsortiva estequiométrica do leito	(mmol·g ⁻¹)
r	Raio do adsorvente	(cm)
R	Constante universal dos gases	(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
RSS	Soma residual dos quadrados	(adimensional)
S	Área de superfície externa por massa de adsorvente	(cm ² ·g ⁻¹)
S_{BET}	Área de superfície específica	(m ² ·g ⁻¹)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)
t_s	Tempo do processo adsortivo em leito fixo até o ponto de saturação	(min)
t_r	Tempo do processo adsortivo em leito fixo até o ponto de ruptura	(min)
t_{rYN}	Tempo de ruptura previsto pelo modelo de Yoon-Nelson	(min)
t_t	Tempo total do processo adsortivo em leito fixo	(min)
t_u	Tempo útil em processo adsortivo em leito fixo	(min)
V	Volume da solução	(L)
V_A	Volume molar do adsorvato na temperatura normal de	(cm ³ ·mol ⁻¹)

	ebulição	
V_{al}	Volume da alíquota do filtrado	(mL)
V_{am}	Volume gasto do titulante nas soluções das amostras filtradas	(mL)
V_B	Volume gasto do titulante nas amostras em branco	(mL)
V_{des}	Volume de eluente utilizado na dessorção	(mL)
v_{poro}	Volume de poros	(cm ³ ·g ⁻¹)
V_T	Volume do reagente utilizado na Titulação de Boehm	(mL)
Z	Comprimento do leito	(cm)
ZTM	Zona de transferência de massa	(cm)
ΔG^0	Variação da energia livre de Gibb's	(kJ·mol ⁻¹)
ΔH^0	Variação da entalpia	(kJ·mol ⁻¹)
ΔS^0	Variação da entropia	(kJ·mol ⁻¹)
%E	Porcentagem de eficiência de dessorção	(adimensional)
%E _r	Percentual de remoção	(adimensional)
ε_L	Porosidade do leito adsortivo	(adimensional)
ε_p	Porosidade do adsorvente	(adimensional)
$n_{s,i}$	Índice do modelo de Sips para o componente i em sistema monocomponente	(adimensional)
η_i	Coeficiente de interação competitiva entre os componentes	(adimensional)
ρ	Densidade do líquido	(g·cm ⁻³)
ρ_p	Densidade aparente do adsorvente	(g·cm ⁻³)
ρ_s	Densidade real do adsorvente	(g·cm ⁻³)
θ_1	Fração de sites s_1 ocupados	(adimensional)
τ	Fator de tortuosidade	(adimensional)
φ	Parâmetro de associação do solvente para soluções aquosas	(adimensional)
χ^2	Valor linear do qui-quadrado	(adimensional)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	27
2.1	METAIS PESADOS.....	27
2.1.1	Cádmio.....	28
2.1.2	Cobre.....	29
2.2	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E COBRE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	30
2.3	ADSORÇÃO.....	31
2.3.1	Adsorvente.....	33
2.3.1.1	Métodos de preparação de adsorventes.....	34
2.3.1.2	Casca de amendoim.....	37
2.3.2	Cinética dos processos de adsorção.....	38
2.3.3	Isotermas de adsorção.....	45
2.3.4	Termodinâmica.....	53
2.3.5	Processo adsorativo em coluna de leito fixo.....	56
2.3.5.1	Modelagem matemática do processo adsorativo em leito fixo.....	59
2.3.6	Dessorção.....	62
3	METODOLOGIA.....	65
3.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	65
3.2	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO NO PROCESSO ADSORTIVO E SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	68
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....	69
3.3.1	pH do ponto de carga zero.....	69
3.3.2	Adsorção/dessorção de N₂.....	69
3.3.3	Difração de raios-X.....	70
3.3.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	70
3.3.5	Titulação de Boehm.....	70
3.4	DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	71

3.4.1	Avaliação da velocidade de agitação.....	71
3.4.2	Estudo da influência da relação massa de adsorvente e volume de solução.....	71
3.5	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	72
3.5.1	Cinética, equilíbrio e termodinâmica monocomponente.....	72
3.5.2	Cinética e equilíbrio binário.....	73
3.5.3	Dessorção em sistema monocomponente e binário.....	74
3.5.4	Mecanismos adsortivos dos íons cádmio e cobre pelo biocarvão da casca de amendoim.....	74
3.6	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	75
3.6.1	Estudo de ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO NO PROCESSO ADSORTIVO E SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....	83
4.2.1	pH do ponto de carga zero.....	83
4.2.2	Adsorção/dessorção de N₂.....	84
4.2.3	Difração de raios-X.....	86
4.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	87
4.2.5	Titulação de Boehm.....	89
4.3	DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	89
4.3.1	Avaliação da velocidade de agitação.....	90
4.3.2	Estudo da influência da relação massa de adsorvente e volume da solução.....	91
4.4	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	93
4.4.1	Cinética, equilíbrio e termodinâmica monocomponente.....	93
4.4.2	Cinética e equilíbrio binário.....	106
4.4.3	Dessorção em sistema monocomponente e binário.....	115
4.4.4	Mecanismos adsortivos dos íons cádmio e cobre pelo biocarvão da casca	

	de amendoim.....	116
4.5	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	118
4.5.1	Estudo de ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo.....	126
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	128
5.1	CONCLUSÕES.....	128
5.2	PERSPECTIVAS.....	130
	REFERÊNCIAS.....	131
	APÊNDICE A – Percentual de rendimento na preparação dos adsorventes CAB, VAP, AFD, AQF e AQK.....	147
	APÊNDICE B – Diagrama de especiação do Cd^{2+} e Cu^{2+} para o equilíbrio químico na menor concentração ($0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e maior concentração ($3,0$ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizadas nesse trabalho.....	148
	APÊNDICE C – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Werbe e Morris para adsorção dos íons Cd^{2+}.....	149
	APÊNDICE D – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Werbe e Morris para adsorção dos íons Cu^{2+}.....	150
	APÊNDICE E – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do efeito da vazão (Q_f) em leito fixo.....	151
	APÊNDICE F – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorativo em leito fixo para o estudo da vazão (Q_f).....	152
	APÊNDICE G – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do efeito da concentração inicial (C_0) em leito fixo.....	153
	APÊNDICE H – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorativo em leito fixo para o estudo da concentração inicial (C_0).....	154
	APÊNDICE I – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do	

modelo fenomenológico aos dados experimentais do efeito da altura (Z) em leito fixo.....	155
APÊNDICE J – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorptivo em leito fixo para o estudo da altura do leito fixo (Z).....	156
APÊNDICE K – Artigo publicado na revista <i>Chemical Engineering Communications</i>	157
ANEXO A – Curva termogravimétrica para a casca de amendoim (CAS _{AMEN}).....	158

1 INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais apresenta importante influência no desenvolvimento da economia mundial. No entanto, esse crescimento leva a um aumento considerável da poluição ambiental, devido ao descarte de resíduos tóxicos e perigosos em corpo hídricos que afeta a qualidade da água (BHARAGAVA; SAXENA, 2020; GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021; LI *et al.* 2019).

Estima-se que mais de um bilhão de pessoas no mundo não têm acesso à água limpa e livre de qualquer tipo de contaminação (RAY; SHAW, 2019). De acordo com *Sustainable Development Goal* 6, busca-se até o ano de 2030 melhorar a qualidade da água através da diminuição do descarte de efluentes indústrias contendo contaminantes e da redução pela metade do volume das águas residuais não tratadas lançadas em corpo receptor (RAY; SHAW, 2019; SDG, 2020).

Dentre esses contaminantes se destacam os metais pesados, como o cádmio e o cobre, que são encontrados em efluentes devido à sua utilização em diferentes setores industriais, tais como, galvanoplastia, refino de petróleo e mineração (ELWAKEEL *et al.* 2018; MAHDI; YU; HANANDEH, 2018; JALAYERI; PEPE, 2019). Especula-se que até última metade do século XX, os efluentes industriais contendo esses metais já tenham liberado a quantidade global de 22.000 toneladas de cádmio e 939.000 toneladas de cobre para o meio ambiente, apresentando tendências ainda mais crescentes na metade do século XXI (ANSARI *et al.* 2014; LI *et al.* 2019).

Diante desse cenário, pesquisadores e cientistas investigam técnicas mais eficazes, viáveis e de baixo custo, para a remoção de metais pesados de meio aquosos (ŞAHAN, 2019; ZHANG *et al.* 2020; DUWIEJUAH; QUAINOO, 2018). Dentre as alternativas utilizadas, estão incluídas a precipitação química, filtração, eletrocoagulação, troca iônica, tratamento eletroquímico e adsorção (DAN *et al.* 2021; DENG *et al.* 2019; CHATTERJEE; ABRAHAM, 2019). Considerando as técnicas supracitadas, a adsorção se destaca, pois apresenta como vantagens a simplicidade do projeto e baixo investimento inicial. Além disso, é considerada uma alternativa sustentável uma vez que possibilita o uso de resíduos para preparação de adsorvente que pode ser utilizado no tratamento de outro resíduo.

Dentre os resíduos agroindustriais utilizados como precursores na preparação de adsorvente, reporta-se a sementes de pimenta (MEDELLIN-CASTILLO *et al.* 2017), o resíduo

bambu e a palha de milho (WANG *et al.* 2018), a palha de arroz (GAO *et al.* 2019), a semente de cominho preto (THABEDE *et al.* 2020) e casca de açaí (GONÇALVES JUNIOR *et al.* 2021) para remoção de íons cádmio (Cd^{2+}). Já para a remoção de íons cobre (Cu^{2+}) são utilizadas casca do rambutan (fruto) (SELVANATHAN *et al.* 2017), semente de tamareira (MAHDI; YU; HANANDEH, 2018), casca de pistache verde (JALAYERI; PEPE, 2019), sabugo de milho (CAMPOS *et al.* 2020) e casca da avelã (YAKIŞIK; ÖZVEREN, 2021). Desse modo, contribui-se para a recuperação e reutilização de resíduos sólidos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). A conversão de subprodutos dos setores agrícolas, doméstico e industrial em biocarvão tem sido reconhecida como uma alternativa para tratamento de efluentes (GWENZI *et al.* 2017; RAY; SHAW, 2019).

Um resíduo agroindustrial que pode ser utilizado para esse fim é a casca de amendoim, que representa uma alternativa abundante e que não é explorado de forma apropriada. O cultivo dessa oleaginosa produz anualmente cerca de 18,5 milhões de toneladas, gerando uma quantidade de resíduo de aproximadamente 7,0 milhões de toneladas (TAŞAR; ÖZER, 2020). Somente uma pequena parte desse material é utilizada na produção de painéis de fibras e ração para gado, sendo grande parte do resíduo descartado (RICO *et al.* 2018). Considerando-se a quantidade de casca de amendoim não utilizada adequadamente, o material se torna atrativo como precursor de adsorvente para remoção de íons metálicos.

A adsorção individual de íon metálico em solução aquosa tem sido estudada, no entanto, os efluentes industriais normalmente contêm dois ou mais íons metálicos. Sabe-se também que a presença de outro íon em solução afeta a capacidade de adsorção do metal alvo. Assim sendo, faz-se necessário o estudo da adsorção multicomponente de íons metálicos, bem como a avaliação da seletividade ou afinidade de um determinado adsorvente para cada metal (LOGANATHAN *et al.* 2018; DENG *et al.* 2019). Desta forma, os dados experimentais do sistema multicomponente podem ser modelados para prever o comportamento da adsorção de misturas de metais, podendo ser usados para simular o processo em outras condições experimentais (LOGANATHAN *et al.* 2018).

Foi observada na literatura uma lacuna quanto a trabalhos que propusessem modelo de mecanismo cinético para a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} utilizando a casca de amendoim (CAS_{AMEN}), como precursor de adsorvente, assim como, a adsorção binária dos respectivos íons em sistema contínuo de coluna de leito fixo.

Diante do exposto, objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção dos íons cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) em adsorventes provenientes da casca de amendoim em sistemas monocomponente e binário, em batelada e em fluxo contínuo. Visando atender esse objetivo foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar os adsorventes a partir da casca de amendoim;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução no processo adsorativo em sistemas monocomponente e binário, e seleção do adsorvente para estudo;
- Caracterizar o adsorvente selecionado pelas técnicas adsorção/dessorção de N_2 , Difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), pH do ponto de carga zero e acidez do adsorvente antes do processo adsorativo, e após o processo adsorativo pela técnica FT-IR;
- Definir as condições operacionais do processo (velocidade de agitação e relação massa de adsorvente por volume de solução) em sistema monocomponente e binário;
- Realizar estudo cinético e de equilíbrio do processo de adsorção em banho finito com ajuste dos modelos não linearizados em sistema monocomponente e binário;
- Avaliar o efeito da temperatura no processo adsorativo em sistema monocomponente;
- Desenvolver modelo cinético da adsorção binária dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} ;
- Propor o mecanismo das etapas envolvidas no processo adsorativo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} ;
- Investigar a dessorção em banho finito em sistema monocomponente e binário;
- Estudar o processo adsorativo em sistema monocomponente e binário (Cd^{+2} e Cu^{+2}) em reator de leito fixo: efeito da concentração inicial, vazão e altura do leito fixo;
- Realizar ciclos de adsorção/dessorção em reator de leito fixo, visando à recuperação do leito.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A poluição dos corpos hídricos devido ao descarte inadequado de efluentes industriais contendo metais pesados tem sido uma ameaça global à saúde e ao meio ambiente (ABDELDAYEM 2020; DAN *et al.* 2021; JALAYERI; PEPE, 2019; MISHRA *et al.* 2017). Entre as atividades industriais responsáveis pela contaminação do ecossistema por essas substâncias, está a galvanoplastia, refino do petróleo, mineração, operações têxteis, fertilizantes e produção de aço/ferro (ELWAKEEL *et al.* 2018; PRADHAN *et al.* 2019; SAINI *et al.* 2020).

2.1 METAIS PESADOS

Dentre os metais pesados predominantes encontrados em efluentes industriais estão chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr), arsênico (As), cobre (Cu) e níquel (Ni) (BHARAGAVA *et al.* 2020; CHATTERJEE; ABRAHAM, 2019). A presença desses metais em corpos d'água representa ameaça à saúde humana, por serem tóxicos, bioacumuláveis ao longo da ingestão da água potável e da cadeia alimentar (GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021; KUMAR *et al.* 2019; SAINI *et al.* 2020; SHAHEEN *et al.* 2018). As principais fontes antrópicas e efeitos nocivos aos seres humanos para alguns metais pesados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Fontes antrópica e efeitos nocivos aos seres humanos

Metal	Fontes antrópica	Efeitos aos seres humanos
As	Tintas e pigmentos, ligas e aços e mineração metálica.	Disfunções cardiovasculares e do sistema nervoso, depressão da medula óssea e tumores hepáticos.
Cd	Bateria, papel e polpa, ligas e aços, mineração metálica, galvanoplastia e lixiviados de	Carcinogênico, mutagênico, distúrbio renal, insuficiência pulmonar, lesões ósseas e perda de peso.
Cr	Tintas e pigmentos e mineração metálica.	Carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, vômitos, diarreia grave e tumores pulmonares.
Cu	Papel e polpa, ligas e aços, mineração metálica, galvanoplastia e lixiviados de	Danos reprodutivos, cerebral e renal, cirrose hepática e anemia crônica e irritação do intestino.
Ni	Bateria, papel e polpa, ligas e aços e mineração metálica.	Doenças alérgicas da pele, câncer de pulmão, bronquite crônica e afeta a fertilidade.
Pb	Bateria, tintas e pigmentos, papel e polpa, ligas e aços e lixiviados de aterro.	Dano cerebral, mal-estar, perda de apetite e anemia.

Fonte: Adaptado de Gautam *et al.* (2014) e Salman; Athar; Farooq (2015).

Desde 2001, Volesky já alertava sobre a importância de remoção e recuperação dos metais pesados para o século XIX. De acordo com o autor, entre esses metais pesados, o cádmio e o cobre recebem destaque como metais prioritários devido ao seu potencial poluidor e sua crescente utilização e esgotamento no meio ambiente e consequente elevação no valor econômico, ocasionada pela escassez desses metais. Essas projeções indicam a necessidade de remoção desses metais de efluentes antes do seu descarte e recuperação para reutilização/retorno na indústria.

2.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal branco acinzentado, podendo apresentar coloração prata esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Em temperatura ambiente sua consistência é sólida e dúctil. Possui propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que resulta na ocorrência dos dois metais juntos na natureza. O cádmio é elemento do grupo 12 da tabela periódica, junto o mercúrio e o zinco, raro e não encontrado na natureza em estado puro. Está associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Metal divalente, possui tendência a ser hidratado em solução aquosa, tem pouca tendência a ser hidrolisado em $\text{pH} < 8,0$, e existe como hidróxo-complexo em $\text{pH} > 11,0$ (LI *et al.* 2017).

O cádmio está entre os principais responsáveis pela poluição do meio ambiente, presente em fontes naturais (rochas sedimentares e rochas fosfáticas) e antrópicas além das já vistas na Tabela 1, como as indústrias de baterias elétricas, pigmentos, revestimentos e refino de petróleo (KHAN *et al.* 2018; BHARAGAVA *et al.* 2020).

De acordo com a última lista divulgada pela *Division of Toxicology and Human Health Sciences* (ATSDR) em 2019, o cádmio foi classificado como a sétima substância química de maior periculosidade no planeta, ficando atrás do arsênio, chumbo, mercúrio, cloreto de vinila, policlorados e benzeno (ATSDR, 2019).

Os efeitos tóxicos dos íons Cd^{2+} são mais pronunciados em animais em níveis tróficos superiores, permanecendo no organismo de 10 a 30 anos. A combinação de cádmio com íons peróxido, óxidos superóxido e radicais hidroxilas, representam um grave risco a saúde tais como câncer de pulmão, rim, pâncreas, próstata e fígado (OGBODU *et al.* 2015; SARDELLA *et al.* 2015).

Diante dos seus efeitos negativos ao ser humano, a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), em 1993, classificou o cádmio como um carcinógeno humano do Grupo I (mais perigosos). Sendo necessárias ações globais para reduzir o seu descarte no meio ambiente (BHARAGAVA *et al.* 2020; WHO, 2010).

2.1.2 Cobre

Cobre é um metal marrom avermelhado e o primeiro elemento do grupo 11 da tabela periódica. Dentre suas propriedades, destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade e habilidade de se amalgamar (fundir) (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Esse metal divalente apresenta tendência a hidrolise e precipitação quando em pH maior que 6,0, tendo esse metal predominante de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) em soluções alcalinas (BAKHTIARI; AZIZIAN, 2015; WENG *et al.* 2014).

O cobre pode ser encontrado nos efluentes das indústrias de refino de petróleo, fundição, processamento de metais, catálise química, além dos já mencionados na Tabela 1 (PUGAZHENDHI; RANGANATHAN; KALIANNAN, 2018).

Embora o cobre seja essencial para o metabolismo dos seres vivos, seu excesso pode ser tóxico, induzindo distúrbios bioquímicos e metabólicos, como autismo, doença cardíaca, irritação gastrointestinal, hipertensão, perda de memória, depressão e câncer (ÇELEKLI; BOZKUŞ; BOZKURT, 2019; PUGAZHENDHI; RANGANATHAN; KALIANNAN, 2018).

Segundo estudo divulgado pela *International Copper Study Group* (ICSG) estima-se um aumento de aproximadamente 3,5% na produção mundial de cobre refinado até o final de 2021, representando um excedente de cerca de 80.000 toneladas para 2021 em relação ao ano anterior (ICSG, 2021). A ampla utilização do cobre ocorre devido às suas excelentes propriedades, como a boa condutividade elétrica e térmica e a ductilidade (SAMUELSSON; BJÖRKMAN, 2014).

Segundo a última lista divulgada *Division of Toxicology and Human Health Sciences* (ATSDR) das 275 substâncias de maior periculosidade em todo o mundo, o cobre ocupa o 120 lugar no *raking* (ATSDR, 2019). Sendo, portanto, a remoção dessa substância dos efluentes industriais importante do ponto de vista econômico e ambiental (SAMUELSSON; BJÖRKMAN, 2014; MAKOVSKAYA; SHEVCHUK; SOROKIN, 2020).

A presença simultânea desses íons metálicos em efluentes de revestimento metálico, mineração, galvanoplastia, ligas e aço, e papel e celulose demonstra a importância do estudo da remoção conjunta desses metais antes do descarte dos efluentes em corpos hídricos (GAUTAM *et al.* 2014; KOBYA *et al.* 2017; LI *et al.* 2017; TANONG *et al.* 2017; VAFAJOO *et al.* 2018).

Tecnologias de tratamento de efluente foram desenvolvidas para resolver esse problema, como precipitação, adsorção, métodos eletroquímicos, troca iônica, coagulação, eletrodiálise, eletrocatalise, redução e processo de separação por membrana (CHATTERJEE; ABRAHAM, 2019; DANISH; AHMAD, 2018; DENG *et al.* 2019).

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO E COBRE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os processos utilizados para controlar a poluição das águas residuais causada por metais pesados visam reduzir a concentração dessas substâncias antes do lançamento dos efluentes industriais em corpos hídricos. Esses processos tendo como objetivo principal o cumprimento dos limites de emissão estabelecidos pelas organizações e agências governamentais para o lançamento de metais pesados em corpos d'água (CAROLIN *et al.* 2017; LI *et al.* 2019). No

Brasil, a Resolução Nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece o teor máximo para padrões de lançamento de efluentes para cádmio (Cd^{2+}) de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o cobre (Cu^{2+}) de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

A maioria das tecnologias de tratamento de efluentes possui custo elevado, tornando o procedimento impraticável para países em desenvolvimento (SEMERJIAN, 2018). Além disso, alguns desses métodos geram lama concentrada durante o processo de tratamento, ou são ineficazes em baixas concentrações (abaixo de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (SALMAN; ATHAR; FAROOQ, 2015; MAJEDI; DAVAR; ABBASI, 2018). As vantagens e desvantagens dos principais métodos para remoção de íons metálicos em efluentes estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos principais métodos de remoção de metais em meios aquosos

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Alta eficiência, possibilidade de recuperação do adsorvente e adsorvato e possível seletividade dependendo do adsorvente.	Depende do adsorvente. Quando a recuperação do adsorvente não é realizada e o resíduo deve ser destinado.
Coagulação	Boa qualidade da água residuária tratada	Uso de produtos químicos e geração de lodo
Electro-diálise	Alta seletividade dos metais	Incrustação de membrana e perdas de carga
Separação por membrana	Pouco espaço e alta remoção de metais pesados	Alto custo de operacional e incrustação da membrana.
Métodos eletroquímicos	Seletividade para íons metálicos, sem produto químico e a maioria dos metais podem ser removidos	Alto custo de operação
Precipitação química	Fácil operação e baixo custo	Geração de lodo e custo extra para a eliminação
Troca iônica	Seletivo para íons metálicos e regeneração de materiais	Alto custo e disponível para pequeno número de íons metálicos

Fonte: Gautam *et al.* (2014); Salman; Athar; Farooq (2015); Carolin *et al.* (2017).

Dentre as técnicas para remoção de metais apresentadas na Tabela 2, a adsorção vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores, devido à sua simplicidade, seletividade,

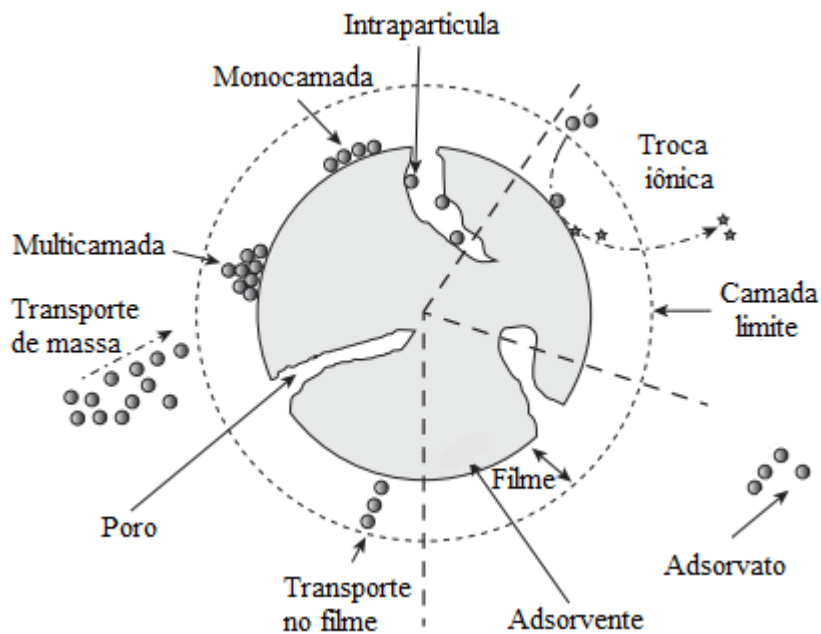
versatilidade, facilidade de operação, flexibilidade no projeto, alta eficiência para remoção a baixas concentrações e possibilidade da utilização de resíduos, como precursores de adsorventes para a remoção de metais pesados (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; GUIZA, 2017; SAINI *et al.* 2020; VUKELIC *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2020).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a capacidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos (adsorvatos), o que permite a separação dos componentes desses fluidos (FUKS; HERDZIK-KONIECKO, 2020; NASCIMENTO *et al.* 2014).

As diferentes interações entre o adsorvente e o adsorvato e os principais termos utilizados no processo adsorptivo estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Interações entre o adsorvente e adsorvato, e os principais termos do processo adsorptivo



Fonte: Adaptada de Fuks; Herdzyk-Koniecko (2020).

Dependendo da intensidade entre as forças das interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, é possível diferenciar dois tipos de adsorção: química ou física. A adsorção

química ou quimissorção na qual ocorre troca ou partilha de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo geralmente irreversível. Ao passo que na adsorção física ou fisissorção a maioria das moléculas é adsorvida rapidamente, envolvendo apenas forças de van der Waals, e, portanto, reversível na maioria dos casos (KAUSAR *et al.* 2018). Na Figura 1 pode ser observado que além da adsorção também pode ocorrer troca iônica. A troca iônica é um processo estequiométrico que envolve a troca de íons entre dois eletrólitos ou entre íons e grupos funcionais presentes no adsorvente, objetivando conservar a eletro-neutralidade do trocador iônico (FUKS; HERDZIK-KONIECKO, 2020; SHAKOOR *et al.* 2016).

No processo de adsorção é importante entender: as propriedades físicas e morfológicas do adsorvente, bem como, as técnicas para preparação desses materiais capazes de remover íons metálicos de soluções aquosas (TRAN; YOU; CHAO, 2016; NEGM *et al.* 2018; WANG *et al.* 2017), a evolução cinética, capaz de prevê o tempo necessário para viabilidade do processo e auxilia no desenvolvimento de projeto de operação reais (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.* 2019; NEGM *et al.* 2018), o equilíbrio de adsorção que permitem verificar a interação entre o adsorvente e o adsorvato (LACERDA *et al.* 2019), a termodinâmica que fornece informações sobre a influência da temperatura no processo, tipos e mecanismo de adsorção (ELWAKEEL *et al.* 2018; TRAN; YOU; CHAO, 2016), o comportamento em leito fixo o qual favorecer a viabilidade do processo, podendo ser reproduzido em grande escala (ABDOLALI *et al.* 2017) e a regeneração do adsorvente por ciclos consecutivos de adsorção-dessorção, minimizando a geração de resíduo.

2.3.1 Adsorvente

Adsorventes são partículas sólidas utilizadas em processos adsortivos (RUTHVEN, 1984). Os adsorventes podem ser classificados como: minerais (materiais inorgânicos); carvões (fulerenos e grafenos); orgânicos (derivados de biomassa) (FUKS; HERDZIK-KONIECKO, 2020), sendo este preferível devido à sua disponibilidade, baixa densidade, alta resistência química e capacidade de adsorção (JAIN *et al.* 2016; SAHMOUNE, 2018).

No entanto, segundo Schwantes *et al.* (2018), quando a biomassa é utilizada na sua forma *in natura*, geralmente apresenta capacidade de adsorção baixa quando comparada com os adsorventes modificados. Nesse sentido, estudos estão sendo realizado para aprimorar

adsorventes preparados a partir de biomassa utilizando diferentes produtos químicos ou métodos de tratamento térmicos (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; ADEBISI *et al.* 2017; MAHDI; YU; HANANDEH, 2018; JALAYERI; PEPE, 2019; ADEKOLA *et al.* 2020).

A conversão de resíduos agrícolas em adsorventes pode ser uma alternativa viável para remoção de poluentes de meios aquosos, além de possibilitar resolver dois problemas ambientais: 1) reduzir ou reciclar os resíduos sem valor agregado e 2) remediar o meio ambiente (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; PIPISKA *et al.* 2017; GHANGALE; BHOLAY; SALER, 2019). Os principais tipos de modificações utilizados na preparação de adsorvente estão apresentados a seguir.

2.3.1.1 Métodos de preparação de adsorventes

Entre os adsorventes modificados mais conhecidos está o carvão ativado, caracterizado por apresentar em sua estrutura poros internos desenvolvidos. No carvão ativado os principais grupos funcionais considerados responsáveis pela adsorção de contaminantes são os grupos carboxila, carbonila e fenóis. Esses grupos funcionais derivam principalmente do processo de ativação por meio do tratamento térmico e/ou tratamento químico (BHATNAGAR *et al.* 2013; GOGOI *et al.* 2018; JAIN *et al.* 2016; ŠOŠTARIĆ *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2020).

Os tratamentos térmicos podem ser realizados sem ou com a presença de uma atmosfera oxidante, processos conhecidos como pirólise e carbonização, respectivamente. A ativação física ocorre em duas etapas: na primeira fase o material precursor é pirolisado ou carbonizado em uma temperatura média-alta (573-973 K); na segunda fase, o material já carbonizado (carvão) é ativado em uma temperatura mais alta (973-1273 K). Os agentes ativadores mais utilizados nesse processo são o dióxido de carbono e vapor d'água, devido ao maior controle na ativação causado por sua natureza endotérmica (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019; JIAZHEN *et al.* 2018; PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018).

Dentre os adsorventes preparados por tratamento térmico, o biocarvão é bastante empregado em processos de adsorção de metais, devido à sua estrutura porosa, grupos funcionais espalhados na superfície que facilitam a adsorção de íons metálicos (DENG *et al.* 2019; WANG *et al.* 2019; ZHU *et al.* 2020).

O tratamento químico é realizado na presença de ativadores tais como: bases e ácidos. O tratamento que utiliza grupos funcionais ácidos, de maneira geral, contribui para a adsorção dos íons metálicos, uma vez que, os grupos ácidos são reconhecidamente grupos funcionais de oxigênio contendo doadores de prótons, favorecendo a formação de complexos metálicos com o ácido carregado negativamente. No entanto, tratamento básico é benéfico para a adsorção de espécies especialmente orgânicas, não apresentando resultados satisfatórios, de uma forma geral, para adsorção de íons (BHATNAGAR *et al.* 2013). Trabalhos na literatura apresentam os diferentes tipos de modificação do adsorvente para remoção de íons metálicos de soluções aquosas.

Pipiska *et al.* (2017) utilizaram palha de trigo para preparar biocarvão (798 K) como adsorvente ($S_{\text{BET}} = 66,79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na remoção dos íons Cd^{2+} e Co^{2+} em sistemas monocomponente e binário. O processo adsorptivo foi conduzido com relação massa de adsorvente e volume de solução (m/V) igual a $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, velocidade de agitação de 120 rpm, em pH de 6,0, com C_0 de $449,64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) para Cd^{2+} e $235,72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) para Co^{2+} por 240 min, obtendo como capacidade adsorptiva máxima ($q_{\text{máx}}$) de $21,70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,193 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para Cd^{2+} e de $5,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,0897 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para Co^{2+} para o sistema monocomponente. No sistema binário (proporção 1:1) a $q_{\text{máx}}$ foi de $9,55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,085 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para Cd^{2+} e de $2,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,034 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para Co^{2+} .

Donat e Erden (2017) prepararam carvão ativado fisicamente modificado com (CO_2) a partir da casca de pistache para a remoção do íon U^{6+} . As cascas foram em pirólisada em um tubo de aço inoxidável sob fluxo de CO_2 por 120 min na temperatura de 973 K. Após o resfriamento do material, o mesmo foi lavado com HCl $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para remoção do resíduo de matéria orgânica e mineral. Os estudos de adsorção foram realizados misturando na relação m/V de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (C_0 igual a $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) no pH 3) por 60 min, obtendo q_{max} de $8,68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Mahdi, Yu e Hanandeh (2018) prepararam biocarvão ($S_{\text{BET}} = 104,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a partir da semente de tâmaras (823 K) para remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} separadamente utilizando m/V igual a $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para cada metal, na velocidade de agitação de 30 rpm por 1440 min, em pH 6,0 e C_0 de $31,45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) para o Cu^{2+} e $58,69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) para o Ni^{2+} . A $q_{\text{máx}}$ foi de $26,73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,421 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e $19,54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,333 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

Rodriguez *et al.* (2018) fizeram uso de cascas de café para produzir carvão ativado fisicamente com vapor d'água ($S_{\text{BET}} = 383 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), na remoção de Ni^{2+} . As cascas foram primeiro pirolisadas com N_2 em reator de quartzo sob o fluxo de a uma taxa de $283 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ a 773 K por 60 min. Posteriormente ocorreu a ativação com o vapor d'água a taxa de $293 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 1073 K , permanecendo por 30 min. O processo adsorptivo foi realizado utilizando m/V de $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ agitados por 1440 min, em pH 6 e C_0 igual a $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2,04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), obtendo q_{max} de $57,14 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,97 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Jalayeri e Pepe (2019) utilizaram casca de pistache como precursor para a preparação de biocarvão (723 K) com S_{BET} de $18,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para remoção de Cu^{2+} . O processo adsorptivo foi conduzido utilizando m/V igual a $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, C_0 igual a $270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), pH de 4, sob agitação de 100 rpm por 1440 min, obtendo $q_{\text{máx}}$ de $19,84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Kwak *et al.* (2019) prepararam carvão ativado com vapor d'água a partir da palha de trigo para remoção de Pb^{2+} de solução aquosa. Os adsorventes foram preparados submetendo as palhas a pirólise (temperatura de 573 K) em mufla. Em seguida o biocarvão foi transferido para um reator de aço inoxidável, no qual foi percorrido gás N_2 com fluxo de $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com taxa de aquecimento de $283 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 573 K por 120 min. Após esse período o gás N_2 foi substituído por vapor d'água por mais 60 min, obtendo adsorvente com S_{BET} de $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A adsorção foi realizada com m/V de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, C_0 igual a $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,97 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), em pH de 2, durante 24 h. Tendo como resposta $q_{\text{máx}}$ equivalente a $57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Adekola *et al.* (2020) fizeram uso de vargem de moringa ativada quimicamente com HNO_3 ($S_{\text{BET}} = 21,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) para a adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} separadamente. O processo adsorptivo foi realizado utilizando 0,1 g do adsorvente em 20 mL de solução por 30 min, com C_0 igual a $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{Pb}^{2+} = 0,97 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Cd}^{2+} = 1,78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), tendo como $q_{\text{máx}}$ de $35,97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para o Pb^{2+} e $18,25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,32 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para o Cd^{2+} .

Gonçalves Junior *et al.* (2021) prepararam carvão ativado quimicamente modificado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a partir da casca de açaí, obtendo adsorvente de S_{BET} igual a $0,5336 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, para a remoção de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em sistemas monocomponentes. A casca foi imersa em soluções de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , na proporção de 1:10 sob agitação constante de 150 rpm a 333 K por 6 horas. Por fim, o material foi lavado com água ultrapura e, em seguida, foram secos até peso constante. O processo adsorptivo foi realizado utilizando 0,2 g de adsorvente em 50 mL de solução por 40 min. A capacidade máxima adsorptiva (q_{max}) na adsorção dos íons

Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram de $9,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,08 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), $15,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,07 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e $15,50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,30 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente, para C_0 de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{Cd}^{2+})$, $0,97 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{Pb}^{2+})$ e $3,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{Cr}^{3+})$).

Entre os resíduos subutilizados do setor agrícola passíveis para produção de adsorvente, a casca de amendoim apresenta alternativa viável por representar 30% da produção do grão (GATANI *et al.* 2013; RICO *et al.* 2018; PEREA-MORENO *et al.* 2018). Além disso, a casca de amendoim é um material lignocelulósico, constituído principalmente de três componentes: celulose (46,86 %), hemicelulose (5,80 %) e lignina (37,31%), contendo em sua composição grupos funcionais abundantes, como grupos hidroxila, amina e carboxila, que contêm pares de elétrons necessários para a adsorção de cátions, como Cd^{2+} e Cu^{2+} (ZHAO *et al.* 2020).

2.3.1.2 Casca de amendoim

A produção mundial de amendoim é superior a 10 milhões de toneladas por ano, produzindo as cascas de amendoim como resíduos sem efetivo valor agregado (ARUMUGAM *et al.* 2018; BHUSHAN *et al.* 2020). Dentre os métodos de reaproveitamento desse resíduo estão a sua utilização como combustível (queima) e bio-fermentação para produção de enzimas, o que ocasiona uma nova problemática ao meio ambiente (ZHAO *et al.* 2020).

Nesse cenário a casca de amendoim tem sido avaliada como adsorvente para remoção de corante (LAWAL *et al.* 2017), fenol e Cd^{2+} (GAMA *et al.* 2018), fármaco (N'DIAYE; BOLLAHI; KANKOU, 2019), íon Pb^{2+} (TAŞAR; ÖZER, 2020) e íon Cu^{2+} (PENG *et al.* 2021).

Lawal *et al.* (2017) produziram carvão ativado quimicamente modificado da casca de amendoim para adsorção do corante vermelho congo. A ativação ocorreu com o contato de 50 g do resíduo com 100 mL de NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e posterior calcinação (173 K) por 120 min. O processo adsorativo foi conduzido por 1440 min, em 220 rpm, utilizando $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração inicial de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A capacidade máxima adsorativa foi de $131,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Gama *et al.* (2018) utilizaram casca de amendoim como material precursor para preparação de carvão ativado com ar sintético (873 K) para a remoção de fenol e Cd^{2+} . O processo adsorativo foi conduzido na velocidade de 300 rpm por 180 min, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e com concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos os adsorvatos ($0,89 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cd^{2+}). Os

autores obtiveram capacidade adsorptiva em sistema monocomponente de $16,84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o fenol e $54,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,48 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) para o Cd^{2+} .

N'diaye *et al.* (2019) fizeram uso da casca de amendoim sem modificação na remoção de paracetamol de solução aquosa. O processo ocorreu durante 720 min, a 70 rpm, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, na concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtendo $q_{\text{máx}}$ igual a $3,02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Taşar e Özer (2020) prepararam biocarvão através da carbonização (822 K) da casca de amendoim para remoção de Pb^{2+} . A adsorção ocorreu no período de 240 min, sob agitação constante de 180 rpm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, na concentração inicial de $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,69 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), obtendo $q_{\text{máx}}$ igual a $56,49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,27 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

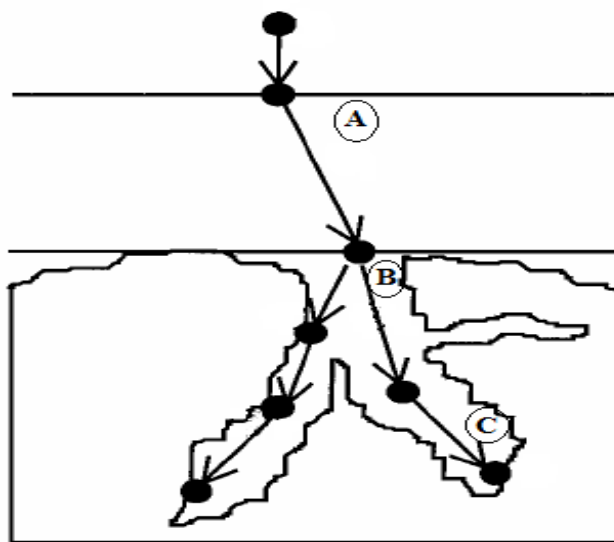
Peng *et al.* (2021) fizeram uso da casca de amendoim sem modificação para adsorção de íons Cu^{2+} em solução aquosa. O processo adsorptivo foi conduzido por 360 min a 180 rpm, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e concentração inicial de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), obtendo-se $q_{\text{máx}}$ de $13,68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,21 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

2.3.2 Cinética dos processos de adsorção

A cinética adsorptiva exerce papel fundamental na modelagem de um processo eficiente na remoção de íons metálicos, uma vez que pode ser utilizada para propor o mecanismo da taxa de adsorção em fase aquosa para diferentes adsorventes (NAGARAJAN; VENKATANARASIMHAN, 2020; SEMERJIAN, 2018).

O estudo da evolução cinética estabelece o tempo necessário para atingir a capacidade máxima de adsorção do adsorvente para determinado adsorvato (SARDELLA *et al.* 2015). A evolução cinética refere-se a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase líquida para a superfície e o interior do poro do adsorvente, qualquer uma destas etapas pode ser a etapa mais lenta (limitante) do processo de adsorção. O mecanismo de adsorção do adsorvato em sólidos porosos está apresentado na Figura 2 (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ *et al.* 2017; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Adaptado de Valencia (2007).

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

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

C: Adsorção dentro do poro – Difusão das moléculas totalmente adsorvidas na superfície interna dos poros, onde ocorre à quimissorção ou fisissorção.

A apresentação de um mecanismo de controle da taxa do processo de adsorção geralmente envolve o uso de modelos cinéticos, como os modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e modelo de pseudo segunda ordem (PSO) que são os mais frequentemente utilizados (ASUQUO *et al.* 2017; NEGM *et al.* 2018; SEMERJIAN, 2018).

Apesar da importância da transferência de massa no processo adsorptivo, os modelos cinéticos convencionais, como os modelos PPO e PSO, são tipicamente baseados em reação de adsorção, assumindo que a adsorção é controlada exclusivamente pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, negligenciando a difusão intrapartícula e a transferência de massa externa (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017). Conforme Largitte e Pasquier (2016), os modelos supracitados não são capazes de obter os parâmetros de transferência de massa e identificar a etapa de controle de taxa para prever a adsorção em sólidos porosos de maneira confiável.

Diante disso, observa-se uma tendência na utilização dos modelos difusionais em detrimento aos modelos convencionais, por conseguirem descrever de forma mais consistente o processo de difusão (DÍAZ-BLANCAS *et al.* 2018; SEGOVIA-SANDOVAL *et al.* 2018). Para avaliar se a difusão intrapartícula é a etapa limitante da mobilidade dos íons em solução utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber-Morris em 1963.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris assume que o adsorvato entra no interior do adsorvente e que este processo depende da raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963). Esse modelo pode ser representado segundo a Equação 1:

$$q = k_{dif}t^{1/2} + C_{dif} \quad (1)$$

em que, q é a capacidade adsortiva do adsorvente ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) e C_{dif} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Sendo a capacidade adsortiva do adsorvente (q) a quantidade adsorvida do adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) calculada através da Equação 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m_s} \quad (2)$$

sendo, C_0 a concentração inicial ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); C_f a concentração final ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); V o volume da solução (L) e m_s a massa de adsorvente (g).

Segundo o modelo de Weber-Morris o gráfico q versus $t^{1/2}$ deve ser linear se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção, e se a reta passa pela origem, a difusão intrapartícula é a etapa controladora do processo. No entanto, se o processo de adsorção for controlado por duas ou mais etapas ou uma combinação delas, os dados experimentais apresentam multilinearidade (WEBER; MORRIS, 1963).

Um dos modelos difusionais mais completo é o modelo de volume do poro e difusão superficial (*Pore Volume and Surface Diffusional Model* (PVSDM)), proposto por Geankoplis e Leyva-Ramos em 1985 (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O modelo PVSDM, considera que a transferência de massa está simultaneamente associada à difusão no volume dos poros e à difusão na superfície. A força motriz para o primeiro mecanismo é o gradiente de concentração na fase fluida dentro dos poros, enquanto para o segundo mecanismo, a força motriz é o gradiente de adsorção de massa na fase sólida (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985).

As equações diferenciais que descrevem o modelo PVSDM representam a etapa de transferência de massa externa (Equação 3), as etapas de difusão no poro e difusão superficial (Equações 4 e 5) e condições de contorno e iniciais (Equações 6 e 7):

$$V \frac{dC_A}{dt} = -m_s S k_F (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (3)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (4)$$

$$D_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_F (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (5)$$

$$C_{A,r} = 0, \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R_p \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0 \quad (7)$$

sendo: V o volume de solução (L), C_A a concentração do adsorvato (A) em solução ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), m_s a massa do adsorvente (g), S a área de superfície externa por massa de adsorvente ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), k_F o coeficiente de transferência de massa externa ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), C_{Ar} a concentração do adsorvato (A) dentro da partícula a uma distância r ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), t o tempo (min), ε_p é porosidade do adsorvente (adimensional), ρ_p a densidade aparente do adsorvente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), r o raio do adsorvente (cm), D_p o coeficiente de difusão no poro ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e D_s o coeficiente de difusão superficial ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Considerando a taxa de adsorção do adsorvato instantânea, ocorrerá um equilíbrio local entre o adsorvente em solução dentro do poro (C_{Ar}) com a massa de adsorvato adsorvida na

superfície do poro. Esse equilíbrio poderá ser representado pela isoterma de adsorção, segundo a Equação 8:

$$q = f(C_{Ar}) \quad (8)$$

Os parâmetros k_F , D_p e D_s estão associados aos mecanismos de transporte de massa externa, difusão no volume de poros e difusão da superfície, respectivamente. O PVSDM pode ser simplificado em dois casos, supondo que o transporte de massa intrapartículas possa depender apenas do modelo da difusão de superfície (SDM) ($D_p = 0$, $D_s \neq 0$) ou pelo modelo de volume do poro e difusão superficial (PVDm) ($D_p \neq 0$, $D_s = 0$) (LEYVA-RAMOS *et al.* 2019).

O coeficiente de transferência de massa externa (k_F) estimado pode ser com base em Furusawa e Smith (1973). Assumindo que $C_{Ar} \rightarrow 0$ e $C_A \rightarrow C_{Ar0}$ quando $t \rightarrow 0$, apresentado na Equação 9:

$$\left. \frac{d(C_A/C_{A0})}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{m_s S k_F}{V} \quad (9)$$

Assim, k_F pode ser obtido através da inclinação da reta dada por $\frac{C_A}{C_{A0}}$ versus t .

A difusividade molecular das partículas em uma solução aquosa (D_{AB}) pode ser estimada usando a Equação 10 (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017):

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{(\varphi M_B)^{0,5} T}{n_B V_A^{0,6}} \right] \quad (10)$$

em que, φ é um parâmetro de associação do solvente para soluções aquosas (adimensional), M_B é a massa molar da água ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K); n_B é a viscosidade da água (cP) e V_A é o volume molar do adsorvato na temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo do volume de poros (D_p), e a D_{AB} , pode ser baseada no fator de tortuosidade (τ), apresentado na Equação 11:

$$D_p = \frac{D_{AB}\varepsilon_p}{\tau} \quad (11)$$

Em que fator de tortuosidade pode ser calculado a partir ε_p (Equação 12):

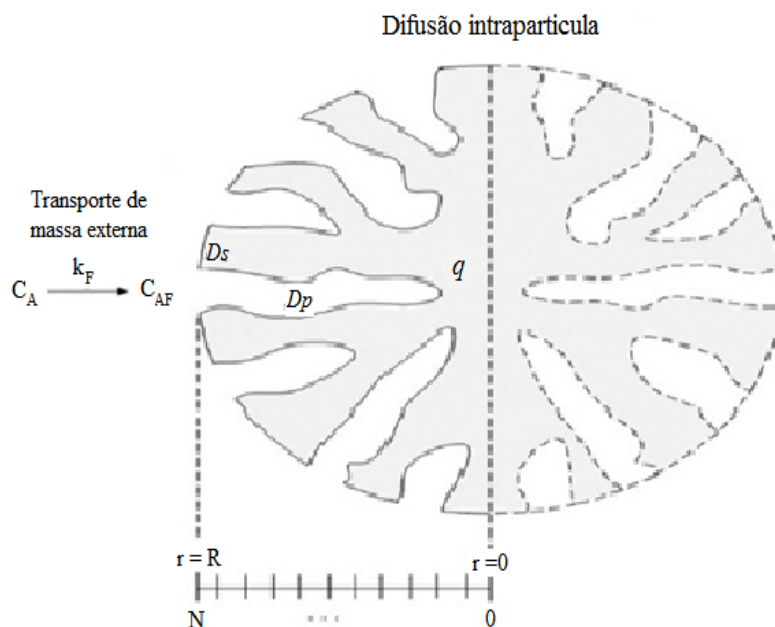
$$\tau = \frac{(2-\varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (12)$$

A determinação do coeficiente de difusão superficial (D_s ; $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) geralmente é realizada através do ajuste não linear do modelo aos dados experimentais de concentração de cada metal ao longo do tempo, pela soma das diferenças entre os dados da concentração experimental (C_{exp} ; $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e os dados da concentração prevista pelo modelo (C_{mod} ; $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), Equação 13:

$$f_j(D_s) = \sum (C_{exp,i} - C_{mod})^2 \quad (13)$$

A representação ilustrativa da discretização do transporte da partícula de adsorvato para o adsorvente está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Discretização da partícula adsorvente



Fonte: Adaptado de Souza; Dotto; Salau, 2017.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que relatam a utilização do modelo PVSDM que avaliam o transporte de massa do íon ou molécula presente no soluto para o adsorvato, como apresentado a seguir:

Largitte e Pasquier (2016) estudaram diferentes modelos cinéticos como o modelo de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e PVSDM, para modelar a cinética adsorptiva do Pb^{2+} utilizando de carvão ativado comercial (PIC *Company*) como adsorvente. O experimento cinético ocorreu misturando 1 g do adsorvente com 1000 mL de solução na concentração inicial de $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) em pH 5 a 303 K. O equilíbrio foi alcançado após 3000 min de experimento, obtendo capacidade adsorptiva de $50,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,24 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). O modelo de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais quando comparado aos modelos de pseudo primeira ordem e de PVSDM.

Segovia-Sandoval *et al.* (2018) fizeram uso de casca de noz modificada com ácido oxalosuccínico (proporção 1:10) para remoção de Zn^{2+} de solução aquosa. Os autores avaliaram a cinética adsorptiva através do modelo PVSDM, na qual os resultados experimentais foram obtidos utilizando 0,1 g do adsorvente em 40 mL de solução na concentração inicial de $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4,59 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), em pH 6 e 250 rpm. O equilíbrio adsorptivo foi atingido após 1200 min de experimento, obtendo capacidade de $32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,49 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). Segundo os resultados

apresentados pelos autores, o transporte de massa na adsorção dos íons Zn^{2+} apresenta valor de D_p igual 0, sendo, portanto, melhor representado pelo modelo da difusão de superfície (SDM).

Franco *et al.* (2020) avaliaram o mecanismo de transporte de massa na remoção dos íons In^{3+} utilizando quitina e quitosana como adsorventes. O modelo PVSDM foi utilizado para descrever as curvas de decaimento da concentração dos íons In^{3+} para o adsorvente ao longo do tempo. O estudo cinético foi conduzido utilizando 0,05 g de cada adsorvente (quitina ou quitosana), 50 mL de solução em pH 2,5, na concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,44 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), durante 120 min. A cinética ocorreu de maneira rápida para ambos os adsorventes, atingindo a estabilidade após 90 min. Os resultados ainda indicaram que, a transferência de massa externa controla o processo adsorptivo. Segundo os autores o processo adsorptivo dos íons In^{3+} ocorre através do transporte dos íons metálicos presentes em solução para a superfície adsorvente e, em seguida, adsorvidas através da precipitação na superfície dos adsorventes.

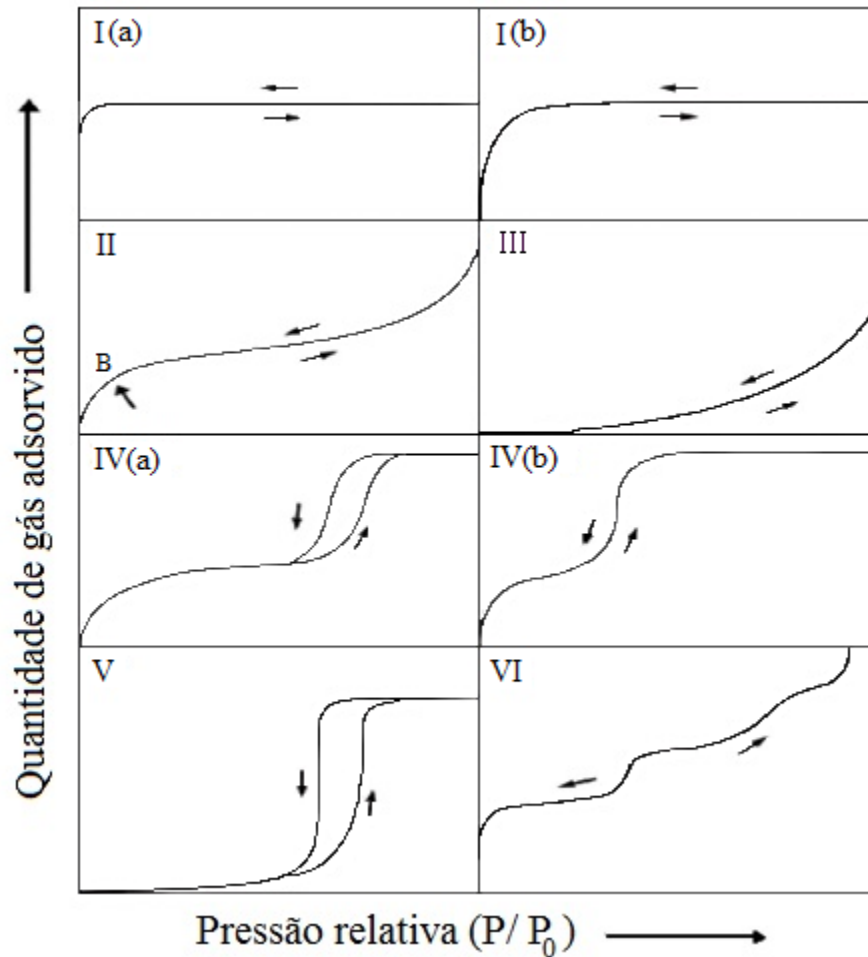
No entanto, para sistemas binários, os modelos cinéticos geralmente utilizados não são apropriados para descrever a taxa de adsorção, uma vez que, não consideram a interação entre dois componentes. Nesse sentido faz-se necessário o desenvolvimento de um modelo cinético capaz de prever a adsorção binária. Além da avaliação da evolução cinética, o estudo de equilíbrio adsorptivo é fundamental para compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorvato.

2.3.3 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio, também conhecidos como isotermas de adsorção, são fundamentais para estabelecer o comportamento mais adequado para descrever o processo adsorptivo, o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, além de possibilitar o cálculo da capacidade de adsorção do material sólido (informação essencial para o projeto de um sistema de adsorção) (DHILLON; SONI; KUMAR, 2017; FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.* 2019).

Em um equilíbrio de adsorção de gases, as isotermas são classificadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em seis tipos de acordo com as características do adsorvente, como mostradas na Figura 4 (THOMMES *et al.* 2015):

Figura 4 – Tipos de isotermas de adsorção sólido/gás conforme IUPAC



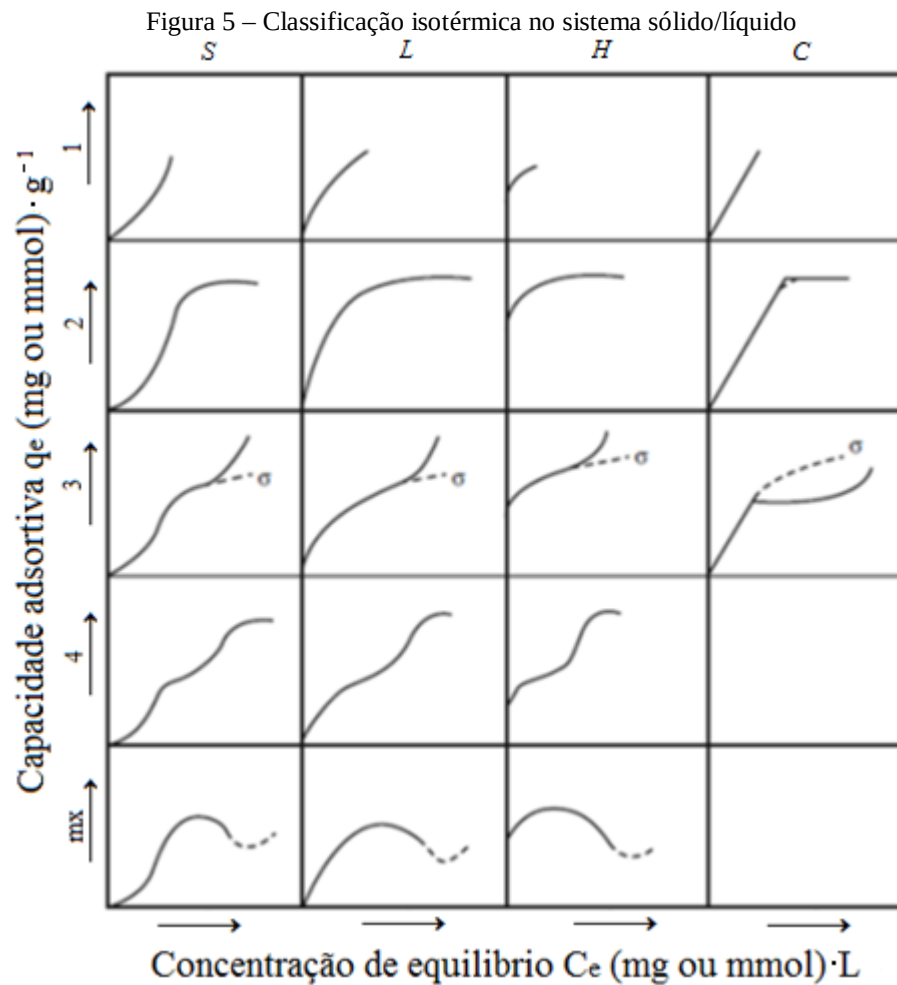
Fonte: Thommes *et al.* (2015).

Os tipos de isotermas apresentadas na Figura 4 estão descritas a seguir:

- Isotermas do tipo I são reversíveis e correspondem a adsorventes 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 (largura dos poros inferior a 1 nm) e isotermas do tipo I (b) são atribuídas ao tamanho de poro mais larga e até possíveis mesoporos estreitos podendo apresentar largura de 2,5 nm;
- Isotermas do tipo II são reversíveis, correspondem a fisiossorção, caracterizadas pela formação de monocamadas/multicamadas em adsorvente não porosos ou macroporosos (largura dos poros superior a 50 nm). O ponto B corresponde ao final da adsorção monocamada e o início da adsorção multicamada;

- Isotermas do tipo III caracterizam-se por sólidos não porosos ou macroporosos, no entanto não apresenta formação de monocamadas e possuem interações pouco intensas entre o adsorvente e o adsorvato;
- Isotermas do tipo IV têm 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 adsorvente/adsorvato e pelas interações das moléculas no estado condensado. Na isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada pelo fenômeno de histerese e ocorre em poros mais largos que 4 nm. Nas isotermas do tipo IV(b) não ocorre o fenômeno de histerese, sólido mesoporoso (largura inferior a 4 nm) e são isotermas completamente reversíveis;
- Isotermas do tipo V caracterizam-se pelas interações pouca intensas entre adsorvente/adsorvato, e estão relacionadas a adsorção em adsorvente microporosos e mesoporosos como a isoterma do tipo III;
- Isotermas do tipo VI indicam adsorção camada a camada em superfícies não porosas e uniformes.

Enquanto que para as isotermas de equilíbrio no sistema sólido/líquido são classificadas de acordo com a inclinação inicial em quatro classes principais em *S*, *L*, *H* e *C* e posteriormente, subdivididas de acordo com a forma das partes superiores da curva nos subgrupos 1, 2, 3, 4 e m_x , como pode ser observado na Figura 5 (GILES *et al.* 1960).



Fonte: Giles *et al.* (1960).

- Isotermas do tipo *S* (*Sigmoidal*) possuem inicialmente concavidade voltada para cima, indicando que a adsorção é reduzida para baixas concentrações e aumenta com o aumento da concentração (GILES *et al.* 1960).
- Isotermas do tipo *L* (Langmuir) possuem no começo uma concavidade voltada para baixo, é caracterizada pela presença de um platô, que indica a saturação da fase sólida. O comportamento da isoterma indica que os sítios ativos do adsorvente possuem energicamente iguais (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).
- Isotermas do tipo *H* (*High affinity*) são observadas quando o adsorvente apresenta alta afinidade com o adsorvato, podendo ocorrer adsorção por quimiossorção ou fisissorção. Além

disso, indica que o processo é isotérmico irreversível, devido à concentração da solução não alterar a capacidade adsorvativa do adsorvente (PICCIN *et al.* 2017).

- Isotermas do tipo C (*Constant partition*) apresenta uma tendência linear, correspondendo a uma proporcionalidade constante do adsorvato entre o adsorvente e a solução. Dessa maneira à medida que mais soluto é adsorvido, mais locais estão sendo criados (GILES *et al.* 1960).

Os subgrupos são classificados de acordo com as formas das partes superiores das curvas:

- Subgrupo 1 apresenta na isoterma do tipo S comportamento vertical, possivelmente causada pela precipitação do adsorvato na superfície do adsorvente. Para as isotermas do tipo L, H e C, ocorre quando os locais de adsorção não estavam totalmente ocupados (PICCIN *et al.* 2017).
- Subgrupo 2 é caracterizado pela presença de um platô. O comprimento do platô pode dar indícios sobre a facilidade de atração que o adsorvente exerce no adsorvato. A presença de um platô curto pode significar que o adsorvente tem maior facilidade para atrair o adsorvato, enquanto que para um platô longo essa facilidade poderá ser reduzida à medida que o platô aumenta (GILES; D'SILVA; EASTON, 1974).
- Subgrupo 3 ocorre a presença de um platô curto em isotermas de comportamento crescente, o que pode significar que as moléculas do adsorvato já adsorvidas expõem uma superfície que tem quase a mesma afinidade que a superfície original possuía, levando a formação de multicamadas (PICCIN *et al.* 2017).
- Subgrupo 4 apresenta um segundo platô na isoterma, o que geralmente estar associado a conclusão da segunda camada em cima da primeira camada. Isso ocorre provavelmente devido à reorientação das moléculas da primeira camada (GILES; SILVA; EASTON, 1973).
- Subgrupo m_x retrata isotermas que apresenta o valor da capacidade adsorvativa máxima após determinada concentração do adsorvato. O aumento da concentração de adsorvato favorece o aumento da atração do adsorvato pelo adsorvente (GILES *et al.* 1960).

De modo semelhante, a utilização dos dados de equilíbrio para desenvolver modelos matemáticos capazes de obter a capacidade adsorvativa do adsorvente é importante para a compreensão do processo adsorvativo (BENETTAYEB *et al.* 2017). Dentre os principais modelos utilizados estão os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, em que, cada sítio pode acomodar somente um íon/molécula (LANGMUIR, 1918 *apud* GAYATHRI;

GOPINATH; KUMAR, 2021). O modelo da Isoterma de Langmuir para um sistema monocomponente é representado pela Equação 14:

$$q_e = \frac{q_{m,L} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

sendo, $q_{m,L}$ expressa a capacidade adsorptiva máxima do modelo de Langmuir ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e K_L a constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir, que representa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

A isoterma de Freundlich considera a existência de uma estrutura heterogênea distribuída em várias camadas (FREUNDLICH, 1906 *apud* BEN-ALI *et al.* 2017). O modelo da isoterma de Freundlich para um sistema monocomponente é representado pela Equação 15:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (15)$$

sendo, $K_F (\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-1/n})$ a constante de adsorção do modelo de Freundlich e n_F (adimensional) a eficiência do processo de adsorção.

O modelo de Sips apresenta a combinação das equações de Langmuir e Freundlich. De maneira geral se ajusta melhor em adsorvente cuja superfície é heterogênea, apresentado na Equação 16 (SIPS, 1948 *apud* LOGANATHAN *et al.* 2017):

$$q_e = \frac{q_{m,S} (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (16)$$

sendo, $K_S (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$ e n_S (adimensional), a constante de adsorção de equilíbrio e fator de heterogeneidade do modelo de Sips, respectivamente.

Para o estudo de sistemas multicomponente, são utilizados modelos que são extensões de isotermas de monocomponente. Os principais modelos utilizados são os modelos de Langmuir não modificado (BUTLER, 1930 *apud* Neris *et al.* 2019; Equação 17), Langmuir estendido (YANG, 1987 *apud* Neris *et al.* 2019; Equação 18), Sips estendido (TIEN, 1994 *apud*

LOGANATHAN *et al.* 2018; Equação 19) e *Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST) – Sips (RADKE; PRAUSNITZ, 1972 *apud* LOGANATHAN *et al.* 2018; Equação 20):

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,L,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (17)$$

$$q_{e,i} = \frac{q_{bmax} K_{EL,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j} C_{e,j}} \quad (18)$$

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,S,i} K_{S,i} C_{e,i}^{1/n_{S,i}}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{S,j} C_{e,j}^{1/n_{S,j}}} \quad (19)$$

$$q_{e,i} = \frac{q_{S,i} K_{S,i} C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N K_{S,j} C_{e,j} \right)^{\left(\frac{1}{n_{S,i}} - 1 \right)}}{1 + \left(\sum_{j=1}^N K_{S,j} C_{e,j} \right)^{\left(\frac{1}{n_{S,i}} \right)}} \quad (20)$$

sendo, os índices i e j os adsorvatos que presentes no sistema binário, $q_{e,i}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva para o componente i no equilíbrio do sistema binário; $C_{e,i}$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração do adsorvato i no sistema binário, q_{bmax} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva máxima obtida no sistema binário; $K_{Le,i}$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) a constante de adsorção do modelo de Langmuir estendido no sistema binário; $q_{m,L,i}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Langmuir em sistema monocomponente, $K_{L,i}$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) a constante de Langmuir para o componente i , obtida pelo ajuste aos dados experimentais em sistema monocomponente, $q_{m,S,i}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Sips em sistema monocomponente, $K_{S,i}$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) a constante de Sips para o componente i para o sistema monocomponente, $n_{S,i}$ (adimensional) o índice do modelo de Sips para o componente i em sistema monocomponente e η_i (adimensional) o coeficiente de interação competitiva entre os componentes.

Na literatura são encontrados estudos adsorptivos que utilizaram os modelos supracitados como instrumento para identificar as interações entre os íons metálicos e os adsorventes, como pode ser observado na Tabela 3. Na Tabela estão destacados em negritos os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais em cada trabalho.

Tabela 3 – Trabalhos encontrados na literatura que utilizaram os modelos de Langmuir; Freundlich; Sips; Langmuir estendido; Langmuir não modificado e Sips estendido

Adsorvente	Íons	Modelos	Referências
Monocomponente			
Biocarvão de semente de tâmara	Cu ²⁺ Ni ²⁺	Langmuir; Freundlich; Sips	MAHDI, YU, HANANDEH (2018)
Biocarvão da palha de arroz	Cd ²⁺ Ni ²⁺	Langmuir; Freundlich	DENG <i>et al.</i> (2019)
Biocarvão da casca de amendoim	Pb ²⁺	Langmuir; Freundlich	TAŞAR; ÖZER (2020)
Ativação química da espiga de milho (ácido fosfórico)	Cu ²⁺ Ni ²⁺	Langmuir ; Freundlich; Sips	CAMPOS <i>et al.</i> (2020)
Ativação química do bagaço da cana-de- açúcar (ácido fosfórico e nitrato de sódio)	Co ²⁺ Cu ²⁺	Langmuir ; Freundlich; Sips	RODRIGUES <i>et al.</i> (2020)
Biocarvão semente de tâmara-chinesa	Zn ²⁺ Pb ²⁺	Langmuir ; Freundlich	GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR (2021)
Multicomponente			
Biocarvão da palha de trigo	Cd ²⁺ Co ²⁺	Langmuir estendido	PIPIKA <i>et al.</i> (2017)
Ativação química da espiga de milho (ácido fosfórico)	Cu ²⁺ Ni ²⁺	Langmuir estendido ; Langmuir não modificado; Sips estendido	CAMPOS <i>et al.</i> (2020)
Ativação física de serragem (vapor d'água)	Zn ²⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺	Langmuir estendido	TUOMIKOSKI <i>et al.</i> (2021)

Fonte: A autora (2021).

Além dos estudos cinéticos e de isotermas, a avaliação da termodinâmica desempenha importante papel na compreensão mais conclusiva do processo adsorptivo, possibilitando a identificação do tipo de adsorção envolvida no processo (MONTE BLANCO *et al.* 2017).

2.3.4 Termodinâmica

Os resultados dos estudos termodinâmicos analisam o mecanismo de adsorção através do equilíbrio adsorptivo em função da temperatura variando a concentração inicial da adsorvato indica a natureza do processo adsorptivo (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Quando os materiais se comportam semelhante aos que seguem o modelo proposto por Langmuir, a constante de equilíbrio de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (Equação 14) pode ser reescrita em termos de temperatura conforme a Equação 21 (DO, 1998):

$$K_L = K_{\infty} e^{Q/RT} \quad (21)$$

No qual: Q o calor de adsorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), K_{∞} a constante de afinidade quando T tende a infinito ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$), R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

Os valores de Q e K_{∞} podem ser obtidos a partir do gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} de acordo com a Equação 22:

$$\ln K_L = \ln K_{\infty} + \frac{Q}{RT} \quad (22)$$

O valor de Q é utilizado para determinar se o mecanismo de adsorção ocorre através de fisissorção ($2,1$ a $20,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou quimissorção ($20,9$ a $418,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (DHOBLE *et al.* 2018). Ainda segundo Unlu e Ersoz (2007), o processo de transição entre a adsorção física e química ocorre de forma gradual, coexistindo os dois tipos de adsorção entre Q superiores a $20,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e menores do que $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo a adsorção física reduzida à medida que o calor de adsorção aumenta.

Ainda visando aprimorar a investigação da influência da temperatura no processo de adsorção, a variação da energia de Gibbs livre (ΔG°) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) pode ser determinada empregando a Equação 23 (IBRAHIM *et al.* 2018):

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_T \quad (23)$$

em que, K (adimensional) a constante da adsorção na temperatura T. A variação da Entalpia (ΔH°) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) e da Entropia (ΔS°) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) são calculadas a partir da Equação 24:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (24)$$

Alguns trabalhos da literatura investigaram o efeito da temperatura no processo de adsorção de íons metálicos como: Pb^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente (ADEBISI *et al.* 2017); Ni^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente (MAHDI; YU; HANANDEH, 2018); íon Cu^{2+} (ZHANG *et al.*, 2020); íon Pb^{2+} (ADAMU; ADIE, 2020) e íon Ho^{3+} (MISHRA *et al.* 2021).

Adebisi *et al.* (2017) prepararam carvão ativado da serragem de madeira utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) na ativação química para adsorção de Pb^{2+} e Zn^{2+} em sistema monocomponente. O estudo termodinâmico foi realizado nas temperaturas de 303 K, 333 K e 353 K, utilizando $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 150 rpm, concentração inicial (C_0) de $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,69 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Pb^{2+}); $5,35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Zn^{2+})), pH 5,5 e 210 min. Os valores positivos da entalpia (ΔH° : $0,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Pb^{2+} e de $0,12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Zn^{2+}) indicaram que o processo de adsorção era de natureza endotérmica, os valores da entropia (ΔS° : $0,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Pb^{2+} e de $2,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Zn^{2+}) sugerem boa afinidade dos íons Pb^{2+} e Zn^{2+} com o adsorvente e o aumento da aleatoriedade durante o processo de adsorção. Os valores negativos obtidos para a energia livre de Gibbs livre padrão (ΔG°) assinalam que o processo de adsorção foi espontâneo.

Mahdi, Yu e Hanandeh (2018) prepararam biocarvão a partir de sementes de tâmaras para a adsorção individual dos íons Ni^{2+} e Cu^{2+} . As sementes foram pirolisadas por 3 horas a 823 K para a produção do adsorvente. Foi avaliado o processo adsorptivo nas temperaturas de 298 K e 318 K, utilizando C_0 de $235 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($4,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) para Ni^{2+} e de $254 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($4,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) para Cu^{2+} , pH 6, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sob agitação de 30 rpm por 24 horas. Os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos, para Ni^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, indicaram que o processo foi

espontâneo (ΔG° : $-16,27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-18,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), endotérmico (ΔH° : $32,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $31,46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e que o aumento da temperatura favoreceu a desordem durante o processo de adsorção (ΔS° : $0,158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $0,162 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Zhang *et al.* (2020) utilizaram biocarvão (723 K por 1 hora) da pectina de toranja para adsorção de Cu^{2+} em solução aquosa. Os estudos termodinâmicos foram conduzidos nas temperaturas de 283 K, 293 K e 303 K, por 24 horas sob 150 rpm, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 6 e C_0 de $7,78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O calor de adsorção obtido foi de $27,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando a ocorrência adsorção física e química do íon Cu^{2+} na superfície do adsorvente.

Adamu e Adie (2020) prepararam carvão de casca de arroz quimicamente ativado com H_3PO_4 (proporção 2:1) para adsorção de íons Pb^{2+} de soluções aquosas, sobre a variação de temperatura de 303 K, 313 K e 323 K. O processo foi conduzido por 120 min, na C_0 de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 4. Os valores obtidos para entalpia ($62,639 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), entropia ($0,234 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e energia de Gibbs livre negativa indicaram que o processo foi endotérmico, que houve aumento no grau de liberdade dos íons Pb^{2+} na solução e o processo foi espontâneo.

Mishra *et al.* (2021) prepararam carvão ativado quimicamente a partir da casca da *Mangifera indica* (mangueira) utilizando H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para remoção de íon Ho^{3+} de solução aquosa. O estudo foi realizado utilizando $0,35 \text{ g}$ de adsorvente misturado com 20 mL de solução, por 3 horas, na C_0 de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($3,03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), pH 8, velocidade de agitação de 200 rpm, nas temperaturas de 308 K, 318 K, 328 K e 338 K. Os valores negativos da energia de Gibbs (ΔG°) indicaram a espontaneidade do processo, os valores positivos da entalpia ($86,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e da entropia ($2,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sugere que seja um processo endotérmico e que o adsorvente tem afinidade com os íons metálicos.

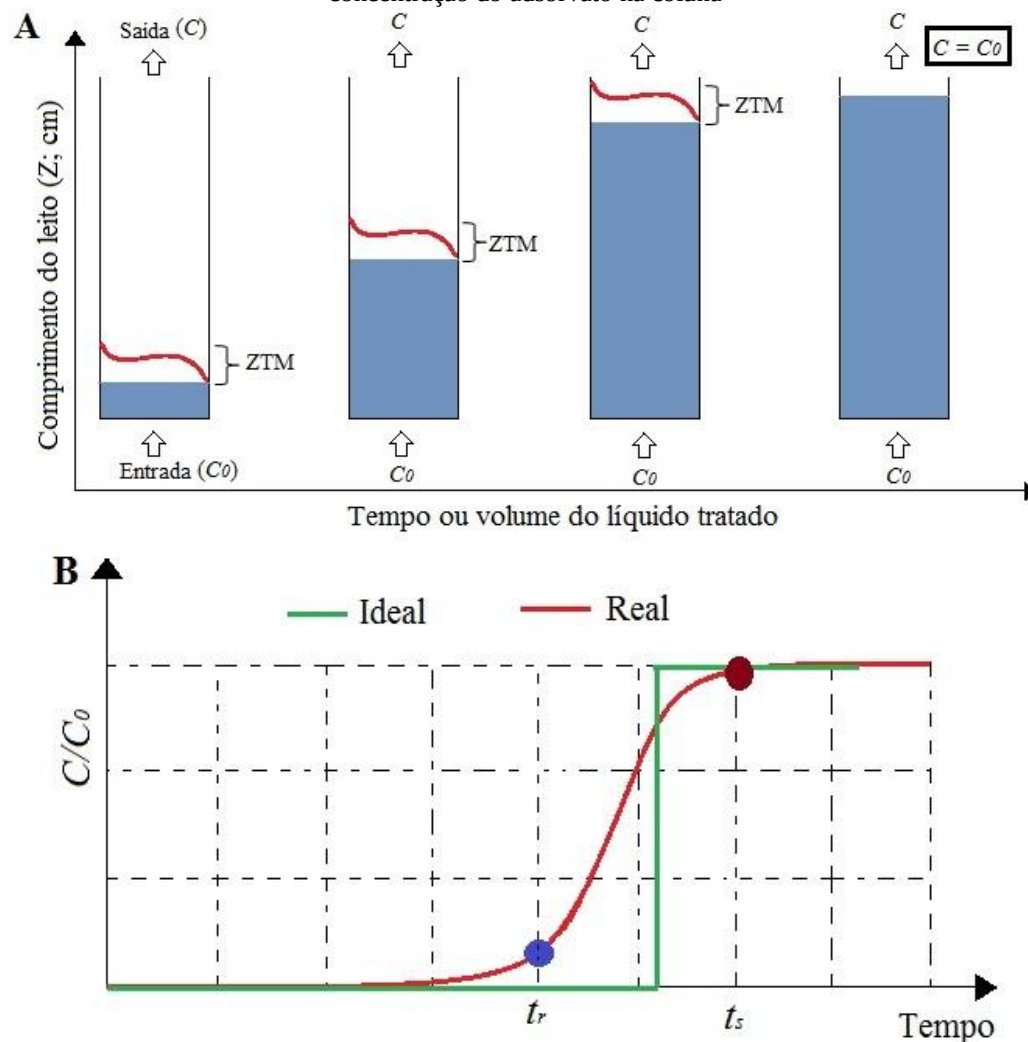
O processo de adsorção em banho finito é fundamental para a compreensão do processo adsorativo, todavia, apresenta algumas limitações para sua aplicação industrial, como a capacidade de tratar pequenos volumes de águas residuais e a necessidade de uma etapa adicional para a recuperação e regeneração do adsorvente (XAVIER *et al.* 2018). No entanto, embora apresente limitações, o estudo preliminar em banho finito é necessário para a viabilidade do processo em coluna de leito fixo (sistema contínuo), uma vez que dele depende a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, e o controle de parâmetros operacionais (XAVIER *et al.* 2018; SAUSEN *et al.* 2018).

Segundo Abdolali *et al.* (2017) e Basu, Guha e Ray (2019), o processo adsorativo em coluna de leito fixo apresenta vantagens que possibilita sua aplicação em indústrias, como o tratamento de um grande volume de efluentes e possibilitar a reutilização do adsorvente, o que torna o processo de tratamento mais barato e mais sustentável.

2.3.5 Processo adsorativo em coluna de leito fixo

A adsorção em sistema contínuo ocorre através da utilização de um leito fixo preenchido com adsorvente, por onde passa uma corrente fluida de adsorvato, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática de coluna de leito fixo: (A) zona de transferência de massa; (B) perfil de concentração do adsorvato na coluna



Fonte: A autora (2021).

Para um sistema ideal o ZTM seria linear, uma vez que a transferência de massa seria elevada, provocando o aumento da concentração (C) até o valor igual a concentração inicial (C_0) como pode ser visto na Figura 6B. No entanto, o filme líquido situado nas vizinhanças da partícula e a vazão do líquido em um sistema real aumenta a resistência à transferência de massa, precisando de mais tempo para que a ZTM se estabeleça (NAJA; VOLESKY, 2006).

O tempo de ruptura (t_r) corresponde ao tempo requerido para atingir a concentração do ponto de mudança. O tempo t_s é definido como o tempo no qual o leito é saturado com o adsorvato. O período de tempo entre t_r e t_s representa a espessura de transferência de massa no leito e está associado com o mecanismo do processo adsorativo (DOTTO *et al.* 2017; BASU; GUHA; RAY, 2019).

Geankoplis (2003) desenvolveu uma metodologia para o cálculo da zona de transferência de massa (ZTM), em que inicialmente é necessário calcular os tempos úteis (ruptura) e o tempo total (saturação) a partir de um balanço de massa dado pelas Equações 25 e 26:

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (25)$$

$$t_t = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (26)$$

em que, t_u o tempo útil (min); t_r o tempo até o ponto de ruptura (min); t_t o tempo total (min); t_s o tempo até o ponto de saturação (min); $C|_{Z=L}$ a concentração do metal na saída da coluna ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 a concentração inicial do íon ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Com base no cálculo dos tempos t_u e t_t podem ser calculadas as capacidades úteis (q_u) e totais (q_t) de adsorção, Equações 27 e 28:

$$q_u = \frac{C_0 Q_f}{1000 m_s} \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (27)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q_f}{1000 m_s} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (28)$$

sendo, q_u é a capacidade adsortiva útil da coluna ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e q_t é a capacidade adsortiva útil da coluna ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Após o cálculo das capacidades adsortivas são determinadas a altura útil da coluna e, posteriormente, a ZTM pelas Equações 29 e 30:

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (29)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (30)$$

em que, H_u a altura útil do leito (cm) e H_t a altura total do leito (cm).

O comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo pode ser descrito por modelos matemáticos, como os Yoon-Nelson e Thomas, a partir da curva de avanço do processo. A forma das curvas depende da quantidade de componentes presentes em solução (DOTTO *et al.* 2017).

O modelo de Yoon-Nelson assume que o aumento da taxa de adsorção para molécula/íon individual do adsorbato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorbato e da entrada do adsorbato no adsorvente (YOON; NELSON, 2017). Conforme descrito na Equação 31:

$$\frac{C|_{Z=L}}{C_0} = 1 + \exp(t_{rYN} \cdot k_{YN} - k_{YN} \cdot t) \quad (31)$$

sendo, t_{rYN} o tempo de ruptura previsto para $C_t/C_0 = 0,5$ (min) pelo modelo; k_{YN} a constante cinética de Yoon-Nelson (min^{-1}); t o tempo (min).

Já o modelo de Thomas obedece à cinética de adsorção/dessorção do modelo de Langmuir e desconsidera a dispersão axial no processo adsortivo, pois a taxa força motriz obedece a cinética de reação reversível de segunda ordem (THOMAS, 1944), Equação 32:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_0 m_s}{Q_f} - k_{Th} C_0 t\right)} \quad (32)$$

em que, k_{Th} a constante do modelo cinético de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_0 a capacidade adsortiva estequiométrica do leito ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$); m_s a massa de adsorvente; Q_f o fluxo de solução que percorre todo o leito fixo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

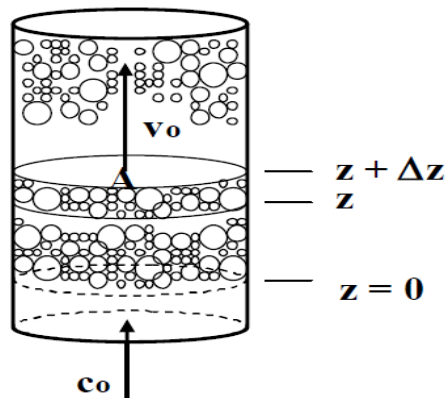
Embora os modelos de Yoon-Nelson e Thomas descrevam bem o comportamento cinético do processo adsortivo em leito fixo, apresentam falhas em por não prever o comportamento quando o sistema entra em equilíbrio. Diante desse cenário, foi proposto modelo que descrevesse o comportamento cinético e de equilíbrio em sistema contínuo, detalhado na sequência.

2.3.5.1 Modelagem matemática do processo adsortivo em leito fixo

O desenvolvimento de modelos matemáticos que descreva o comportamento cinético e de equilíbrio em sistema contínuo e tem como fundamento os balanços de massa diferenciais para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar (DOTTO *et al.* 2017).

Considerando um elemento de leito fixo, Figura 7, em que um fluido de concentração $C_0(z, t)$ cruza o leito adsorvente com porosidade ε_L e fluxo de solução que percorre todo o leito fixo Q_f , é possível descrever um modelo fenomenológico para representar o comportamento dinâmico do sistema fazendo-se um balanço de massa num elemento diferencial da coluna (RICE; DO, 2012).

Figura 7 – Elemento de leito fixo



Fonte: Rice; Do (2012).

Este comportamento pode ser descrito pela Equação 33, conforme descreve Nascimento (2016):

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + Q_f \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \rho \frac{1}{M} \frac{\partial q_{ms}}{\partial t} = 0 \quad (33)$$

sendo: D_{ax} ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) o coeficiente de dispersão axial, q_{ms} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade mássica média do soluto da fase sólida, ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a densidade do líquido e M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) é a massa molar do íon metálico.

Os efeitos de todos os mecanismos que contribuem para a dispersão axial são agrupados em um D_{ax} efetivo, no qual se encontra presente em uma grande variedade de processos de adsorção em fase líquida. Em muitos casos, é possível dispensar a dispersão axial e assumir um fluxo pistonado ideal (RUTHVEN, 1984; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Martín-Lara *et al.* (2016) fizeram uso da casca de pinhas para adsorção em sistema monocomponente e binário dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} . Os autores utilizaram 15 g para o empacotamento do leito (altura de leito de 14,3 cm e diâmetro interno de 1,5 cm), concentração inicial de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}) e $0,48 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Pb^{2+})), em pH 5, temperatura de 298 K, na vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os experimentos adsortivos constataram a redução da capacidade adsortiva do Pb^{2+} na presença do Cu^{2+} de $25,24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) no sistema monocomponente para $17,85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) no sistema binário. A capacidade adsortiva do Cu^{2+} não sofreu diferença significativa na presença dos íons Pb^{2+} (de $6,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) no monocomponente para $6,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) no sistema binário).

Dong e Lin (2017) avaliaram a adsorção simultânea dos íons Pb^{2+} e Zn^{2+} de solução aquosa utilizando adsorvente preparado a partir de resíduo da fermentação de cerveja modificada com ácido cítrico. Os autores avaliaram a influência da massa de empacotamento do leito (4g (3 cm), 8g (6 cm) e 12 g (9 cm)), da vazão de alimentação (1, 3 e $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e da concentração inicial do Pb^{2+} ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) e $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)) e do Zn^{2+} ($7,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) e $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,46 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)), em pH 4 na temperatura de 298 K, utilizando coluna de adsorção de 30 cm de altura e 3,3 cm de diâmetro interno. As melhores capacidades adsortivas obtidas foram de $29,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,14 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e $5,43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para o Pb^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente, para a massa

de empacotamento de 4 g e vazão de 1 mL.min⁻¹ e concentrações iniciais de 30 mg·L⁻¹ (0,14 mmol·L⁻¹) para o Pb²⁺ e de 15 mg·L⁻¹ (0,23 mmol·L⁻¹) para o Zn²⁺.

Xavier *et al.* (2018) prepararam adsorvente a partir da funcionalização do bagaço da cana com anidrido trimelítico para remoção monocomponente dos íons Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺. Os autores avaliaram a influência da concentração inicial dos íons metálicos (C_0) e do tempo espacial, definido como a razão entre o volume da coluna vazia e a vazão de entrada, por meio do planejamento experimental 2² com ponto central. Os experimentos foram realizados em uma coluna de 10 cm de altura, com 1,0 cm de diâmetro interno, utilizando 0,5 g do adsorvente, a 298 K, com pH da solução igual a 5,5. Os resultados obtidos demonstraram que quanto menor a C_0 e o tempo espacial a saturação do leito ocorria de maneira lenta. Por outro lado, maiores C_0 e/ou tempo espacial favoreceram o processo adsorptivo, obtendo como respostas as capacidades máximas adsorptivas de 1,06 mmol·g⁻¹ para o Cu²⁺, 0,80 mmol·g⁻¹ para o Co²⁺ e 1,029 mmol·g⁻¹ para o Ni²⁺, para as C_0 e tempo de saturação de 0,94 mmol·L⁻¹ e 320 min para o Cu²⁺, 1,61 mmol·L⁻¹ e 210 min para o (Co²⁺) e 3,49 mmol·L⁻¹ e 160 min para o (Ni²⁺).

Busa, Guha e Ray (2019) utilizaram casca de lentilha como adsorvente para adsorção de Pb²⁺ em sistema contínuo. Os autores avaliaram a influência da vazão (15, 18 e 20 mL·min⁻¹), da altura da coluna (5, 8 e 10 cm) e da concentração inicial (C_0) (50 mg·L⁻¹(0,24 mmol·L⁻¹) e 100 mg·L⁻¹ (0,48 mmol·L⁻¹)), em pH 5, durante 360 min, utilizando uma coluna de leito fixo de 20 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro. A maior capacidade adsorptiva foi de 205,87 mg·g⁻¹ (0,99 mmol·g⁻¹) obtida no leito fixo de 10 cm, C_0 de 100 mg·L⁻¹ (0,48 mmol·L⁻¹) e vazão de 20 mL·min⁻¹.

Rodrigues *et al.* (2020) prepararam adsorvente a partir da oxidação do bagaço de cana-de-açúcar com H₃PO₄ e de NaNO₂ para remoção dos íons Cu²⁺ e Co²⁺ em sistema de leito fixo. O experimento foi conduzido em coluna de adsorção de 10,0 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro interno, preenchida com 0,4 g do adsorvente (altura do leito de 3,8 cm), pH 5,5 e temperatura de 298 K. A adsorção foi realizada em sistema monocomponente, otimizada por meio do planejamento fatorial de 2² para avaliar a concentração inicial da solução (C_0) e o tempo espacial. O valor do tempo espacial foi calculado utilizando a razão entre o volume vazio da coluna (mL) e a vazão (mL·min⁻¹). Os resultados demonstram que C_0 em um nível mais elevado e o tempo espacial em um nível mais baixo favoreceram a adsorção do Cu²⁺. Para a adsorção do Co²⁺, apenas o aumento do C_0 apresentou influência positiva no processo. Os valores de

capacidade máxima adsorptiva foram de $0,22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Co^{2+}) e $0,55 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Cu^{2+}), com C_0 de $0,47 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Um dos principais questionamentos a respeito do processo de adsorção é o resíduo gerado após a saturação do adsorvente. Para resolver essa problemática é utilizado o método de regeneração do adsorvente e recuperação do adsorvato através do processo de dessorção (BASU; GUHA; RAY, 2019; BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019; VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR, 2018).

2.3.6 Dessorção

O processo dessortivo é importante nas práticas industriais, pois por meio dele é possível a recuperação do adsorvato e reutilização do adsorvente, aumentando a viabilidade do processo (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.* 2019).

A dessorção requer a seleção de um eluente eficaz na remoção do adsorvato do adsorvente, utilizando o menor volume de eluente que seja capaz de fornecer a máxima solubilidade para o soluto dessortido, objetivando o menor volume com a maior concentração possível (DHANKHAR; HOODA, 2011; TIEN, 2019). Além disso, é desejável que no processo de regeneração o adsorvente fique próximo a sua condição original, sem alteração de suas características químicas e físicas.

O sucesso do processo dessortivo está relacionado em grande parte com a escolha do eluente. Dentre os principais os eluentes utilizados estão ácidos e bases. Alguns trabalhos da literatura relatam a regeneração de adsorventes após adsorção de metais pesados, como: ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (CHEN *et al.* 2017); HCl e NaOH (VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR, 2018); HCl (WIERZBA; KŁOS, 2019), H_2SO_4 (BHAGAT *et al.* 2020) e HCl (GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021).

Chen *et al.* (2017) utilizaram EDTA a $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eluente para a remoção de Cu^{2+} , em processo contínuo, do adsorvente preparado a partir do bagaço da cana de açúcar (modificado com anidrido trimelítico). Os autores utilizaram uma coluna de leito fixo de 20 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno. A solução de Cu^{2+} ($0,31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 5 foi percolada em meio ao leito adsorptivo (preenchido com 0,5 g do adsorvente embebido em 100 mL de água destilada) na vazão de $6,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 120 min. Posteriormente ao processo de adsorção foi

realizado o processo de dessorção nas mesmas condições do processo anterior. A regeneração do leito possibilitou a dessorção do Cu^{2+} com uma eficiência superior a 95%. Observa-se que o volume de eluente igual ao volume de solução, indicando dificuldade na viabilidade do processo.

Vilvanathan e Shanthakumar (2018) avaliaram a dessorção em processo descontínuo dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} em biocarvão derivado folhas da árvore teca (*Tectona grandis*) (923 K, 60 min em forno mufla), utilizando HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eluentes. O processo de dessorção foi realizado em ciclos adsorção/dessorção. O ciclo de adsorção foi conduzido em velocidade de agitação de 120 rpm, por 120 min, utilizando $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Ni^{2+}), e $0,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Co^{2+})), em pH 6 (Ni^{2+}) e 5 (Co^{2+}) e 100 mL da solução. Posteriormente o material sólido do processo adsorativo foi utilizado nos estudos de dessorção, misturado com 50 mL do eluente, por 120 min e velocidade de agitação de 120 rpm. Foi observada o percentual de 90% e 85% para HCl , e de 35% e 25% para NaOH no primeiro ciclo, para remoção de Ni^{2+} e Co^{2+} , respectivamente. Devido ao HCl apresentar % de remoção superior ao NaOH , foram realizados quatro ciclos de dessorção, apresentando como recuperação de 63,8% para Ni^{2+} e 60,6% para Co^{2+} .

Wierzbza e Kłos (2019) fizeram uso de solução de HCl ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) para ciclos de adsorção/dessorção em sistema contínuo dos íons Cu^{2+} adsorvido em resíduo de grão de cevada modificada com HCl . O processo foi executado colocando aproximadamente 1 g do adsorvente em leito no qual passava 200 mL solução de íons Cu^{2+} ($0,02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), pH de 4,5 a 5,5 a uma taxa de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 60 min. Posteriormente, o processo dessortivo foi realizado utilizando 100 mL da solução de HCl ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). O processo dessortivo apresentou eficiência de 95% após o oitavo ciclo de adsorção/dessorção. Novamente, verifica-se a utilização de volume de eluente superior ao volume inicial.

Bhagat *et al.* (2020) avaliaram em sistema batelada a eficiência do H_2SO_4 ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) na recuperação dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} presentes no adsorvente preparado a partir da casca da banana. A adsorção no material foi conduzida utilizando $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}) e $1,53 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mL da solução de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} metal, em pH 6 (Cu^{2+}) e 5 (Zn^{2+}), em velocidade de agitação de 120 rpm durante 60 min. Após a adsorção, o material foi seco e tratado com 100 mL do eluente (mesmo volume utilizado na adsorção) por 24 h, na mesma velocidade de agitação da adsorção. O eluente apresentou remoção de 81,75% (Cu^{2+}) e 59,75% (Zn^{2+}) após o quinto ciclo de dessorção.

Gayathri, Gopinath e Kumar (2021) prepararam biocarvão de tâmara-chinesa para a remoção de Zn^{2+} e Pb^{2+} de solução aquosa. O estudo adsorptivo foi conduzido em processo contínuo, utilizando concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn^{2+} ($0,765 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e de Pb^{2+} ($0,241 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, em pH de 5,1, misturado em um agitador de incubação por 60 min. Posteriormente foi realizado o processo dessorptivo no adsorvente saturado com os metais utilizando 100 mL de HCl (0,1 N) em 5 ciclos de dessorção, na mesma condição do processo adsorptivo. O eluente obteve dessorção média de aproximadamente de 90% para o Zn^{2+} e de 70% para o Pb^{2+} , após o quinto ciclo de adsorção/dessorção.

Observando os trabalhos de dessorção reportados na literatura, nota-se que poucos estudos utilizam menor volume de eluente em relação ao volume utilizado na adsorção. Entretanto, para que o processo de dessorção seja viável é necessário que o volume gasto do eluente seja reduzido promovendo a concentração do adsorvato em um menor volume comparado ao volume a ser tratado.

Considerando os estudos necessários para a eficiência do processo adsorptivo, é importante a identificação de adsorventes sustentáveis e eficazes na remoção de metais pesados de meio aquosos (BHARAGAVA *et al.* 2020; ZHANG *et al.* 2020).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão apresentados a descrição dos materiais utilizados, preparação dos adsorventes, caracterização do adsorvente de maior eficiência e suas aplicações na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistemas monocomponente e binário realizados em batelada e em coluna de leito fixo.

Para a realização dos ensaios, foram preparadas soluções contendo íons Cd^{2+} e o Cu^{2+} por diluições de soluções padrões de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a partir do nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$; marca Vertec: 99% de pureza) e do nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; marca Vetec: 97% de pureza).

Todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e realização dos ensaios foram de grau analítico. Soluções de HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) foram utilizadas para ajustar o pH das amostras utilizando um pHmetro (Marca Hanna).

Os teores dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} foram quantificados antes e após a execução dos experimentos via Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (marca Varian; modelo SpectrAA 220 FS- *Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer*; gás de arraste: mistura $\text{Ar-C}_2\text{H}_2$; no comprimento de onda de 228,8 ou 326,1 nm (Cd^{2+}) e 218,2 ou 222,6 nm (Cu^{2+}). As curvas analíticas foram construídas para Cd^{2+} (limite de detecção (LD): $0,001 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; limite de quantificação (LQ): $0,003 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; coeficiente de correlação: 0,93; coeficiente de variação percentual (CV%): 3,5%) e Cu^{2+} (LD: $0,007 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; LQ: $0,016 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; coeficiente de correlação: 0,99; CV%: 4,27%). Os ensaios em branco foram realizados em todos os experimentos, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

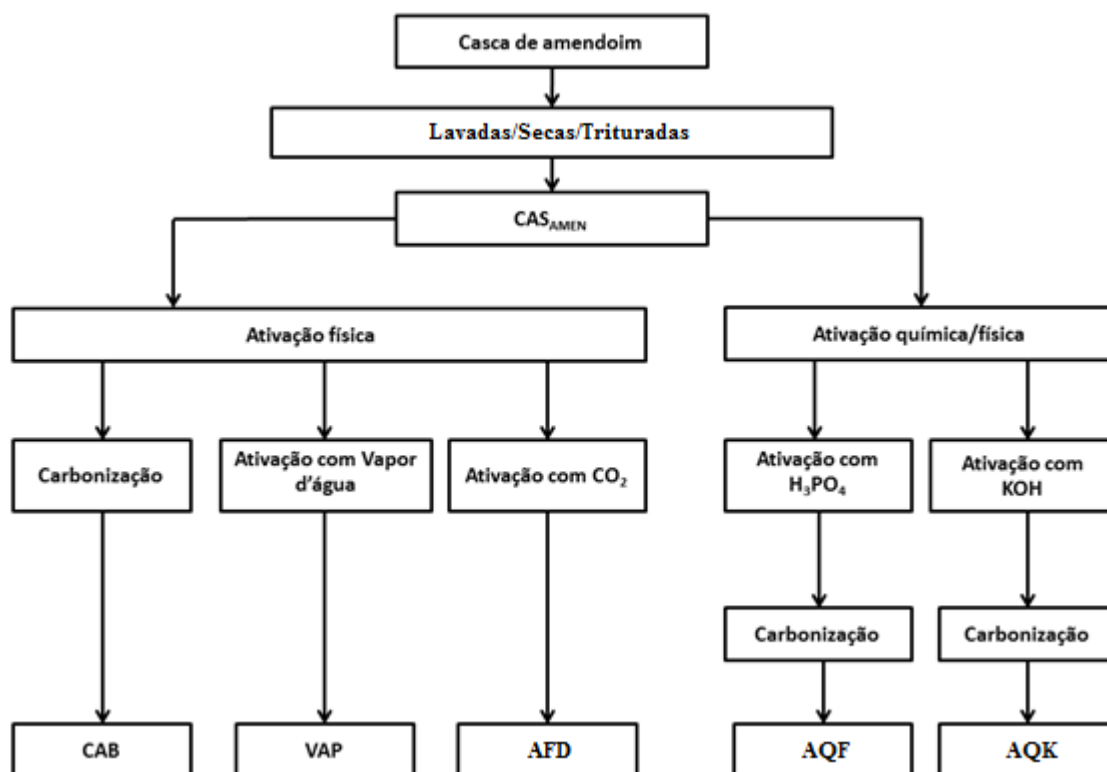
3.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para o estudo do processo de adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} foram avaliados carvões preparados a partir da casca de amendoim, sendo a biomassa originária da coleta realizada entre os meses de janeiro a março de 2017 no município de Santa Maria da Boa Vista - PE.

Em estudo anterior realizado por Gama (2016), a CAS_{AMEN} utilizada como adsorvente para adsorção de íon Cd^{2+} em soluções aquosas não apresentou capacidade de adsorção expressiva. Sendo assim, após um tratamento inicial das cascas de amendoim foram preparados cinco

adsorventes, sendo três por via física (carbonização; ativação com vapor d'água e ativação com CO_2) e dois por via química (ativação com H_3PO_4 e ativação com KOH), conforme o fluxograma apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes



Fonte: A autora (2021).

Conforme o fluxograma da Figura 8, inicialmente as cascas de amendoim foram separadas, lavadas em água corrente, cortadas em pedaços, secas a 387 K em estufa de secagem (marca Splabor), trituradas em moinhos de facas (Marca: CIENLAB; modelo: CE-430), lavadas em água destilada, secas novamente em estufa por 1 hora a 333 K, sendo o material identificado como CAS_{AMEN} .

Visando o desenvolvimento da estrutura do material adsorvente foram preparados cinco adsorventes tendo como base de temperatura a análise termogravimétrica (TGA) da CAS_{AMEN} relatados pelo trabalho supracitado (ANEXO A).

A seguir são apresentadas as metodologias utilizadas para a preparação dos adsorventes:

Carbonização (CAB) – a ativação física foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade da Universidade Federal de Pernambuco, na qual 25 gramas do CAS_{AMEN} foram submetidas a rampa de aquecimento de $282\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 373 K permanecendo nessa temperatura por 30 min, em seguida por uma hora a 473 K e depois por uma hora a 623 K, em forno tipo mufla (Marca Quimis), seguindo metodologia de Lonappan *et al.* (2018);

Ativação física (VAP) – a ativação física utilizando vapor de água foi realizada no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba. Parte do material do CAS_{AMEN} (200 gramas) foi submetida a uma rampa de aquecimento de $283\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1173 K em forno elétrico rotativo (marca: CHINO; modelo: TAKABAYASHI). Em seguida, foi adicionado um fluxo de vapor de água produzida em caldeira elétrica acoplada ao forno ($0,8\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) por 30 min, adaptado de Jaguaribe *et al.* 2005;

Ativação física (AFD) – a ativação física foi realizada no Laboratório Processo Catalítica da Universidade Federal de Pernambuco, submetendo 30 g do CASAMEN a uma rampa de aquecimento de $283\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 873 K em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em um reator de quartzo conectado a um forno elétrico (Marca: Lindberg; modelo: Blue M). Após atingido essa temperatura o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por CO₂ na mesma vazão por tempo adicional de 1 hora, conforme Silva *et al.* 2018;

Ativação química com ácido (AQF) – a ativação química/física foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade da Universidade Federal de Pernambuco, misturando 25 g do CAS_{AMEN} com ácido fosfórico (H₃PO₄ 85%; marca Vetec), na proporção de 5:3 (m/v) e a mistura foi homogeneizada manualmente por aproximadamente 3 min adaptado de Patnukao e Pavasant (2008) e Demiral e Güngör (2016). Em seguida, a mistura foi submetida à mesma rampa de aquecimento descrito em CAB. Após a carbonização, e ao atingir a temperatura de 298 K, o carvão foi lavado com solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃ 1%; marca Fmaia, 100% de pureza) para remoção do ácido residual até que o filtrado atingisse pH 6,0. Por fim, o material foi lavado com água destilada;

Ativação química com base (AQK) – a ativação química/física foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade da Universidade Federal de Pernambuco, impregnado 50 gramas do CAS_{AMEN} com hidróxido de potássio (KOH 10%; marca Dinâmica), na proporção 1:10 (m/v) e a mistura foi homogeneizada durante 24 horas em mesa agitadora (marca IKA). Após

esse período, o material foi filtrado e seco em estufa de circulação (marca: Quimis®; modelo: Q-3178-22) de ar por 24 horas. Em seguida, o material seco foi submetido ao processo de carbonização em mufla a 673 K por 2 horas. Posteriormente ao resfriamento do material, este foi lavado com 500 mL de água destilado e novamente seco em estufa de circulação de ar por 24 horas conforme Gueye *et al.* (2014).

Para garantir a homogeneidade do material, os adsorventes preparados foram moídos e peneirados em peneira de inox (marca BETEL) para obtenção de partículas com granulometria menores que 0,090 mm, conforme estudo realizado por Gama (2016). O rendimento obtido em cada metodologia empregada para cada adsorvente preparado está no APÊNDICE A.

3.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO NO PROCESSO ADSORTIVO E SELEÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado nesse trabalho foi selecionado por meio do estudo da influência do pH inicial da solução. Foi escolhido o material que apresentou maior remoção de Cd^{2+} e Cu^{2+} para o sistema monocomponente e binário.

A influência do pH inicial da solução na faixa de 2 a 9, foi avaliada para os dois sistemas em estudo, na concentração inicial de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para cada metal ($0,98 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $1,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cu^{2+}). O processo adsortivo foi realizado colocando em frascos Erlenmeyers (250 mL) 0,1 g de adsorvente com 50 mL de solução (água nos distintos pH) permanecendo sob agitação constante de 300 rpm por 360 min. Os parâmetros operacionais utilizados foram baseados em trabalho desenvolvido por Gama *et al.* (2018). Com o objetivo de remover a interferência da precipitação no processo, ensaios sem a presença do adsorvente foram realizados e assim garantiram que os valores das capacidades adsortivas reportadas neste trabalho correspondessem apenas ao processo de adsorção. O intervalo de pH avaliado foi definido com base nos diagramas de especiação química dos íons metálicos estudados com o auxílio do *software HYDRA & MEDUSA* (Versão 6.4).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

O adsorvente selecionado e seu precursor (CAS_{AMEN}) foram caracterizados pelo pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), pelas técnicas adsorção/dessorção de nitrogênio - através do Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e método de Banet, Joyner e Halenda (BJH), difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) antes e após (apenas para o adsorvente selecionado) o contato com os adsorvatos e pelo método de titulação de Boehm (TBH).

3.3.1 pH do ponto de carga zero

O valor do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi estimado através da medida do pH da água antes e após contato com o adsorvente. O experimento foi realizado para o adsorvente selecionado e o seu precursor, colocando-se 0,1 g do adsorvente em contato com água destilada, ajustando pH na faixa de 2 a 11, sob agitação constante de 300 rpm. Após 24 horas o pH foi medido novamente e em seguida construído o gráfico ($pH_{FINAL} - pH_{INICIAL}$) vs. $pH_{INICIAL}$. O pH_{PCZ} foi determinado como o valor de pH em que a curva intercepta o eixo do $pH_{INICIAL}$, conforme Pezoti *et al.* (2016).

3.3.2 Adsorção/dessorção de N_2

A área superficial específica foi determinada através do método de fisissorção de acordo com a adsorção/dessorção de N_2 a 77 K (através do método de BET) no equipamento BELSORP-MINI da Bel Japan Inc, que analisa a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície do material. A remoção da umidade da superfície da amostra, ocorreu por um pré-tratamento a 333K sob vácuo durante 3 horas. O volume dos poros e diâmetro dos poros foram calculados pelo método *t-plot*. As análises foram executadas no Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE).

3.3.3 Difração de raios-X

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

3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

As análises foram realizadas em um espectrômetro da marca Bruker Tensor 27, baseadas na técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹) com resolução de 4 cm⁻¹. Os resultados foram apresentados através do *software* OPUS (Versão 7.2). As análises foram efetuadas no Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE).

3.3.5 Titulação de Boehm

A concentração dos sítios ativos foi determinada pelo método de titulação proposto por Boehm em 1994. A análise foi conduzida através da mistura de 0,5 g do adsorvente com 50 mL (0,1 mol·L⁻¹) de solução de hidróxido de sódio (NaOH; marca Química Moderna), carbonato de sódio (Na₂CO₃; marca Nuclear), bicarbonato de sódio (NaHCO₃; marca Vetec) e ácido clorídrico (HCl; marca Química Moderna), separadamente, sob agitação constante de 200 rpm. Após 24 horas as amostras foram filtradas e realizadas as titulações com soluções padronizadas de HCl 0,1 mmol·L⁻¹ (para os filtrados contendo NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃) e NaOH 0,1 mol·L⁻¹ (para o filtrado contendo HCl), adaptado de Li *et al.* (2017). Os ensaios em branco foram realizados, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

A quantificação dos grupos funcionais contendo oxigênio foi calculada considerando que o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. O Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílico e lactônico, o NaHCO₃ os grupos carboxílicos e HCl neutraliza os grupos básicos (PEZOTI *et al.* 2016), conforme Equação 34:

$$X_{Grupos} = \frac{V_T N_b (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (34)$$

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

3.4 DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Nessa etapa foram avaliadas as influências da velocidade de agitação (rpm) e da relação massa de adsorvente e volume de solução ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) a fim de definir os parâmetros operacionais no processo adsortivo em sistema monocomponente e binário.

3.4.1 Avaliação da velocidade de agitação

O estudo da influência da velocidade de agitação (VA) foi realizado em triplicata utilizando 0,1 g do adsorvente em contato com 50 mL de solução monocomponente de Cd^{2+} e Cu^{2+} , e da mistura binária (Cd^{2+} e Cu^{2+}) em uma mesa agitadora (IKA®KS, 130 Control). As velocidades de agitação avaliadas foram 100; 200 e 300 rpm, durante 360 min, na concentração inicial (C_0) de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para cada metal ($0,98 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $1,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cu^{2+}), em temperatura de 298 K e no pH definido no item 3.2. A resposta utilizada para determinar a influência do processo foi a capacidade adsortiva ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.4.2 Estudo da influência da relação massa de adsorvente e volume de solução

Foi avaliada a influência da relação massa de adsorvente e volume de solução do adsorvente (m/V) na faixa de 2 a $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ adaptado do trabalho de Lonappan *et al.* (2018), visando encontrar a melhor relação entre o percentual de remoção e a capacidade adsortiva. O percentual de remoção (% E_r) foi calculado utilizando a Equação 35:

$$\%E_r = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100}{C_0} \quad (35)$$

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyers, durante 360 min, contendo 50 mL da solução na C_0 de $0,89 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $1,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Cu^{2+} , na temperatura de 298 K no pH e velocidade de agitação definidos em estudo anterior (Itens 3.2 e 3.4.1).

3.5 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Após a seleção do adsorvente, definição o pH inicial da solução (Item 3.2) e das condições operacionais do processo (Itens 3.4.1 e 3.4.2) foram realizados estudos da cinética, equilíbrio, termodinâmica e dessorção em banho finito.

3.5.1 Cinética, equilíbrio e termodinâmica monocomponente

O estudo cinético monocomponente foi realizado colocando-se em contato o adsorvente selecionado com soluções dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , separadamente. Os ensaios foram realizados variando as concentrações de 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 1,1; 1,4; 1,7; 2,3; 2,6 e $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, e tempo de contato de 3; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 300 e 360 min adaptado de Jain *et al.* (2016). Para avaliar o comportamento cinético foram aplicados os modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 1) e *Pore Volume and Surface Diffusional Model* (PVSDM), descrito nas Equações 3 a 13, apontado no Item 2.3.2.

Após estabelecido o tempo de equilíbrio (t_e) no estudo cinético, os dados experimentais obtidos no t_e foram utilizados para a elaboração das isotermas de equilíbrio. Para a avaliação do comportamento das isotermas de adsorção obtidas, foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 14), Freundlich (Equação 15) e Sips (Equação 16), apresentados no Item 2.3.3.

Os modelos de Weber-Morris, Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais obtidos utilizando o *software Origin 8.0*, enquanto que o modelo PVSDM foi ajustado com o auxílio do *software MATLAB R20216a* (Mathworks Inc.). Os ajustes dos modelos foram avaliados através do cálculo dos coeficientes de regressão linear (R^2), dos valores

lineares do qui-quadrado (χ^2 , Equação 36) (VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR, 2018) e da soma residual dos quadrados (RSS, Equação 37):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{ex} - q_{cal})^2}{q_{ex}} \quad (36)$$

$$RSS = \sum_{j=1}^n (\sum_{i=1}^d (q_{ex,ji} - q_{cal,ji})^2) \quad (37)$$

sendo, q_{ex} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva no equilíbrio, q_{cal} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva prevista pelo modelo, n o número de experimentos e d o número de parâmetros.

O estudo termodinâmico foi realizado nas temperaturas de 298 K, 323 K e 348 K, nas mesmas condições do estudo de equilíbrio, baseado em trabalho desenvolvido por Abbaszadeh *et al.* (2016). Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos através dos cálculos do calor de adsorção (Equação 23), da energia livre de Gibbs (ΔG^0) (Equação 24), da variação da entalpia (ΔH^0) (Equação 25) e da entropia (ΔS^0) (Equação 25), apresentados no Item 2.3.4.

3.5.2 Cinética e equilíbrio binário

O estudo cinético binário foi realizado em mistura equimolar na proporção de 1:1 dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nas concentrações iniciais (C_0) de 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 1,1; 1,4; 1,7; 2,3; 2,6 e 3,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, e tempo de contato de 3; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 300 e 360 min. Os ensaios foram realizados nas condições estabelecidas nos itens 3.2, 3.4.1 e 3.4.2.

A fim de prever o comportamento da adsorção simultânea desses íons no decorrer do processo adsorptivo, foi proposto um modelo cinético binário, considerando a taxa de adsorção e dessorção ao longo do tempo, tendo como base o trabalho desenvolvido por Do (1998).

Para o estudo de equilíbrio binário foram utilizados os dados obtidos no tempo de equilíbrio do estudo cinético em sistema binário. Aos dados experimentais foram ajustados os modelos de Langmuir não modificado (Equação 17), Langmuir estendido (Equação 18), Sips estendido (Equação 19) e IAST – Sips (Equação 20).

Os modelos cinético e de equilíbrio binário foram ajustados aos dados experimentais obtidos utilizando o *software* MATLAB R20216a (Mathworks Inc.) e *Origin 8.0*,

respectivamente. Concordantemente com o sistema monocomponente foi considerado como melhor ajuste entre o modelo de equilíbrio e os dados experimentais, o modelo que apresentou maior valor de R^2 e menores valor de χ^2 e RSS.

3.5.3 Dessorção em sistema monocomponente e binário

Para o estudo da dessorção, inicialmente foi realizada a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário, utilizando a C_0 de $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, volume de solução de 50 mL e tempo de contato de 360 min. Após a adsorção, o adsorvente saturado foi seco em estufa (marca: Quimis®; modelo: Q-3178-22) a 373 K por 24 horas. Após a secagem do material foi realizado o estudo da dessorção dos íons metálicos utilizando, separadamente, 10 mL das soluções de HCl (0,1 e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), HNO_3 (0,1 e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), NaCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e EDTA ($0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A porcentagem de eficiência de dessorção (%E) foi determinada pela Equação 38 de acordo com Ali 2014:

$$\%E = \frac{C_{fdes}}{(C_0 - C_f)} \frac{V_{des}}{V} \frac{m_s}{m_{des}} \quad (38)$$

sendo, C_{fdes} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração final do metal no eluente, C_0 e C_f ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) as concentrações iniciais e finais da solução metálica na adsorção, V_{des} e V (mL) o volume de eluente utilizado na dessorção e o volume da solução metálica utilizado na adsorção, m_s e m_{des} (g) a massa de adsorvente utilizada na adsorção, e a massa de adsorvente utilizada na dessorção.

3.5.4 Mecanismos adsortivos dos íons cádmio e cobre pelo biocarvão da casca de amendoim

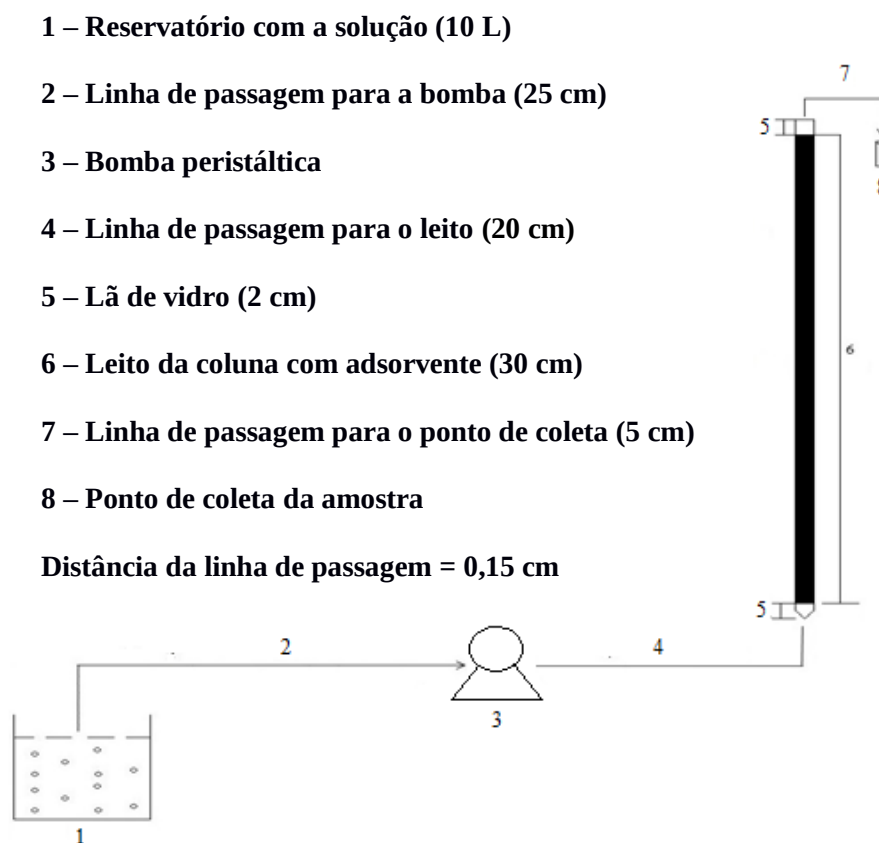
Foi investigada a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no adsorvente selecionado em sistema monocomponente e binário através da análise da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) após a saturação do sólido utilizando C_0 de $4,45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $7,87 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ o Cu^{2+} por 180 min, uma vez que grupos funcionais desempenhando um papel importante no processo adsortivo. Além disso, tendo objetivo elucidar possíveis

mecanismos de interação do processo estudado, foi proposto um esquema da difusão dos íons nos poros do adsorvente e sua interação com os grupos funcionais presentes no adsorvente.

3.6 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Os estudos adsorptivos em leito fixo foram realizados em uma coluna de boro silicato com diâmetro interno de 0,6 cm e altura de 30 cm preenchida com 6,8 g de adsorvente (granulometria de 0,42-0,50 mm, a fim de evitar entupimento da coluna e perda de carga), acoplada a uma bomba peristáltica (marca MILAN), baseado em trabalho desenvolvido por Dong e Lin (2017). As partes inferior e superior da coluna foram preenchidas com lã de vidro (2 cm) para dar suporte ao adsorvente presente na coluna, evitar perda do material e para garantir que o fluxo de entrada se mantivesse uniforme ao percorrer a coluna. A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático da coluna de leito fixo utilizada para a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Figura 9 – Esquema experimental da coluna de leito fixo



Fonte: A autora (2021).

Conforme apresentado na Figura 9, a solução dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} foi bombeada em fluxo ascendente, em todos os ensaios a coleta das amostras foi realizada no topo da coluna. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (298 K), utilizando pH natural da solução e proporção massa/volume definidos no estudo em batelada. A fim de garantir uma boa distribuição do fluido dentro do leito adsorativo (eliminação de bolhas de ar), foram bombeados 25 mL de água destilada pela coluna antes de cada experimento.

A coleta das amostras foi realizada em tempos pré-estabelecidos de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 90, 110, 120, 130, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 600 e 660 min até a completa saturação do leito ($C|_{z=L} = C_0$).

Os efeitos da vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), concentração inicial ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e da massa (g) do adsorvente foram avaliados tendo como objetivo a otimização dos parâmetros no processo adsorativo contínuo.

O estudo da influência da vazão foi analisado para o sistema monocomponente utilizando o fluxo de 5, 10 e 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, considerando uma concentração inicial de 0,5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada íon, baseado em trabalho desenvolvido por Martín-Lara *et al.* (2016) e Busa, Guha e Ray (2019). Para a avaliação da influência da concentração inicial (C_0) foi avaliada a adsorção simultânea dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em soluções equimolares de C_0 de 0,5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para o estudo da altura do leito foram utilizadas 2,5, 4,5 e 6,5 g do adsorvente para o empacotamento da coluna com respectivas alturas de 10, 20 e 30 cm, em sistema binário de concentração inicial de 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (proporção 1:1) na vazão selecionada no estudo anterior, baseado em trabalho desenvolvido por Basu *et al.* (2019).

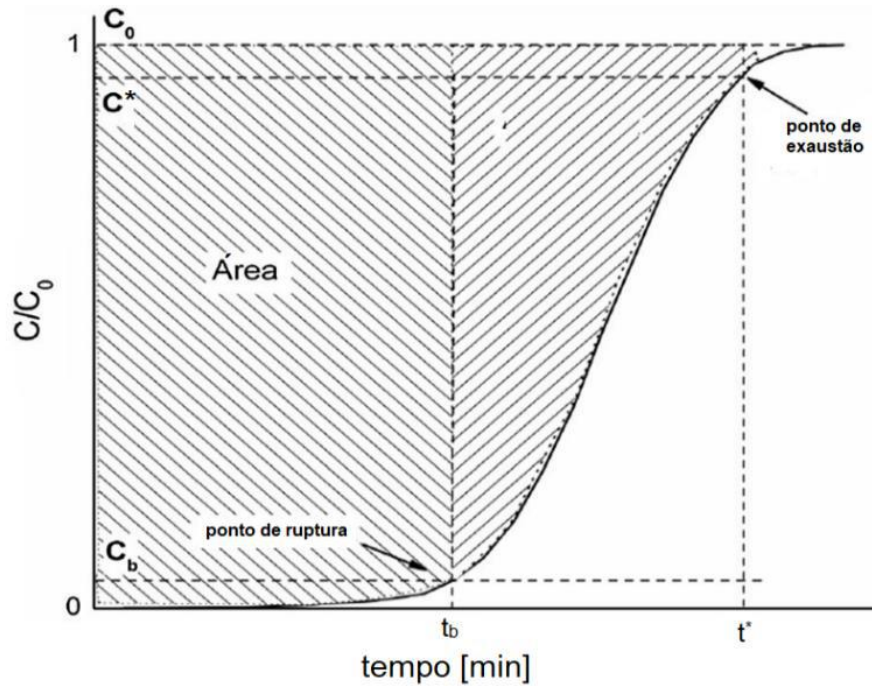
O cálculo da capacidade adsorativa do adsorvente em sistema contínuo foi realizado conforme Equação 39 (BARQUILHA *et al.* 2017):

$$q_c = \frac{C_0 Q_f}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C|_{z=0}} \right) dt \quad (39)$$

sendo, q_c ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade adsorativa em sistema contínuo, $C|_{z=0}$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração do íon metálico na entrada do leito adsorativo, Q_f ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a vazão do sistema, m_s (g) a massa de adsorvente utilizada na coluna e $C|_{z=L}$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) concentração do íon

metálico na saída do leito adsorvido. A área a qual o termo da integral representa está apresentada através da área sombreada na Figura 10.

Figura 10 - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em sistema de leito fixo



Fonte: Patel, 2019.

sendo, C_0 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração inicial, C^* ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração no ponto de exaustão do leito e C_b ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração no ponto de ruptura.

Aos dados experimentais foram ajustados o modelo baseado no balanço de massa realizado sobre um elemento diferencial do volume de controle (VC) na coluna de adsorção, conforme Equação 35, apresentado no Item 2.3.5.1.

- As partículas do adsorvente são consideradas esféricas e com tamanho uniforme;
- O leito é fixo e não sofre variações geométricas;
- As paredes da coluna são impermeáveis e não sofrem mudanças geométricas;
- O processo ocorre em condições uniformes de temperatura e pressão (isotérmico e isobárico);
- Não ocorrem mudanças nas propriedades físicas do fluido;
- O fluxo é ascendente e unidirecional em z ;

- Não ocorre variação axial na velocidade do fluido no interior do leito.

As condições iniciais e de contorno adotadas estão apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Condições iniciais e de contorno utilizadas no modelo fenomenológico

Condição	Tempo	Dimensão	Valores
Inicial	$t = 0$	$0 \leq z \leq Z$	$q = 0; C = 0$
	$t > 0$	$z = 0$	$q = 0; C = C_0$
Contorno	$t > 0$	$z = Z$	$\frac{\partial C}{\partial z} = 0$

Fonte: Oliveira (2019).

As simulações do processo foram realizadas utilizando o *software MATLAB R20216a* da mathworks Inc.

3.6.1 Estudo de ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo

Foram realizados ciclos de adsorção/dessorção para avaliação do desempenho do uso do adsorvente selecionado na adsorção binária dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em processos contínuos. O experimento foi realizado utilizando 18 L de solução dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em coluna de adsorção de 30 cm, na vazão selecionada no estudo anterior. Para os ciclos de adsorção foi utilizada uma solução equimolar com concentração inicial de $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ até a saturação do leito. Para o processo dessortivo foi utilizado 4,8 L do eluente que obteve a melhor eficiência no sistema em banho finito (Item 3.5.3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

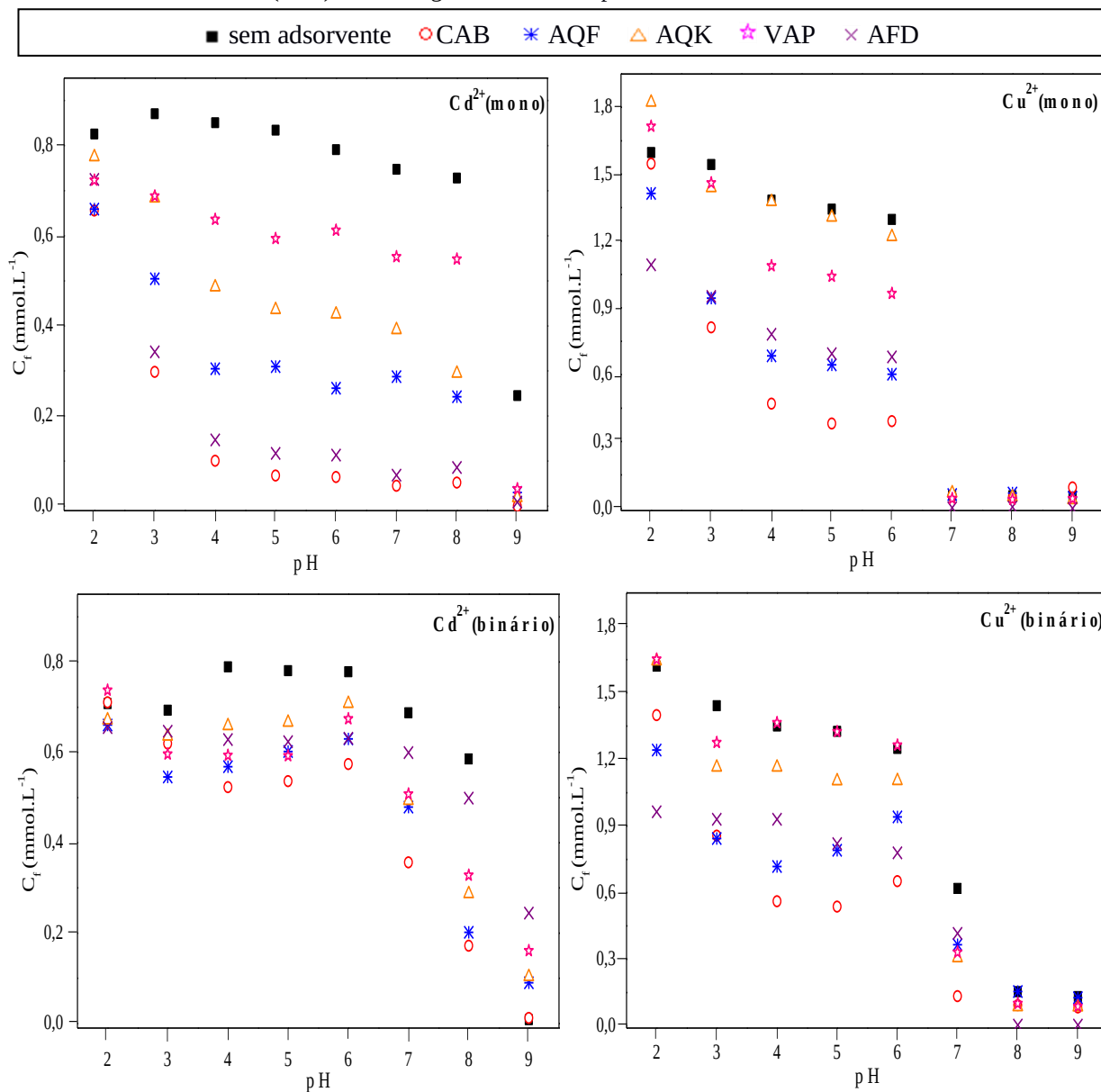
Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo do pH inicial da solução, seleção do adsorvente, caracterização do adsorvente selecionado, avaliação das condições operacionais do processo. Bem como os resultados obtidos para sistema monocomponente e binário do estudo cinético, de equilíbrio, termodinâmico, dessortivo, mecanismo adsortivo e adsorção em leito fixo.

4.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO NO PROCESSO ADSORTIVO E SELEÇÃO DO ADSORVENTE

O pH inicial da solução é um importante parâmetro na adsorção de íons metálicos, pois afeta diretamente a especiação dos íons e na sua interação com o adsorvente (MISHRA *et al.* 2017). Além disso, uma vez que dependendo do pH da solução o processo adsortivo pode ser superestimado devido ao fenômeno de precipitação.

O efeito do pH na concentração final (C_f) das soluções contendo apenas os íons e na mistura contendo os íons e o adsorvente está apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Avaliação do pH inicial da solução na remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário pelos adsorventes: CAB, AQF, AQK, VAP e AFD. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $VA = 200 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298$



Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Figura 11, pela curva sem adsorvente (■), observa-se que a precipitação ocorre de forma significativa no pH 9,0 para o Cd^{2+} e do pH 7,0 para Cu^{2+} no sistema monocomponente e binário. Esse resultado está de acordo com os obtidos pelo software *HYDRA* & *MEDUSA* (APÊNDICE B) em que é possível observar o aparecimento dos sais dos respectivos íons após os valores de pH de precipitação indicados pelo Figura 11.

Sendo assim, a avaliação do efeito do pH inicial da solução na capacidade adsortiva dos adsorventes CAB, AQF, AQK, VAP e AFD teve como base a faixa de pH de 2 a 6, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Capacidade adsortiva em função do pH inicial da solução. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{Cd}^{2+})$ e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{Cu}^{2+})$; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $VA = 200 \text{ rpm}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298\text{K}$

	Cd ²⁺ (mmol·g ⁻¹)					Cu ²⁺ (mmol·g ⁻¹)				
	Sistema monocomponente									
pH	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
○ CAB	0,08	0,22	0,36	0,35	0,41	0,17	0,36	0,52	0,53	0,54
* AQF	0,08	0,12	0,26	0,23	0,31	0,24	0,30	0,41	0,40	0,43
△ AQK	0,03	0,03	0,17	0,17	0,23	0,04	0,05	0,08	0,08	0,14
☆ VAP	0,03	0,14	0,32	0,28	0,32	0,04	0,17	0,34	0,01	0,02
× AFD	0,05	0,03	0,09	0,10	0,14	0,09	0,05	0,22	0,21	0,26
	Sistema binário									
○ CAB	0,04	0,03	0,09	0,09	0,10	0,29	0,37	0,56	0,58	0,58
* AQF	0,07	0,06	0,07	0,06	0,07	0,37	0,38	0,49	0,47	0,32
△ AQK	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03	0,17	0,22	0,27	0,31	0,24
☆ VAP	0,01	0,02	0,05	0,03	0,04	0,15	0,17	0,33	0,27	0,31
× AFD	0,03	0,04	0,06	0,06	0,05	0,17	0,16	0,17	0,20	0,16

Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Tabela 5 a menor capacidade adsortiva ocorreu majoritariamente em condições ácidas (pH 2 a 3) para todos os adsorventes ($0,03 - 0,22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,01 - 0,07 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cd^{2+} monocomponente e binário, respectivamente, e de $0,04 - 0,36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,16 - 0,38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu^{2+} monocomponente e binário, nesta ordem). Esse comportamento provavelmente está relacionado à protonação dos grupos carboxila ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$) presentes nos adsorventes derivados de resíduo agroindustrial, causando a competição dos íons

Cd^{2+} e o Cu^{2+} com o H^+ pelos sítios ativos livres disponíveis dos adsorventes. Ainda é possível constatar que a partir do pH 4 ocorre o aumento da capacidade adsortiva ($0,09 - 0,42 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,03 - 0,10 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cd^{2+} monocomponente e binário, nesta sequência, e de $0,01 - 0,54 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,16 - 0,58 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu^{2+} monocomponente e binário, na devida ordem) ocasionado pela redução do efeito da protonação, favorecendo a interação entre íons metálicos e os adsorventes. Ainda se constata que os adsorventes apresentaram os maiores valores de capacidade adsortiva predominantemente em pH 6, exceto para o íon Cu^{2+} em sistema binário que foi em pH 4, à exceção do CAB. Para este adsorvente o maior valor da capacidade adsortiva em pH 6. Nota-se ainda a capacidade adsortiva do CAB, enquanto no sistema binário, reduz para o Cd^{2+} e aumenta para o Cu^{2+} . O estudo da influência dos íons em sistema binário será melhor discutido no Item 4.4.2 (Cinética e equilíbrio binário).

Resultados semelhantes foram relatados por Chen *et al.* (2020) na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente utilizando biocarvão da casca de melancia fazendo uso de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, C_0 de $6,29 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cu^{2+} , $3,56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $6,82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Ni^{2+} , velocidade de agitação de 200 rpm por 60 min. Bem como por, Mahdi, Yu e Hanandeh (2018) que prepararam biocarvão da semente de tamareira para a adsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , separadamente, utilizando C_0 de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente em agitação constante de 30 rpm por 1440 min.

Para garantir que apenas o processo adsorativo está sendo avaliado foi realizado um acompanhamento do pH inicial e final das soluções em ensaio utilizando o pH selecionado para os estudos. Também foram avaliados os valores dos pHs naturais das soluções dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário, constatando-se que para os dois sistemas as soluções apresentavam pH iguais a 6,0, podendo ser utilizados nos estudos adsorativos.

Observa-se também na Tabela 5 que o adsorvente CAB apresentou maior capacidade adsortiva (q) para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos dois sistemas avaliados. Os resultados obtidos para o CAB, quando comparado aos outros adsorventes em pH 6, indicaram um aumento no valor da capacidade adsortiva ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) maior do que 80% em relação a AQF, AQK, VAP e AFD.

Segundo Kumar *et al.* (2014) apesar da utilização de reagentes químicos auxiliarem o desenvolvimento da superfície do material adsorativo, algumas desvantagens podem ser associadas a esse processo. No caso da ativação química utilizando reagentes ácidos pode ocorrer a diminuir da área de superficial e do volume dos poros. Os reagentes básicos podem

reduzir a adsorção de íons metálicos devido à redução excessiva dos grupos os carboxílicos e lactônicos na superfície. Esses fatores podem estar relacionados à menor capacidade adsortiva dos adsorventes AQF e AQK quando comparado ao CAB.

No caso dos adsorventes VAP e AFD a menor capacidade adsortiva quando comparado com o CAB pode estar relacionada à temperatura de carbonização utilizada na preparação dos materiais, 1173 K e 873 K, respectivamente. O aumento da temperatura pode ter ocasionado deformação das estruturas do material lignocelulósico da casca de amendoim, podendo decompor alguns grupos funcionais que auxiliam a adsorção de íons metálicos.

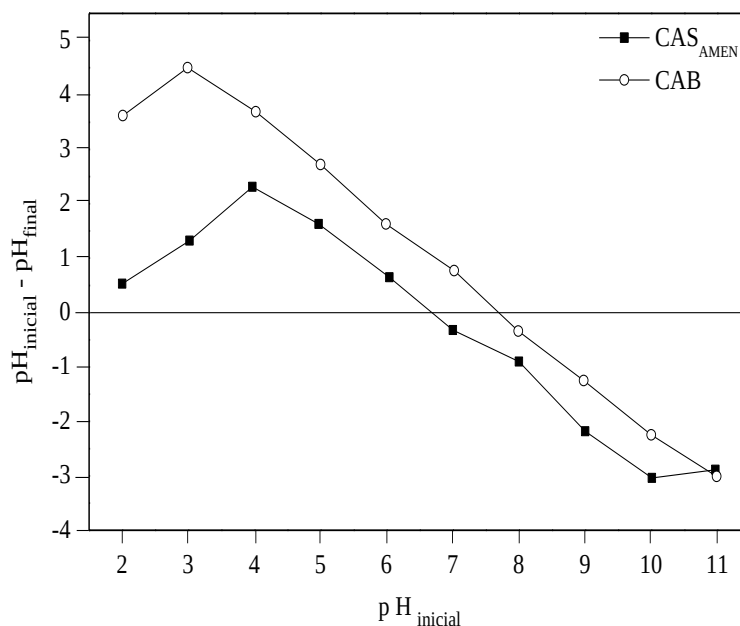
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

O adsorvente selecionado (CAB) e seu precursor (CAS_{AMEN}) foram caracterizados pelo pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), e pelas técnicas de adsorção/dessorção de N_2 , difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) antes e após o contato com os adsorvatos (somente para o CAB) e Titulação de Boehm.

4.2.1 pH do ponto de carga zero

A carga superficial do adsorvente é uma propriedade importante que influencia a adsorção de metais. O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do biocarvão refere-se ao pH da solução no qual sua carga de superfície é igual a zero (Li *et al.* 2017). Na Figura 12 são apresentados os pH_{PZC} da CAS_{AMEN} e do CAB.

Figura 12 – O pH do ponto de carga zero para a CAS_{AMEN} e o CAB



Fonte: A autora (2021)

Conforme Figura 12, a intersecção da curva com o eixo horizontal da escala de pH_{inicial}, ocorreu em pH 6,9 e 7,9 para a CAS_{AMEN} e o CAB, respectivamente. O acréscimo no valor do pH_{PZC} após a carbonização do CAS_{AMEN} ocorre devido ao aumento do número de grupos contendo oxigênio na superfície do CAB. Corroborando com trabalhos desenvolvidos por Tan *et al.* (2015) e Krukowska *et al.* (2017), que relacionam o aumento da superfície carregada positivamente decorre da protonação dos grupos funcionais contendo oxigênio presentes no biocarvão (por exemplo, -COOH e -OH).

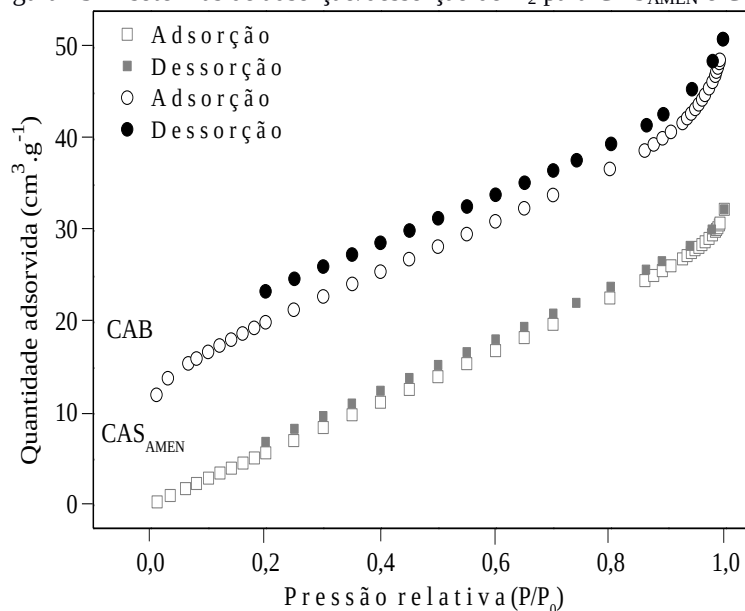
Resultados semelhantes foram observados por Güzel *et al.* (2012) que obtiveram pH_{PCZ} de 6,17 para o resíduo de polpa de romã sem modificação, e por Liu *et al.* (2012) e Mahdi, Yu e Hanandeh (2018) para os biocarvões a partir da palha de trigo (pH_{PCZ} 7,8) e de sementes de tamareira (pH_{PCZ} 7,48), respectivamente.

4.2.2 Adsorção/dessorção de N₂

A caracterização textural permite determinar a área superficial específica (S_{BET}), volume dos poros (V_t) e diâmetro dos poros (GREGG; SING, 1982; RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL;

ROUQUEROL; SING,1999). As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a CAS_{AMEN} e para o CAB estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para CAS_{AMEN} e CAB



Fonte: A autora (2021).

Segundo as normas da IUPAC (THOMMES *et al.* 2015) as formas das isotermas apresentadas na Figura 5 indicam que são do tipo IV(a) com histerese H3, característico de materiais mesoporosos (20-500 Å). Trabalhos desenvolvidos por Han *et al.* (2015) e Gama *et al.* (2016) apresentam isotermas semelhantes para o biocarvão e o carvão ativado (com ar sintético) da casca de amendoim, respectivamente.

Ainda é possível observar a partir da Figura 13 que para os dois materiais as curvas de adsorção/dessorção não fecham os ciclos de histerese, mesmo sob pressão relativa baixa. Nota-se que ambas isotermas são assintóticas e relativamente verticais ($P/P_0=1$). Este fenômeno é característico de associações não rígidas de partículas, podendo levar a processos quase iguais de adsorção e dessorção. Esse fenômeno pode estar associado a diversos fatores, dentre eles: a possível deformidade do material sólido no processo de adsorção do gás ou no preenchimento dos poros, ou o aprisionamento de N_2 em virtude da afinidade com o material analisado.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados encontrados para a área superficial específica (S_{BET}), o volume de poros (v_{poro}) e o diâmetro médio de poros (d_{poro}) para CAS_{AMEN} e CAB.

Tabela 6 – Área superficial específica, o volume e diâmetro de poros da CAS_{AMEN} e do CAB

Material	T_{carbonização} (K)	S_{BET} (m²·g⁻¹)	V_{poro} (cm³·g⁻¹)	d_{poro} (Å)
CAS _{AMEN}	–	47,5	0,05	39,2
CAB	623	72,7	0,10	40,3

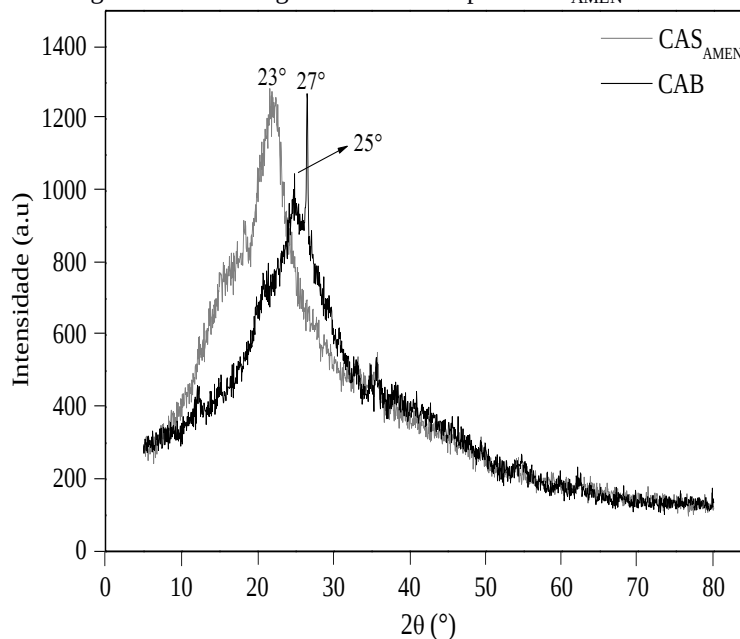
Fonte: A autora (2021).

A partir da Tabela 6 nota-se que após a carbonização da CAS_{AMEN} ocorre o aumento da S_{BET} e do v_{poro}, sem alteração significativa no valor do d_{poro}, indicando que o aumento da temperatura proporciona o alongamento da cavidade dos poros. Ainda é possível observar que os diâmetros dos poros para a CAS_{AMEN} e CAB apresentaram valores entre $20 < \text{Å} < 50$, confirmado que ambos os adsorventes possuem principalmente estrutura mesoporosa, segundo as normas da IUPAC (THOMMES *et al.* 2015). A mesoporosidade encontrada no CAB permite sua utilização para a remoção dos íons metálicos, tendo em vista os raios iônicos de 0,95 Å e 0,77 Å para o Cd²⁺ e Cu²⁺, respectivamente.

4.2.3 Difração de raios-X

A difração do raio-X (DRX) é utilizada para determinar a cristalinidade presente no adsorvente (CALLISTER, 2008). Na Figura 14 estão apresentados os resultados de DRX para os adsorventes CAS_{AMEN} e CAB.

Figura 14 – Difratoograma de raios-X para CAS_{AMEN} e CAB



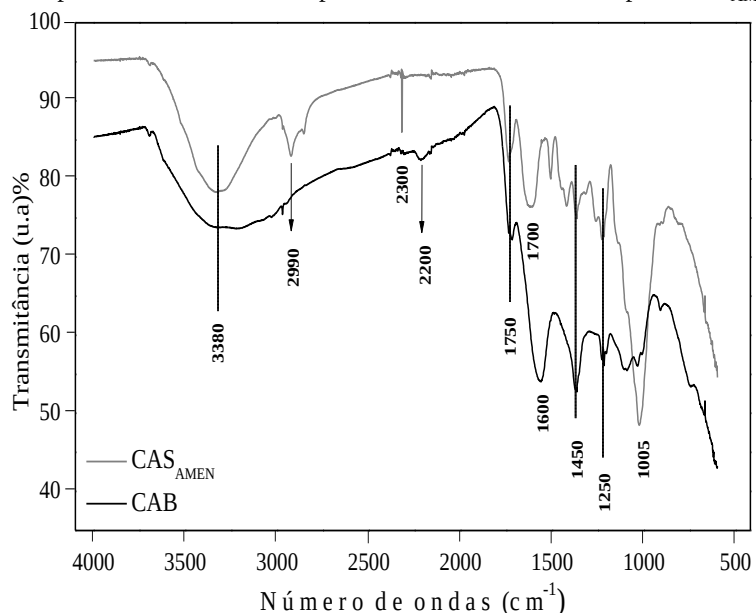
Fonte: A autora (2021).

A Figura 14 mostra três picos acentuados nas regiões de 23°, 25° e 27°, indicando a presença de óxido de cálcio (CaO), quartzo (SiO₂) e calcita (CaCO₃) na fase cristalina da CAS_{AMEN} e CAB, respectivamente, segundo Arán *et al.* (2016), Agarwal *et al.* (2014) e Nguyen *et al.* (2015). A formação de CaCO₃ após a carbonização contribui para a alcalinidade do material, o que está de acordo com resultado apresentado pelo pH_{PCZ}. Já a presença de poucos picos na CAS_{AMEN} e CAB indica predominância de material amorfo. Resultados similares foram obtidos nos biocarvões de eucalipto e palha de trigo preparado por Arán *et al.* (2016) e Zhu *et al.* (2020), respectivamente, os quais apresentaram picos acentuados entre as regiões de 20° e 30°.

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) pode ser usada para identificar a presença de grupos funcionais na superfície de um sólido como biocarvão (LI *et al.* 2017; NASCIMENTO *et al.* 2014). Os resultados da análise de FT-IR da CAS_{AMEN} e do CAB são mostrados na Figura 15.

Figura 15 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para CAS_{AMEN} e CAB



Fonte: A autora (2021).

Os espectros de FT-IR apresentados na Figura 15 demonstram o deslocamento e a diminuição na quantidade de picos dos grupos funcionais do CAS_{AMEN} em relação ao CAB, principalmente na faixa entre 1750 e 1005 cm^{-1} . Esse comportamento está relacionado à degradação da estrutura lignocelulósica do CAS_{AMEN} na carbonização. A degradação do CAS_{AMEN} libera grupos funcionais como a hemicelulose ($-\text{COOH}$), celulose ($-\text{C}-\text{O}$), correspondentes ao intervalo de 1450 a 1250 cm^{-1} , e lignina ($-\text{C}=\text{O}$) identificado em 1750 a 1600 cm^{-1} conforme Jian *et al.* 2018 e Yang *et al.* (2007). A presença desses grupos funcionais no biocarvão após decomposição térmica da biomassa também foi relatado por Li *et al.* (2013). Segundo os autores no processo térmico desse material ocorre a clivagem de carbonos O-alquilados, $\text{C}=\text{O}$, anéis aromáticos e grupos $-\text{C}-\text{O}$. A ocorrência do grupo $-\text{OH}$ (3480 cm^{-1}) está relacionada a degradação parcial da hemicelulose e celulose no processo de carbonização. Dentre os grupos funcionais do CAB, a carboxila e a hidroxila desempenham papel importante na adsorção de metais.

4.2.5 Titulação de Boehm

Em busca de um maior detalhamento sobre a superfície do material antes e após o processo de carbonização e tendo como base o resultado anteriormente obtido pelo FT-IR, foi realizado o método da titulação de Boehm no CAS_{AMEN} e no CAB a fim de quantificar e qualificar os grupos oxigenados presente na superfície dos materiais.

Os resultados da titulação de Boehm indicaram aumento dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos após o processo de carbonização: de $0,20 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para $1,44 \pm 0,17 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (grupo carboxílico); de $0,68 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para $0,75 \pm 0,18 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (grupo lactônico) e de $0,97 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para $2,57 \pm 0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (grupo fenólico).

Esses resultados contribuem para a ratificação das informações obtidas na análise de FT-IR indicando o aumento desses grupos após a carbonização. A presença desses grupamentos no CAB favorece o processo de adsorção de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , sendo possivelmente os responsáveis pela boa capacidade adsortiva do CAB.

Diante dos resultados da caracterização pode-se afirmar que, a carbonização da CAS_{AMEN} proporcionou características favoráveis ao CAB para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , apresentando características como pH_{PCZ} básico, material amorfo, desenvolvimento dos poros e aparecimento de grupos funcionais como $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, derivados da carbonização da estrutura lignocelulósica.

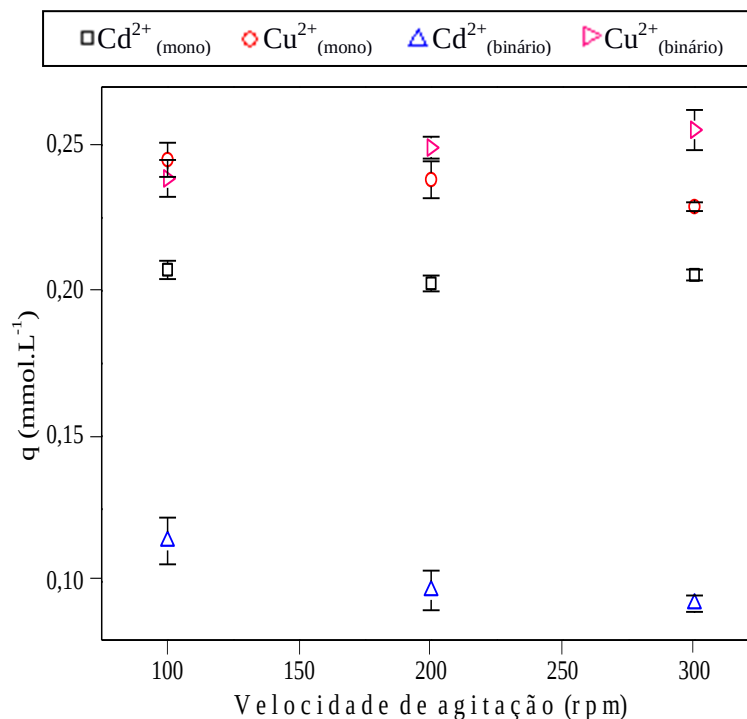
4.3 DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Para compreensão do processo adsortivo é necessário à avaliação das condições operacionais que influenciam a remoção dos íons metálicos em solução aquosa (QU; HE, 2019). Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na investigação dos efeitos da variação da velocidade de agitação e da relação da massa de adsorvente e volume de solução.

4.3.1 Avaliação da velocidade de agitação

A velocidade de agitação (VA) influencia a taxa de adsorção, modificando a difusão através do filme externo de partículas adsorventes (TAN; HAMEED, 2017). Nesse sentido foi avaliado o efeito da velocidade de agitação na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} (Figura 16).

Figura 16 – Influência da velocidade de agitação para adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); $\text{pH} = 6,0$; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 360 \text{ min}$ e $T = 298\text{K}$



Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Figura 16, observa-se que não ocorreu diferença significativa na capacidade adsorptiva do CAB com a variação da velocidade de agitação, nos níveis estudados. Observação também relatada por Dong *et al.* (2017) na remoção de Cr^{4+} utilizando *Auricularia auricula* como adsorvente.

Contudo, nota-se um leve decaimento na capacidade adsorptiva (q) do CAB na adsorção do Cd^{2+} (mono e binário) e Cu^{2+} (mono) quando ocorre o aumento da velocidade de agitação de 100 rpm para 300 rpm. Para o íon Cu^{2+} em sistema binário, ocorre um discreto aumento na q , porém também aumenta a dispersão dos dados. Segundo Vilvanathan e Shanthakumar (2017) a

redução da capacidade adsortiva para velocidade de agitação acima de 180 rpm pode estar associada a uma força de cisalhamento maior do que a ideal causando o rompimento de atração dos íons metálicos adsorvidos com a superfície adsorvente.

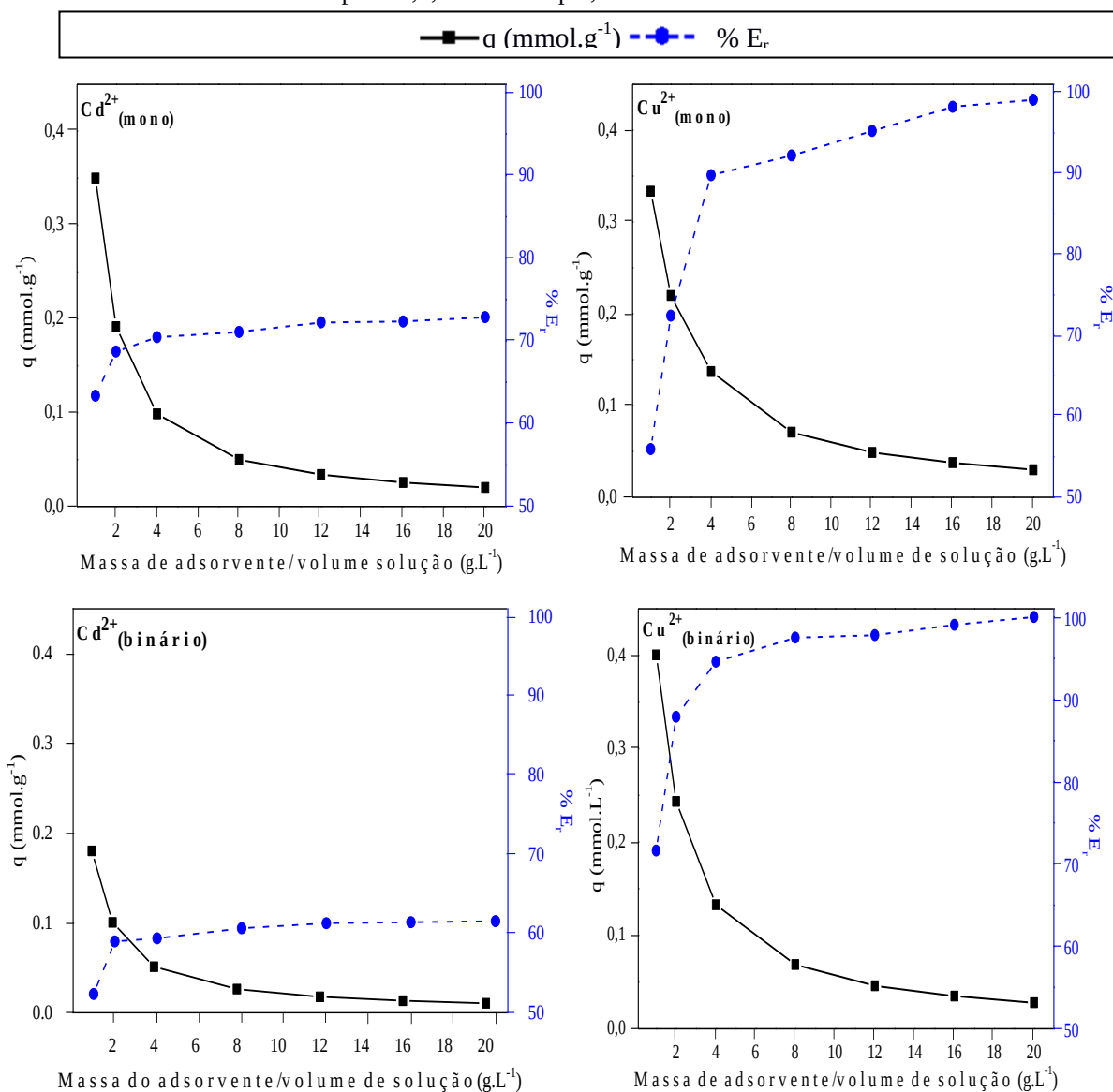
Tendo em consideração a busca das melhores condições e menor gasto de energia no processo adsortivo, a VA selecionada para o processo adsortivo foi de 100 rpm.

4.3.2 Estudo da influência da relação massa de adsorvente e volume da solução

A relação da massa do adsorvente e o volume da solução (m/V) determina o equilíbrio íon metálico/adsorvente no processo adsortivo. Na Figura 17 estão apresentados os resultados do efeito m/V do CAB na adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Conforme pode ser verificada na Figura 17, a capacidade adsortiva (q) diminui com o aumento da relação m/V independente do íon (Cd^{2+} ou Cu^{2+}) e do sistema (monocomponente ou binário) analisado. Conforme Fadel *et al.* (2017) e Hlihor *et al.* (2015) este fato pode ser atribuído à diminuição da distância entre as partículas do adsorvente, presentes em solução, diminuindo a área de interação com o adsorvato.

Figura 17 – Influência da relação massa de adsorvente/volume de solução do CAB na remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema monocomponente e binário. Condições: $C_0 = 0,98 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $1,57 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+}); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min e T = 298K



Fonte: A autora (2021).

Observa-se também que o percentual de remoção dos íons metálicos aumentou significativamente com o aumento da relação m/V do CAB chegando a uma remoção próxima a 100% para o Cu^{2+} e mais de 60% para o Cd^{2+} . Conforme Guiza (2017) e Fadel *et al.* (2017) esse aumento na porcentagem de remoção pode estar associado ao aumento do coeficiente de transferência de massa externa que depende da força motriz por unidade de área e ao aumento da distância iônica devido à maior quantidade de sítios ativos presente no processo.

A relação m/V selecionada para os estudos posteriores dos processos adsorptivo foi obtida a partir da intercessão entre as curvas de q ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e E_r (%), uma vez que a busca da melhor relação associada aos dois parâmetros no processo adsorptivo, considerando o maior valor de interação entre eles. De acordo com o que foi observado na Figura 17, a relação massa de adsorvente/volume da solução selecionada foi de $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

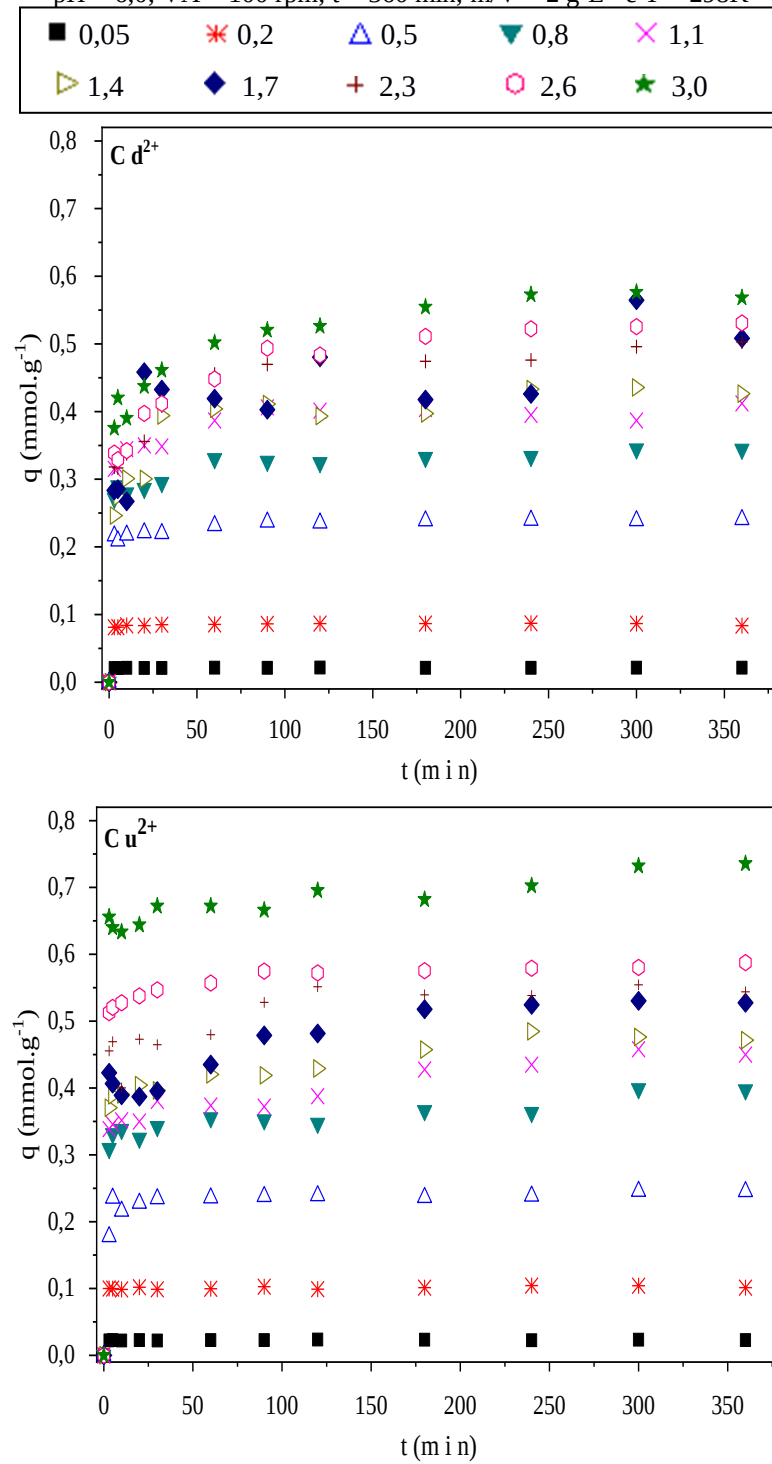
4.4 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Neste capítulo estão apresentadas os resultados dos estudos em sistema monocomponente (cinética, equilíbrio e termodinâmica), assim como, os estudos em sistema binário (cinética e equilíbrio).

4.4.1 Cinética, equilíbrio e termodinâmica monocomponente

O estudo da cinética de adsorção é considerado necessário para que o equilíbrio seja atingido, uma vez que o tempo de residência e os custos econômicos estão diretamente associados à taxa de adsorção (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ *et al.* 2017; PERRY; CHILTON, 1980). Desse modo, foram avaliadas as curvas de evolução cinética monocomponentes dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em contato com o CAB nas concentrações iniciais de 0,05 a $3,0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ no intervalo de 3 a 360 min (Figura 18).

Figura 18 – Evolução cinética da adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K

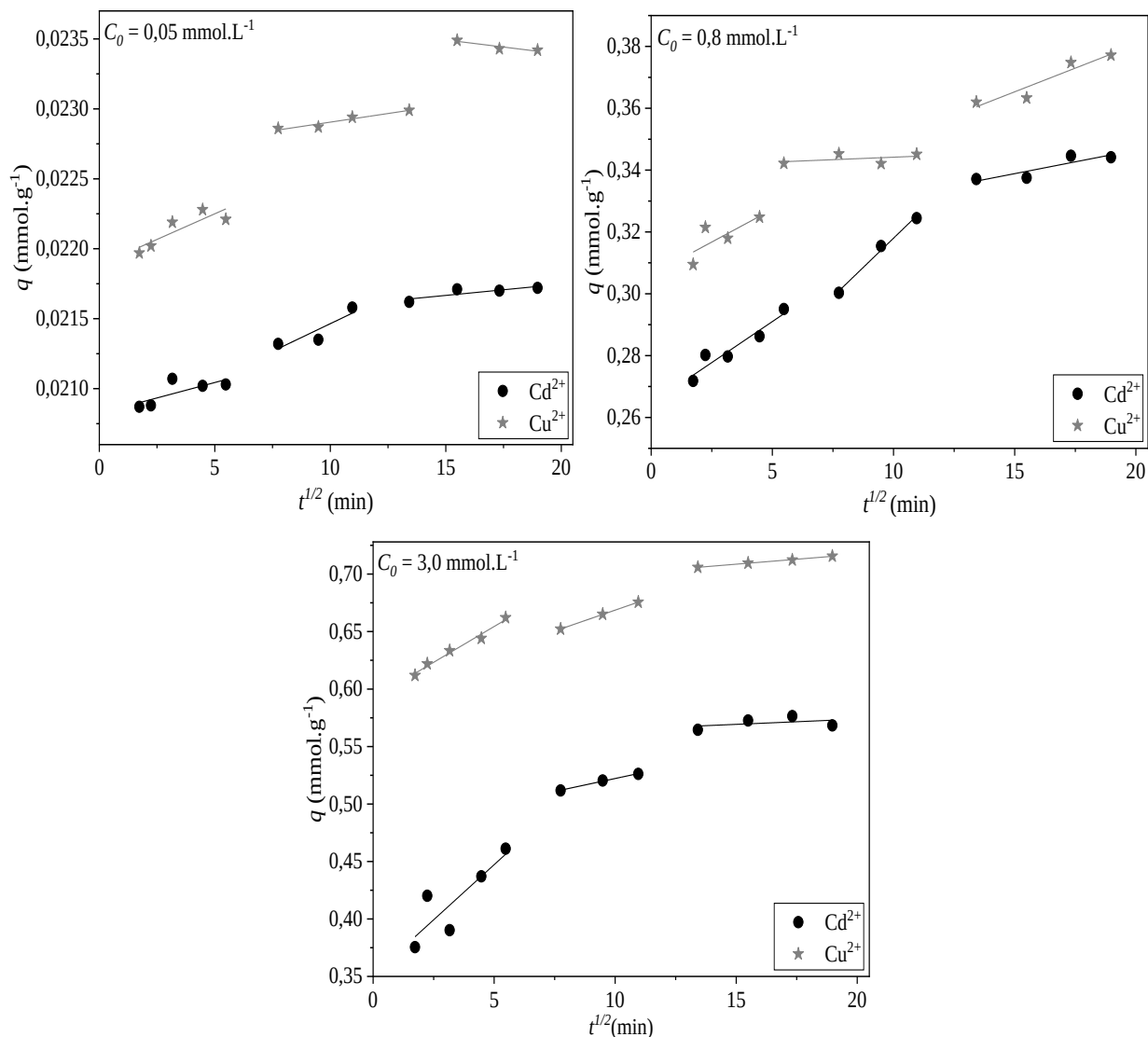


Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Figura 18, a taxa de adsorção das menores concentrações ($0,05 - 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ocorre nos primeiros minutos ($0 - 5 \text{ min}$) para os dois íons metálicos estudados. Isso ocorre devido ao maior número de sítios disponíveis presentes no adsorvente quando comparado aos íons disponíveis em solução. À medida que a concentração inicial (C_0) aumenta ocorre o aumento da taxa de adsorção devido ao aumento de transferência de massa. Para as maiores C_0 ($3,0$; $2,6$; $2,3$ e $1,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a taxa de adsorção foi alta até os primeiros 30 min do processo adsorptivo para os dois íons metálicos, a partir do qual começou a diminuir em direção ao equilíbrio alcançado aos 90 min para o Cd^{2+} e em 180 min para o Cu^{2+} . Segundo Mahdi, Yu e Hanandeh (2018) e Jalayeri e Pepe (2019) este comportamento está relacionado ao maior número de sítios livres para adsorção no início do processo que, com a evolução cinética diminui favorecendo as forças repulsivas dos íons já adsorvidos, ocorrendo redução gradual da mobilidade dos íons até que o equilíbrio seja alcançado.

Nos processos de adsorção existe a possibilidade de que a difusão intrapartícula seja a etapa limitante da adsorção. Para melhor avaliar esse comportamento o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber-Morris (1963) foi utilizado. Os parâmetros da difusão intrapartícula para todas as concentrações avaliadas encontram-se nos APÊNDICES C e D para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Os ajustes do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aos dados experimentais para as concentrações $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, como exemplo do comportamento, estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em CAB em sistema monocomponente. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K



Fonte: A autora (2021).

Como pode ser observado na Figura 19, os dados são representados por três faixas lineares (Regiões) e não passando pela origem com valores da constante C diferentes de zero. A primeira faixa linear representa o efeito de camada limite sugerindo que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo. A segunda faixa demonstra um processo de adsorção progressivo controlado pela difusão intrapartícula e a terceira faixa linear é o equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir,

possivelmente devido à baixa concentração do soluto em solução conforme Abdelwahab e Amin (2013).

De acordo com os APÊNDICES C e D, os resultados mostraram em sua maioria o aumento nos valores da constante C , indicado o aumento da camada limite na região, e consequentemente maior resistência à difusão. Em relação ao k_{dif} , ocorre a diminuição dos valores comparando a Região 1 a 3, indicando uma diminuição da difusão intrapartícula à medida que os íons de Cd^{2+} e Cu^{2+} são adsorvidos pelos adsorventes, devido à baixa concentração de adsorvato na solução.

O modelo difusional PVSDM foi ajustado aos dados experimentais obtidos na evolução cinética dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB com o objetivo de descrever o transporte de massa dos íons até o poro adsorvente. Para a aplicação do modelo PVSDM é necessária a prévia determinação do coeficiente de transferência externa (k_F), coeficiente de difusividade molecular (D_{AB}), coeficiente de difusão efetivo do volume de poros (D_p).

Os valores do coeficiente de transferência externa (k_F) foram estimados pelo procedimento proposto por Furusawa e Smith (1973), no qual assume que quando $t \rightarrow 0$ então $C_{Ar} \rightarrow 0$ e $C_A \rightarrow C_{A0}$, conforme Equação 6, apresentado no Item 2.3.2. Os valores obtidos para o k_F estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Coeficientes de transferência externa (k_F) na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K

C_0 (mmol·L ⁻¹)	$k_F \times 10^{-6}$ (m·s ⁻¹)									
	0,05	0,2	0,5	0,8	1,1	1,4	1,7	2,3	2,6	3,0
Cd^{2+}	0,14	0,14	0,48	0,54	1,44	2,55	2,89	3,03	3,57	3,44
Cu^{2+}	5,23	7,84	5,36	2,25	2,48	2,54	1,72	1,24	1,24	1,44

Fonte: A autora (2021).

A partir da Tabela 7, pode-se observar que os valores de k_F apresentaram comportamentos diferentes para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} . Para a transferência de massa dos íons Cd^{2+} apresentaram tendência crescente dos valores de k_F com o aumento da concentração inicial (C_0), os valores de k_F relacionados ao transporte de massa dos íons Cu^{2+} apontaram uma redução dos valores de k_F com o aumento da C_0 .

O aumento dos valores de k_F com o aumento da C_0 pode estar associado ao aumento do gradiente de concentração dos íons em solução e os sítios adsorptivos, reduzindo, portanto, a resistência a transferência de massa externa. O contrário ocorre quando os valores de k_F diminuem com o aumento da C_0 . Essa diferença relacionada à resistência de transporte de massa entre os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pode ser confirmada, uma vez que o tempo de equilíbrio (t_e) para os íons Cu^{2+} foi de 180 min enquanto o tempo de equilíbrio do Cd^{2+} foi de 90 min. Esse comportamento possivelmente está relacionado ao maior acesso dos íons Cu^{2+} (raio iônico igual a 0,77 Å) aos poros do CAB quando comparado aos íons Cd^{2+} (raio iônico igual a 0,95 Å), necessitando de maior tempo para atingir o equilíbrio.

Considerando a área de superficial específica ($S_{\text{BET}} = 72,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), volume de poro ($v_{\text{poro}} = 0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e diâmetro médio de poro ($d_{\text{poro}} = 40,3 \text{ Å}$) obtidos da análise de adsorção/dessorção de N_2 foi possível estimar os valores da densidade aparente do sólido (ρ_p) e a porosidade do adsorvente (ε_p) pelas Equações 40, 41 e 42:

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (40)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (41)$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{6}{d_{\text{poro}} \rho_p} \quad (42)$$

Os valores de D_{AB} , foram estimados através da Equação de Wilke-Chang (Equação 10, Item 2.3.2). Já os valores dos coeficientes de difusão efetivo do volume de poros (D_p) foram calculados a partir da estimativa do D_{AB} e dos valores do fator de tortuosidade (τ), que foram obtidas através da Equação 12 (Item 2.3.2), da densidade real do adsorvente (ρ_s) e a porosidade do material (ε_p) calculadas pelas Equações 40, 41 e 42. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros físicos do CAB e coeficientes de difusividade molecular (D_{AB}), coeficiente de difusão efetivo do volume de poros (D_p), na adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K

Adsorvente	$\rho_p (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\rho_s (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	ϵ_p	τ
CAB	0,36	0,37	0,03	1,49

Íons	$D_{AB} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_p (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Cd^{2+}	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$6,29 \cdot 10^{-11}$
Cu^{2+}	$5,17 \cdot 10^{-9}$	$9,03 \cdot 10^{-11}$

Fonte: A autora (2021).

Nota-se a partir da Tabela 8 que a estrutura do CAB é pouco desordenada ($\tau < 2,0$) indicando que a disposição dos poros do adsorvente facilita a difusão dos íons. Ainda se observa que os valores de D_{AB} são maiores comparados aos valores de D_p , apontando que tanto os íons Cd^{2+} quanto os íons Cu^{2+} se difundem com maior mobilidade dos íons na solução do que nos poros do adsorvente, o que está de acordo com o esperado para íons presentes em soluções aquosas. Além disso, verifica-se que o coeficiente de difusão do volume de poro (D_p) foi de $6,29 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para adsorção dos íons Cd^{2+} e de $9,03 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para os íons Cu^{2+} , demonstrando que ocorre maior resistência à difusão do volume dos poros para o Cd^{2+} .

A partir dos valores calculados do coeficiente de transferência externa (k_F), coeficiente de difusividade molecular (D_{AB}), coeficiente de difusão efetivo do volume de poros (D_p), conjuntamente com as condições iniciais e de contorno estabelecidas no item 2.3.2, o modelo PVSDM foi ajustado às curvas experimentais de decaimento da concentração dos íons metálicos pelo tempo. Com o auxílio do *software MatLab®* foi possível resolver as equações numéricas e determinar o coeficiente de difusão de superfície (D_s), apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes de difusão superficial (D_s) para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 360 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K

C_0 (mmol·L ⁻¹)	D_s (cm ² ·s ⁻¹)		R^2		RSS (x 10 ⁻⁵)	
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
0,05	0,000920	0,000113	0,96	0,91	18,92	24,15
0,2	0,000005	0,000484	0,96	0,90	7,47	1,11
0,5	0,000018	0,000384	0,93	0,92	2,22	2,49
0,8	0,000984	0,000334	0,94	0,94	2,96	3,36
1,1	0,000169	0,000210	0,95	0,95	3,29	3,49
1,4	0,000714	1,26 x 10 ⁻⁸	0,90	0,95	3,45	3,75
1,7	0,001901	0,000991	0,90	0,95	5,63	4,17
2,3	0,027303	0,000881	0,97	0,94	3,35	4,83
2,6	0,008600	0,159014	0,98	0,92	3,26	5,63
3,0	0,000765	0,000506	0,97	0,93	3,91	6,66

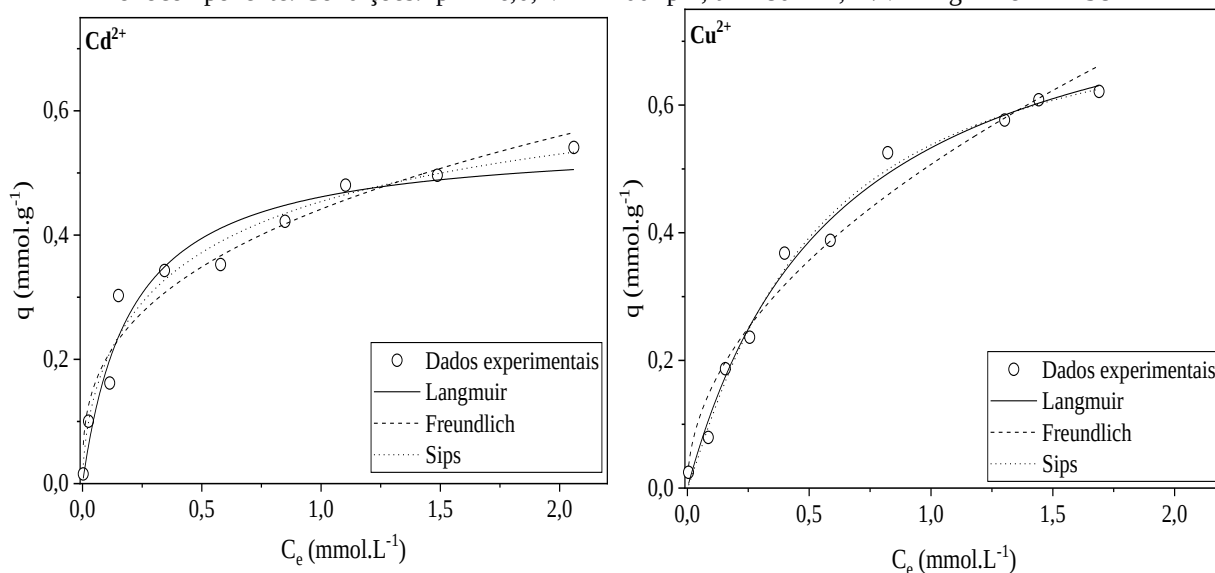
Fonte: A autora (2021).

Observa-se na Tabela 9 que, de maneira geral, os valores de D_s apresentados pelo ajuste do modelo PVDSM aos dados experimentais foram baixos. Isso ocorre possivelmente devido aos íons serem adsorvidos e dessorvidos sem a necessidade de grandes quantidades de energia nos sítios ativos do adsorvente, ocorrendo maior movimentação superficial dos íons. Ainda é possível verificar que o modelo se ajustou bem a todas as concentrações avaliadas dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} ($R^2 > 0,90$ e RSS na ordem de 10⁻⁵).

O estudo das isotermas de adsorção explica as interações entre o adsorvato e o biocarvão necessárias para projetar sistemas de adsorção eficientes na remoção de contaminantes (LONAPPAN *et al.* 2018).

As isotermas de adsorção e os ajustes não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips estão apresentadas na Figura 20 para os dados cinéticos correspondentes ao ensaio no tempo de 180 min quando o sistema atinge o equilíbrio.

Figura 20 – Isoterma de adsorção em sistema de banho finito para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $\text{VA} = 100 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$



Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Figura 20, observou-se que os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips se ajustam bem aos dados experimentais, não ocorrendo predileção de um modelo em detrimento do outro. Os parâmetros calculados para os modelos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos Langmuir, Freundlich e Sips obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais do equilíbrio monocomponente dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Condições: pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 180 min; m/V = 2 g·L⁻¹ e T = 298K

		Temperatura (K)	
		298	
		Cd^{2+}	Cu^{2+}
Langmuir	$q_{m,L}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0,56±0,04	0,78±0,09
	$K_L (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	4,9±1,2	3,2±0,9
	R^2	0,95	0,99
	χ^2	0,002	0,001
	RSS	0,013	0,005
Freundlich	$K_F (\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{1-1/n})$	0,44±0,02	0,51±0,02
	n_F	2,9±0,3	3,0±0,2
	R^2	0,95	0,97
	χ^2	0,002	0,002
	RSS	0,013	0,13
Sips	$q_{m,S}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0,8±0,3	0,9±0,1
	$K_S (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	1,4±0,2	2,6±0,2
	n_S	1,6±0,5	0,9±0,1
	R^2	0,96	0,99
	χ^2	0,001	0,001
	RSS	0,009	0,004

Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Tabela 10, os três modelos avaliados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 > 0,90$; $\chi^2 < 0,003$ e $\text{RSS} < 0,014$), indicando que a interação entre íons Cd^{2+} e Cu^{2+} o CAB podem ser representadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e/ou Sips. Para o modelo de Langmuir a adsorção ocorre em monocamada, através de fenômeno químico, não ocorrendo interações laterais entre os adsorvatos adsorvidos. O modelo Freundlich considera o sólido heterogêneo, onde alguns sítios possuem alta energia (ocorrendo elevada interação entre adsorvato e o adsorvente), enquanto outros são menos energéticos (interação entre adsorvato e o adsorvente acontece com menor força). O modelo de Sips sinaliza a heterogeneidade da superfície do adsorvente, representando a adsorção em baixas concentrações, através da isoterma de Freundlich, e em altas concentrações por meio da isoterma de Langmuir. Essa característica

heterogênea do CAB pode ser confirmada pelos bons ajustes apresentados pelos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção dos dois íons investigados.

Além disso, os valores de n_F maiores do que 1, indicam que o processo é favorável para os dois íons metálicos. Ainda se observa que o valor de n_F para adsorção dos íons Cu^{2+} é maior do que os íons Cd^{2+} , confirmando que o CAB apresenta maior intensidade de interação com os íons Cu^{2+} quando comparado ao Cd^{2+} . Para o valor de n_S constata-se que para os íons Cd^{2+} certificam a heterogeneidade da interação adsorvente/adsorvato ($n > 1$), apresentando tendência ao modelo de Freundlich, enquanto que para os íons Cu^{2+} essa interação ocorre de maneira homogenia ($n < 1$), indicando tendência ao modelo de Langmuir.

As capacidades máximas de adsorção ($q_{\max}$) obtidas por carvões ativados produzidos a partir de várias biomassas relatadas na literatura são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11 – Capacidades máximas de adsorção obtidas por biocarvões produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa

Carvão obtido da biomassa	m/V ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo (min)	pH	C_0 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Meta I	$q_{\max}$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referências
Casca de amendoim (623 K; 60 min)	2	180	6	3,0	Cd^{2+}	0,56	Este trabalho
	2	180	6	3,0	Cu^{2+}	0,78	
Casca de arroz (623 K; 240 min)	5	480	—	5,0	Cd^{2+}	0,07	XU; CAO; ZHAO (2013)
	5	480	—	5,0	Cu^{2+}	0,07	
Musgo de turva (1073 K; 90 min)	1	240	5	3,5	Cd^{2+}	0,26	LEE <i>et al.</i> (2015)
	1	240	5	3,5	Cu^{2+}	0,40	
Bambu (973 K; 180 min)	5	1440	5	7,1	Cd^{2+}	0,13	ZHANG <i>et al.</i> (2017)
Semente de tâmara (823 K; 180 min)	10	1440	6	4,0	Cu^{2+}	0,42	MAHDI; YU; HANANDEH (2018)

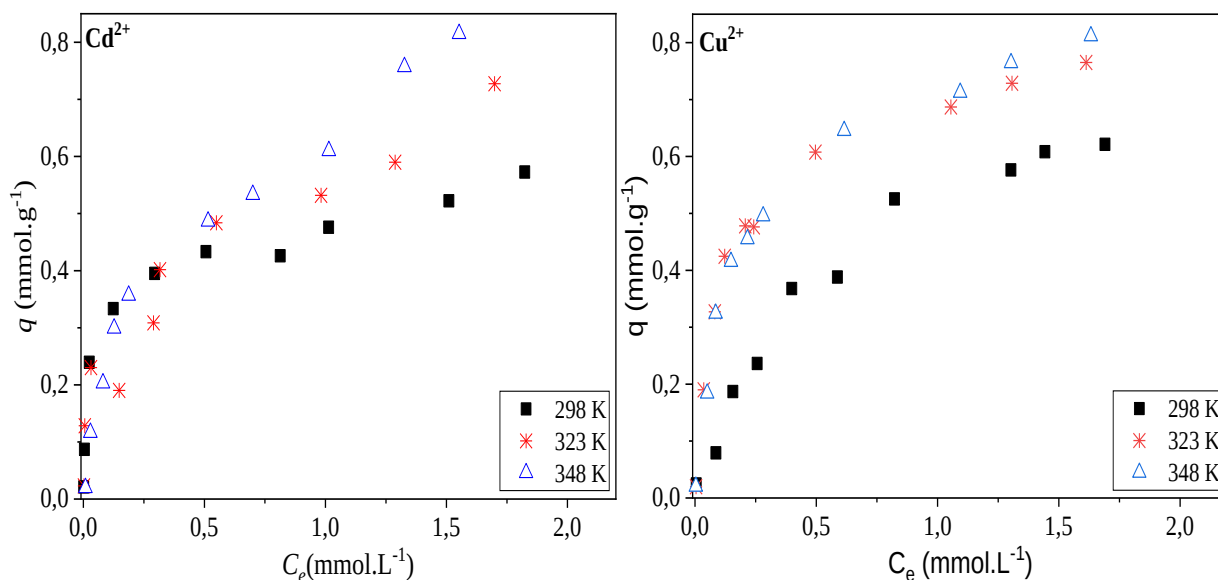
Fonte: A autora (2021).

Para comparar as capacidades de adsorção dos adsorventes apresentados na Tabela 11, a concentração inicial do íon metálico (C_0) e o tempo de equilíbrio precisam ser considerados. O

CAB apresenta melhor desempenho quando comparado ao trabalho de Lee *et al.* (2015), Mahdi, Yu e Hanandeh (2018), Xu *et al.* (2013) e Zhang *et al.* (2017). Quanto maior a eficácia do adsorvente, menor será o tempo de equilíbrio. Além disso, uma relação m/V mais elevada foi observada para Mahdi, Yu e Hanandeh (2018), Xu, Cao e Zhao *et al.* (2013) e Zhang *et al.* (2017), indicando a necessidade de maior concentração de adsorvente em processo em comparação a este estudo. Os resultados obtidos neste trabalho mostram um maior potencial de adsorção quando comparado a outros biocarvões relatados na literatura; indicando o potencial de utilização de CAB para remoção de íons metálicos de solução aquosa.

A termodinâmica exerce importante papel na compreensão dos tipos de mecanismos (físico ou químico) que ocorrerem durante o processo adsorutivo sob a variação da temperatura da solução (TRAN; YOU; CHAO, 2016). As isotermas de adsorção de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB nas temperaturas de 298 K, 323 K e 348 K estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Isotermas de equilíbrio para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: $C_0 = 0,05$ a $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 180 min e m/V = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$



Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Figura 21, observa-se que o aumento da temperatura de 298 K para 348 K apresentou um efeito positivo na adsorção para o Cd^{2+} a partir da concentração $1,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto para o Cu^{2+} esse efeito já começou ocorrer com a concentração de $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Constata-se ainda que após 323 K não ocorreu diferença significativa do efeito da temperatura

para a adsorção dos íons Cu^{2+} . Avaliando a maior concentração utilizada nesse experimento ($C_0 = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) pode-se observar que a alteração da temperatura do processo adsorptivo de 298 K para 348 K causou um aumento na capacidade de adsorção de 43% para Cd^{2+} (0,57 a 0,82 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) e de 30% para Cu^{2+} (0,62 a 0,81 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Os valores dos parâmetros termodinâmicos determinados para a adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} nas temperaturas de 293 K, 232 K e 348 K são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB

T (K)	ΔG° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)		ΔH° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)		ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)		Q ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
298	-72,8	-92,2						
323	-26,8	-86,2	350,8	163,3	-1,00	-0,2	14,6	15,9
348	-27,4	-80,3						

Fonte: A autora (2021).

De acordo com a Tabela 12, os valores de ΔG° foram negativos e diminuíram com o aumento da temperatura, indicando a natureza espontânea do processo. Os valores positivos de ΔH° mostram que o processo de adsorção foi endotérmico, semelhante aos resultados obtidos por Taşar e Özer (2020). Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da agitação (energia) dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em solução, facilitando a difusão dos íons para o interior do filme e dos poros. Os valores negativos de ΔS° indicaram uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido/solução do sistema durante a adsorção. Os valores negativos de ΔS° indicam que nenhuma mudança significativa ocorreu na estrutura do CAB durante o processo de adsorção.

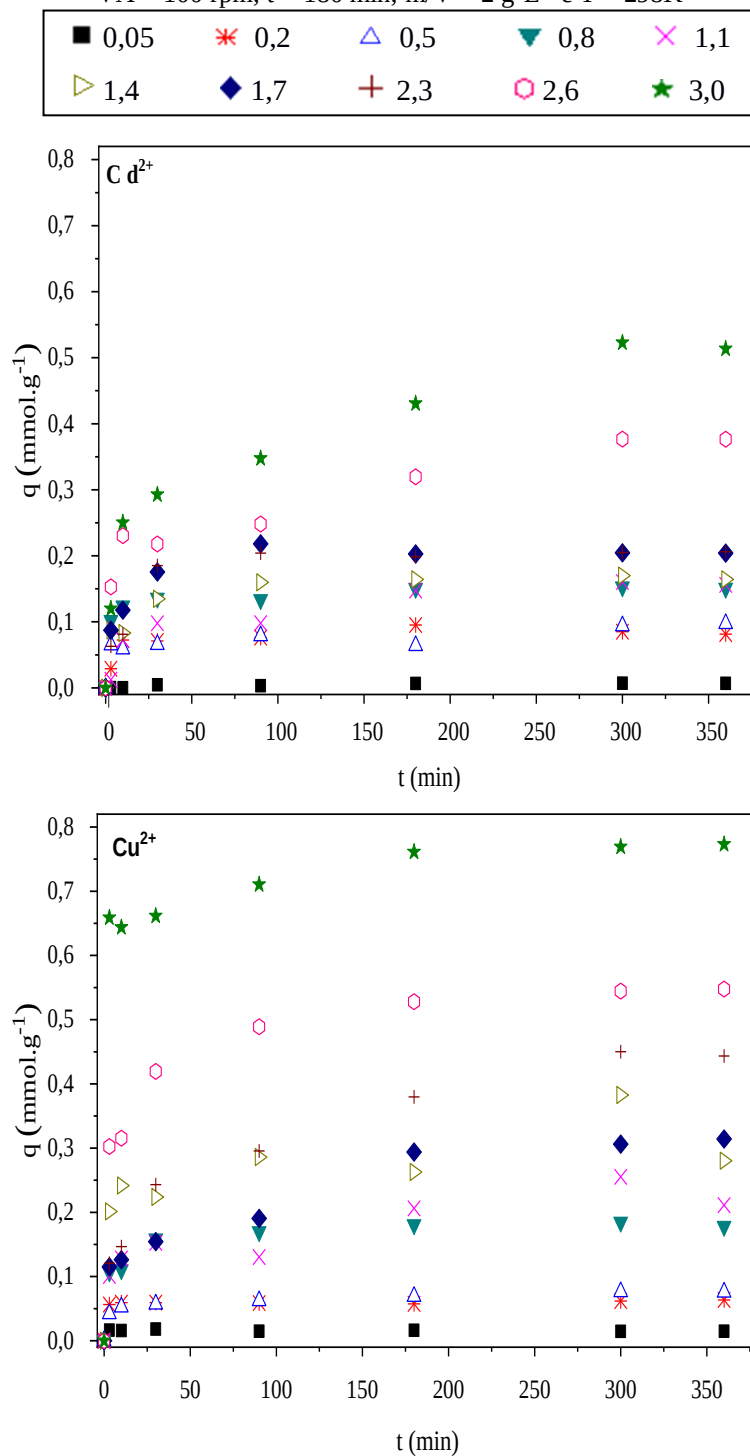
Ainda foi possível observar que os valores do calor de adsorção (Q) estão na faixa de 2,1 a 20,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicando que o processo de adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} são de natureza física, apontando a possibilidade de regeneração do adsorvente em ciclos de adsorção/dessorção.

4.4.2 Cinética e equilíbrio binário

Raramente ocorre a presença de um único íon metálico em efluentes industriais, mas sim a coexistência de pelo menos dois íons em solução (SELLAOUI *et al.* 2018). Portanto, é necessário levar em consideração a presença desses outros íons metálicos ao estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção. A Figura 22 apresenta a cinética de adsorção dos Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB para o sistema binário, considerando uma concentração inicial de 0,05 a $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 22, a taxa de adsorção das menores concentrações ($0,05 - 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ocorre nos primeiros minutos ($0 - 5 \text{ min}$) para os dois íons metálicos estudados. Observa-se ainda que aumento da concentração reduzir a taxa de adsorção para o Cd^{2+} , comportamento oposto ao verificado no sistema monocomponente, isso ocorre devido à competição entre os íons metálicos presentes em solução. Para as maiores concentrações ($1,7 - 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) os tempos de equilíbrio para adsorção dos Cd^{2+} (300 min) e Cu^{2+} (180 min) em sistemas binários foram maiores quando comparado aos sistemas monocomponentes 180 min e 90 min, respectivamente. Ainda observa-se que os íons Cd^{2+} necessitam de maior tempo para atingir o equilíbrio nos dois sistemas avaliados, esse comportamento está relacionado a uma maior afinidade do CAB pelos íons Cu^{2+} quando comparado aos íons Cd^{2+} . A preferência pela adsorção dos íons cobre está associado ao raio iônico do Cu^{2+} ($0,77 \text{ \AA}$) que, por ser menor que o Cd^{2+} ($0,95 \text{ \AA}$), permite maior acesso aos poros do adsorvente, ocupando sítios aos quais os íons Cd^{2+} não têm acesso. No equilíbrio, a capacidade de adsorção dos íons Cd^{2+} diminuiu nos sistemas binários, enquanto a capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} não foi reduzida quando comparada ao sistema monocomponente.

Figura 22 – Evolução cinética da adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $\text{pH} = 6,0$; $\text{VA} = 100 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ min}$; $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $T = 298\text{K}$



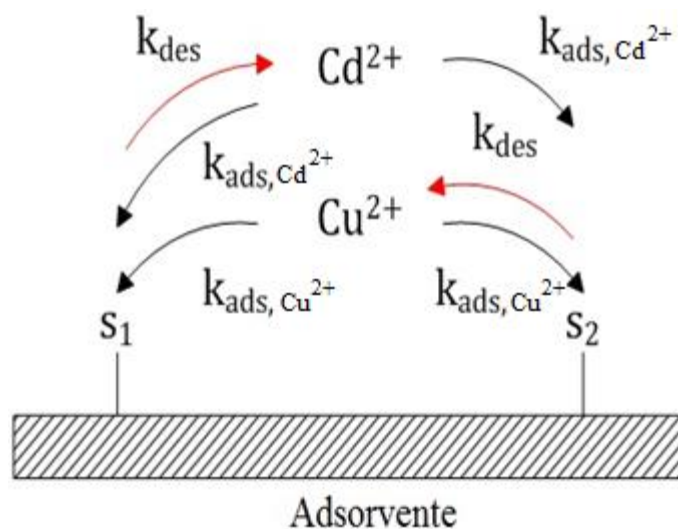
Fonte: A autora (2021).

Diferentemente do sistema monocomponente no qual existem diversos modelos cinéticos que buscam descrever o comportamento da adsorção dos adsorvatos ao longo do tempo, o estudo da cinética binária encontra dificuldades em relação a modelos capazes de descrever tal comportamento.

Dentre a literatura atual pesquisada não foram encontrados modelos cinéticos para sistema binário na adsorção de íons metálicos em biocarvões. Diante dessa lacuna na literatura, o presente trabalho propõe um modelo de cinético binário para a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em biocarvão da casca de amendoim.

O modelo teve como base às considerações da taxa de adsorção e dessorção ao longo do tempo apresentadas por Do (1998). Os mecanismos propostos de adsorção do Cd^{2+} e Cu^{2+} na mistura binária estão apresentados na Figura 23:

Figura 23 – Mecanismo da cinética binária dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+}

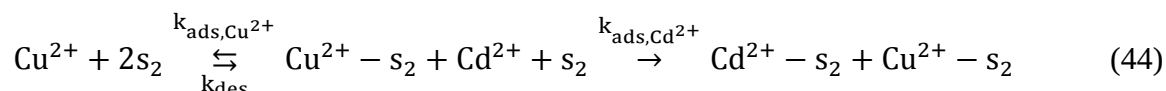
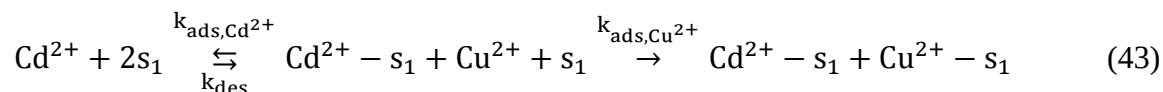


Fonte: A autora (2021).

sendo: s_1 o sítio em que ocorre a adsorção do Cd^{2+} , s_2 o sítio em que ocorre a adsorção do Cu^{2+} , $k_{\text{ads}, \text{Cd}^{2+}}$ (min^{-1}) a constante cinética de adsorção do Cd^{2+} , $k_{\text{ads}, \text{Cu}^{2+}}$ a constante cinética de adsorção do Cu^{2+} e k_{des} ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) a constante cinética de dessorção.

De acordo com a Figura 23, uma adsorção competitiva ocorre em todos os sítios ativos. Porém, embora a taxa de adsorção seja considerada diferente entre os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , a taxa de dessorção foi considerada igual. Além disso, de acordo com o mecanismo proposto, s_1 é o sítio

de adsorção prioritário para o íon Cd^{2+} , enquanto s_2 é o sítio de adsorção prioritário para o íon Cu^{2+} . O mecanismo proposto de adsorção nos sítios s_1 e s_2 são mostrados nas Equações 43 e 44, respectivamente:



em que: $k_{\text{ads,Cd}^{2+}}$ (min^{-1}) é a constante cinética de adsorção dos íons Cd^{2+} , $k_{\text{ads,Cu}^{2+}}$ (min^{-1}) é a constante cinética de adsorção dos Cu^{2+} , e k_{des} ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de dessorção. Ainda foi considerado que a dessorção de um íon metálico não contribuiu para alterar a concentração do outro íon e também presente em solução. As taxas de adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em solução podem ser determinadas pelas Equações 45 e 46:

$$\frac{dC_{\text{Cd}^{2+}}}{dt} = -k_{\text{ads,Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot (1 - \theta_1) + k_{\text{ads,Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \theta_1 + k_{\text{des}} \cdot \theta_1 \quad (45)$$

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = -k_{\text{ads,Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (1 - \theta_2) + k_{\text{ads,Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \theta_2 + k_{\text{des}} \cdot \theta_2 \quad (46)$$

no qual t (min) o tempo de contato, $C_{\text{Cd}^{2+}}$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração do Cd^{2+} na solução, $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a concentração de Cu^{2+} na solução, $(1 - \theta_1)$ a fração de sítios s_1 disponíveis para adsorção dos íons Cd^{2+} , θ_1 a fração de sites s_1 ocupados, $(1 - \theta_2)$ a fração de sítios s_2 disponíveis para adsorção de Cu^{2+} e θ_2 a fração de sites s_2 ocupados. As frações dos sítios s_1 e s_2 ocupados são apresentadas nas Equações 47 e 48, respectivamente:

$$\theta_1 = \frac{q_{\text{Cd}^{2+}}}{q_{\text{max}}} \quad (47)$$

$$\theta_2 = \frac{q_{\text{Cu}^{2+}}}{q_{\text{máx}}} \quad (48)$$

em que: $q_{\text{Cd}^{2+}}$ e $q_{\text{Cu}^{2+}}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção do adsorvente para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente, e $q_{\text{bmáx}}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para os dois íons conjuntamente. Logo, reescrevendo as Equações 45 e 46 em termos das constantes de equilíbrio, obtêm as Equações 49 e 50:

$$\frac{dC_{\text{Cd}^{2+}}}{dt} = k_{\text{des}} [-K_{\text{Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot (1 - \theta_1) + K_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \theta_1 + \theta_1] \quad (49)$$

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = k_{\text{des}} [-K_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot (1 - \theta_2) + K_{\text{Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \theta_2 + \theta_2] \quad (50)$$

sendo $K_{\text{Cd}^{2+}} = k_{\text{ads,Cd}^{2+}}/k_{\text{des}}$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) a constante de equilíbrio de Cd^{2+} e $K_{\text{Cu}^{2+}} = k_{\text{ads,Cu}^{2+}}/k_{\text{des}}$ ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) a constante de equilíbrio de Cu^{2+} . O balanço de massa do processo de adsorção de dois íons Cd^{2+} e Cu^{2+} são representados pelas Equações 51 e 52, respectivamente:

$$V \cdot \frac{dC_{\text{Cd}^{2+}}}{dt} = -m \cdot \frac{dq_{\text{Cd}^{2+}}}{dt} \quad (51)$$

$$V \cdot \frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = -m \cdot \frac{dq_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} \quad (52)$$

no qual m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume da solução.

Quando o processo atinge em equilíbrio $\frac{dC_{\text{Cd}^{2+}}}{dt} = 0$ e $\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = 0$, a capacidade de adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} são previstas pelas Equações 53 e 54, respectivamente.

$$\theta_1 = \frac{K_{\text{Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{e,Cd}^{2+}}}{1 + K_{\text{Cd}^{2+}} \cdot C_{\text{e,Cd}^{2+}} + K_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{e,Cu}^{2+}}} = \frac{q_{\text{e,Cd}^{2+}}}{q_{\text{bmáx}}} \quad (53)$$

$$\theta_2 = \frac{K_{Cu^{2+}} \cdot C_{e,Cu^{2+}}}{1 + K_{Cd^{2+}} \cdot C_{e,Cd^{2+}} + K_{Cu^{2+}} \cdot C_{e,Cu^{2+}}} = \frac{q_{e,Cu^{2+}}}{q_{bm\acute{a}x}} \quad (54)$$

em que $q_{e,Cd^{2+}}$ e $q_{e,Cu^{2+}}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) são as capacidades de adsorção do adsorvente para o íon Cd^{2+} e Cu^{2+} no equilíbrio, respectivamente.

Os parâmetros desconhecidos das Equações 50 a 53 foram determinados resolvendo as equações com o método Runge-Kutta de 4ª ordem usando o software MATLAB R2019a (*MathWorks Inc., Massachusetts, EUA*) associado à função objetivo: $f_{\text{obj}} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^d (C_{\text{exp},ij} - C_{\text{cal},ij})^2$ onde C_{exp} ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração experimental e C_{cal} ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração estimada pelo modelo.

Na Tabela 13 estão apresentados os parâmetros e análises de erros (R^2 e χ^2) do modelo proposto para os resultados experimentais.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos no modelo proposto para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $C_0 = 0,05$ A $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH = 6; VA = 100 rpm; t = 300 min e T = 298K

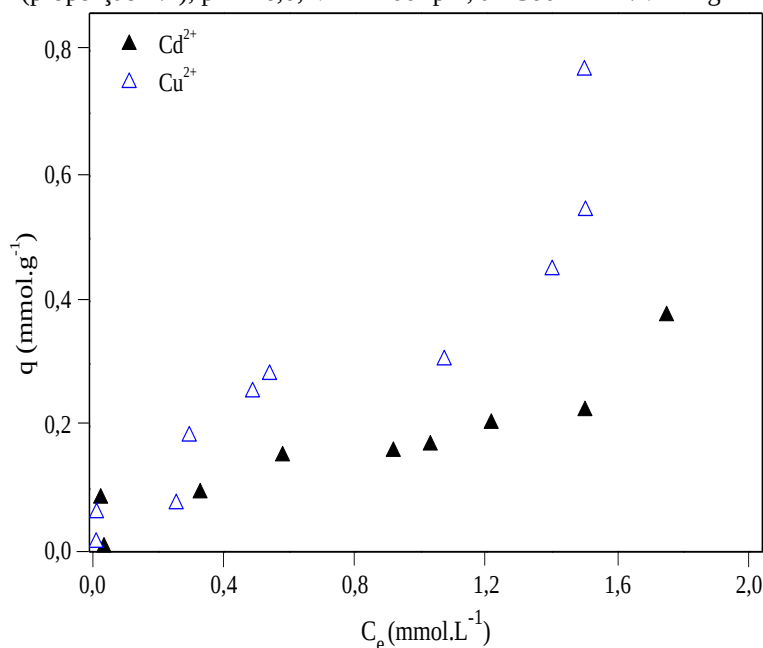
C_0 [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$]	$q_{bm\acute{a}x}$ [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$]	k_{des} [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	$K_{\text{Cd}^{2+}}$ [$\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$]	$K_{\text{Cu}^{2+}}$ [$\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$]	$k_{\text{ads,Cd}^{2+}}$ [min^{-1}]	$k_{\text{ads,Cu}^{2+}}$ [min^{-1}]	R^2	χ^2
0,05	$0,54 \pm 0,09$	$2,63 \pm 0,37$	$0,43 \pm 0,13$	$1,08 \pm 0,11$	$1,13 \pm 0,25$	$2,84 \pm 0,15$	0,94	0,01
0,20	$1,24 \pm 0,25$	$1,86 \pm 0,14$	$0,66 \pm 0,08$	$1,15 \pm 0,17$	$1,23 \pm 0,25$	$2,14 \pm 0,11$	0,99	0,00
0,50	$0,82 \pm 0,14$	$1,73 \pm 0,20$	$0,63 \pm 0,17$	$1,19 \pm 0,45$	$1,10 \pm 0,25$	$2,06 \pm 0,19$	0,90	0,04
0,80	$0,85 \pm 0,17$	$1,50 \pm 0,32$	$0,99 \pm 0,24$	$1,21 \pm 0,26$	$1,49 \pm 0,25$	$1,82 \pm 0,17$	0,91	0,02
1,10	$1,12 \pm 0,21$	$1,27 \pm 0,11$	$0,89 \pm 0,07$	$1,88 \pm 0,15$	$1,13 \pm 0,25$	$2,39 \pm 0,12$	0,99	0,00
1,40	$1,16 \pm 0,17$	$1,20 \pm 0,16$	$0,95 \pm 0,22$	$2,77 \pm 0,55$	$1,14 \pm 0,17$	$3,32 \pm 0,19$	0,90	0,04
1,70	$1,21 \pm 0,38$	$1,18 \pm 0,27$	$0,91 \pm 0,20$	$2,81 \pm 0,48$	$1,07 \pm 0,25$	$3,32 \pm 0,19$	0,90	0,05
2,30	$1,23 \pm 0,26$	$1,21 \pm 0,19$	$1,03 \pm 0,26$	$2,98 \pm 0,21$	$1,24 \pm 0,25$	$3,61 \pm 0,15$	0,95	0,01
2,60	$1,24 \pm 0,31$	$1,08 \pm 0,26$	$1,10 \pm 0,16$	$3,62 \pm 0,25$	$1,19 \pm 0,25$	$3,91 \pm 0,16$	0,94	0,02
3,00	$1,25 \pm 0,34$	$1,03 \pm 0,11$	$1,21 \pm 0,29$	$3,80 \pm 0,79$	$1,25 \pm 0,24$	$3,91 \pm 0,18$	0,92	0,02

Fonte: A autora (2021).

Com base na Tabela 13, observou-se que $q_{b\text{máx}}$ aumenta com o aumento da concentração inicial. Esse comportamento se deve aos raios iônicos do Cd^{2+} (0,95 Å) e do Cu^{2+} (0,77 Å) serem diferentes, permitindo maior acesso aos diversos tamanhos poros do adsorvente, ocupando maior quantidade de sítios adsorventes, favorecendo assim a adsorção simultânea de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário. Os parâmetros k_{des} , $K_{\text{Cd}^{2+}}$, $K_{\text{Cu}^{2+}}$, $k_{\text{ads,Cd}^{2+}}$ e $k_{\text{ads,Cu}^{2+}}$ mostram maiores valores de interação para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em CAB quando comparados aos sistemas monocomponentes, indicando que o processo adsorptivo é favorável para a adsorção simultânea dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB. Além disso, os parâmetros $K_{\text{Cu}^{2+}}$ e $k_{\text{ads,Cu}^{2+}}$ mostrados têm valores mais altos quando comparados aos de $K_{\text{Cd}^{2+}}$ e $k_{\text{ads,Cd}^{2+}}$. Isso pode ocorrer porque Cu^{2+} e Cd^{2+} têm configurações d^9 e d^{10} , respectivamente, resultando em forças de interação mais fortes e estáveis entre Cu^{2+} e CAB. O coeficiente de regressão linear de $R^2 \geq 0,90$ e os pequenos valores de χ^2 (0,01 - 0,04) do modelo proposto confirmam a descrição bem-sucedida dos dados experimentais.

As curvas de equilíbrio dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário foram obtidas a partir dos dados experimentais da evolução cinética nas concentrações de 0,05 a 3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ no tempo de 300 min, após o processo ter alcançado o equilíbrio, como apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Isotermas de equilíbrio para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $C_0 = 0,05$ a 3,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (proporção 1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min m/V = 2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e T = 298K



Fonte: A autora (2021).

No caso dos íons Cu^{2+} , a curva obtida em sistema binário apresentou comportamento do tipo S3 da mesma classificação, mostrando-se não favorável a baixas concentrações, porém, passa a ser favorecida com o aumento da concentração por meio de interações entre os íons metálicos conforme Giles *et al.* (1960). Da mesma maneira que para os íons Cd^{2+} , a curva apresentou um platô curto e um posterior aumento da capacidade adsortiva (q) com o aumento da concentração inicial (C_0), ratificando a indicação de que a presença conjunta dos íons na superfície do adsorvente, resultante da saturação da primeira camada, proporcionou novos sítios de adsorção devido os nitratos presentes na solução de estudo, gerando o aumento de q ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) para as concentrações mais altas.

Aos dados experimentais foram aplicados os modelos Langmuir não modificado (Equação 17), Langmuir estendido (Equação 18), Sips estendido (Equação 19) e IAST – Sips (Equação 20), descritos no Item 2.3.3 para a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário pelo CAB. Os parâmetros obtidos através dos ajustes dos modelos supracitados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos nos modelos Langmuir não modificado, Langmuir estendido, Sips estendido e IAST – Sips para adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $C_0 = 0,05$ a $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (proporção 1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min m/V = $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e T = 298K

Modelos	Parâmetros	Cd^{2+}	Cu^{2+}
Langmuir não modificado	$q_{m,i} (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$7,0 \pm 2,5$	$10,0 \pm 0,50$
	$K_{L,i} (\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	$0,06 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,07$
	R^2		0,98
	χ^2		0,02
	RSS		0,13
Langmuir estendido	$q_{m,i} (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$		$10,7 \pm 1,7$
	$K_{L,i} (\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	$0,017 \pm 0,004$	$0,10 \pm 0,01$
	R^2		0,98
	χ^2		0,02
	RSS		0,12
Sips estendido	$q_{m,i} (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$5,5 \pm 1,2$	$6,6 \pm 0,7$
	$K_{S,i} (\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1})$	$0,05 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,08$
	$n_{S,i}$	$1,3 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,02$
	R^2		0,97
	χ^2		0,04
IAST – Sips	RSS		0,15
	R^2		0,49
	χ^2		0,09
	RSS		0,49

Fonte: A autora (2021).

Como pode ser observado na Tabela 14, os ajustes dos modelos Langmuir não modificado e Langmuir estendido apresentaram os maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 e RSS quando comparados ao modelo IAST – Sips, indicando serem mais adequados para representar os dados experimentais. Os modelos que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais, com valores semelhantes para R^2 , RSS e χ^2 assumem que os sítios ativos são uniformes e possuem energias heterogêneas. Esses modelos consideraram a competição igualitária dos íons pelos sítios ativos, tornando este modelo aplicável em um sistema multicomponente. No caso do modelo IAST-Sips, apresentou baixo valor de R^2 e maior valor de RSS, isso ocorre porque esse modelo não considera em seu desenvolvimento parâmetros relacionados à competição dos íons pelos sítios ativos do adsorvente. Este modelo tende a não utilizar iterações matemáticas de ajustes para obter parâmetros a partir dos dados experimentais,

mas sim, aplicar parâmetros obtidos em sistema monocomponente para prever sistemas multicomponentes. Além disso, observa-se que maiores valores de $K_{L,i}$ e $K_{S,i}$ para os íons Cu^{2+} quando comparados ao Cd^{2+} , indicando a maior interação dos íons Cu^{2+} com o CAB. Esse comportamento também pode ser comprovado a partir dos valores das capacidades adsorptivas para os íons Cu^{2+} são superiores ao íon Cd^{2+} para todos os modelos avaliados.

4.4.3 Dessorção em sistema monocomponente e binário

As porcentagens de eficiência de dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos sistemas monocomponente e binário são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Eficiência dos eluentes HCl, HNO_3 , NaCl e EDTA na dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} nos sistemas monocomponente e binário. Condições: $C_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1:1); pH = 6,0; VA = 100 rpm; t = 300 min e T = 298K

Eluente	Concentração do eluente ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	E (%)			
		Monocomponente		Binário	
		Cd^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
HCl	0,1	10,93	42,01	43,40	38,07
HCl	0,5	54,70	46,10	37,00	41,01
HNO_3	0,1	31,48	41,31	32,16	31,87
HNO_3	0,5	32,55	43,44	36,25	34,75
NaCl	0,1	0,75	6,65	32,16	25,65
EDTA	0,001	31,32	29,84	30,13	28,51

Fonte: A autora (2021).

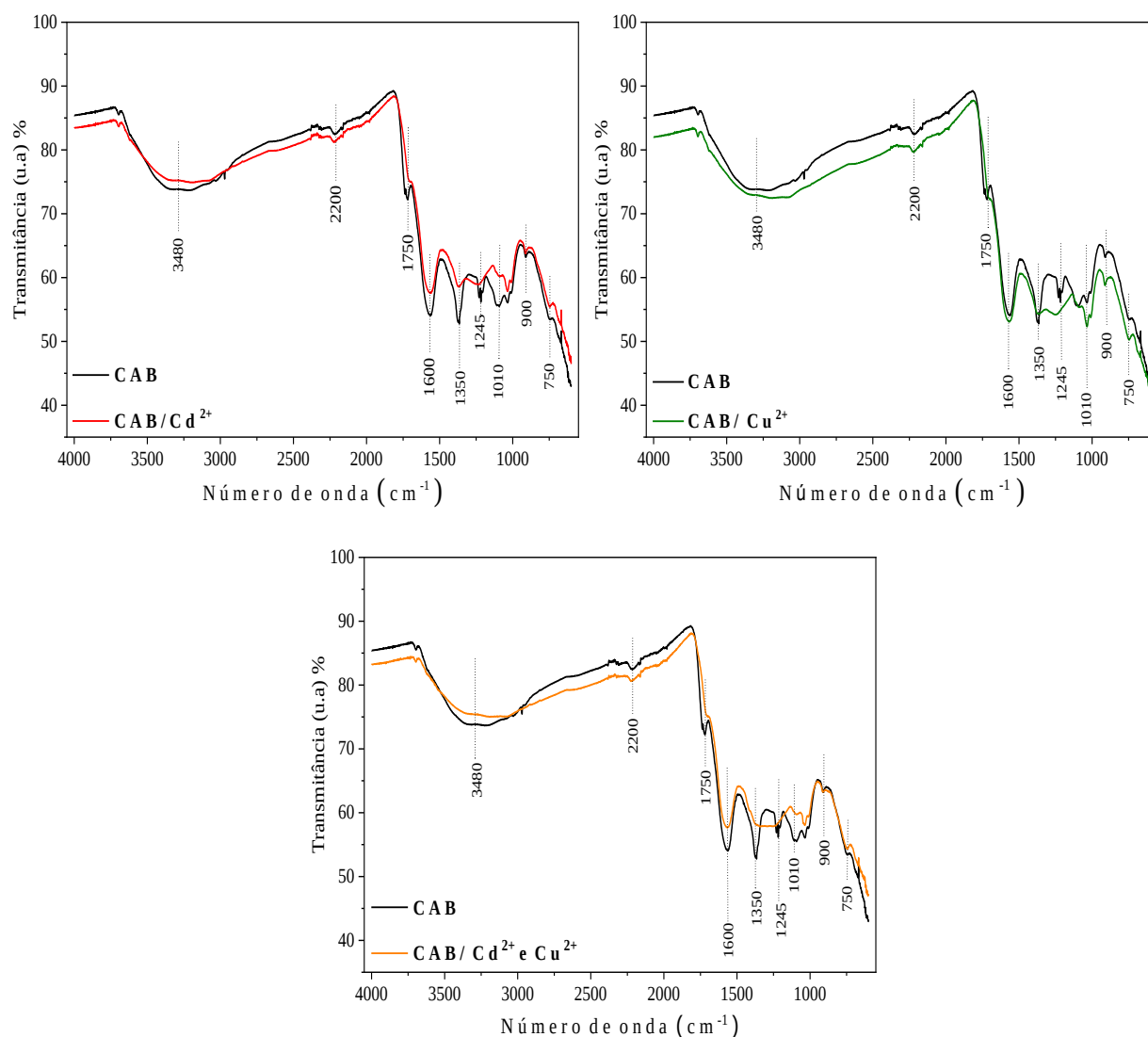
De acordo com a Tabela 15, entre os eluentes investigados para a dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , o HCl e o HNO_3 proporcionam maiores porcentagens na eficiência de dessorção devido provavelmente à protonação dos grupos funcionais na superfície do CAB, como os grupos carboxila e hidroxila. Além disso, ao aumentar a concentração do eluente de 0,1 para 0,5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, maiores percentuais de remoção foram obtidos devido à ruptura das ligações entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. De uma forma geral o HCl 0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ promove uma maior remoção de ambos os íons, sendo assim foi selecionado para o

estudo dos ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo. Resultados semelhantes foram obtidos por Fiol *et al.* (2006) e Kamaruzaman *et al.* (2017) para a dessorção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} .

4.4.4 Mecanismos adsortivos dos íons cádmio e cobre pelo biocarvão da casca de amendoim

Os possíveis mecanismos adsortivos dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} no adsorvente CAB foram avaliados através da análise de FT-IR, referente aos grupos funcionais após o contato do adsorvente com os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} (Figura 25).

Figura 25 – Espectro de infravermelho por transformada do CAB antes e após o contato com os íons Cd^{2+} e Cu^{2+}



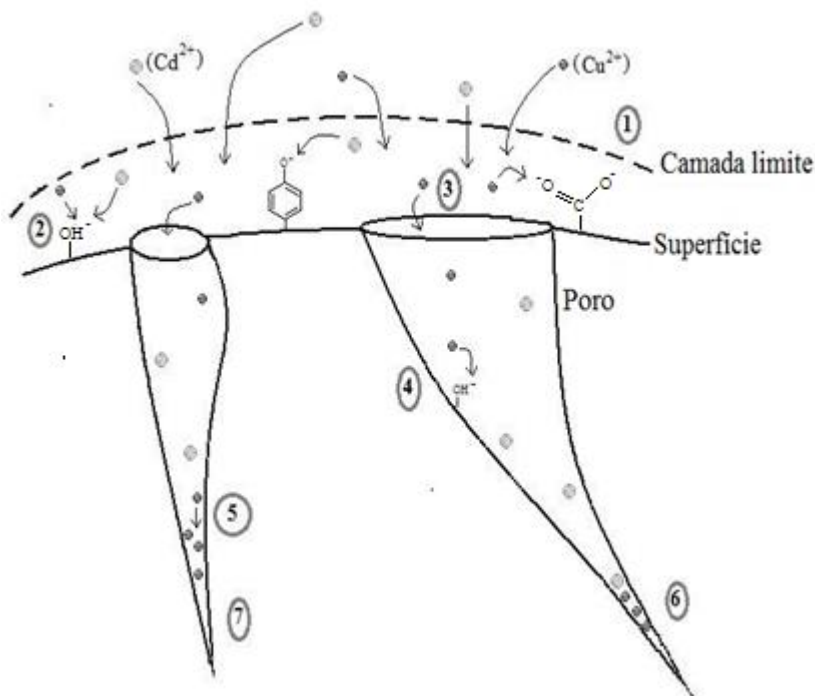
Fonte: A autora (2021).

Pode ser observado na Figura 25 que após o processo de adsorção ocorre o deslocamento das bandas dos espectros de FT-IR do CAB devido à saturação com os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} e com a mistura binária (Cd^{2+} e Cu^{2+}). Observou-se o deslocamento dos picos de 2300 cm^{-1} para 2250 cm^{-1} e 2200 cm^{-1} , de 1100 cm^{-1} para 1010 cm^{-1} indicando que os grupos $-\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$ e $-\text{CO}/-\text{C}=\text{O}$ podem ajudar a interação entre os adsorvatos e o biocarvão, confirmando a importância dos grupos carboxílicos e hidroxila na adsorção de metais.

Ainda se observa o decaimento da intensidade das bandas após o contato do CAB com os íons Cu^{2+} podendo indicar a dominância da interação iônica no processo adsorativo desse metal. Esse comportamento é observado nos picos 1750 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , indicando que os grupos ésteres, $-\text{CC}$ e $-\text{CO}/-\text{C}=\text{O}$, auxiliam a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} .

A Figura 26 visa demonstrar os possíveis os mecanismos de interação entre os íons metálicos Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB.

Figura 26 – Mecanismo proposto para adsorção de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB



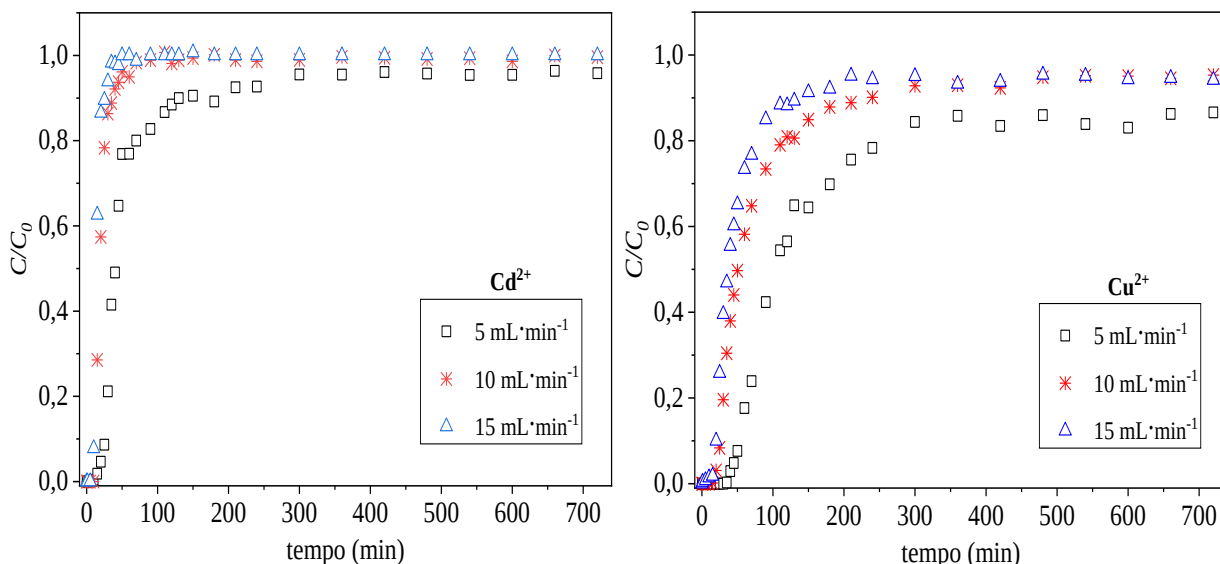
Fonte: A autora (2021).

- (1) Difusão no filme (migração de íons metálicos através da camada limite)
- (2) A adsorção competitiva na superfície do CAB ocorre devido à interação iônica entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes no BPS observada pelo decaimento da intensidade das bandas após o CAB entrar em contato com os íons. Os íons Cu^{2+} possuem mais forças de interação com o CAB quando comparados ao Cd^{2+} devido ao fato da configuração eletrônica do Cu^{2+} (d^9) ser mais estável do que o Cd^{2+} (d^{10})
- (3) Difusão no poro
- (4) Adsorção no poro
- (5) Migração para regiões acessíveis apenas aos íons Cu^{2+} (regiões com diâmetros menores que o íon cádmio ($d > 1,9\text{\AA}$))
- (6) Adsorção exclusiva dos íons Cu^{2+}
- (7) Região indisponível para adsorção de íons Cd^{2+} e Cu^{2+}

4.5 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Visando à avaliação do efeito da vazão no processo adsortivo contínuo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em coluna de leito fixo, foram realizados estudos baseados na análise da ZTM, empregando o biocarvão da casca de amendoim (CAB) sob vazões de 5, 10 e $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para o sistema monocomponente na concentração inicial (C_0) de $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. As curvas de ruptura para os metais avaliados estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema monocomponente. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_s = 6,8 \text{ g}$, $Z = 30 \text{ cm}$ e $t = 720 \text{ min}$



Fonte: A autora (2021).

Analisando a Figura 27, verificou-se que as curvas de ruptura não apresentaram o formato de S bem definido, indicando que existe pouca resistência à transferência de massa para os dois íons metálicos (quanto mais aberto o formato da ZTM, maior será a resistência à transferência de massa). Nota-se também o deslocamento das curvas de ruptura para a esquerda e o aumento da relação C/C_0 à medida que ocorre o aumento da vazão de alimentação. Esse comportamento está diretamente associado à redução do tempo de ruptura (t_r) e saturação do leito (t_s). Aliado a isso, o aumento de íons entrando em contato com o adsorvente favorece a ocupação dos sítios disponíveis no CAB.

Os valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo do efeito da vazão em leito fixo estão apresentados na Tabela 16. Estes valores foram obtidos mediante o balanço de massa utilizando a metodologia descrita por Geankoplis (2003), o qual considera o ponto de ruptura a $C/C_0 = 5\%$ e o ponto de saturação a $C/C_0 = 95\%$.

Tabela 16 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo do efeito da vazão em leito fixo

Vazão (mL·min⁻¹)	t_r (min)	t_s (min)	q_t (mmol·g⁻¹)	ZTM (cm)
Cd²⁺				
5	20	300	0,085	29,25
10	11	45	0,129	16,75
15	8	25	0,182	14,84
Cu²⁺				
5	46	600	0,130	29,98
10	22	510	0,190	29,59
15	17	210	0,258	29,54

t_r - tempo de ruptura; t_s - tempo de saturação do leito; q_t - capacidade adsorviva; ZTM - zona de transferência de massa.

Fonte: A autora (2021).

Conforme os dados apresentados na Tabela 16, nota-se que para ambos os íons os valores de t_r e t_s foram decrescentes à medida que a vazão (Q_f) aumentou. Isso ocorre devido à redução do tempo de permanência do fluido em contato com o CAB no interior do leito adsorvivo.

O tempo de ruptura diminuiu em até duas vezes quando a taxa de fluxo foi duplicada. Isso indica que a adsorção inclui dois estágios que dominaram a remoção geral do Cd²⁺. No primeiro estágio, o Cd²⁺ mudou da solução para a superfície do adsorvente, seguido pela adsorção de Cd²⁺ na superfície do adsorvente, superando a resistência do filme em torno da partícula adsorvente. Assim, a transferência de massa externa controlou o processo de adsorção na coluna de leito fixo, devendo então ser controlada com uma taxa de fluxo mais alta para reduzir a resistência de transferência de massa externa e do filme.

Ainda se verifica na Tabela 16 que a capacidade adsorviva total da coluna de leito fixo (q_t) para os dois íons aumentam com o aumento da Q_f . Esse comportamento está diretamente relacionado com a redução do comprimento da ZTM, indicando uma menor resistência difusional e, por consequência, uma adsorção mais favorável para os menores valores de ZTM. É interessante notar que os valores da ZTM para íons Cu²⁺ foram maiores quando comparados aos dos íons Cd²⁺. Esse comportamento já era esperado com base no estudo em batelada, uma vez que os íons Cu²⁺ apresentam maior acesso aos poros do adsorvente e possuem maior estabilidade

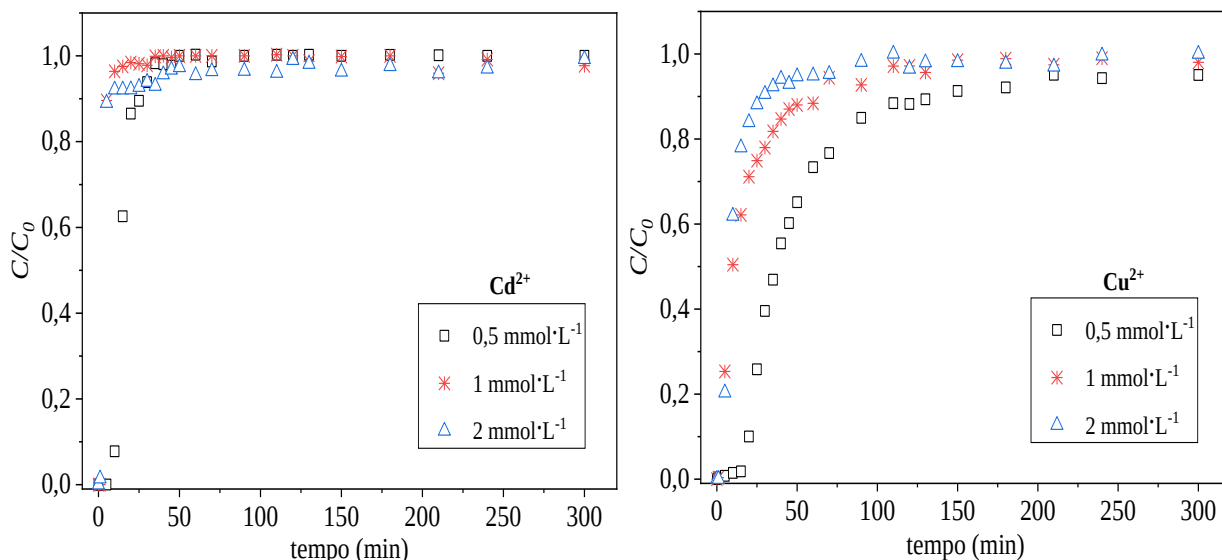
eletrônica, como visto anteriormente. Analisando os resultados obtidos na Tabela 16 para o efeito da vazão em leito fixo, foi selecionado a Q_f de $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ que será utilizada nos estudos posteriores.

Ainda foram realizados os ajustes dos modelos de Thomas (Equação 33), Yoon-Nelson (Equação 34), apresentados no Item 2.3.5, e pelo modelo fenomenológico (comportamento de equilíbrio) descrita no item 2.3.5.1 aos dados experimentais do processo adsorptivo em leito fixo (APÊNDICE E). Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos estão expressos no APÊNDICE F.

Os resultados apresentados no APÊNDICE F demonstram que todos os modelos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. O modelo de Thomas apresentou valores das capacidades máximas calculadas semelhantes aos valores dos q_t (Tabela 16), apresentando os maiores valores para as Q_f maiores. Comportamento semelhante foi observado para os valores de k_t , que também aumentaram à medida que Q_f aumentou. Esse resultado já era esperado, uma vez que o aumento da vazão favorece a difusão dos íons para os sítios adsorptivos. Nota-se ainda que as constantes k_t e $k_{Y=N}$ foram maiores para o Cu^{2+} quando comparado ao Cd^{2+} , indicando a maior afinidade do Cu^{2+} pelo CAB. O tempo previsto para $C/C_0 = 0,5$ (t_{rYN}) foram maiores aos previstos na Tabela 16, no entanto apresentaram comportamento semelhante, uma vez que os tempos de ruptura foram menores para as maiores vazões. Por fim, o modelo fenomenológico descreveu o equilíbrio de adsorção, a partir do balanço de massa infinitesimal na coluna, representou de forma satisfatória os dados experimentais ($R^2 > 0,90$), além de apresentar baixos valores para RSS. Observa-se também que o aumento da vazão no leito provoca a redução da dispersão axial no interior da coluna. Isso decorre porque em maiores velocidades do fluxo no leito da coluna, maior será a transferência de massa do centro para as paredes da coluna, e por consequência, menor será a dispersão axial.

No estudo do efeito da concentração inicial no processo adsorptivo contínuo foram avaliadas as concentrações iniciais (C_0) de $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (proporção 1:1) para o sistema binário (Figura 28).

Figura 28 – Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $Q_f = 15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $m_s = 6,8 \text{ g}$, $Z = 30 \text{ cm}$, $V = 4,5 \text{ L}$ e $t = 300 \text{ min}$



Fonte: A autora (2021).

A Figura 28 demonstra que o tempo de ruptura (t_r), bem como o tempo de saturação (t_s) diminuíram com o aumento da concentração inicial dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} . Conforme a concentração inicial (C_0) aumentou as curvas de ruptura se tornaram mais íngremes e, como consequência, as curvas foram deslocadas para a esquerda. Observa-se também que para a adsorção dos íons Cu^{2+} as curvas de ruptura apresentam maior simetria quando comparadas as do íon Cd^{2+} , indicando pouca interferência desses íons na adsorção do Cu^{2+} . Além disso, nota-se que a resistência à transferência de massa para os dois íons metálicos é baixa (devido ao formato da ZTM). A relação inversa entre o tempo de ruptura e o aumento da C_0 pode ser confirmada pelos valores de t_r , t_s , q_t e ZTM (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo do efeito da concentração para sistema binário em leito fixo

C_0 (mmol·L ⁻¹)	t_r (min)	t_s (min)	q_t (mmol·g ⁻¹)	ZTM (cm)
Cd ²⁺				
0,5	8	35	0,075	29,83
1,0	1	9	0,129	29,43
2,0	1	5	0,289	29,31
Cu ²⁺				
0,5	17	210	0,125	29,87
1,0	2	100	0,170	29,78
2,0	2	50	0,306	29,67

t_r - tempo de ruptura; t_s - tempo de saturação do leito; q_t - capacidade adsorptiva; ZTM - zona de transferência de massa.

Fonte: A autora (2021).

Os resultados apresentados na Tabela 17 contribuem com as observações realizadas na Figura 28. Os valores de t_r e t_s decrescem à medida que a concentração inicial de alimentação (C_0) do reator aumenta. Isso ocorre devido ao aumento do gradiente de concentração, causado pelo aumento da concentração de alimentação, e por consequência, menor resistência à transferência de massa dos íons Cd²⁺ e Cu²⁺ da camada limite para a superfície do CAB. Ainda é possível constatar que o aumento de C_0 influenciou positivamente a capacidade de adsorção de ambos os íons. Esse fato está associado ao acréscimo do número de íons livres em solução ocuparem mais sítios adsorptivos do CAB. Nota-se também que para a maior concentração inicial (2 mmol·L⁻¹) foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM, o que ratifica que o aumento da concentração reduz a resistência difusional e favorece a adsorção.

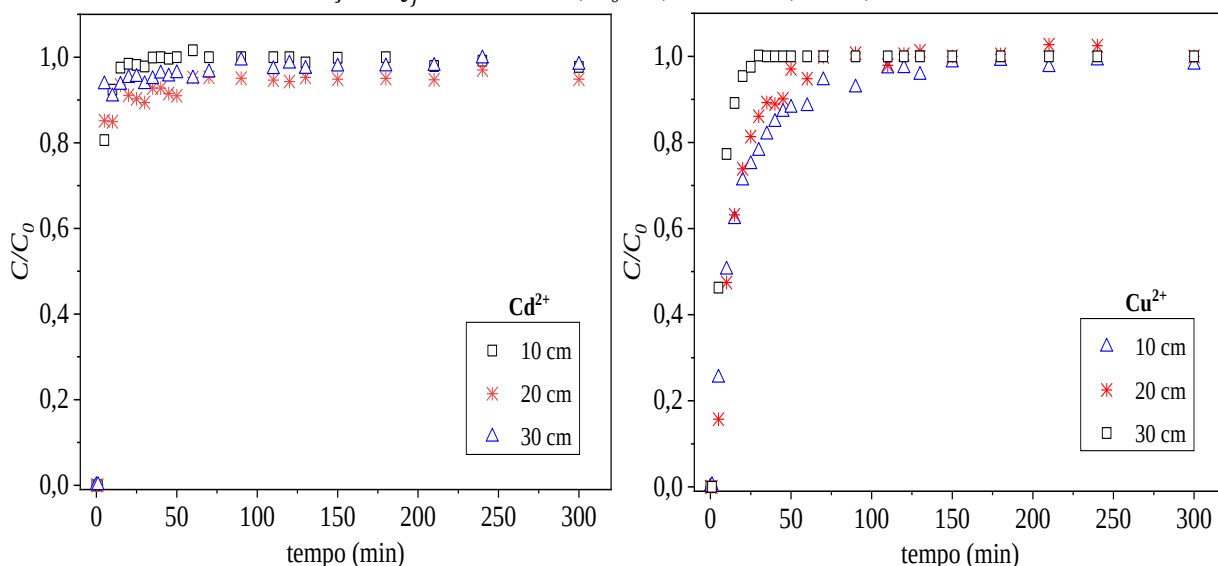
Os resultados das curvas de ruptura obtidas pela aplicação dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais estão apresentados nos APÊNDICES G e H.

Os resultados apresentados no APÊNDICE H demonstram que todos os modelos possuem uma boa predição dos dados experimentais das curvas de rupturas. As capacidades adsorptivas (q_t) aumentaram cerca de 7% para o Cd²⁺ e 50% de Cu²⁺ com o aumento da concentração inicial de 0,5 mmol·L⁻¹ para 2,0 mmol·L⁻¹, confirmando a influência positiva do aumento da C_0 no processo adsorptivo já foi observado na Figura 28. A redução dos valores de k_t para o Cd pode estar associado ao aumento da competição dos íons metálicos pelos sítios adsorptivos com a maior concentração de íons em solução. Nota-se também que o aumento da concentração de 0,05 para

$2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ provocou o aumento de $k_{Y=N}$ e redução do t_{rYN} , causado pelo aumento de íons adsorvidos nos sítios adsortivos do CAB. Ainda é possível constatar o aumento da dispersão (D_{ax}) no sistema, o que tende a provocar a redução do tempo de ruptura, concordando com os resultados obtidos para t_{rYN} .

Da maneira semelhante, foi avaliado o efeito da altura do leito fixo de 10 cm, 20 cm e 30 cm, utilizando massa de 2,5 g, 4,5 g e 6,5 g do CAB, respectivamente, no processo adsorptivo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário. Os resultados das curvas de ruptura obtidas estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $Q_f = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 4,5 \text{ L}$ e $t = 300 \text{ min}$



Fonte: A autora (2021).

Foi possível observar que o aumento da altura do leito não interferiu no tempo de ruptura para a adsorção dos íons Cd^{2+} . No entanto para os íons Cu^{2+} nota-se o aumento da curva de ruptura, evidenciando comportamento anterior sobre a interferência dos íons Cu^{2+} na adsorção dos íons Cd^{2+} .

Os valores dos tempos de ruptura (t_r) e saturação (t_s), a capacidade adsorptiva total da coluna de leito fixo (q_t) e os comprimentos das zonas de transferência de massa (ZTM) estão expressos na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo do efeito da altura para sistema binário em leito fixo

Z (cm)	t_r (min)	t_s (min)	q_{exp} (mmol·g ⁻¹)	ZTM (cm)
Cd²⁺				
10	1	15	0,325	9,92
20	1	20	0,218	19,91
30	1	20	0,129	29,43
Cu²⁺				
10	1	30	0,357	9,94
20	2	70	0,228	19,91
30	2	70	0,170	29,78

Fonte: A autora (2021).

Os resultados apresentados na Tabela 18 corroboram as observações realizadas na Figura 29. Conforme a altura do leito aumenta de 10 para 30 cm, a capacidade adsortiva total da coluna de leito fixo (q_t) para o íon Cu²⁺ aumenta 100% comparada a (q_t) quando na menor altura do leito (10 cm) enquanto que para o íon Cd²⁺ não ocorreu diferença na q_t com a variação da altura do leito (Z). O tempo de saturação do leito aumenta cerca de 30% para adsorção do Cd²⁺ e 130% para o Cu²⁺. O aumento do tempo de saturação ocorre devido ao maior número de sítios ativos para maior quantidade de massa do CAB presente no leito de adsorção, não apresentando diferença entre 20 e 30 cm. Ainda se observa que a capacidade adsortiva total da coluna de leito fixo (q_t) diminui com o aumento da altura do leito adsortivo. Esse resultado também pode ser razoavelmente justificável pela relação inversa entre a capacidade adsortiva total da coluna de leito fixo e a massa do leito adsortivo. Nota-se também que o aumento do comprimento do leito aumenta os valores do comprimento da ZTM, o que está diretamente relacionado ao aumento da resistência a difusão dos íons para os poros dos adsorventes e redução da q_t do CAB para ambos os íons. Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico foram aplicados aos dados experimentais (APÊNDICES I e J).

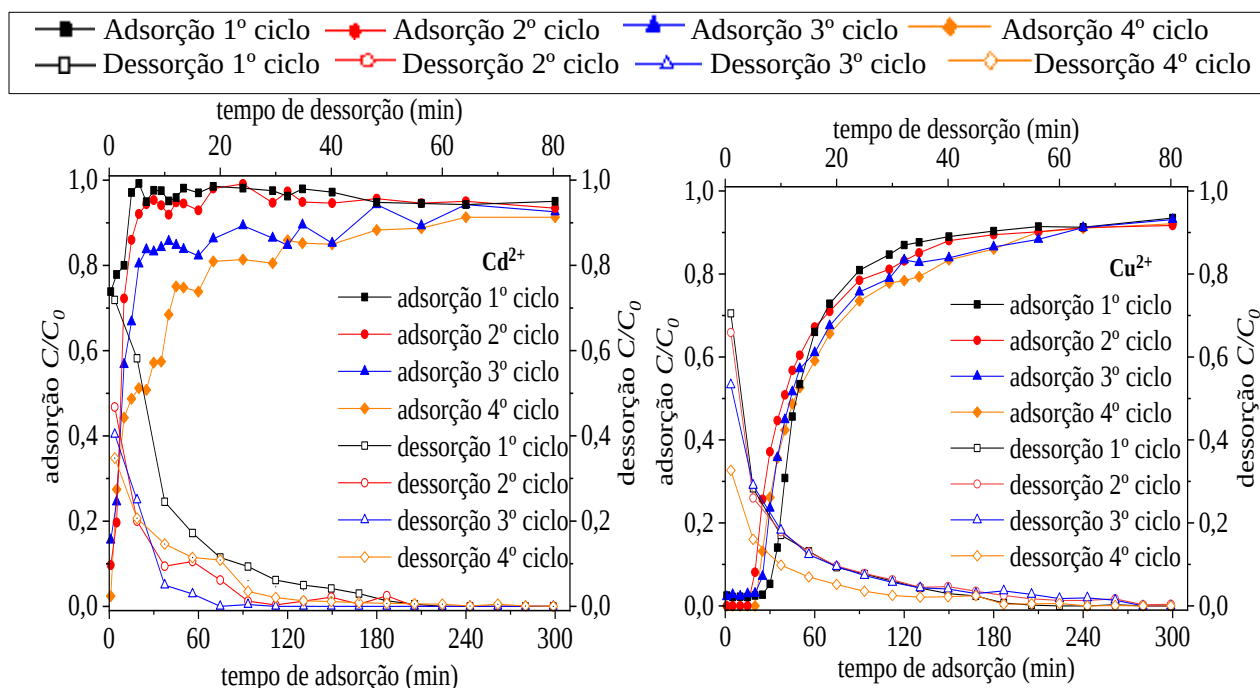
Os resultados apresentados no APÊNDICE J demonstram que todos os modelos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 > 0,90$). O modelo de Thomas apresentou redução dos valores das capacidades máximas calculadas, semelhantes ao observado para os

valores dos q_t (Tabela 18). Os valores de k_t e $k_{Y=N}$, apresentaram, de modo geral, comportamento similar ao q_t indicando redução da difusão dos íons para os sítios adsorptivos. Nota-se também que tempo previsto para $C/C_0 = 0,5$ (t_{rYN}) concordam com o comportamento já observado na Figura 29 e Tabela 17, em que o aumento do comprimento do leito (Z) retardou o tempo de ruptura das curvas adsorptivas. Os valores de D_{ax} diminuíram à medida que Z aumentou, concordando com os resultados obtidos para o t_{rYN} .

4.5.1 Estudo de ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo

Por fim, foram realizados quatro ciclos de adsorção/dessorção utilizando o eluente HCl ($0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), tendo o estudo dessorptivos em banho finito indicado no Item 4.4.3, sendo o 1º ciclo correspondendo ao CAB antes de ter contato com os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário ($1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e os demais ciclos correspondentes ao adsorvente regenerado com uso do HCl. As curvas obtidas nos ciclos de adsorção/dessorção estão apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Ciclos de adsorção/dessorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB em sistema binário. Condições: $Q_f = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_s = 6,8 \text{ g}$, $Z = 30 \text{ cm}$, $V = 18,0 \text{ L}$, $V_{des} = 4,8 \text{ L}$ e $t = 300 \text{ min}$



Fonte: A autora (2021).

Observa-se a partir da Figura 30 que C/C_0 aumenta a cada ciclo de adsorção e C/C_0 reduz a cada ciclo de dessorção para os dois íons avaliados. Nota-se também que embora esteja ocorrendo o processo dessortivo com solução de HCl, alguns íons metálicos ainda permaneçam no interior do CAB, uma vez que possivelmente esteja também ocorrendo interações iônicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

Sendo a adsorção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB predominante física, demonstrado no estudo termodinâmico (Item 4.4.1), foi possível obter ciclos de adsorção/dessorção para esse processo adsortivo. Os valores das capacidades adsortiva ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} após os ciclos de adsorção/dessorção estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Capacidades adsortiva ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo CAB após os ciclos de adsorção/dessorção. Condições: $Q_f = 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_s = 6,8 \text{ g}$, $Z = 30 \text{ cm}$, $V = 18,0 \text{ L}$, $V_{des} = 4,8 \text{ L}$ e $t = 1520 \text{ min}$

$q \text{ (mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo	4º Ciclo
Cd^{2+}	0,132	0,108	0,099	0,095
Cu^{2+}	0,177	0,176	0,168	0,146

Fonte: A autora (2021).

Os resultados apresentados na Tabela 19 demonstram que o adsorvente perde o total de 28% de sua capacidade adsortiva dos íons Cd^{2+} e de 17% para o Cu^{2+} do 1º ao 4º ciclo de adsorção.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se verificar a potencialidade de reuso do CAB em novos ciclos adsortivos. Ainda, nota-se que o volume de eluente utilizado foi suficiente para a remoção dos íons adsorvidos, mesmo sendo cinco vezes menor do que o volume utilizado no processo adsortivo. Volumes maiores do eluente podem promover maiores percentuais de remoção e um maior número de ciclos, no entanto geram maior quantidade de solução contaminada, inviabilizando a recuperação dos íons metálicos.

Por fim, a pesquisa desenvolvida ao longo do Doutorado possibilitou a publicação do artigo intitulado “Adsorption and recovery of cadmium and copper ions in mono and bicomponent systems using peanut shells biochar as a sustainable source: model development” por meio da revista Chemical Engineering Communications (QUALIS A1), como apresentado no APÊNDICE K.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas no presente trabalho, bem como, sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

O estudo do pH inicial da solução confirmou a precipitação para os íons de Cd^{2+} após pH 8,0 e para Cu^{2+} após pH 6,0. Os maiores valores para remoção dos íons metálicos foram evidenciados para a faixa de pH 4,0 até o pH de precipitação de cada íon. O pH natural das soluções de Cd^{2+} e Cu^{2+} foi escolhido para os demais ensaios, por garantir que não ocorre precipitação, sendo avaliada apenas o processo adsorptivo. O adsorvente carbonizado (CAB) foi selecionado a partir desse estudo por apresentar maior remoção dos íons metálicos no sistema monocomponente e binário.

A carbonização da casca de amendoim (CAS_{AMEN}) proporcionou características favoráveis ao CAB que beneficiaram o processo adsorptivo dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} apresentando características com tendência alcalina. Tanto a caracterização textural, a titulação de Boehm, quanto os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) permitiram constatar modificação na estrutura do material após carbonização, decorrente do aumento da área superficial e diâmetro e volume dos poros, aumento do número de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos após o processo de carbonização e diminuição dos picos dos grupos funcionais (grupos hidroxila e carboxila), respectivamente, quando comparado a CAS_{AMEN} . O CAB foi classificado como mesoporoso e amorfo. Os espectros de FT-IR permitiram comparar o CAB antes e após o contato com os adsorvatos apresentando diferenças na intensidade dos picos devido à adsorção dos adsorvatos. Os resultados da titulação de Boehm indicaram aumento do número de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos após o processo de carbonização.

Não foi observada diferença significativa na capacidade adsorptiva do CAB com a variação da velocidade de agitação, na faixa avaliada. A melhor relação capacidade adsorptiva e percentual de remoção ocorreu na massa de 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução, correspondendo a $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Em relação evolução cinética, a adsorção ocorreu de forma instantânea nas concentrações baixas, já para as concentrações mais altas o equilíbrio foi atingido em 180 min. Pelo ajuste do modelo de Werber-Morris, foi observado que o aumento da concentração inicial aumentou a taxa de difusão, e que mais de uma etapa controla o processo de adsorção. Os valores de R^2 e RSS apresentados pelo PVSDM foram maiores que 0,92 e menores do que $24,15 \times 10^{-5}$, respectivamente, indicando bom ajuste do modelo aos dados experimentais, indicando que a transferência de massa do processo adsorptivo está associada simultaneamente à difusão no volume dos poros e à difusão na superfície.

No estudo do equilíbrio, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não apresentaram diferença significativa no ajuste aos dados experimentais e indicaram a heterogeneidade da superfície do adsorvente, apresentando capacidade adsorptiva máxima (q_{exp}) de $0,78 \pm 0,26$ mmol·g⁻¹ para o Cd²⁺ e de $0,86 \pm 0,05$ mmol·g⁻¹ para o Cu²⁺. O estudo termodinâmico indicou que o processo é endotérmico e espontâneo, com possibilidade de regeneração do adsorvente. O ácido clorídrico apresentou maior percentual de dessorção dos íons Cd²⁺ e Cu²⁺ adsorvidos pelo CAB.

No sistema binário, a maior capacidade adsorptiva foi para o Cu²⁺ devido à sua maior estabilidade quando comparado ao íon Cd²⁺. O modelo proposto neste trabalho mostrou-se adequado para fenômenos de transferência de massa e adsorção cinética e de equilíbrio dos íons Cd²⁺ e Cu²⁺ pelo CAB, com $R^2 \geq 0,90$ e valores elevados de k_{des} , k_{ads} e K , indicaram que o processo adsorptivo é favorável para a adsorção em sistema binário. O mecanismo proposto pode auxiliar a compreensão das etapas envolvidas no processo de adsorção dos íons metálicos.

No estudo do leito fixo as curvas de ruptura permitiram avaliar variáveis envolvidas na adsorção dos íons Cd²⁺ e Cu²⁺ pelo CAB, sendo inferido que o aumento da vazão e da concentração, bem como a redução da altura do leito fixo, proporcionou a diminuição dos tempos de ruptura e saturação. A aplicação dos Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico foram adequados para representar os dados experimentais em sistema monocomponente e binário, indicando que a taxa de adsorção é proporcional à fração de sítio livres do adsorvente, o equilíbrio não é instantâneo e ocorre prevalência do fenômeno de difusão no processo adsorptivo.

Os ciclos de adsorção e dessorção utilizando ácido clorídrico indicaram que o adsorvente não sofreu alterações significativas em sua estrutura, possibilitando a recuperação dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} e do CAB.

Com o desenvolvimento desse trabalho foi agregado valor a um resíduo agroindustrial como precursor para preparação de adsorvente, que apresentou eficiência na remoção de Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema monocomponente e binário. Incentivando a compatibilização das questões ambientais, uma vez, que um resíduo foi tratado com auxílio de outro resíduo. Os resultados obtidos pelos modelos propostos indicam que esta pesquisa pode ser utilizada para cooperar na avaliação do processo de adsorção de outros íons metálicos em carvões provenientes de resíduos lignocelulosicos.

5.2 PERSPECTIVAS

- Estudo comparativo entre o biocavão da casca de amendoim (CAB) e carvão comercial;
- Realizar o estudo termodinâmico em sistema binário;
- Realizar estudo de determinação do tempo de residência (DTR) em leito fixo;
- Avaliar a adsorção de íons metálicos estudados em soluções reais;
- Avaliar a possibilidade de utilização dos íons metálicos recuperados.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I. I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 210-222, 2016.
- ABDELDAYEM, R. A preliminary study of heavy metals pollution risk in water. **Applied Water Science**, v.2, p. 1-4, 2020.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78-87, 2017.
- ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A.; ALI, E. Equilibrium Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Divalent Cation Adsorption onto *Calamus gracilis* Sawdust-Based Activated Carbon. **BioResources**, v. 12, p. 2872-2898, 2017.
- ADAMU A D.; ADIE D. B. Assessment of Lead Adsorption onto Rice Husk Activated Carbon. **Nigerian Journal of Engineering**, v. 27 p. 99-105, 2020.
- ADEKOLA, F.; ADEGOKE, H.; AROWOSAIYE, O.; OLATUNJI, G. Kinetic and thermodynamic studies of sorption of lead and cadmium from aqueous solution by *Moringa oleifera* pod wastes. **International Journal of Environment and Waste Management**, v.25, p. 58-82, 2020.
- AGARWAL, A. K.; KADU, M. S.; PANDHURNEKAR, C. P.; MUTHREJA, I. L. Langmuir, Freundlich and BET Adsorption Isotherm Studies for Zinc ions onto coal fly ash. **International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management**, v.3, p. 64-71, 2014.
- Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), 2019. Disponível em:< <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2019spl>>. Acessado em: 04 mar. 2021.
- ALI, A. H. Removal of Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} metals from simulated wastewater in single and competitive systems using local iraqi phosphate rocks. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, p. 1620-1644, 2014.
- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M.V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Kinetics of CO_2 adsorption on cherry stone-based carbons in CO_2/CH_4 separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249-257, 2017.
- ARÁN, D.; ANTELO, J.; FIOL, S.; MACÍAS, F. Influence of feedstock on the copper removal capacity of waste-derived biochars. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 199-206, 2016.

ARAÚJO, C. S.T.; ALMEIDA, I. L.S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M.L.O.; LÉON, J. J.L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v.137, p. 348-354, 2018.

ARUMUGAM, N.; BIELY, P.; PUCHART, V.; SINGH, S.; PILLAI, S. Structure of peanut shell xylan and its conversion to oligosaccharides. **Process Biochemistry**, v.72, p. 124-129, 2018.

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

BAKHTIARI, N.; AZIZIAN, S. Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: a kinetic and equilibrium study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p.114-118, 2015.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58-64, 2017.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption of Lead on Lentil Husk in Fixed Bed Column Bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 86-95, 2019.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.

BENETTAYEB, A.; GUIBAL, E.; MORSLI, A.; KESSAS, R. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 704-714, 2017.

BHARAGAVA, R. N.; SAXENA, G. **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety**. 1^a ed, Springer, v.2, 2020.

BHAGAT, S.; GEDAM, V. V.; PATHAK, P. Adsorption/desorption, Kinetics and Equilibrium Studies for the Uptake of Cu(II) and Zn(II) onto Banana Peel. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, p. 1-16, 2020.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

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

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

BHUSHAN, S.; KUMAR, A.; SINGH, N.; SHEIKH, J. Functionalization of wool fabric using lignin biomolecules extracted from groundnut shells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 559-563, 2020.

CALLISTER JR., W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**, 7ª ed, Guanabara, 2008.

CAMPOS, N. F.; GUEDES, G. A. J.C.; OLIVEIRA, L. P.S.; GAMA, B. M.V.; SALES, D. C.S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M.B.M.; DUARTE, M. M.M.B. Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104232, 2020.

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

CHATTERJEE, A.; ABRAHAM, J. Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. **Biotechnology Letters**, v. 41, p. 319-333, 2019.

CHEN, J-D.; YU, J-X.; WANG, F.; TANG, J-Q.; ZHANG, Y-F.; XU, Y-L.; CHI, R-A. Selective adsorption and recycle of Cu^{2+} from aqueous solution by modified sugarcane bagasse under dynamic condition. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 9202-9209, 2017.

CHEN, X; ZHANG, Q.; ACHAL, V. Adsorption of metals by watermelon-peel-derived biochar and mechanism in aqueous solution. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.15, p. 1496-1521, 2020.

ÇELEKLI A.; BOZKUŞ B.; BOZKURT H. Development of a new adsorbent from pumpkin husk by KOH-modification to remove copper ions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p.11514-11523, 2019.

DAN, Y.; XU, L.; QIANG, Z.; DONG, H.; SHI, H. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water. **Chemosphere**, v. 262, p. 127940, 2021.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1-21, 2018.

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

DENG, Y.; HUANG, S.; LAIRD, D. A.; WANG, X.; MENG, Z. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems. **Chemosphere**, v. 218, p. 308-318, 2019.

DHANKHAR R.; HOODA A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. **Environmental Technology**, v. 32, p. 467-491, 2011.

DHILLON A.; SONI S K.; KUMAR D.; Enhanced fluoride removal performance by Ce–Zn binary metal oxide: Adsorption characteristics and mechanism. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 199, p. 67-76, 2017.

DHOBLE, R. M.; MADDIGAPU, P. R.; BHOLE, A. G.; RAYALU, S. Development of bark-based magnetic iron oxide particle (BMIOP), a bio-adsorbent for removal of arsenic (III) from water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 19657-19674, 2018.

DÍAZ-BLANCAS, V.; OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DÁVILA, P. A.; MORAL-RODRÍGUEZ, A. I. 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 82-91, 2018.

DO, D.D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering**, 1^a ed, Imperial College Press, v.2, 1998.

DONAT, R.; ERDEN, K. E. Adsorption of U(VI) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from Antep pistachio (*Pistacia vera* L.) shells. **Radiochimica Acta**, v. 105, p. 359-367, 2017.

DONG, L.; JIN, Y.; SONG, T.; LIANG, J.; BAI, X.; YU, S.; TENG, C.; WANG, X.; QU, J.; HUANG, X. Removal of Cr(VI) by surfactant modified *Auricularia auricula* spent substrate: biosorption condition and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 17626-17641, 2017.

DONG, Y.; LIN, H. Competitive adsorption of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by modified beer lees in a fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 263-269, 2017.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *In: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 2017. p. 1-256.

ELWAKEEL, K. Z.; EL-BINDARY, A. A.; KOUTA, E. Y.; GUIBAL, E. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 727-736, 2018.

FADEL, M.; HASSANEIN, N. M.; ELSHAFEI, M. M.; MOSTAFA, A. H.; AHMED, M. A.; KHATER, H. M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, v. 13, n. 1, p. 106–113, 2017.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ J. A.; ANGOSTO J. M.; ROCA M. J.; MIÑARRO M. D. Taguchi design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 55-63, 2019.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 132-140, 2006.

FRANCO, D. S.P.; VIEILLARD, J.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Interpretations on the mechanism of In(III) adsorption onto chitosan and chitin: A mass transfer model approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 304, p. 112758, 2020.

FUKS, L.; HERDZIK-KONIECKO, I. Metal-selective sorbents. *In: Solid-Phase Extraction*. Elsevier, 2020. p.185-213.

FURUSAWA, T.; SMITH, J. M. Fluid—Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12, n. 2, p. 197-203, 1973.

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

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: UFPE, 2016.

GAO, L-Y.; DENG, J-H.; HUANG, G-F.; LI, K.; CAI, K-Z.; LIU, Y.; HUANG, F. Relative distribution of Cd^{2+} adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 114-122, 2019.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C.. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 239-259, 2014.

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.

GAYATHRI, R.; GOPINATH, K.P.; KUMAR S. P. Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar: Application in electroplating industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 262, p. 128031, 2021.

GEANKOPLIS, C. **Transport processes and separation process principles**. 4^a ed, Prentice Hall Press, 2003.

GHANGALE, S. S.; BHOLAY, A. D.; SALER, R. S. Biosorption and desorption of heavy metal lead (II) from aqueous solution using vitis vinifera leaves as an agro waste biomass. **Journal of Information and Computational Science**, v. 12, p. 62-73, 2019.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 14, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 766-778, 1974.

GOGOI, H.; LEIVISKÄ, T.; HEIDERSCHIEDT, E.; POSTILA, H.; TANSKANEN, J. Removal of metals from industrial wastewater and urban runoff by mineral and bio-based sorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 316-327, 2018.

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

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SCHWANTES, D.; CONRADI JUNIOR, E.; ZIMMERMANN, J.; COELHO, G. F. Adsorption of Cd (II), Pb (II) and Cr (III) on chemically modified Euterpe Oleracea biomass for the remediation of water pollution. **Acta Scientiarum. Technology** v. 43 p. 1-22, 2021.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUEYE, M.; RICHARDSON, Y.; KAFACK, F. T.; BLIN, J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 273-28, 2014.

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

GÜZEL, F.; AKSOY, Ö.; AKKAYA, G. Application of Pomegranate (*Punica granatum*) Pulp as a New Biosorbent for the Removal of a Model Basic Dye (Methylene Blue). **World Applied Sciences Journal**, v. 20, p. 965-975, 2012.

GWENZI, W.; CHAUKURA N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME F.N.D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732-749, 2017.

HAN, X.; CHU, L.; LIU, S.; CHEN, T.; DING, C.; YAN, J.; CUI, L.; QUAN, G. Removal of methylene blue from aqueous solution using porous biochar obtained by KOH activation of peanut shell biochar. **BioResources**, v. 10, p. 2836-2849, 2015.

HLIHOR, R. M.; DIACONU, M.; LEON, F.; CURTEANU, S.; TAVARES, T.; GAVRILESCU, M. Experimental analysis and mathematical prediction of Cd(II) removal by biosorption using support vector machines and genetic algorithms. **New Biotechnology**, v. 32, p. 358 -368, 2015.

IBRAHIM, H.A.; MOAMEN, O. A. A.; MONEM, N. A.; ISMAIL, I. M. Assessment of kinetic and isotherm models for competitive sorption of Cs^+ and Sr^{2+} from binary metal solution onto nanosized zeolite. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, p. 1274-1287, 2018.

International Copper Study Group (ICSG). Copper Market Forecast 2021/2022. Disponível em: <<https://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/113/3098>>. Acesso em 7 Maio. 2021.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 41-47, 2005.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 493-500, 2016.

JIAZHEN, Z.; ANRAN, L.; YOUCAI, Z. (2018) Preparation and characterization of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 68, p. 1269-1277, 2018.

KAMARUZAMAN, S.; ARIS, N. I. F.; YAHAYA, N.; HONG, L. S.; RAZAK, M. R. Removal of Cu(II) and Cd(II) Ions from Environmental Water Samples by Using Cellulose Acetate Membrane. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.4, p. 1-8, 2017.

KAUSAR, A.; MACKINNON, G.; ALHARTHI, A.; HARGREAVES, J.; BHATTI, H.N.; IQBAL, M. A green approach for the removal of Sr(II) from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 257, p. 164-172, 2018.

KHAN, M. A.; KHAN, S.; DING, X.; KHAN, A.; ALAM, M. The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorption of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). **Chemosphere**, v. 193, p. 1120-1126, 2018.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 373-385, 2017.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

KUMAR, V.; PARIHAR, R. D.; SHARMA, A.; BAKSHI, P.; SIDHU, G. P. S.; BALI, A. S.; KARAOUZAS, I.; BHARDWAJ, R.; THUKRAL, A. K.; GYASI-AGYEI, Y.; RODRIGO-COMINO, J. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. **Chemosphere**, v. 236, p. 124364, 2019.

KWAK, J-H.; ISLAM, M. S.; WANG, S.; MESSELE, S. A.; NAETH, M. A.; EL-DIN, M. G.; CHANG, S. X. Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. **Chemosphere**, v. 231, p. 393-404, 2019.

JALAYERI, H.; PEPE, F. Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 168, p. 64-71, 2019.

LAWAL, I. A.; CHETTY, D.; AKPOTU, S. O.; MOODLEY, B. Sorption of Congo red and reactive blue on biomass and activated carbon derived from biomass modified by ionic liquid. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 8, p. 83-91, 2017.

LARGITTE, L.; LAMINIE, J. Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 474-481, 2015.

LEE, S.; PARK, J. H.; AHN, Y.; CHUNG J. W. Comparison of Heavy Metal Adsorption by Peat Moss and Peat Moss-Derived Biochar Produced Under Different Carbonization Conditions. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, p. 9-19, 2015.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, v. 40, p. 799-807, 1985.

LEYVA-RAMOS, R.; OCAMPO-PÉREZ, R.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; RIVERA-UTRILLA, J.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; AGUILAR-MADERA, C. A. The adsorption kinetics of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbon. Branched-pore diffusional model revisited and comparison with other diffusional models. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, p. 705-721, 2020.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

LI, X.; SHEN, Q.; ZHANG, D.; MEI, X.; RAN, W.; XU, Y.; YU, G. Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ^{13}C NMR Correlation Spectroscopy. **Plos one**, v. 8, p. 1-7, 2013.

LI, Y.; ZHOU, Q.; REN, B.; LUO, J.; YUAN, J.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. Trends and Health Risks of Dissolved Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water from 1970 to 2017. *In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, 2019.

LIU, Y.; ZHAO, X.; LI, J.; MA, D.; HAN, R. Characterization of biochar from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v.46, p.1-3, 2012.

LOGANATHAN, P.; SHIM, W. G.; SOUNTHARARAJAH, D. P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 16664-16675, 2018.

LONAPPANA, L.; ROUISSIA, T.; BRARA, S. K.; VERMAB, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

MAHDI, Z.; YU, Q. J.; HANANDEH A. E. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1171-1181, 2018.

MAJEDI, A.; DAVAR, F.; ABBASI, A. Citric acid-silane modified zirconia nanoparticles: Preparation, characterization and adsorbent efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 701-709, 2018.

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

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

MISHRA, P. M.; BARICK, L.; DEVI, A. P.; SWAIN, K. K. Biospecific separation of holmium (III) using raw and chemically treated bark powder of *Mangifera indica*: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Environmental Technology**, v. 42, p. 801-812, 2021.

MISHRA, V.; SURESHKUMAR, M. K.; GUPTA, N.; KAUSHIK, C. P. Study on Sorption Characteristics of Uranium onto Biochar Derived from Eucalyptus Wood. **Water Air Soil Pollut**, v. 288, p. 309-322, 2017.

MONTE, S. P. D. B.; SCHEUFELE, F. B.; MODENES, A.N.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; MARIN, P.; KROUMOV, A.D.; BORBA, C.E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466-475, 2017.

NAGARAJAN D.; VENKATANARASIMHAN S. Kinetics and mechanism of efficient removal of Cu (II) ions from aqueous solutions using ethylenediamine functionalized cellulose sponge. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 988-998, 2020.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1-3, p. 194-201, 2006.

NASCIMENTO, G. E. **Remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo de querosene de aviação (ácido ndodecanóico em n-dodecano) por adsorção, utilizando novos materiais.** Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2011.

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.

N'DIAYE, A. D.; BOLLAHI, M. A.; KANKOU, M. S. A. Sorption of paracetamol from aqueous solution using groundnut shell as a low cost sorbent. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 10, p. 553-562, 2019.

NEGM, N. A.; WAHED, M. G. A. E.; HASSAN, A. R. A.; KANA, M. T.H. A. Feasibility of metal adsorption using brown algae and fungi: Effect of biosorbents structure on adsorption isotherm and kinetics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 292-305, 2018.

OGBODU, R. O.; OMOROGIE, M. O.; UNUABONAH, E. I.; BABALOLA, J. O. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by *Parkia biglobosa* Biomass: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 34, p. 1694-1704, 2015.

OLIVEIRA, L. P. S. **Adsorção de cádmio(II) e cobalto(II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária.** Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2016.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64-73, 2018.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 45, 2019.

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

PENG, Q.; SHI, G.; YANG, Y.; SI, W.; LI, Q. Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu(II) in Aqueous Solution. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 621, p. 012116, 2021.

PEREA-MORENO, M. A.; MANZANO-AGUGLIARO, F.; HERNANDEZ-ESCOBEDO, Q.; PEREA-MORENO, A. J. Peanut Shell for Energy: Properties and Its Potential to Respect the Environment. **Sustainability**, v.10, p. 1-15, 2018.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois. p. 1-50, Seção 16, 1980.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778-788, 2016.

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

PIPIŠKA, M.; RICHVEISOVÁ, B. M.; FRIŠTÁK, V.; HORNÍK, M.; REMENÁROVÁ, L.; STILLER, R.; SOJA, G. Sorption separation of cobalt and cadmium by straw-derived biochar: a radiometric study. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 311, n. 1, p. 85-97, 2017.

PRADHAN, S. K.; PAREEK, V.; PANWAR, J.; GUPTA, S. Synthesis and characterization of ecofriendly silver nanoparticles combined with yttrium oxide (Ag-Y₂O₃) nanocomposite with assorted adsorption capacity for Cu(II) and Cr(VI) removal: A mechanism perspective. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100917, 2019.

PUGAZHENDHI, A.; RANGANATHAN, K.; KALIANNAN, T. Biosorptive removal of copper (II) by *Bacillus cereus* isolated from contaminated soil of electroplating industry in India. **Water Air Soil Pollut**, v. 229, p. 76, 2018.

RAY, B.; SHAW, R. **Urban Drought**. 1 ed, Springer, 2019.

RICE, R. G.; DO, D. D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**. 2 ed, Wiley-AIChE, 2012.

RICO, X.; GULLÓN, B.; ALONSO, J. L.; PARAJO, J. C.; YÁÑEZ, R. Valorization of peanut shells: Manufacture of bioactive oligosaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 183, p. 21-28, 2018.

RODRIGUES, J. A. V.; MARTINS, L. R.; FURTADO, L. M.; XAVIER, A. L. P.; ALMEIDA, F. T. R.; MOREIRA, A. L. S. L.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Oxidized Renewable Materials for the Removal of Cobalt(II) and Copper(II) from Aqueous Solution Using in Batch and Fixed-Bed Column Adsorption. **Advances in Polymer Technology**, v. 20 p. 1-18, 2020.

RODRÍGUEZ, M. H.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; MAGGEN, J.; DADDI, D.; GRYGLEWICZ, G.; BRUGGEN, B. V.; HERNÁNDEZ, J. F.; CALVIS A. O. Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. **Journal of Environmental**, v. 6, p. 1161-1170, 2018.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley Sons, 1984.

SAINI, S.; GILL, J. K.; KAUR, J.; SAIKIA, H. R.; SINGH, N.; KAUR, I.; KATNORIA, J. K. Biosorption as Environmentally Friendly Technique for Heavy Metal Removal from Wastewater. In: **Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation**. Springer, 2020. p. 167-181.

ŞAHAN, T. Application of RSM for Pb(II) and Cu(II) adsorption by bentonite enriched with eSH groups and a binary system study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100867, 2019.

SAHMOUNE, M. N. Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, v. 141, p. 87-95, 2018.

SALMAN, M.; ATHAR, M.; FAROOQ, U. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. **Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, p. 211-228, 2015.

SAMUELSSON C, BJÖRKMAN B. Copper recycling. In: **Worrell E, Reuter MA (eds) Handbook of recycling**. Elsevier, 2014.

SARDELLA F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; MORANDI, C.; DEIANA, C.; SAPAG, K. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 253-260, 2015.

SAUSEN, M. G.; SCHEUFELE, F. B.; ALVES, H. J.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; BORBA, F. H.; BORBA, C. E. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying

hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 477-488, 2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; VARENNES, A.; SILVA, A. K. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1271-1279, 2018.

SELLAOUI, L.; SOETAREDJO, FE.; ISMADJI, S.; BENGUERBA, Y.; DOTTO, GL.; BONILLA- PETRICIOLET, A.; RODRIGUES, AE.; BEN, L A.; ERTO, A. Equilibrium study of single and binary adsorption of lead and mercury on bentonite-alginate composite: experimental investigation and application of two theoretical approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 160-168, 2018.

SEGOVIA-SANDOVAL, S. J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; BERBER-MENDOZA, M. S.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 45-53, 2018.

SELVANATHAN, M.; YANN, K. T.; CHUNG, C. H.; SELVARAJOO, A.; ARUMUGASAMY, S. K.; SETHU, V. Adsorption of Copper(II) Ion from Aqueous Solution Using Biochar Derived from Rambutan (*Nepheliumlappaceum*) Peel: Feedforward Neural Network Modelling Study. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, p. 299-318, 2017.

SEMERJIAN, L. Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 12, p. 91-103, 2018.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columnsfor carbon dioxide adsorption. **Chemical engineering research and design**, v. 92, p. 961-988, 2014.

SHAHEEN, S. M.; NIAZI, N. K.; HASSAN, N. E. E.; BIBI, I.; WANG, H.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; BOLAN, N.; RINKLEBE, J. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. **International Materials Reviews**, v. 64, p.1-32, 2018.

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

SHAKOOR, M. B.; NIAZI, N. K.; BIBI, I.; MURTAZA, G.; KUNHIKRISHNAN, A.; SESHADRI, B.; SHAHID, M.; ALI S.; BOLAN, N. S.; OK Y. S.; ABID, M.; ALI, F. Remediation of Arsenic-Contaminated Water Using Agricultural Wastes as Biosorbents. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 467-499, 2016.

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

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

Sustainable Development Goal 6 (SDG). Ensure availability and sustainable management of water and sanitation for all. 2020. Disponível em: <<https://unstats.un.org/sdgs/metadata/files/Metadata-06-03-01.pdf>>. Acesso em 22 Fev. 2021.

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

TANONG, K.; TRAN, L.H.; MERCIER, G.; BLAIS, J.F. Recovery of Zn (II), Mn (II) Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 233-244, 2017.

TAŞAR, Ş.; ÖZER, A. A Thermodynamic and Kinetic Evaluation of the Adsorption of Pb(II) Ions Using Peanut (*Arachis Hypogaea*) Shell-Based Biochar from Aqueous Media. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, p. 293-305, 2020.

THABEDE, P. M.; NTAOTE, D. S.; THOKOZANI, X.; ELIAZER, B. N. Adsorption studies of toxic cadmium(II) and chromium(VI) ions from aqueous solution by activated black cumin (*Nigella sativa*) seeds. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104045, 2020.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

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.

TIEN, C. Adsorbents. In: **Introduction to Adsorption**. Elsevier Inc., 2019.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2671-2682, 2016.

TUOMIKOSKI, S.; RUNTTI, H.; ROMAR, H.; LASSI, U.; KANGAS, T. Multiple heavy metal removal simultaneously by a biomass based porous carbon. **Water Environment Research**, v. 1, p. 1-12, 2021.

ÜNLÜ N.; ERSOZ M. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 461-469, 2007.

VAFAJOO, L.; CHERAGHI, R.; DABBAGH, R.; MCKAY, G. Removal of cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated *2-Hypnea Valentiae algae*: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 39-47, 2018.

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

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

VU, T.M.; TRINH, V.T.; DOAN, D.P.; VAN, H.T.; NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 612-619, 2017.

VUKELIC, D.; BOSKOVIC, N.; AGARSKI, B.; RADONIC, J.; BUDAK, I.; PAP, S.; TURK SEKULIC, M. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 1620-1628, 2018.

WANG, R.Z.; HUANG, D.L.; LIU, Y.G.; ZHANG, C.; LAI, C.; ZENG, G.-M.; CHENG, M.; GONG, X.-M.; WAN, J.; LUO, H. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd^{2+} sorption mechanisms on biochars by different feedstock. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 265-271, 2018.

WANG, Z.; ZHANG, X.; WU, X.; YU, J.; JIANG, X.; WU, Z.; HAO, X. Soluble starch functionalized graphene oxide as an efficient adsorbent for aqueous removal of Cd(II): The adsorption thermodynamic, kinetics and isotherms. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 2, p. 440-449, 2017.

WANG, F.; ZENG, Q.; SU, W.; ZHANG, M.; HOU, L.; WANG, Z. L. Adsorption of bisphenol A on peanut shell biochars: The effects of surfactants. **Journal of Chemistry**, p. 1-10, 2019.

WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**. v. 89, p. 31-60, 1963.

WIERZBA, S.; KŁOS, A. Heavy metal sorption in biosorbents e Using spent grain from the brewing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 112-1202, 2019.

XAVIER, A. L. P.; ADARME, O. F. H.; FURTADO, L. M.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, L. H. M. DA; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 431-445, 2018.

YAKIŞIK, H.; ÖZVEREN, U. Synthesis of Polyaniline/Biochar Composite Material and Modeling with Nonlinear Model for Removal of Copper(II) Heavy Metal Ions. **Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry**, v. 8, p. 289-302, 2021.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H. Application of gas adsorption kinetics. A theoretical model for respiration cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509-516, 1984.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, v. 92, p. 955-961, 2013.

ZHANG, C.; SHAN, B.; TANG, W.; ZHU, Y. Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 352-360, 2017.

ZHANG, W.; SONG, J.; HE, Q.; WANG, H.; LYU, W.; FENG, H.; XIONG, W.; GUO, W.; WU, J.; CHEN, L. Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu(II) removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121445, 2020.

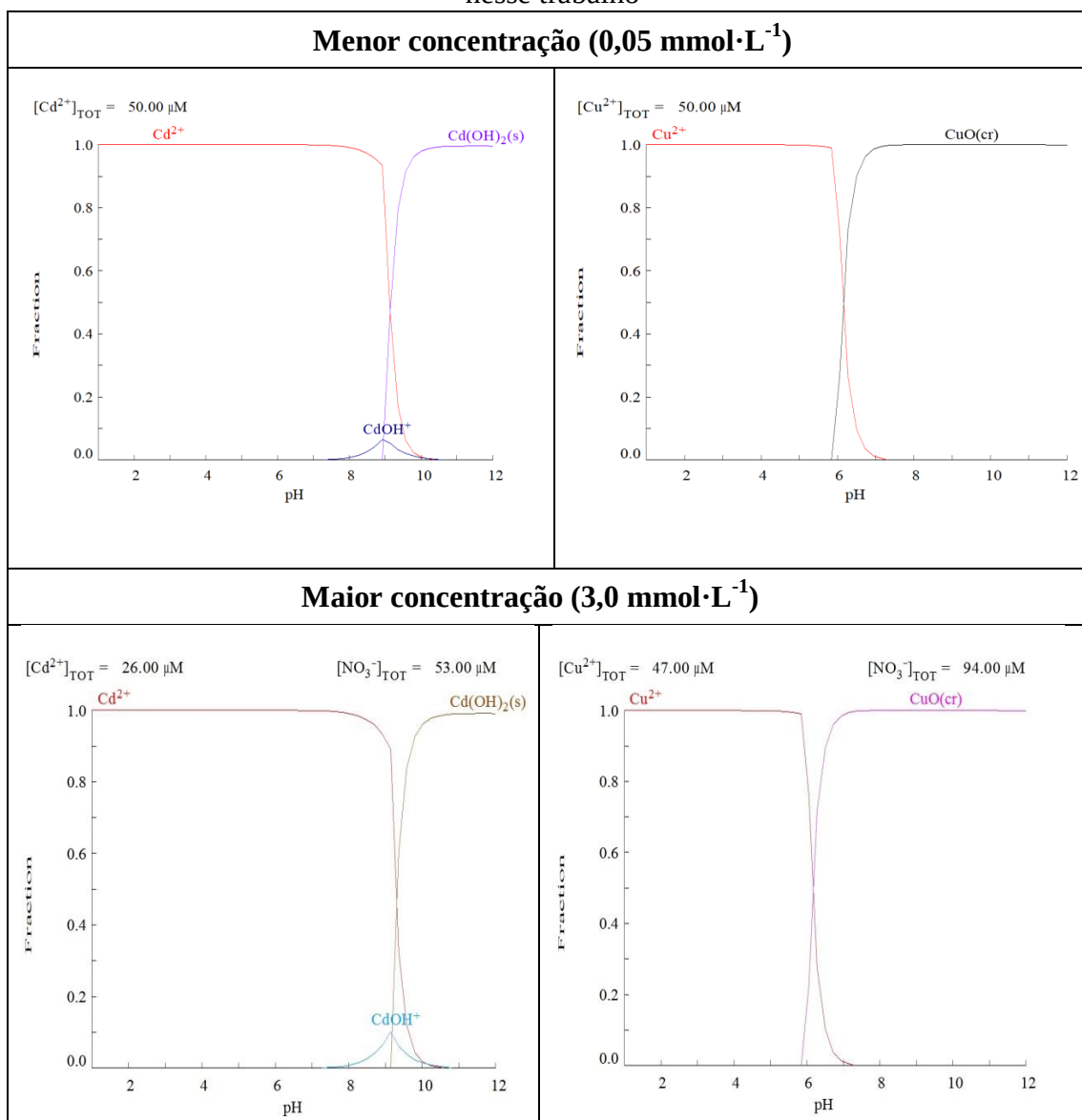
ZHAO, B.; REN, L.; DU, Y.; WANG, J. Eco-friendly separation layers based on waste peanut shell for gravity-driven water-in-oil emulsion separation. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120184, 2020.

ZHU, S.; ZHAO, J.; ZHAO, N.; YANG, X.; CHEN, C.; SHANG, J. Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd(II), anionic As(III), roxarsone, and phosphorus in soil and water. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119579, 2020.

**APÊNDICE A – PERCENTUAL DE RENDIMENTO NA PREPARAÇÃO DOS
ADSORVENTES CAB, VAP, AFD, AQF e AQK.**

Adsorvente	CAB	VAP	AFD	AQF	AQK
Rendimento	54,02%	10,04%	64,24%	39,10%	14,51%

APÊNDICE B - Diagrama de especiação do Cd^{2+} e Cu^{2+} para o equilíbrio químico na menor concentração ($0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e maior concentração ($3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizadas nesse trabalho



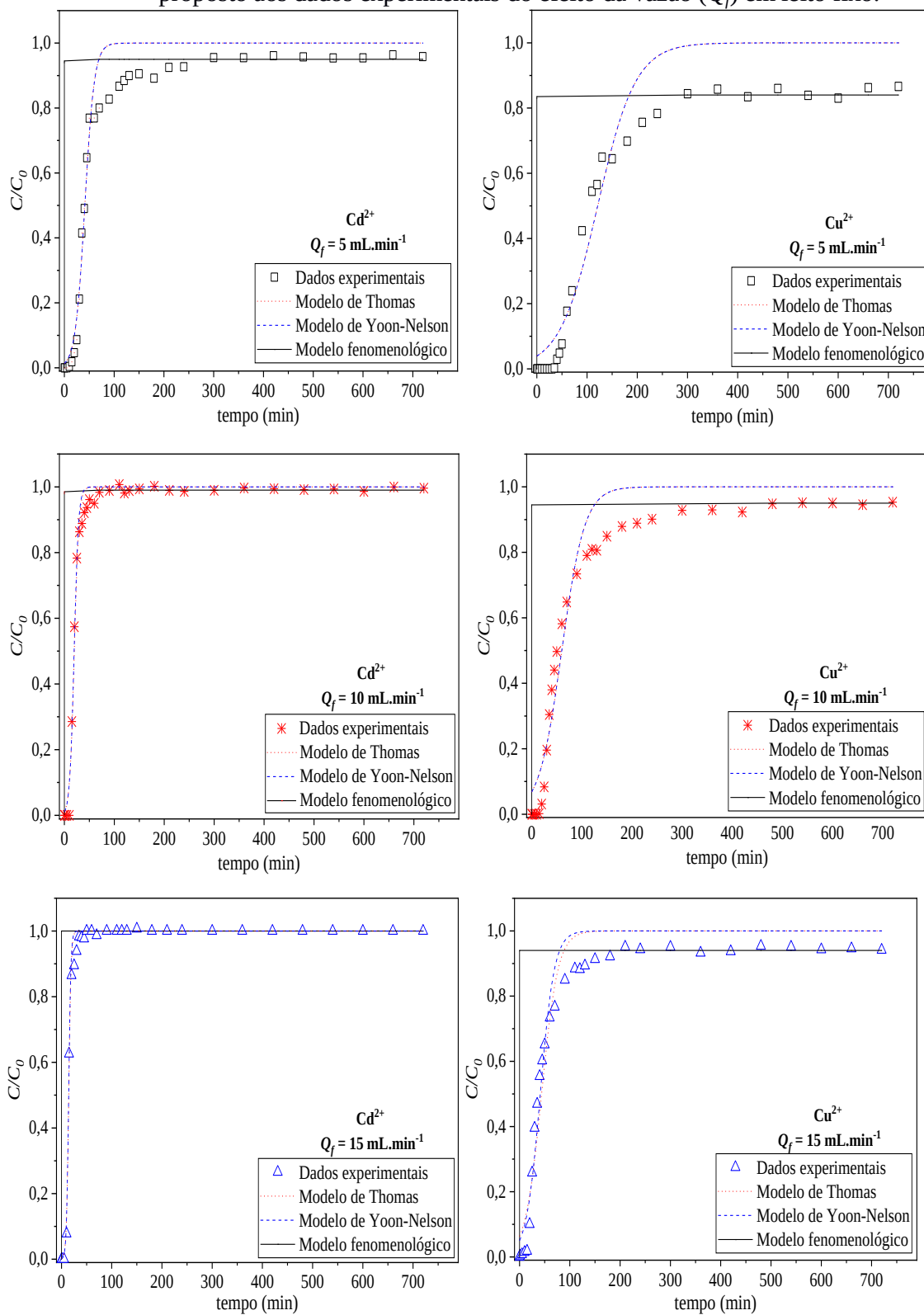
APÊNDICE C – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Werbe e Morris para adsorção dos íons Cd^{2+} .

		Cd^{2+}		
		Região 1	Região 2	Região 3
0,05	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	20,8±0,1	20,7±0,4	21,4±0,02
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	0,05±0,02	0,08±0,04	0,02±0,01
0,2	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	80±2	83,0±0,4	84±1
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	1,0±0,5	0,33±0,05	0,20±0,05
0,5	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	207±7	223±11	235±3
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	2,9±2,2	1,3±1,1	0,25±0,17
0,8	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	264±4	244±44	297±14
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	5,3±1,0	7,8±4,7	2,6±0,8
1,1	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	301±11	353±19	384±7
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	9,9±3,0	4,6±2,0	1,4±0,4
1,4	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	226±24	327±20	336±35
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	19±8	5,7±2,3	5,0±2,1
1,7	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	279±1	384±4	157±92
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	2,5±0,4	1,8±0,5	18,8±5,6
2,3	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	269±16	406±12	395±22
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	23±4	6,5±1,3	5,7±1,4
2,6	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	285±17	367±90	467±9
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	23±4	11,5±9,5	3,4±0,5
3,0	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	351±24	444±19	526±35
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	19,2±6,6	7,7±2,0	2,6±2,2

APÊNDICE D – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Werbe e Morris para adsorção dos íons Cu^{2+} .

		Cu^{2+}		
		Região 1	Região 2	Região 3
0,05	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	21,9±0,1	22,7±0,1	22±1
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	0,07±0,03	0,02±0,01	0,07±0,05
0,2	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	88±3	99,0±0,4	94±1
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	2,43±0,84	0,05±0,04	0,4±0,1
0,5	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	178±19	220±3	225±2
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	10,5±5,1	1,7±0,3	0,9±0,1
0,8	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	299±7	345±10	317±20
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	6,9±1,9	1,1±0,1	3,3±1,2
1,1	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	333±5	338±31	362±35
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	4,8±1,3	4,2±3,3	5,0±2,1
1,4	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	364±6	365±6	426±6
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	6,6±1,6	5,8±0,6	2,4±0,4
1,7	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	348±4	322±5	493±13
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	8,7±1,1	14,5±0,5	2,0±0,8
2,3	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	448±23	403±18	525±8
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	9,5±1,7	11,9±2,3	1,0±0,4
2,6	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	499±2	522±33	548±8
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	8,7±0,5	4,9±1,9	2,0±0,5
3,0	$C \text{ (mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	592±4	629±15	605±21
	$k_{dif} \text{ (mmol} \cdot \text{(g} \cdot \text{min}^{0,5})^{-1}) \cdot 10^{-3}$	12,50±0,98	4,1±1,6	6,1±1,3

APÊNDICE E – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico proposto aos dados experimentais do efeito da vazão (Q_f) em leito fixo.



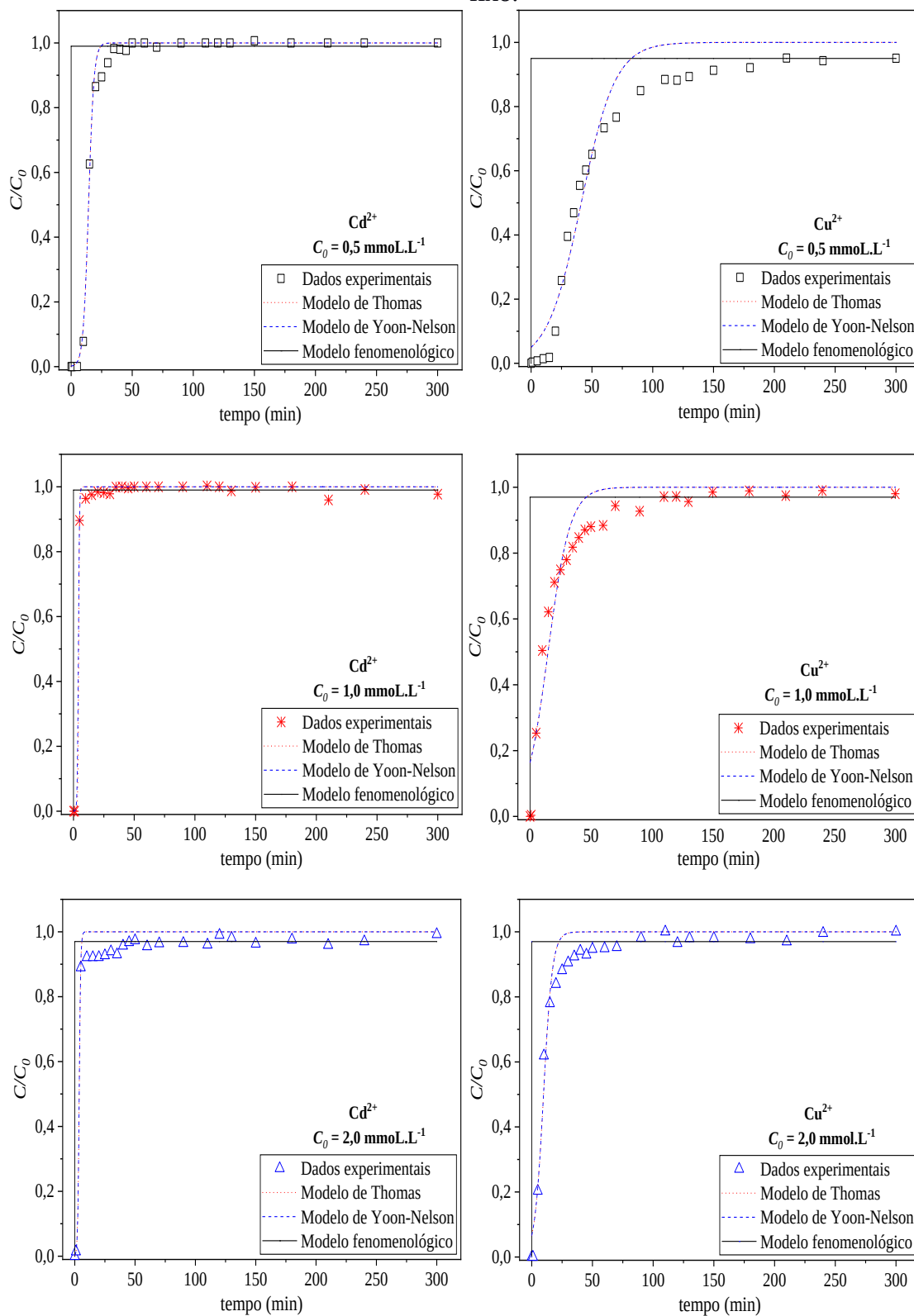
APÊNDICE F – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorptivo em leito fixo para o estudo da vazão (Q_f).

Modelo de Thomas	q_t (mmol·g ⁻¹)		k_t (L·mg·min ⁻¹)		R^2		χ^2		RSS	
Vazões	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
5 (mL·min ⁻¹)	0,088±0,005	0,107 ±0,04	0,21±0,03	0,53±0,01	0,95	0,91	0,96	0,91	0,17	0,01
10 (mL·min ⁻¹)	0,134±0,003	0,173±0,04	0,46±0,04	0,87±0,01	0,99	0,94	0,99	0,94	0,04	0,008
15 (mL·min ⁻¹)	0,181±0,015	0,291±0,03	0,51±0,06	0,94±0,02	0,95	0,95	0,96	0,95	0,006	0,006

Modelo de Yoon-Nelson	$k_{Y=N}$ (min ⁻¹)		t_{rYN} (min)		R^2		χ^2		RSS	
Vazões	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
5 (mL·min ⁻¹)	0,026±0,004	0,104±0,001	41,14±1,42	121,1±6,9	0,96	0,91	0,96	0,91	0,006	0,026
10 (mL·min ⁻¹)	0,043±0,006	0,23±0,02	19,54±0,42	60,03±3,46	0,99	0,94	0,99	0,94	0,001	0,008
15 (mL·min ⁻¹)	0,071±0,006	0,45±0,04	14,26±0,23	41,22±1,77	0,99	0,96	0,99	0,95	0,0008	0,006

Modelo fenomenológico	D_{ax} (cm ² ·s ⁻¹)		R^2		RSS	
Vazões	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
5 (mL·min ⁻¹)	(7,9 ± 1,2) x10 ²	(9,8±1,5) x10 ²	0,97	0,98	0,0003	0,0003
10 (mL·min ⁻¹)	(3,3± 1,4) x10 ²	(6,0 ± 1,4) x10 ²	0,97	0,98	0,0003	0,0002
15 (mL·min ⁻¹)	(2,5± 1,7) x10 ²	(4,0 ± 1,4) x10 ²	0,97	0,98	0,0003	0,0002

APÊNDICE G – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do efeito da concentração inicial (C_0) em leite. fixo.



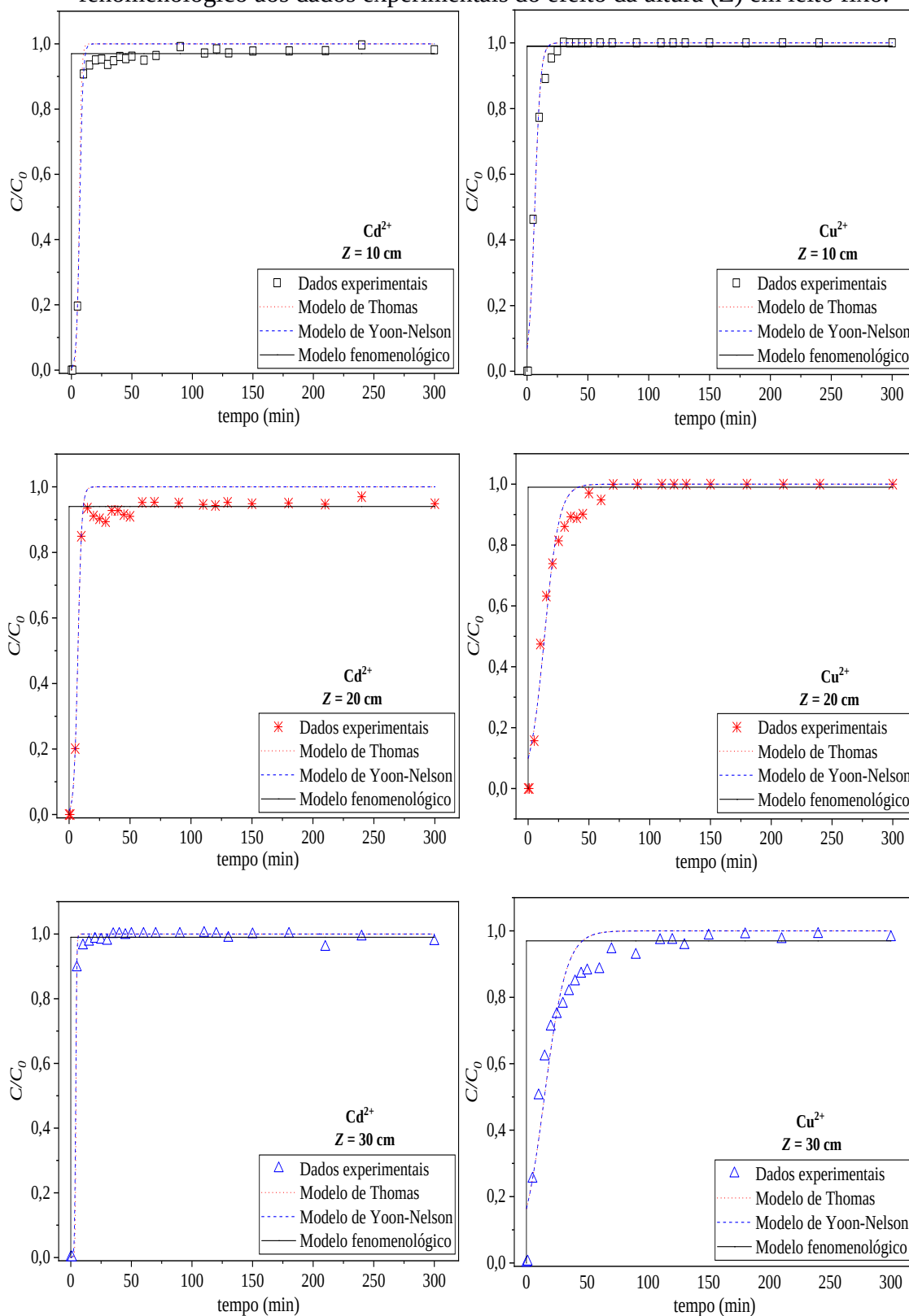
APÊNDICE H – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorptivo em leito fixo para o estudo da concentração inicial (C_0).

Modelo de Thomas	q_t (mmol·g ⁻¹)		k_t (L.mg.min ⁻¹)		R^2		χ^2		RSS	
Concentração	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
0,5 (mmol·L ⁻¹)	0,140±0,003	0,48±0,03	0,91±0,10	0,14±0,02	0,99	0,95	0,99	0,95	0,001	0,007
1,0 (mmol·L ⁻¹)	0,15±0,05	0,52±0,05	0,87±0,03	0,13±0,03	0,99	0,92	0,99	0,91	0,001	0,007
2,0 (mmol·L ⁻¹)	0,15±0,03	0,72 ±0,04	0,80±0,44	0,14 ±0,02	0,97	0,96	0,97	0,96	0,006	0,004

Modelo de Yoon-Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)		t_{rYN} (min)		R^2		χ^2		RSS	
Concentração	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
0,5 (mmol·L ⁻¹)	0,45±0,02	0,07±0,01	14,27±0,03	41±2	0,99	0,95	0,99	0,95	0,001	0,007
1,0 (mmol·L ⁻¹)	0,225±0,002	0,11±0,02	4±1	15±1	0,99	0,92	0,99	0,91	0,04	0,007
2,0 (mmol·L ⁻¹)	1,59±0,88	0,27±0,04	4±1	9,7±0,1	0,97	0,96	0,97	0,96	0,003	0,004

Modelo fenomenológico	D_{ax} (cm ² ·s ⁻¹)	k (s ⁻¹)		R^2	RSS
Concentração		Cd ²⁺	Cu ²⁺		
0,5 (mmol·L ⁻¹)	5 ± 1	55 ± 9	120 ± 13	0,94	0,002
1,0 (mmol·L ⁻¹)	11 ± 2	39 ± 12	105 ± 26	0,91	0,002
2,0 (mmol·L ⁻¹)	12 ± 6	56 ± 31	98 ± 40	0,88	0,004

APÊNDICE I – Ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do efeito da altura (Z) em leito fixo.



APÊNDICE J – Valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e do modelo fenomenológico aos dados experimentais do processo adsorativo em leito fixo para o estudo da altura do leito fixo (Z).

Modelo de Thomas	q_t (mmol·g ⁻¹)		k_t (L.mg.min ⁻¹)		R^2		χ^2		RSS	
Alturas	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
10 cm	0,37±0,02	0,71±0,03	0,41±0,05	0,74±0,01	0,99	0,98	0,99	0,98	0,001	0,002
20 cm	0,22±0,01	0,60±0,04	0,16±0,02	0,62±0,12	0,96	0,97	0,96	0,96	0,004	0,004
30 cm	0,15±0,05	0,52±0,05	0,14±0,02	0,87±0,03	0,99	0,92	0,99	0,91	0,001	0,007

Modelo de Yoon-Nelson	$k_{Y=N}$ (min ⁻¹)		t_{rYN} (min)		R^2		χ^2		RSS	
Alturas	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
10 cm	0,74±0,09	0,41±0,05	2,9±0,3	6,34±0,34	0,99	0,98	0,99	0,98	0,001	0,002
20 cm	0,62±0,12	0,16±0,02	3,3±0,5	13,5±0,8	0,96	0,97	0,96	0,96	0,001	0,004
30 cm	0,225±0,002	0,11±0,02	4±1	14,8±1,4	0,99	0,92	0,99	0,91	0,040	0,007

Modelo fenomenológico	D_{ax} (cm ² ·s ⁻¹)	k (s ⁻¹)		R^2	RSS
Alturas		Cd ²⁺	Cu ²⁺		
10 cm	105 ± 34	83± 15	172 ± 17	0,95	0,002
20 cm	73± 28	77± 27	157±39	0,92	0,002
30 cm	11 ± 2	39±12	105± 26	0,91	0,002

APÊNDICE K – Artigo publicado na revista *Chemical Engineering Communications*.

CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS
<https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1903885>



Check for updates

Adsorption and recovery of cadmium and copper ions in mono and bicomponent systems using peanut shells biochar as a sustainable source: model development

Brígida Maria Villar da Gama^a, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa^a, Joan Manuel Rodríguez-Díaz^{b,c,d},
 Deivson Cesar Silva Sales^e, and Marta Maria Menezes Bezerra Duarte^a

^aChemical Engineering Department, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, Brazil; ^bLaboratory of Chemical and Biotechnological Analysis, Technical University of Manabí, Ecuador; ^cChemical Processes Department, Faculty of Physical and Chemical Mathematical Sciences, Technical University of Manabí, Av. Urbina y Che Guevara, Portoviejo—Manabí, Ecuador; ^dChemical Engineering Department, Federal University of Paraíba, Brasil João Pessoa, PB, Brazil; ^ePolytechnic School of Pernambuco, University of Pernambuco, Madalena, Recife, PE, Brazil

ABSTRACT

This study evaluates the adsorption efficiency of Cd^{2+} and Cu^{2+} by peanut shell biochar (BPS) in monocomponent and bicomponent systems. The characterization indicated that BPS was mesoporous and amorphous, with presence of hydroxyl and carboxylic functional groups, with a pH_{pzc} of 7.9. The effects of pH, stirring speed and adsorbent dosage were investigated, and the best results were obtained at pH 5.9, 200 rpm and 2 g L^{-1} . In monocomponent systems, the Elovich and BET models had the best adjustment, obtaining maximum adsorption capacity of 0.39 mmol g^{-1} for Cd^{2+} and 0.48 mmol g^{-1} for Cu^{2+} , and the adsorption process was spontaneous and endothermic. With regard to bicomponent systems, a model was developed in order to predict the evolution and equilibrium of kinetics. BPS had regeneration potential after desorption. These results demonstrate the viability of the use of BPS for the adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} in both systems.

KEYWORDS

Adsorption; agroindustrial waste; biochar; metal; bicomponent modeling; mass transfer

1. Introduction

The continuous contamination of water resources due to the discharge of untreated industrial effluents is one of the greatest challenges of the 21st century (Fiyadh et al. 2019). The contaminants often present in industrial effluents include multi-component mixtures of heavy metals, such as those produced in mining, electroplating, metallurgical processes, brewing, refining, the production of textiles, battery manufacture and fertilizer use (Asuquo and Martin 2016; Attar et al. 2018; Dhankhar and Hooda 2011; Kebede et al. 2018; Naiya et al. 2008; Singha and Das 2013).

There is concern about the impact of cadmium and copper on the environmental and animal welfare due to their toxicity. The presence of these metals in high concentrations can have several harmful effects on humans, ranging from

nausea, vomiting, breathing problems and cancer (ATSDR 2015; Mahmoud and Fawzya 2016; Naiya et al. 2009a). Scientists and environmentalists are consequently investigating more effective, feasible and inexpensive techniques with which to remove heavy metals from aqueous solutions (Elhaddad 2020; Mahmoud et al. 2016; Şahan 2019; Shan et al. 2020; Song et al. 2020; Wierzb et al. 2020).

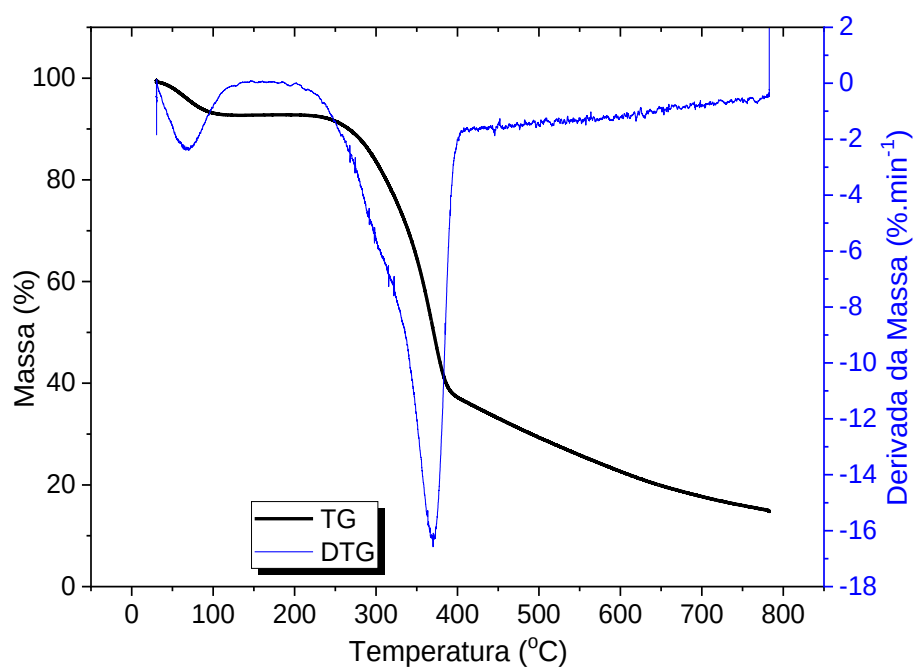
Several treatment processes have been used to remove these substances from water, such as adsorption, coagulation, precipitation, filtration, reverse osmosis, and ion exchange (De Rossi et al. 2010; Gautam et al. 2014; Naiya et al. 2009b; Neris et al. 2019). However, most metal removal technologies are expensive and generate concentrated sludge during the treatment process and membrane encrustation. Some of these

CONTACT Marta Maria Menezes Bezerra Duarte mmmbduarte@gmail.com; marta.duarte@ufpe.br Chemical Engineering Department, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Arthur de Sá, s/n, Recife 50740-521, PE, Brazil.

¹ Supplemental data for this article is available online at <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1903885>.

© 2021 Taylor & Francis Group, LLC

ANEXO A - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA PARA A CASCA DE AMENDOIM (CAS_{AMEN})



Fonte: GAMA (2016).