



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIENCIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA
CURSO DE QUIMICA INDUSTRIAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

VIRGINIA EWELYN DA SILVA TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO UTILIZANDO ADSORVENTE PREPARADO A
PARTIR DA CASCA DO AMENDOIM**

Recife

2023

VIRGINIA EWELYN DA SILVA TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO UTILIZANDO ADSORVENTE PREPARADO A
PARTIR DA CASCA DO AMENDOIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo
autor, através do programa de geração automática
do SIB/UFPE

Teixeira, Virginia Ewelyn da Silva .

Adsorção de íons cádmio utilizando adsorvente preparado a partir da casca do
amendoim / Virginia Ewelyn da Silva Teixeira. - Recife, 2023.

51 : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial -
Bacharelado, 2023.

1. Adsorção. 2. Tratamento de Efluentes. 3. Meio Ambiente. 4. Operações
Unitárias. 5. Físico-química. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra .
(Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

VIRGINIA EWELYN DA SILVA TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO UTILIZANDO ADSORVENTE PREPARADO A
PARTIR DA CASCA DO AMENDOIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: 09/05/2023

BANCA EXAMINADORA

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

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

Mestre Ingrid Larissa da Silva Santana (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu coragem, força de vontade e oportunidades para alcançar os meus objetivos;

À toda minha família, especialmente minha mãe, Leandra Pereira por todo incentivo e paciência nos momentos difíceis, não teria conseguido concluir mais este ciclo sem o seu cuidado e amor.

Ao meu querido pai Jairo Teixeira que mesmo em seus piores momentos esteve ao meu lado e nunca me deixou desistir, me alegro em saber que consegui por você.

As meus avós Antonia Pereira, Manuel Luiz, Maria Luci e a minha irmã Vivian Caren por todo apoio, cuidado e orações.

À minha orientadora, Dra Marta Duarte, pela orientação, compreensão, paciência e ensinamentos prestados.

Às professoras Daniella Napoleão, Sônia Albuquerque e Yêda Medeiros, por todo ensinamento e motivação nos estudos fornecidos durante a graduação.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) por disponibilizar os materiais e equipamentos para realização destes experimentos. A todos que compõem ou já fizeram parte do laboratório, principalmente aos amigos Raissa Albuquerque, Giovana Guedes Wanessa Brasileiro, Petrus Vinícius, Camila Guimarães, Carolaine de Oliveira e Marlon Salles.

Ao meu noivo Diego Malaquias pela compreensão, cuidado e amor durante esta trajetória.

Aos integrantes dos Laboratório de Combustíveis (LAC) no LITPEG pela realização da análise de espectrofotometria no infravermelho, e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) pela realização da técnica adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e método BJH, ambos da UFPE.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio ao Desenvolvimento – UFPE (FADE-UFPE) e ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco - NUQAAPE (FACEPE, processo APQ-0346-1.06/14) pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu alcançasse esta etapa da minha vida e realizasse meus objetivos.

RESUMO

Ao longo das últimas décadas, o aumento da atividade industrial e de mineração, o crescente consumo de combustíveis fósseis e a ampla utilização de fertilizantes e pesticidas contribuíram significativamente para o aumento da poluição por metais pesados, como o cádmio, um problema ambiental que afeta todo o mundo. Sendo necessário aplicação de tratamentos eficientes para sua remoção antes do descarte de efluentes em corpos receptores. Dentre os possíveis tratamentos, a adsorção se destaca por apresentar operação simples e ser eficiente. Além disso, pode ser aplicada uma variedade de adsorventes, sendo possível utilizar resíduos como material precursor. Diante do exposto este trabalho teve como objetivo avaliar o uso de adsorvente preparado a partir da casca de amendoim para remoção de íons cádmio de soluções aquosas. Foram preparados 5 adsorventes (*in natura* (IN), com tratamento básico (TB), carbonizado (CN), pirolisado (PI) e ativado com H_3PO_4 e carbonizado ($CA_{H_3PO_4}$)). Foi realizado um processo adsorptivo utilizando os adsorventes preparados e o $CA_{H_3PO_4}$ obteve o melhor desempenho na adsorção do íon Cd^{2+} . O $CA_{H_3PO_4}$ possui em sua superfície a presença de grupos oxigenados, estrutura mesoporosa e pH_{PCZ} de 6,0, condição que favorece a adsorção. As condições operacionais definidas foram relação massa do adsorvente e volume de solução de $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e velocidade de agitação de 50 rpm. A evolução cinética foi rápida, sendo o equilíbrio atingido em 90 minutos e o modelo cinético de pseudo segunda ordem representou bem os dados com $R^2 > 0,90$ e $RSS < 0,9$, evidenciando que o processo adsorptivo está relacionado à capacidade adsorptiva, a quantidade de sítios disponíveis e depende das interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorvato. No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais obtendo $q_{máx}$ igual a $111 \pm 6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ com $R^2 > 0,90$, este ajuste mostrou que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada, com uma distribuição equivalente entre os sítios ativos. No estudo de dessorção, utilizando HCl ($0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), os dois ciclos realizados resultaram em valores próximos a 100% de remoção, indicando uma boa recuperação do adsorvente. Os resultados indicam que o $CA_{H_3PO_4}$ apresenta alto potencial de remoção dos íons Cd^{2+} , em solução aquosa.

Palavras-chave: adsorção, cádmio, dessorção, resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

Over the last few decades, increased industrial and mining activity, increasing consumption of fossil fuels and the widespread use of fertilizers and pesticides have contributed significantly to the increase in heavy metal pollution, an environmental problem that affects the entire world. It is necessary to apply efficient treatments for its removal before disposal of effluents in receiving bodies. Among the possible treatments, adsorption stands out for its simple and efficient operation, in addition to the variety of adsorbents that can be applied, and the use of waste for adsorbent preparation. Given the above, this work aimed to evaluate the use of an adsorbent prepared from peanut shell to remove Cd^{2+} ions from aqueous solutions. Five adsorbents were prepared (in natura (IN), with basic treatment (TB), carbonized (CN), pyrolyzed (PI) and activated with H_3PO_4 and carbonized ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$). An adsorptive process was carried out using the adsorbents prepared and the $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ obtained the best performance in the adsorption of the Cd^{2+} ion. $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ has on its surface the presence of oxygenated groups, mesoporous structure and pH_{PCZ} of 6.0. The operational conditions defined were the adsorbent mass and solution volume ratio of $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and agitation speed of 50 rpm. The kinetic evolution was fast, being the equilibrium reached in 90 minutes and the pseudo second order kinetic model represented the data well with $R^2 > 0.90$ and $\text{RSS} < 0.9$, showing that the adsorptive process is related to the adsorptive capacity, the number of available sites and depends on the physical-chemical interactions between the adsorbent and adsorbate. In the equilibrium study, the Langmuir model was adjusted to the experimental data, obtaining q_{max} equal to $111 \pm 6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ with $R^2 > 0.90$, this adjustment showed that the adsorption preferentially occurs in a monolayer, with a Equivalent distribution between the active sites. In the desorption study, using HCl ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), the two cycles performed resulted in values close to 100% removal, indicating good recovery of the adsorbent. The results indicate that $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ has a high potential for removing Cd^{2+} ions in aqueous solution.

Keywords: adsorption, cadmium, desorption, agro-industrial

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Fases da evolução cinética de adsorção.	18
Figura 2-	Classificação das isotermas para sistemas sólido/gás de acordo com a IUPAC.	21
Figura 3-	Classificação das isotermas de adsorção, segundo Giles <i>et al.</i> (1960).	22
Figura 4-	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para <i>IN</i> e CA _{H3PO4} .	35
Figura 5-	Espectros de FT-IR para <i>IN</i> e CA _{H3PO4} .	36
Figura 6-	pH _{PCZ} para <i>IN</i> e CA _{H3PO4} .	37
Figura 7-	Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsorptivo do íon Cd ²⁺ pelo CA _{H3PO4} . Condições: C ₀ = 50 mg·L ⁻¹ , V.A = 50 rpm, t = 3 h, T = 25 ± 2°C e pH = 5.	39
Figura 8-	Evolução cinética da adsorção do íon Cd ²⁺ pelo CA _{H3PO4} . Condições: C ₀ = 25 e 50 mg·L ⁻¹ ; t = 3 a 300 min, T = 25 ± 2°C, pH = 5 e m/V = 2 g·L ⁻¹ e V.A = 50 rpm.	40
Figura 9-	Modelos de Weber e Moris (A) e Boyd (B) aplicados aos dados cinéticos da adsorção do íon Cd ²⁺ pelo CA _{H3PO4} . Condições: C ₀ = 25 e 50 mg·L ⁻¹ ; t = 3 a 360 min, T = 25 ± 2°C, pH = 5 e m/V = 2 g·L ⁻¹ e V.A = 50 rpm.	42
Figura 10-	Equilíbrio de adsorção dos íons Cd ²⁺ pelo CA _{H3PO4} . Condições: C ₀ = 6 a 336 mg·L ⁻¹ , t = 90 min, T = 25 ± 2°C, pH = 5 e m/V = 2 g·L ⁻¹ e V.A = 50 rpm.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Parâmetros da curva analítica para quantificação dos íons Cd^{2+} .	33
Tabela 2-	Capacidade adsortiva dos adsorventes preparados a partir da casca de amendoim.	34
Tabela 3-	Valores do volume do poro, diâmetro médio e área superficial para o IN e $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.	35
Tabela 4-	Efeito da velocidade de agitação sobre o processo adsortivo para os íons Cd^{2+} . Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ h}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.	38
Tabela 5-	Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.	41
Tabela 6-	Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.	44
Tabela 7-	Comparação dos resultados com trabalhos da literatura que utilizaram biocarvão para remoção dos íons Cd^{2+}	44
Tabela 8-	Percentual de adsorção e dessorção do íon Cd^{2+} nos ciclos de adsorção/dessorção. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 90 \text{ min}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância Total Atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Banet, Joyner, Halenda
CA	Casca de amendoim
CA _{H3PO4}	Adsorvente ativado com ácido fosfórico.
C _{Cd+2}	Concentração de Cd ⁺²
CN	Material carbonizado
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CV	Coefficiente de variação
EDTA	Etilenodiamino tetra-acético
FT-IR	Especfotometria no infravermelho por transformada de Fourier
FS	<i>Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IN	Adsorvente <i>in natura</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LATECLIM	Laboratório de Tecnologias Limpas
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
PI	Material pirolisado
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
PPO	Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem
PSO	Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem
TB	Adsorvente tratado basicamente
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
V.A	Velocidade de agitação

LISTA DE

SIMBOLOS

1/n	Fator de heterogeneidade	[adimensional]
%R	Percentual de dessorção	[adimensional]
°C	Graus centígrados	[adimensional]

Bt	Função do modelo de Boyd	[adimensional]
C	Coefficiente de resistência a difusão	[mg·g ⁻¹]
C _e	Concentração de equilíbrio	[mg·L ⁻¹]
C _f	Concentração final	[mg·L ⁻¹]
C _{fdes}	Concentração após a dessorção	[mg·L ⁻¹]
C ₀	Concentração inicial	[mg·L ⁻¹]
K _F	Constante de equilíbrio de Freundlich	[mmol ^{1-1/n} ·(mol ⁻¹)·L ^{1/n}]
k _f	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	[min ⁻¹]
K _d	Coefficiente de difusão intrapartícula	[g·mg ⁻¹ ·min ^{-0,5}]
K _L	Constante de equilíbrio de Langmuir	[L·mg ⁻¹]
K _s	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	[g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹]
m	Massa do adsorvente	[g]
m/V	Massa do adsorvente por volume de solução	[g·L ⁻¹]
m _{des}	Massa utilizada na dessorção	[g]
q	Capacidade adsortiva	[mg·g ⁻¹]
q _e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	[mg·g ⁻¹]
q _{exp}	Capacidade adsortiva experimental	[mg·g ⁻¹]
q _m	Capacidade adsortiva máxima	[mg·g ⁻¹]
q _t	Capacidade adsortiva no tempo <i>t</i>	[mg·g ⁻¹]
R ²	Coefficientes de determinação	[adimensional]
RSS	Resíduos deixados pelos modelos	[adimensional]
R%	Percentual de remoção	[adimensional]
<i>t</i>	Tempo	[minutos]
<i>V</i>	Volume da solução	[L]
V _{des}	Volume de solução utilizado na dessorção	[L]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	METAIS PESADOS	16
2.1.1	Cádmio	16
2.2	PROCESSOS DE REMOÇÃO	17

2.2.1	Cinética de adsorção	18
2.2.2	Equilíbrio de adsorção	21
2.2.3	Dessorção	24
2.3	ADSORVENTES	25
2.4	O ESTADO DA ARTE	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	29
3.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE	30
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEU MATERIAL PRECURSOR	30
3.4	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO	31
3.5	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	31
3.6	ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO	32
3.7	AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	CURVAS ANALÍTICAS	33
4.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEU MATERIAL PRECURSOR	34
4.3.1	Adsorção/dessorção de nitrogênio	34
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	36
4.3.3	Determinação do pH do ponto de carga zero	37
4.4	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO	38
4.4.1	Efeito da velocidade de agitação no processo adsortivo	38
4.4.2	Influência da relação massa de adsorvente e volume de solução	39
4.5	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	40
4.6	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO	43
4.7	AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE	45
5	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

A rápida evolução da indústria e da urbanização é a uma das principais causa do aumento da contaminação do meio ambiente. Dentre os contaminantes se destacam os metais pesados, devido à alta toxicidade e bioacumulação (SUN *et al.* 2022; CHEN *et al.* 2020). Conforme Tan *et al.* 2022, um dos metais com potencial poluidor é o cádmio utilizado em indústrias de galvanoplastia, tintas e eletrônicos. O cádmio é considerado um elemento desafiador, pois além de permanecer tóxico e persistente no ecossistema pode ser transportado do solo e da água para plantas e por meio da cadeia alimentar ser biomagnificado (LIU *et al.* 2021).

Ke *et al.* 2022 comprovaram que a longa exposição a este metal gera danos graves e irreversíveis ao corpo humano como por exemplo, insuficiência renal, disfunções metabólicas, osteoporose, perda neurológica e até o câncer. Diante do exposto, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução N° 430/2011, estabeleceu o valor máximo de cádmio total em $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para despejo de efluentes em corpos receptores (BRASIL, 2011). Levando em consideração este limite e os males causados pelo cádmio, o tratamento de efluentes contendo este metal é fundamental (YIN *et al.* 2022).

As metodologias para a eliminação do cádmio de efluentes incluem, a precipitação química, troca iônica, separação por membrana e adsorção. Dos métodos mencionados a adsorção tem se mostrado uma técnica promissora, por apresentar operação simples e implementação eficiente, além da uma variedade de adsorventes que podem ser aplicados, e possibilidade de utilização de resíduos para preparação de adsorvente (CHEN *et al.* 2020, 2021; LIU *et al.* 2021, LIU *et al.* 2022b).

Segundo Nascimento *et al.* (2014) e Thakur *et al.* (2022), a adsorção é uma operação de transferência de massa em que um material sólido remove seletivamente substâncias de um fluido (gás ou líquido) por meio do seu acúmulo na superfície externa ou nos poros. Sabendo disso, tem-se buscado explorar adsorventes com alta capacidade de adsorção e impactos ambientais mínimos. Diferentes materiais são testados visando avaliar seu potencial como adsorvente, tais como: resíduos agroindustriais, subprodutos de fabricação e recursos orgânicos (AMALINA *et al.* 2022).

Dentre esses materiais se destacam os resíduos agroindustriais devido à sua disponibilidade, considerável resistência mecânica, fonte renovável e biodegradabilidade. Além da possibilidade de recuperação do metal, o resíduo é reinserido da cadeia produtiva (PETROVIĆ *et al.* 2016; LIU *et al.* 2022). Como uma alternativa sustentável, alguns

trabalhos vêm aplicando diferentes resíduos para a preparação de adsorventes: casca de amendoim (GAMA *et al.* 2018); casca de milho e ramos de salgueiro (CHEN *et al.* 2020); galhos de macieira (WANG *et al.* 2022a); casca e semente de manga (WANG *et al.* 2022b); casca de arroz (SAEED *et al.* 2022) e bagaço de cana de açúcar (ZUO *et al.* 2023).

Entre os variados resíduos agrícolas, a casca de amendoim se mostrou como uma opção favorável por sua disponibilidade (CONAB, 2021). O cultivo de amendoim em todo o mundo chega a 22,2 milhões de hectares e deste, estima-se que sejam produzidas cerca de 1,6 ton de resíduos (USDA, 2021). Conforme Duc *et al.* (2019), devido ao seu alto teor de lignina a casca de amendoim não é decomposta facilmente, desse modo ou é feita a queima a céu aberto causando emissões de gases de efeito estufa, ou são enterradas no solo, num processo lento de degradação. Levando em consideração o impacto gerado pelo descarte de resíduos de casca de amendoim e a preparação de um adsorvente eficiente, o material pode ser uma matéria-prima valiosa para este fim (SHAN *et al.* 2020; MURAD *et al.* 2022).

Tendo em vista o que foi exposto, o objetivo deste trabalho foi preparar adsorventes, a partir de casca de amendoim, e avaliar sua aplicação na remoção dos íons cádmio de meio aquoso através do processo adsorativo em batelada. Sendo assim, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar adsorvente a partir da casca de amendoim (*in natura*; carbonizado; pirolizado, tratamento básico e carbonizado ativado com ácido).
- Selecionar o adsorvente que apresentar maior capacidade adsorativa para o íon Cd^{2+} ;
- Caracterizar o adsorvente selecionado e seu precursor pelas técnicas de adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e pelo método do pH do ponto de carga zero;
- Avaliar o efeito da velocidade de agitação e da relação massa do adsorvente e volume de solução sobre o processo adsorativo;
- Estudar a evolução cinética do processo adsorativo com ajuste de modelos em suas formas não linearizadas;
- Realizar estudo de equilíbrio de adsorção e realizar o ajuste de modelos em suas formas não linearizadas;
- Estudar a possibilidade de recuperação do adsorvente por ciclos de adsorção/dessorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais preocupantes, principalmente os decorrentes do desenvolvimento industrial. Um desses problemas é a poluição dos recursos hídricos por vários tipos de substâncias (LIU *et al.* 2021). Estas substâncias em elevada concentração comumente presentes nos efluentes industriais impõem sérias consequências à saúde humana, dos animais e ao meio ambiente (SUN *et al.* 2022). Em particular, os metais pesados representam grande ameaça, pois tendem a se acumular nos organismos vivos devido à sua mobilidade e não biodegradabilidade (KE *et al.* 2022).

2.1 METAIS PESADOS

Os metais pesados são substâncias metálicas com pesos atômicos entre 63,5 e 200,6, e massa específica maior que 5,0. A alta exposição a esses contaminantes acarreta consequências adversas para a saúde, devido a sua toxicidade e facilidade de movimentação pelo ecossistema (FIYADH *et al.* 2019; CHAI *et al.* 2021).

O desenvolvimento das indústrias de mineração, metalurgia, bateria, pesticidas, fertilizantes, entre outros, podem promover o descarte de íons metálicos em corpos receptores se o efluente não for devidamente tratado (ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018). Devido a isso, são encontrados em matrizes ambientais, metais como cromo, cádmio, mercúrio, níquel e chumbo, que podem ser um risco mesmo em concentrações baixas (CHAI *et al.* 2021). Um metal comumente encontrado e que afeta a fauna e flora é o cádmio.

2.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal de transição bivalente com propriedades químicas equivalentes ao zinco, em geral é encontrado como minério de chumbo e cobre, alguns óxidos complexos, sulfetos e carbonatos de zinco (HAYAT *et al.* 2019). Apresenta-se com número atômico 48, tem massa atômica de 112,41 u, densidade de 8,6 g·cm³, ponto de fusão de 321,07°C, ponto de ebulição de 767°C (ZHANG; REYNOLDS, 2019).

A presença do cádmio no organismo humano pode causar problemas no metabolismo ao substituir outros metais, como cálcio e zinco, que são necessários para o bom funcionamento do organismo, torna os ossos mais frágeis e afeta os pulmões e os rins (ATKINS; JONES, 2017). A exposição elevada a este metal está frequentemente associada a uma variedade de problemas de saúde, como insuficiência renal, doença óssea e/ou

neurológica, perda de olfato, problemas com o sistema reprodutor masculino e até câncer (ZHANG; REYNOLDS, 2019).

O cádmio apresenta diferentes aplicações industriais, por exemplo, pode ser aplicado como um componente chave na produção de pigmentos, baterias, soldas, semicondutores, células solares, estabilizadores de plásticos e para chapas de ferro e aço. Além disso, é importante para a fabricação de emissores de luz azul e detectores de infravermelho (HOOSER, 2018). Devido a sua ampla utilização, os níveis de cádmio têm aumentado no ambiente, portanto, é alta a necessidade de sua remoção antes do descarte dos efluentes em corpos receptores (ZHANG; REYNOLDS, 2019).

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO

Levando em consideração a toxicidade do cádmio, se faz necessária a realização de um tratamento apropriado, considerando que as especificações apresentadas na Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 sejam atendidas (BRASIL, 2011). Nem sempre os processos convencionais são eficientes para remoção do íon cádmio dos efluentes, principalmente em concentrações inferiores a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sendo assim, vêm sendo estudadas alternativas para a remoção deste íon metálico, incluindo precipitação química, osmose reversa, troca iônica, ultrafiltração, extração com solvente e adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014; YIN *et al.* 2022).

Entre os métodos mencionados, a adsorção é considerada uma abordagem altamente eficiente, de fácil operação não necessitando de mão de obra altamente qualificada. Além da possibilidade de uso de resíduo para preparação de adsorvente que pode ser utilizado no tratamento de outro resíduo (THAKUR *et al.* 2022; SAEED *et al.* 2022).

A adsorção é um fenômeno de superfície em que há transferência de massa entre duas fases a líquida ou gasosa que contém o contaminante a ser removido (adsorvato) e sólida (adsorvente). (SIMS *et al.* 2019). A eficiência do processo adsorptivo está relacionado também à capacidade do adsorvente de concentrar em sua superfície determinadas substâncias, desse modo, de uma forma geral, quanto maior sua superfície mais eficiente a adsorção (BURAKOV *et al.* 2018).

A adsorção pode ser física (fisissorção) e química (quimissorção), e depende das forças de atração adsorvente-adsorvato. Na fisissorção a ligação entre o adsorvente e a superfície do adsorvato ocorre devido à força de van der Waals onde as moléculas dos adsorventes não são seletivas para um sítio específico do sólido. Na quimissorção ocorrem ligações iônicas ou covalentes advindas de reações químicas. A adsorção física é reversível,

porém menos específica, por outro lado, a quimissorção é mais específica e normalmente irreversível (CHAI *et al.* 2021; TRIPATHI; RANJAN, 2015).

Desse modo, a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (capacidade adsortiva em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é descrita pela Equação 1:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

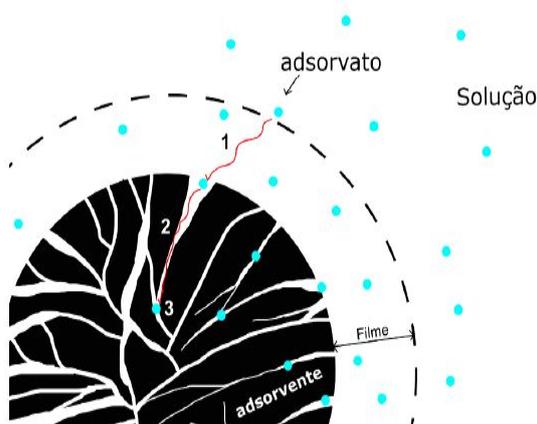
em que: C_o é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_f a concentração final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

Entre os fatores que influenciam a eficiência do processo adsortivo, inclui-se temperatura, pH, velocidade de agitação, concentração inicial e propriedades do adsorvato. Desse modo, é de suma importância o estudo para que se encontre as condições operacionais adequadas para cada par adsorvente-adsorvato (BURAKOV *et al.* 2018; NASCIMENTO *et al.* 2014). Outro aspecto importante é a avaliação da evolução cinética do processo adsortivo, pois define o tempo em que o sistema entra em equilíbrio.

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato em solução aquosa em função ao tempo. Para investigar a taxa de adsorção, etapa determinante do processo adsortivo, os modelos de cinética são explorados (LIU *et al.* 2022; NASCIMENTO, *et al.* 2014). O processo de adsorção em sólidos porosos acontece pelo mecanismo apresentado na Figura 1 passando por três diferentes fases:

Figura 1 - Fases da evolução cinética de adsorção.



Fonte: OLIVEIRA (2019).

Como visto na Figura 1, as fases do processo cinético são:

1. Difusão através do filme líquido - a transferência de substâncias presentes na fase fluida ocorre por meio de um filme líquido para a superfície externa do adsorvente.
2. Difusão intraporo - a difusão das moléculas do fluido processa-se para o interior do material sólido.
3. Adsorção dentro dos poros - os sítios disponíveis na superfície externa do material poroso são ocupados pelos compostos presentes na solução por meios de difusão.

No estudo da evolução cinética observa-se, na maioria dos casos, que nos primeiros minutos ocorre uma adsorção rápida gerando a maior parte da remoção devido a remoção acontecer principalmente pela superfície externa do material poroso (DĄBROWSKI, 2001). Passado um intervalo de tempo uma adsorção lenta se inicia, neste momento os componentes se aderem aos sítios disponíveis na camada interna do adsorvente e isso se procede até que o equilíbrio seja atingido. A cinética de adsorção é determinada por meio de um gráfico de capacidade adsortiva, que é a quantidade de adsorvato absorvido pelo material poroso, em função do tempo (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Os modelos cinéticos têm sido propostos para estudar o processo de adsorção, são eles: reversível de primeira ordem, reversível de segunda ordem, irreversível de primeira ordem, irreversível de segunda ordem, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem e modelo de difusão intrapartícula (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020). Entre os modelos mencionados os mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), os quais consideram apenas a taxa de adsorção nos sítios ativos do adsorvente, sem levar em consideração a difusão intrapartícula e a transferência de massa externa (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Lagergren (1898) em seus estudos propôs o modelo de pseudo-primeira ordem apresentado na Equação 2, este admite que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre as capacidades adsortivas no equilíbrio em um tempo t . Além disso, o modelo PPO é amplamente empregado para descrever processos adsortivos em sistemas líquido-sólido e considera que a taxa de velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos vazios.

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

em que: q_e capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t capacidade adsortiva no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t é o tempo (min) e k_f é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Porém quando se tem sistemas onde as forças impulsoras não são lineares e a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, esta força tratada-se da força motriz proporcional a fração disponível de sítios ativos é utilizado o modelo de pseudo-segunda ordem (HO, 2006). O modelo de PSO está descrito na Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

em que: k_s é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Dentre os modelos cinéticos, também são muito aplicados os de Webber e Morris e o de Boyd que permitem a compreensão das etapas do mecanismo de difusão durante o processo de adsorção. De acordo com o modelo proposto por Walter J. Weber e J. Carrell Morris em 1963, quando a difusão intrapartícula é o principal fator que determina a velocidade, a remoção do adsorvato varia de forma proporcional à raiz quadrada do tempo (WANG; GUO 2020). Desse modo, é possível determinar se a difusão intraporo é o principal responsável pelo processo de adsorção ao analisar o primeiro segmento de reta da curva de adsorção. Caso o coeficiente linear (C) seja igual a zero (ou seja, o segmento de reta passa pela origem), a difusão intraporo é o fator controlador. Contudo, se o coeficiente linear for diferente de zero, pode-se considerar que o processo que controla a adsorção é uma difusão intrafilme, em que a espessura é representada pelo coeficiente linear em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (NASCIMENTO, *et al.* 2014). Nesse sentido, é possível estabelecer o coeficiente de difusão intrapartícula (Kd) por meio da Equação 4

$$q_t = Kd \cdot t^{0.5} + C \quad (4)$$

em que: q_t é quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) em um tempo t (min); Kd é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Para indicar se a difusão intraporo é um estágio limitante do processo de adsorção em uma determinada faixa de tempo é aplicado o modelo de difusão de Boyd. Os dados obtidos podem ser aplicados nas Equações 5 e 6 e é possível calcular o valor de Bt para cada valor de F e plotar esses valores em um gráfico de Boyd em relação ao tempo. Caso o gráfico resultante seja uma reta que passa pela origem, é possível concluir que a difusão intraporo é a

etapa limitante do processo de adsorção naquela faixa de tempo (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

$$F = \frac{qt}{qe} \quad (5)$$

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (6)$$

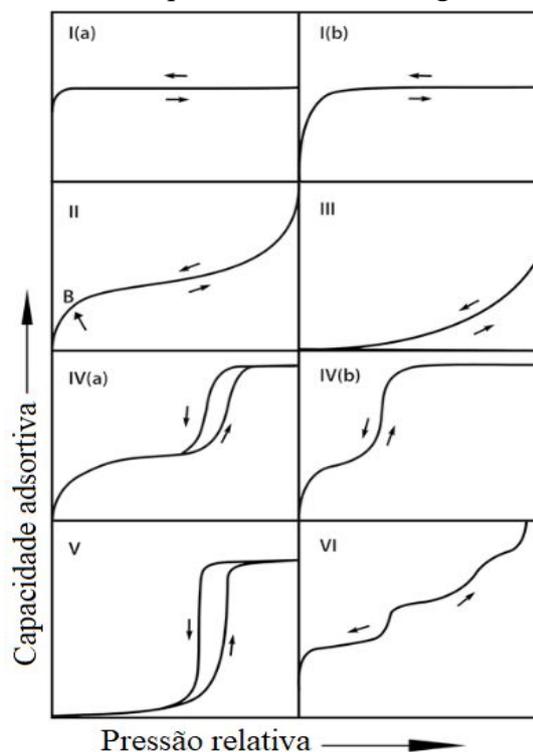
em que: q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t é quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t ; Bt é a função matemática de F .

Além de se entender a taxa de adsorção no tempo, é necessário também avaliar como ocorre a interação da superfície do adsorvente com os adsorvatos, isto é feito por meio do estudo do equilíbrio adsorptivo.

2.2.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção auxiliam na previsão do mecanismo de adsorção e das interações entre o adsorvato e o adsorvente durante o processo de adsorção, em temperatura constante e pH específico da solução (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020). Conforme a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) as isotermas para sistemas sólido/gás podem ser classificadas por meio das suas diferentes formas, como apresentado na Figura 3 (THOMMES *et al.* 2015).

Figura 2 – Classificação das isotermas para sistemas sólido/gás de acordo com a IUPAC.



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

A Figura 2 ilustra os perfis das isotermas categorizadas pela IUPAC, entre elas a do tipo I que se relacionam com materiais microporosos. A subdivisão I(a) é atribuída a microporos estreitos com largura menor que 1 nm, enquanto a I(b) abrange uma faixa mais ampla de tamanho de poros, incluindo microporos mais amplos e eventualmente mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm). Esse tipo de isoterma é descrita por um comportamento de rápido aumento inicial seguido por uma etapa lenta até atingir o equilíbrio.

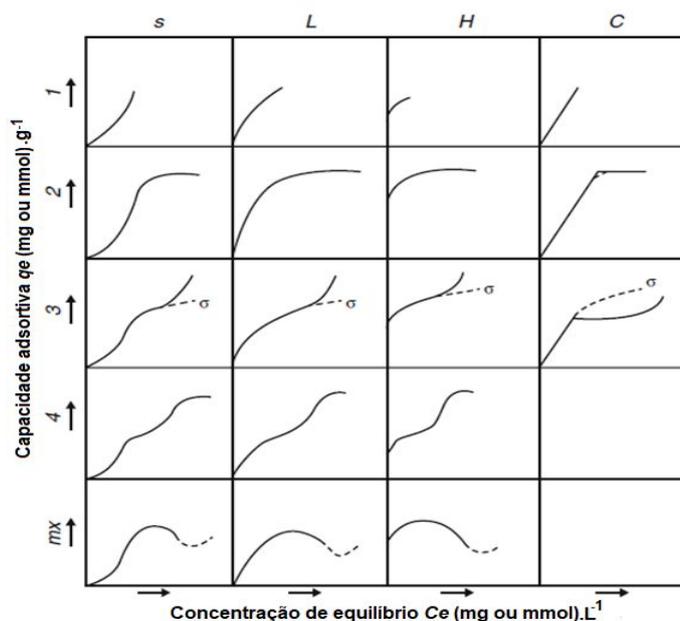
A isoterma II está relacionada à fisiossorção em monocamada de materiais macroporosos ou não-porosos, ocorrendo em baixa pressão, e em pressões altas próximas à saturação. Em casos em que ocorre a interação entre as moléculas do adsorvato são mais fortes que as adsorvato-adsorvente. Sistemas com curvas de isoterma tipo III ocorre quando a adsorção é considerada desfavorável. A isoterma tipo IV é caracterizada por dois pontos de inflexão de materiais mesoporosos, indicando multicamada. Quando há histerese, com condensação capilar no interior dos poros, é observada na isoterma tipo IVa. Para adsorventes com mesoporos de largura menor, as isotermas do tipo IVb são completamente reversíveis

A isoterma tipo V são características de materiais meso ou microporosos quando há interações fracas entre adsorvato-adsorvente. Por fim, na isoterma tipo VI a adsorção ocorre camada por camada em materiais uniformes e não porosos, onde a altura do degrau representa

a capacidade de adsorção de cada camada, enquanto a nitidez do degrau é influenciada pelo sistema e temperatura envolvidos (THOMMES *et al.* 2015; SANTOS 2021).

Giles *et al.* (1960) classificou as isotermas de adsorção sólido/líquido de acordo com seu formato, que indica o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, essas curvas são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção, segundo Giles *et al.* (1960).



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

Como retratado na Figura 3, existem 4 formas comuns para as isotermas de adsorção na fase líquida, as curvas *S*, *L*, *H* e *C* que são identificadas de acordo com a inclinação inicial (GILES *et al.* 1960). As curvas do tipo *S* formam sigmoidal, na maioria dos casos, aparecem quando a molécula do adsorvato apresenta 3 condições: não forma uma micela quando adsorvido; possui atração intermolecular moderada, fazendo com que estas formem multicamadas verticais na camada adsorvida; apresenta forte disputa pelos sítios ativos.

As curvas do tipo *L* possuem formas típicas ao proposto por Langmuir são obtidas na maioria dos processos de adsorção dos poluentes de meios aquosos, sendo a classificação *L2* mais associada em casos de adsorção de soluções diluídas (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019). A curva *H* trata-se de um caso especial da curva *L*, em que pela alta afinidade do soluto com a solução diluída resulta na sua completa adsorção. Já a curva *C* retratada por uma isoterma linear que inicia pela origem, devido a relação proporcional entre a capacidade adsorvativa e a concentração de equilíbrio, aparece quando ocorre a partição do soluto em dois solventes imiscíveis (GILES *et al.* 1960).

Além disso, as curvas de equilíbrio de adsorção são divididas em subgrupos, exibidos também na Figura 3, observa-se que essas formas apontam informações do processo por meio dos pontos de inflexão e platôs presentes nas isotermas de adsorção. No subgrupo 1, aparece uma curva incompleta onde não há um ponto de inflexão, eventualmente em função de complicações na realização dos experimentos. Para o subgrupo 2, pode ser verificada a formação de uma curva comum em processos de equilíbrio, além de indicar a existência de monocamada. Já para os subgrupos 3 e 4, observa-se a aparição de um segundo ponto de inflexão e de porção linear após esses pontos. Contudo, a recente camada formada em casos em que o subgrupo 4 apresenta saturação completa, devido a isto este grupo está relacionado a existência de multicamada. Finalmente o subgrupo *mx* com isotermas que exibem um ponto máximo, seguido de um declínio após o primeiro ponto de inflexão, comportamento este ligado a interação soluto-soluto (GILES *et al.* 1960).

Vários modelos de adsorção, incluindo as isotermas de Henry, Langmuir, Dubinin Radushkevich, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson, Koble Corrigan, Jovanovic e Halsey, foram desenvolvidos para ajustar dados experimentais para prever o mecanismo de adsorção (monocamada/multicamadas ou homogêneo/heterogêneo). Os modelos isotérmicos de adsorção mais usados para a remoção de contaminantes de águas residuais são as isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich. Pelo modelo de Langmuir é possível calcular a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020).

O modelo de Langmuir é o modelo de isotermas de adsorção mais regularmente estudado. Está baseado na suposição da formação de uma monocamada de adsorvato homogeneamente no adsorvente, devido ao adsorvente apresentar números finitos de sítios ativos idênticos disponíveis para a interação e que não há o impedimento histórico ou interação lateral entre as moléculas adsorvidas na superfície (CHEN, *et al.* 2022). O modelo de Langmuir está descrito na Equação 7:

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

sendo q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva no equilíbrio; q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade máxima adsortiva; K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) a constante de equilíbrio de Langmuir (que representa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato) e C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração do adsorvato no equilíbrio.

A isoterma de Freundlich é aplicada para sistemas de adsorção heterogênea nos quais o adsorvente exhibe sítios ativos diferentes com distribuição não uniforme de energias. Esta

isotérmica não se limita a adsorção em monocamada no adsorvente, mas segue uma tendência multicamadas (RAY; GUSAIN; KUMAR, 2020). A representação matemática da isoterma de adsorção de Freundlich está apresentada na Equação 8:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

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

Tendo o conhecimento das informações obtidas pelas isotermas como o mecanismo de adsorção e as propriedades de superfície do material adsorvente, é relevante o estudo da capacidade de reutilização do material para obter um processo mais vantajoso economicamente.

2.2.3 Dessorção

A capacidade de regeneração é uma propriedade importante de um adsorvente, sendo a dessorção uma das formas de realizar essa reutilização. Neste processo interações entre o adsorvente e o adsorvato são quebradas fazendo com que o composto seja liberado da superfície. Vários eluentes têm sido usados na reutilização dos adsorventes, incluindo ácidos fortes, bases fortes, sais metálicos e reagentes complexantes (ZHANG, J. *et al.* 2019).

Dentre os reagentes mencionados, os mais utilizados são: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e etilenodiamino tetraacético (EDTA). Desse modo, depois que o tratamento de dessorção é concluído o adsorvente pode ser reutilizado em um novo processo de adsorção-dessorção. Para o cálculo do percentual de dessorção (R%) utiliza-se a Equação (9) (WANG *et al.* 2022)

$$R\% = \frac{C_{fdes}}{(C_i - C_f)} \frac{V_{des}}{V_{ad}} \frac{m}{m_{des}} \quad (9)$$

sendo: C_{des} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração após a dessorção, C_0 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração inicial, C_f ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) a concentração final, V_{des} (L) o volume da solução utilizado na dessorção, V (L) o volume da solução utilizado na adsorção e m_{des} (g) as massas utilizadas na dessorção.

A partir do percentual de dessorção pode-se determinar a vida útil do adsorvente, ou seja, o quanto ele pode ser recuperado. Esse procedimento aliado com adsorventes oriundos de biomassa pode diminuir ainda o custo do processo de adsorção (ZHANG *et al.* 2019).

2.4 ADSORVENTES

Os adsorventes são sólidos porosos utilizados para remoção de contaminantes dispersos em líquidos ou gases. A eficiência do adsorvente é diretamente influenciada pelas propriedades físico-químicas da superfície do adsorvente, bem como das substâncias solúveis (CRINI *et al.* 2019). Um bom adsorvente, de forma ideal, deve apresentar uma ampla área de superfície e um baixo volume. Além disso, outras características como: excelente estabilidade mecânica, resistência térmica e química, alta porosidade e baixo diâmetro de poro, elevada área de superfície total e, portanto, boa química de superfície e uma capacidade de adsorção proeminente, devem estar contempladas (AMALINA *et al.* 2022).

Os adsorventes podem ser produzidos em formatos de pastilhas, pó, bastões, moldes ou monólitos para atender à aplicação necessária. Diversos materiais têm sido utilizados como material adsorvente para diferentes aplicações, como tratamento de água, separação, catálise, indicadores e dessecantes. Os adsorventes normalmente mais utilizados incluem, carvão ativado, argilas, biopolímeros, [nanomateriais](#) e resíduos agrícolas e industriais (ABEGUNDE *et al.* 2020).

Crini *et al.* (2019), sugeriram que os adsorventes podem ser divididos em duas classes: os adsorventes convencionais e não convencionais. Adsorventes convencionais incluem carvão ativado, compostos inorgânicos (zeólitos, gel de sílica e aluminas ativadas) e resinas orgânicas poliméricas. Os adsorventes não convencionais são os materiais derivados de resíduos agrícolas, subprodutos de fabricação e materiais orgânicos. Em geral os adsorventes são separados em cinco categorias a seguir: a) materiais naturais; b) materiais orgânicos modificados; c) substâncias sintetizadas; d) resíduos agrícolas e subprodutos industriais e e) biossorventes (AMALINA *et al.* 2022).

Segundo Liu e Zhang (2022) diversos estudos vêm sendo realizados visando desenvolver novos adsorventes, tendo como ponto principal a utilização de resíduos agroindustriais como matéria prima para produção de carvão ativado. Desse modo, é

produzido adsorvente a partir de material renovável, acessível, de alta disponibilidade, além de se utilizar um resíduo para tratar outro. Dentre os resíduos agroindustriais gerados no Brasil que pode ser aplicado como precursor, tem-se a casca de amendoim.

Segundo Duc *et al.* (2019) a casca de amendoim (CA) trata-se do resíduo agrícola da produção do amendoim, leguminosa amplamente cultivada no mundo. Na América latina o Brasil é o segundo maior produtor, com cerca de 466 mil toneladas, perdendo apenas para a Argentina com uma produção de 1 milhão de toneladas (EMBRAPA, 2019). Sendo assim, este material requer aplicação com valor agregado, pois a grande maioria desta biomassa é descartada e apenas uma parte é reaproveitada. As CA são compostos principalmente de lignina (que corresponde a cerca de 43% de seu peso seco) e polissacarídeos (cerca de 40%), com teores semelhantes de celulose e hemicelulose. Devido a degradação lenta da lignina costuma ser descartado de forma incorreta, sendo queimado em grande quantidade sem controle algum, resultando na poluição atmosférica (SHAN *et al.* 2020).

Desse modo, são realizadas modificações no material residual por meio de tratamentos químicos, onde são aplicados ácidos, bases ou sais para ativação química que tem o intuito de melhorar as características do adsorvente. Como resultado desta ativação é obtida uma melhora na capacidade adsortiva, pois os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa são mudados, favorecendo a adsorção de íons (AMALINA *et al.* 2022). Também pode ser realizada a carbonização do material, tratamento térmico realizado em ambiente inerte na presença de CO₂ ou vapor de água ou ainda em presença de oxigênio, gerando um carvão ativado (CHAI *et al.* 2021).

2.5 O ESTADO DA ARTE

Em virtude da relevância do tema, são encontrados na literatura diversos artigos publicados tendo como campo de estudo a adsorção de íons metálicos, abaixo estão destacados alguns artigos que utilizaram adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais para esse fim.

Rai *et al.* (2016) em seus estudos analisaram a adsorção de Cr⁶⁺ de soluções aquosas em carvão ativado preparado a partir do caroço da manga. Os caroços de manga foram secas e pulverizadas em um moinho de micropulverização. O pó assim obtido foi ativado com H₃PO₄ 40% e carbonizado a 600°C por 1 hora em atmosfera inerte. As condições experimentais definidas foram: pH 2, tempo de contato de 150 min, relação massa do adsorvente pelo volume de solução de 2,5 g·L⁻¹, maior concentração inicial de 60 mg·L⁻¹, velocidade de

agitação de 150 rpm, á 35°C. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir com capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 7,65 mg·g⁻¹, nos estudos cinéticos o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados.

Georgieva, Gonsalvesh e Tavlieva (2020) utilizaram cascas de nozes modificadas como adsorvente para a adsorção de Ni²⁺. O precursor foi seco ao ar e moído em um moinho, peneirado (<2 mm) e seco em estufa a 110°C. Em seguida, foi pirolisado a uma taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹ até 520°C, em uma atmosfera de nitrogênio em um forno elétrico. As condições experimentais utilizadas foram pH 6,5, tempo de contato de 120 min, relação massa do adsorvente pelo volume de solução de 3 g·L⁻¹, maior concentração inicial de 50 mg·L⁻¹ a 25°C. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudosegunda ordem. A isoterma de Langmuir descreveu os dados de forma satisfatória com q_{max} de 13,06 mg·g⁻¹.

Chen *et al.* (2020) avaliaram a adsorção de Cd²⁺ em meio aquoso utilizando adsorvente preparado a partir do talo de milho. A matéria prima foi pulverizada e colocada em estufa a 105°C por 8 h. A pirólise foi realizada em forno tubular com gás de purga de nitrogênio a uma vazão de 50 mL·min⁻¹, a temperatura foi aumentada para 500°C a partir da temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de 4°C·min⁻¹ e mantida por 2 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, o biocarvão obtido foi moído com KOH na proporção de massa de 1:2 por 5 min, e a mistura foi colocada no forno tubular e a temperatura de 700°C com uma taxa de aquecimento de 2°C·min⁻¹ por 1 h. Em seguida, a mistura foi embebida em solução de HF a 60% por 6 h. Finalmente, o sólido resultante foi lavado com água destilada três vezes e seco a 105°C por 8 h. As condições operacionais utilizadas para a realização do estudo cinético e do equilíbrio de adsorção foram: pH igual a 7, relação massa do adsorvente e volume da solução de 3,2 g·L⁻¹, concentração inicial de 100 mg·L⁻¹ a 25°C por 12 h. O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para o processo adsorção e os modelos de Langmuir e de Freundlich ambos se ajustaram os dados experimentais de com capacidade adsorção máxima de 40 mg·g⁻¹.

Brishti *et al.* (2023) investigaram o uso da casca do fruto da paineira-vermelha-da-índia como carvão ativado para adsorver Fe³⁺ em solução aquosa. O adsorvente preparado foi seco ao sol por 2 a 4 dias, depois em estufa por 1h, foram imersos em solução de ZnCl₂ e carbonizado em 300°C por uma hora e meia o pH igual a 7, seguida de uma nova carbonização a 500°C por 45 min. Para realização dos estudos de equilíbrio foram definidas as condições operacionais, pH de 3,5, relação massa do adsorvente pelo volume de solução de

2 mg·L⁻¹ no tempo de equilíbrio de 25 min com maior concentração inicial de 75 mg·L⁻¹ na velocidade de agitação de 150 rpm. A isoterma que melhor se ajustou foi a de Langmuir com q_{max} de 105,26 mg·g⁻¹, não foram realizados estudos cinéticos.

Somyanonthanakun *et al.* (2023) empregaram o bagaço de cana de açúcar como precursor na preparação de carvão ativado para adsorver íons Pb²⁺ em meio aquoso. O material foi seco em estufa a 105°C por 24 h, carbonizado a 500°C por 1h, resfriada até temperatura ambiente em fluxo de N₂ na vazão de 100 cm³·min⁻¹. Em seguida, foi fisicamente ativado por aquecimento a 850°C em gás N₂ por 2 h e exposta ao gás CO₂ por 2 h, ambos na mesma vazão. Após ativação física foi realizada uma ativação química com solução de ácido nítrico (1g de adsorvente para 10 mL de HNO₃ em diferentes concentrações), aquecidas a 80°C e agitadas por 4 h. Definidas as condições operacionais os estudos do equilíbrio foram realizados em pH 5,0, 120 min a 25°C e 2g·L⁻¹ de adsorvente á 180 rpm. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção do Pb²⁺ com q_{max} 212,31 mg·g⁻¹ utilizando uma como maior concentração de 600 mg·L⁻¹. O modelo cinético que mais se adequou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente preparou-se a solução estoque de 1000 mg·L⁻¹ do íon metálico cádmio (Cd²⁺), a partir de Cd(NO₃)₂·4H₂O (Vetec, 99%). As soluções utilizadas no trabalho foram obtidas pela diluição da solução estoque.

Os teores do íon metálico foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de adsorção em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (marca VARIAN, AA 240 FS - Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer), para o comprimento de onda de 326,1 nm, em curva analítica previamente avaliada conforme INMETRO (2020). A quantidade adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva (q) em mg·g⁻¹) foi calculada, pela Equação 1 do item 2.1.

3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

Com o objetivo de obter um adsorvente de origem renovável foram utilizadas cascas de amendoim como material precursor. As cascas foram obtidas em estabelecimento comercial do Recife. Para se obter o material *in natura* (IN), os resíduos foram lavados em água corrente, cortados manualmente e secos à 105°C em estufa de secagem (Marca Splabor) por 24 h. Em seguida, foram triturados em moinho de facas (Marca CIENLAB, CED-430), lavados com água destilada e secos em estufa a 60°C por 24 h.

O processo de carbonização foi realizado conforme Gama (2016), visando a obtenção do adsorvente carbonizado (CN). O processo foi realizado com 20 g do material IN em atmosfera com oxigênio limitado (atmosfera de forno) em mufla (Marca Quimis), em rampa de aquecimento de 10°C·min⁻¹, a 100°C por 30 minutos, 200°C por 1 h e 350°C por 1 h.

Para a ativação química ácida, frações de 20 g do material IN foram tratadas com ácido fosfórico (H₃PO₄, Vetec, 85%) na proporção de 5:3 (p/V). Em seguida, a mistura foi disposta em materiais refratários e foi colocada na mufla (Marca Quimis). Foi utilizada a mesma rampa de aquecimento do CN para a carbonização do material. Para remoção do ácido residual, ao atingir a temperatura ambiente, o carvão ativado foi lavado por imersão com uma solução de NaHCO₃ 1% (Marca FMaia) até a solução de lavagem atingir uma faixa de pH entre 6 e 7. Em seguida foi lavado com água destilada e seco em estufa à 105°C por 24 h, conforme Clark (2010).

Para obter o adsorvente pirolisado (PI) transferiu-se 10 g de IN para um reator cilíndrico de quartzo (2 cm de diâmetro x 60 cm de altura), que foi levado ao forno (Thermo Scientific, Lindberg/Blue M). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10°C·min⁻¹ até 350°C, permanecendo assim por 1h:30min, sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ de N₂.

O tratamento básico foi realizado conforme Oliveira (2019). Inicialmente, 50 g de adsorvente IN foram misturados em uma solução de 1 L de NaOH (0,1 mol·L⁻¹) por 2 h. Em seguida, o material foi filtrado e lavado por imersão com 400 mL de água destilada por 30 minutos. O processo foi repetido até o pH da solução fosse igual a 7, por fim o material foi seco em estufa a 60°C por 24 h. Desta forma foi obtido o adsorvente tratado basicamente (TB)

Os adsorventes preparados foram classificados em uma série de peneiras de Tyler a uma granulometria abaixo de 0,09 mm conforme Silva *et al.* (2018). Em seguida, foram realizados experimentos visando a seleção do adsorvente com base na capacidade adsortiva.

3.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Com o objetivo de selecionar o adsorvente que apresentasse maior capacidade adsorptiva, foram realizados ensaios em triplicata, utilizando-se 0,1 g de cada adsorvente em contato com 50 mL da solução na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de íon Cd^{2+} . Os ensaios foram realizados sob agitação de 300 rpm em incubadora shaker (SPlabor, SP-223) por 3 h, no pH 5 e temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), conforme Farnane *et al.* (2017). Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul (marca UNIFIL) e os teores do íon metálico quantificado.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEU MATERIAL PRECURSOR

O adsorvente selecionado e seu precursor foram caracterizados pelas técnicas de adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, e pelo método do pH do ponto de carga zero.

Adsorção/dessorção de N_2 foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA-2000. Inicialmente, o material *IN* foi aquecido a 50°C e o adsorvente selecionado a 120°C , ambos sob vácuo por 6 h e através do método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) a área superficial específica foi calculada numa faixa de pressão relativa (P/P_0), entre 0 e 0,3. Na etapa de dessorção, foram calculados os diâmetros médios e volumes do poro, a partir do método Banet, Joyner e Halenda (BJH).

A identificação dos grupos funcionais na superfície do material foi realizada a partir da técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em um espectrômetro da marca Perkin Elmer (Spectrum 400). As análises dos adsorventes *IN* e o selecionado antes e após adsorção dos íons metálicos foi realizada considerando uma faixa entre 4000 e 500 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados obtidos foram tratados utilizando o *software* Origin (Versão 8.5).

Tendo em vista a definição do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), o adsorvente selecionado e seu precursor (0,1 g) foram colocados em contato com 25 mL de água destilada em pH 2 a 11, sob agitação de 300 rpm na mesa agitadora (IKA K130 control) por 24 h a temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ como no experimento feito por Campos *et al* (2018). Os pH foram ajustados utilizando NaOH ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), HCl ($0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), em um pHmetro (Quimis, Q488AS). Após o período de 24 h, mediu-se o pH das soluções e plotou-se o gráfico $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, sendo pH_{PCZ} a intercepção da curva no eixo das abscissas.

3.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

A influência da velocidade de agitação no processo adsorptivo foi avaliada em ensaios realizados em triplicada, sem agitação e nas velocidades de agitação de 50, 100, 150 e 200 rpm. Foram utilizados 0,1 g do adsorvente em 50 mL da solução de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de íon Cd^{2+} no pH 5 por 3 h, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após os experimentos, as soluções foram filtradas em papel de filtro faixa azul e foram quantificadas.

Tomando como base o estudo realizado por Petrović *et al* (2016), foi avaliada a influência da relação massa do adsorvente/Volume da solução (m/V). Em que, foram utilizadas cinco diferentes relações (0,5; 1; 2; 4 e $8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Os ensaios foram realizados com as soluções de íon Cd^{2+} ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), em pH 5, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, por 3 h e na velocidade de agitação definida no estudo anterior. Por fim, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul e quantificadas. As capacidades adsorptivas foram calculadas a partir da Equação 1 do item 2.3 e o percentual de remoção pela Equação 10 que esta apresentada abaixo:

$$\%R = \frac{(c_i - c_f) 100}{c_o} \quad (10)$$

Sendo: C_o é a concentração inicial e C_f a concentração final.

3.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Após a definição das condições de trabalhos nos estudos anteriores, avaliou-se a evolução cinética de adsorção do íon pelo adsorvente selecionado. O adsorvente foi colocado em contato com as soluções nas concentrações de 25 e $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no intervalo de tempo de 0 a 300 minutos.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira (Equação 2 do item 2.2.1), pseudo-segunda ordem (Equação 3 do item 2.2.1), modelos e Weber e Moris (Equação 4 do item 2.2.1) e de Boyd (Equações 5 e 6 do item 2.2.1) foram ajustados aos dados experimentais utilizando o *Software Origin 8,0* em ajuste não linear. Avaliou-se os ajustes dos modelos através do cálculo dos coeficientes de determinação (R^2) e dos resíduos deixados pelos modelos (RSS).

3.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORPTIVO

Com o tempo definido no estudo anterior e as demais condições foram realizados os ensaios de equilíbrio de adsorção. As soluções de íon Cd^{2+} na faixa de concentrações de 6 a $336 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no pH igual a 5 a 30°C foram utilizadas. Os dados experimentais foram ajustados

aos modelos de Langmuir (Equação 7 do item 2.2.2) e Freundlich (Equação 8 do item 2.2.2), foram aplicados e avaliados de forma similar aos modelos cinéticos.

3.7 AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE

Após realizar o processo adsorptivo nas mesmas condições do estudo de equilíbrio para a concentração $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a suspensão foi filtrada e o teor do íon metálico quantificado antes e após a adsorção. Em seguida, os papéis de filtro com os adsorventes foram colocados na estufa a 60°C , por 12 h. Com o objetivo de determinar a massa do carvão retida no filtro, foi pesado novamente.

Posteriormente, foi realizado o processo de dessorção utilizando 20 mL (volume 2,5 vezes menor que no processo de adsorção) de HCl ($0,1$ e $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sem agitação e 100 rpm, por 3 h conforme Santos (2021). O percentual de dessorção foi calculado pela Equação 9 do item 2.2.3. Após definição das condições operacionais da dessorção, um novo ciclo de adsorção/dessorção foi realizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados do teste preliminar realizado com os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim, a caracterização do adsorvente selecionado e do seu precursor, seguido da definição das condições de trabalho (pH inicial da solução, relação massa do adsorvente e volume de solução e velocidade de agitação). Além disso, serão mostrados os resultados dos estudos da evolução cinética, de equilíbrio e adsorção, bem como os estudos visando a recuperação do adsorvente.

4.1 CURVAS ANALÍTICAS

Foram construídas curvas analíticas para a quantificação do íon Cd^{2+} , no Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama no comprimento de onda de 326,1 nm. Os parâmetros da curva analítica estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros da curva analítica para quantificação dos íons Cd^{2+} .

	Parâmetro	Cd^{2+} (326,1 nm)	
Fonte: (2023).	Faixa linear ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,0 a 90	Autora
	LD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,34	
	LQ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,12	Pode
	CV (%)	3,6	
ser	r	0,9998	

observado na Tabela 1, que o coeficiente de correlação (r) foi superior a 0,99 e o coeficiente de variação percentual (CV%) inferior a 5%, sendo assim considerada precisa e exata, conforme INMETRO (2020) e Harris (2017), respectivamente.

4.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

A partir da casca de amendoim foram produzidos 5 adsorventes, que foram avaliados visando selecionar o que apresentasse maior capacidade adsortiva para o íon Cd^{2+} . Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Capacidade adsortiva dos adsorventes preparados a partir da casca de amendoim.

Adsorvente	Cd^{2+} q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
<i>In natura</i> (IN)	$10,5 \pm 0,4$
Carbonizado (CN)	$12,5 \pm 0,1$
Pirolisado (PI)	$6,0 \pm 1,5$
Tratado basicamente (TB)	$12,7 \pm 0,2$
Ativado quimicamente ($\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$)	$14,7 \pm 0,1$

Fonte: Autora (2023).

Pode ser constatado pela Tabela 2, que todos os tratamentos, com exceção a tratamento térmico pela pirólise, geraram um aumento da capacidade adsortiva quando comparado com o material *in natura*. O adsorvente que obteve a maior capacidade adsortiva, foi o $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, sendo assim este foi o selecionado para as análises posteriores.

Segundo Sultana et al. (2022), este resultado pode ser explicado pelo fato de que os tratamentos químicos (ácido, básico ou impregnação) modificam os grupos funcionais de superfície e melhoram a capacidade de adsorção e a seletividade do carvão ativado. Em relação ao tratamento ácido é observado ainda um aumento das propriedades ácidas da superfície e da capacidade de quelação com espécies de metais pesados, além de facilitar a

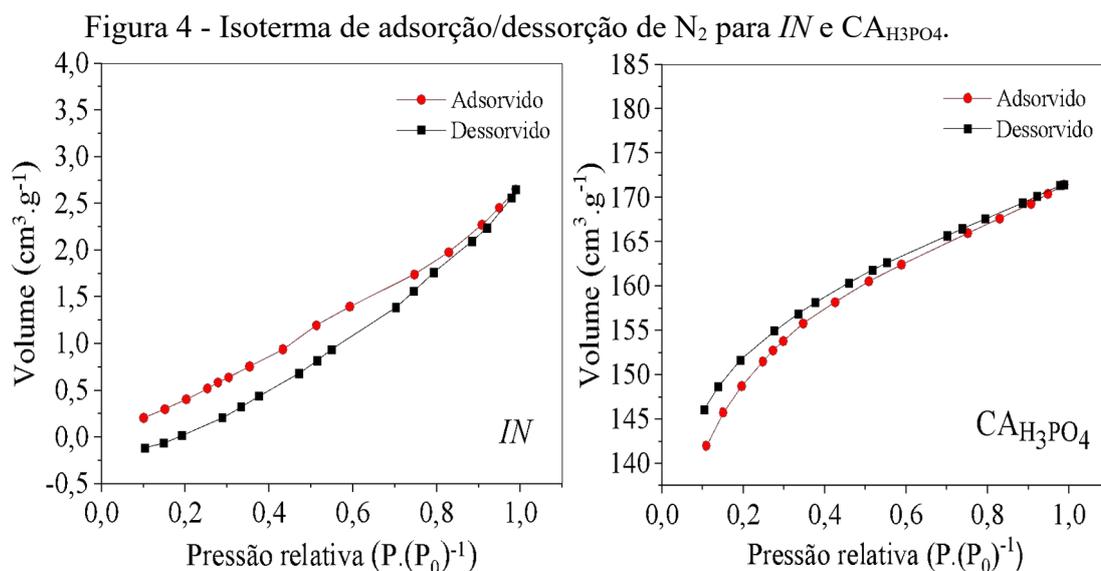
produção de poros, aumentar a área superficial, a oferta de sítios ativos e proporcionar a uma melhor capacidade adsortiva do material.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEU MATERIAL PRECURSOR

Após seleção do adsorvente a ser utilizado nos demais estudos o $CA_{H_3PO_4}$ e o material *in natura* foram caracterizados por meio das análises de Adsorção/dessorção de nitrogênio, espectrofotometrias na região do infravermelho por transformada de Fourier e pH do ponto de carga zero que estão apresentadas a seguir.

4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Visando determinar o volume, diâmetro do poro e área superficial do adsorvente e seu precursor foi realizada a adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2). As isotermas do material *in natura* (IN) e do carvão ativado quimicamente ($CA_{H_3PO_4}$), estão apresentados na Figura 4.



Fonte: Autora (2023).

De acordo com a IUPAC, a Figura 4 para o IN se assemelha a curva isoterma III, indicando maior afinidade entre moléculas de gás do que entre adsorvente-adsorvato. A forma apresentada para o $CA_{H_3PO_4}$ coincide com a isoterma tipo Ib indicando um material entre micro e mesoporoso, com alta afinidade adsorvato-adsorvente. Ambos os materiais apresentaram a ocorrência de histerese não fechada.

Geralmente, o fenômeno de histerese em isotermas de adsorção de N_2 à baixa temperatura é associado à condensação capilar em estruturas de mesoporosas (QI *et al.* 2017).

De acordo com Calvo-Muñoz *et al.* (2016), uma alça de histerese mais ampla (distância maior entre as curvas de dessorção e adsorção) sugere a presença de uma maior proporção de mesoporos.

Na Tabela 3 estão os valores do volume, diâmetro do poro e área superficial para os adsorventes *IN* e $CA_{H_3PO_4}$ obtidos pela análise.

Tabela 3 - Valores do volume do poro, diâmetro médio e área superficial para o *IN* e $CA_{H_3PO_4}$

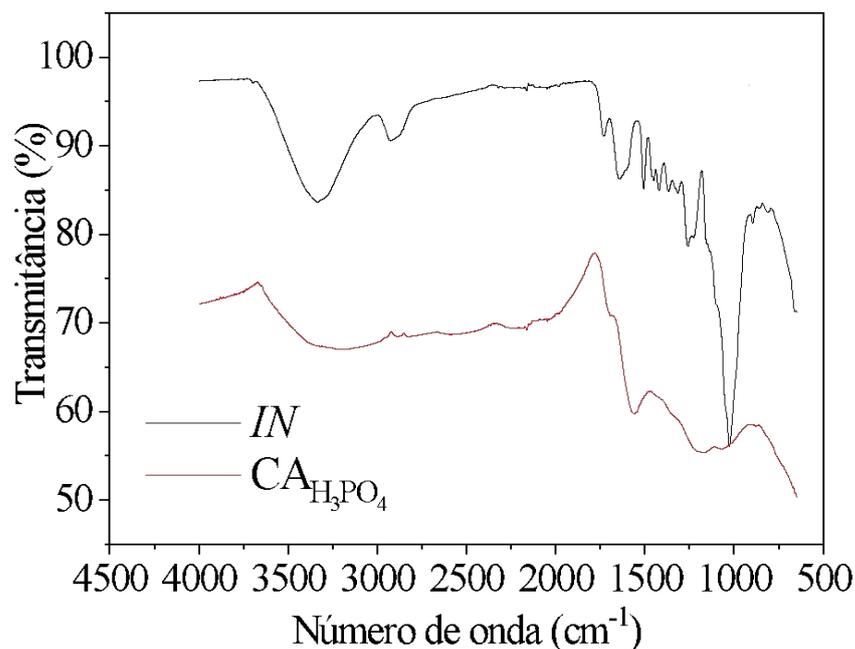
Parâmetro	<i>IN</i>	$CA_{H_3PO_4}$
Volume do poro ($cm^3.g^{-1}$)	0,004	0,265
Diâmetro médio do poro (nm)	4,2	2,4
Área superficial ($m^2.g^{-1}$)	3,9	446

Fonte: Autora (2023).

A partir da Tabela 3 pode-se observar um aumento no volume dos poros e na área superficial, e diminuição do diâmetro médio dos poros para o material após o tratamento químico. Conforme Belhamdi *et al.* (2019), durante a ativação, a evaporação do H_3PO_4 resulta em pequenas cavidades (poros), o que justifica este aumento. Com base nos valores dos diâmetros médio dos poros, os materiais são mesoporosos (diâmetro médio de 2 a 50 nm) com presença de microporos conforme Thommes *et al.* (2015).

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi usada para identificar a presença de grupos funcionais na superfície dos materiais. Os espectros de FT-IR para os adsorventes *IN* e $CA_{H_3PO_4}$ estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Espectros de FT-IR para *IN* e $CA_{H_3PO_4}$.

Fonte: Autora (2023).

Como observado na Figura 5, ocorreu uma diminuição ou desaparecimento de alguns picos no espectro $CA_{H_3PO_4}$, nas faixas de $3200-3500\text{ cm}^{-1}$, $2750-3000\text{ cm}^{-1}$, $1500-1750\text{ cm}^{-1}$ e $1000-1040\text{ cm}^{-1}$, quando comparando com o espectro do *IN*. Conforme Silva *et al.* (2018), este fato pode ser atribuído à degradação térmica do material celulósico e lignocelulósico presente na casca de amendoim no processo de ativação.

Para o *IN*, na faixa entre 3200 e 3500 cm^{-1} está relacionada ao estiramento vibracional da $-OH$ da água e presentes em grupos funcionais de álcoois ou fenóis. A banda entre 2853 e 2935 cm^{-1} , está associada ao estiramento vibracional de ligações $C-H$ de grupos alcanos que não aparecem em $CA_{H_3PO_4}$.

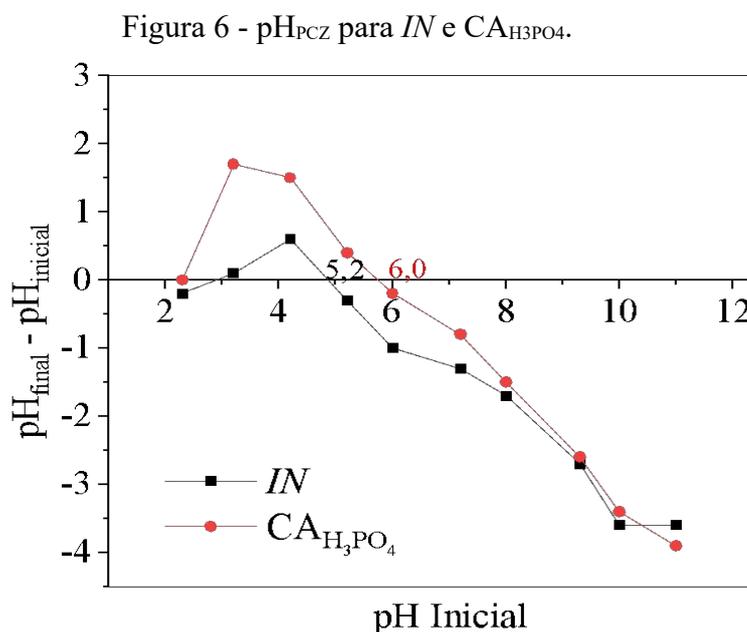
Na região de 1500 a 1600 cm^{-1} , banda presente para o $CA_{H_3PO_4}$ pode ser associada aos estiramentos das ligações $C=O$, $C=C$, $C-H$ e estiramentos $C-O$ em compostos carboxílicos, segundo Oliveira (2019) e Zama *et al.* (2017). A banda entre 1000 e 1040 cm^{-1} pode ser relacionada a ligações $C-O$ de álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres conforme Silva *et al.* (2018) e Santos (2021).

O intervalo compreendido entre 1450 e 1200 cm^{-1} contendo picos definidos em *IN* e no $CA_{H_3PO_4}$ a formação de uma banda, indica aumento na quantidade de grupos funcionais no adsorvente após ativação. Conforme Oliveira (2019), o processo de carbonização resulta em alterações na cristalinidade da celulose, intensificando a presença de vários grupos funcionais

de oxigênio, tais como hidroxilas, grupos carboxílicos, fenólicos e carbonílicos, o que contribui para a coordenação de íons metálicos.

4.3.3 Determinação do pH do ponto de carga zero

Com o intuito de determinar a carga superficial do adsorvente selecionado, foi avaliado o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados obtidos para esse estudo estão apresentados na Figura 6.



Fonte: Autora (2023)

Pode ser constatado na Figura 6 que o valor do pH_{PCZ} aumentou de 5,2 para 6,0 após o processo de ativação química. Este aumento pode estar relacionado ao processo de lavagem com bicarbonato de sódio que foi submetido. Além disso, pode-se destacar que o tratamento com H_3PO_4 , com posterior carbonização, propiciou a produção de grupos oxigenados, com apresentado pelos espectros de FT-IR estas características favorecem a adsorção de íons metálicos (CHEN *et al* 2022).

4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Para a condução dos estudos o pH da solução de trabalho foi o natural da solução ($\text{pH} = 5$), a fim de evitar a precipitação do íon, garantindo assim, que a remoção do íon Cd^{2+} da

solução se deve apenas ao processo adsorptivo. Além disso, foi avaliado o efeito da velocidade de agitação no processo adsorptivo e a relação massa do adsorvente e volume de solução.

4.4.1 Efeito da velocidade de agitação no processo adsorptivo

Os resultados obtidos para os ensaios de avaliação da influência da velocidade de agitação (V.A) sobre o processo adsorptivo dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Efeito da velocidade de agitação sobre o processo adsorptivo, para o íon Cd^{2+} . Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ h}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

V.A. (rpm)	Cd^{2+} $q \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$
0	$25,3 \pm 0,7$
50	$25,6 \pm 0,3$
100	$25,3 \pm 0,3$
150	$25,7 \pm 0,5$
200	$25,3 \pm 0,3$

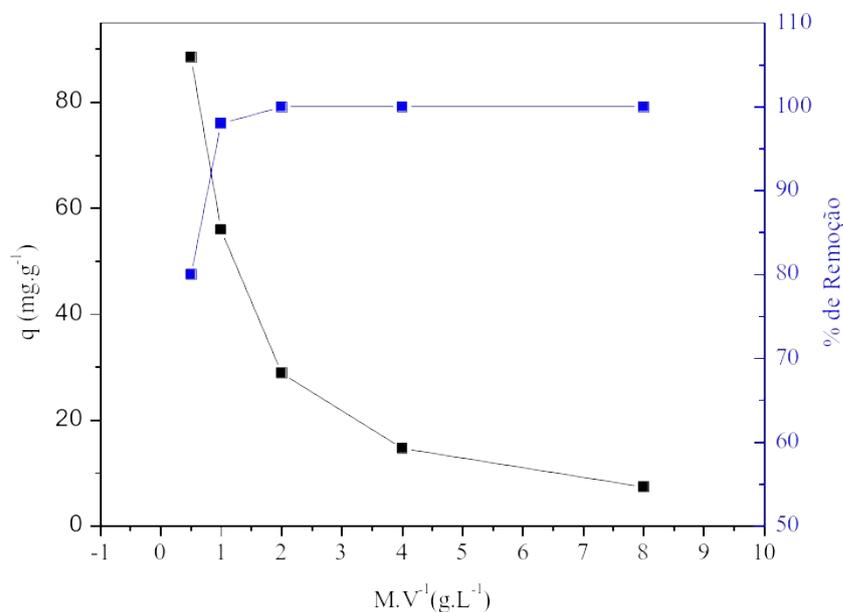
Fonte: Autora (2023).

Pode-se verificar pela Tabela 4, que a V.A na faixa avaliada, de modo geral, não apresentou influência sobre a adsorção dos íons analisados. Os valores de capacidade adsorptiva ficaram em torno de $25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ com baixa dispersão. Deste modo, a V.A. de 50 rpm foi a selecionada para os estudos seguintes, uma vez que apresentou menor dispersão quando comparado aos ensaios sem agitação.

4.4.2 Influência da relação massa de adsorvente e volume de solução

Visando obter a melhor relação entre a capacidade adsorptiva e o percentual de remoção foi avaliada a influência da relação massa de adsorvente e volume de solução (m/V) sobre o processo adsorptivo do íon Cd^{2+} no $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Influência da relação massa do adsorvente e volume da solução no processo adsorptivo do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V.A = 50 \text{ rpm}$, $t = 3 \text{ h}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 5$.



Fonte: Autora (2023).

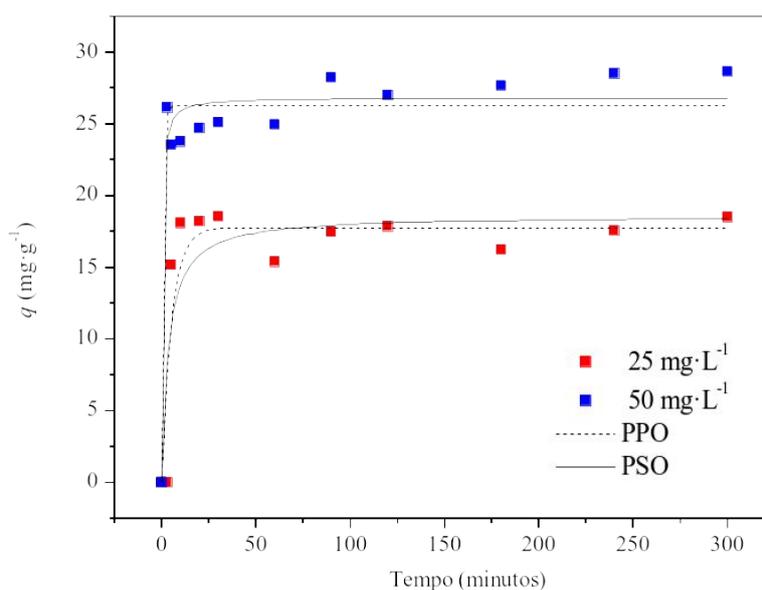
Como visto na Figura 7, à medida que relação m/V aumenta a capacidade adsorptiva diminui, conforme a Equação 1 do item 2.2 a massa de adsorvente utilizada no processo adsorptivo é inversamente proporcional ao q . Segundo Somyanonthanakun *et al.* (2023) em altas quantidades de biomassa provocam uma redução da área de interação com o adsorvato pelo aumento da interação eletrostática, gerando uma inibição da adsorção do íon metálico,

Pode ser observado ainda na Figura 7, que a relação m/V é diretamente proporcional ao percentual de remoção, pois seu valor aumenta com a elevação da relação até $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, com remoção de 100% do íon Cd^{2+} . Além disso, constatou-se que a relação de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ponto mais próximo da interseção, mesmo apresentando remoção superior a 90%, deixou um residual de Cd^{2+} de $1,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ valor acima do especificado na resolução CONAMA N° 430/2011 (concentração de $\text{Cd}^{2+} < 0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para descarte em corpos receptores. Dessa forma, como em $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ foi a menor relação m/V em que ocorreu remoção superior do íon metálico para uma concentração inicial de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esta relação foi a selecionada para os estudos posteriores.

4.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Após as condições experimentais definidas foram realizados estudos para avaliar o comportamento da evolução cinética da adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. As curvas da evolução cinética estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Evolução cinética da adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Condições: $C_0 = 25$ e $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 3$ a 300 min , $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$.



Fonte: Autora (2023)

Por meio da Figura 8 constatou-se uma influência direta da concentração inicial no valor de q no equilíbrio. Observou-se também que a evolução cinética foi rápida nos primeiros minutos com o equilíbrio sendo atingido em 90 minutos. De acordo com Ke *et al.* (2021), essa adsorção rápida pode ser atribuída a grande quantidade de sítios ativos presentes no adsorvente, que contribui para a adsorção dos íons metálicos.

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros calculados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira (PPO) ordem e pseudo-segunda ordem (PSO) através da regressão não-linear.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

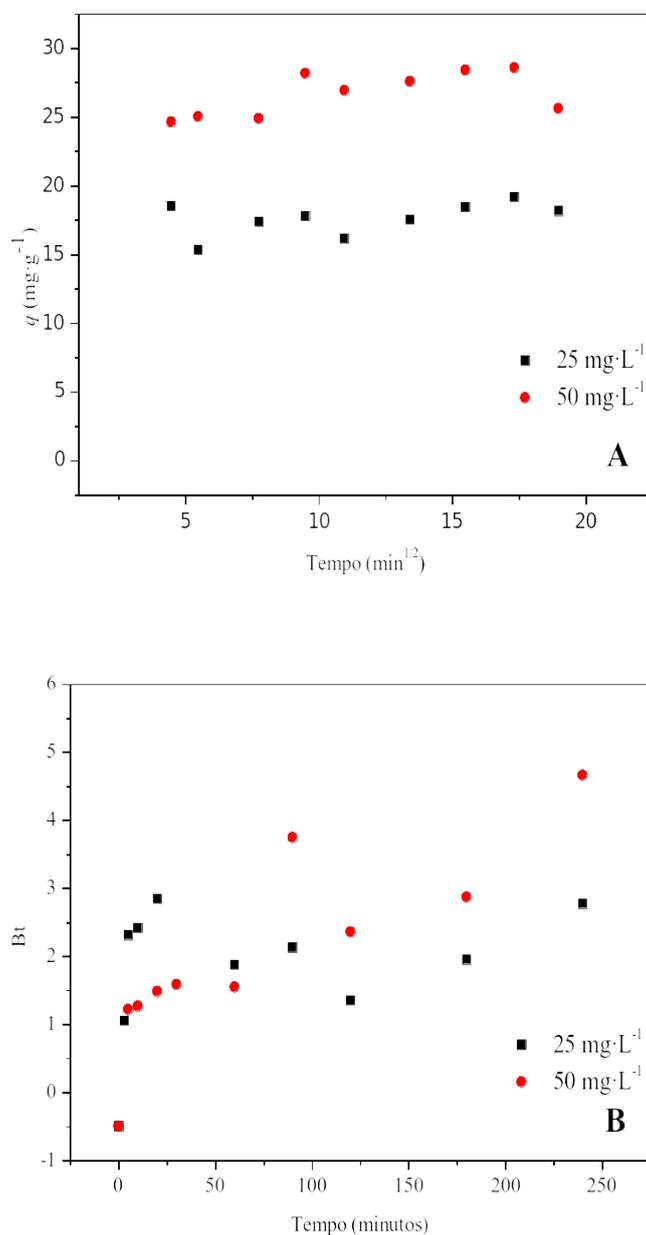
Modelo	Parâmetro	$\text{C}_{\text{Cd}^{2+}} \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	
		25	50
PPO	q_{exp}	$18,7 \pm 0,01$	$27,2 \pm 0,01$
	$K_f \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,18 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,3$
	$q_e \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	18 ± 1	$26,2 \pm 0,5$
	R^2	0,9186	0,9417
	RSS	0,8959	0,3315
PSO	$K_s \text{ (g}\cdot\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	$0,0149 \pm 0,008$	$0,114 \pm 0,076$
	$q_e \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	19 ± 1	$26,7 \pm 0,6$
	R^2	0,9357	0,9511
	RSS	0,9175	0,2718

Fonte: Autora (2023).

De modo geral, como indicado na Tabela 5, os dados experimentais demonstraram um melhor ajuste ao modelo de Pseudo segunda ordem, com altos valores de R^2 e baixos RSS. Foi observado que o q obtido experimentalmente para as concentrações de 25 e 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi igual a 18,7 e 27,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, que são valores próximos aos que foram obtidos pelo modelo de PSO, confirmando o ajuste. Deste modo, a adsorção pode estar diretamente relacionada à capacidade adsortiva e ao número de sítios disponíveis, além de depender das interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Resultados similares foram obtidos por Chen *et al.* 2020, no processo adsortivo de Cd^{+2} em Biocarvão preparado a partir do talo de milho.

Os modelos de Weber Moris e Boyd também foram aplicados aos dados experimentais. Na Figura 9A é possível observar os gráfico q versus $t^{1/2}$ com a aplicação do modelo de Weber e Morris e na Figura 9B o gráfico Bt versus t com aplicação do modelo de Boyd.

Figura 9 – Modelos de Weber e Moris (A) e Boyd (B) aplicados aos dados cinéticos da adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Condições: $C_0 = 25$ e $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 3$ a 360 min , $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$.



Fonte: Autora (2023).

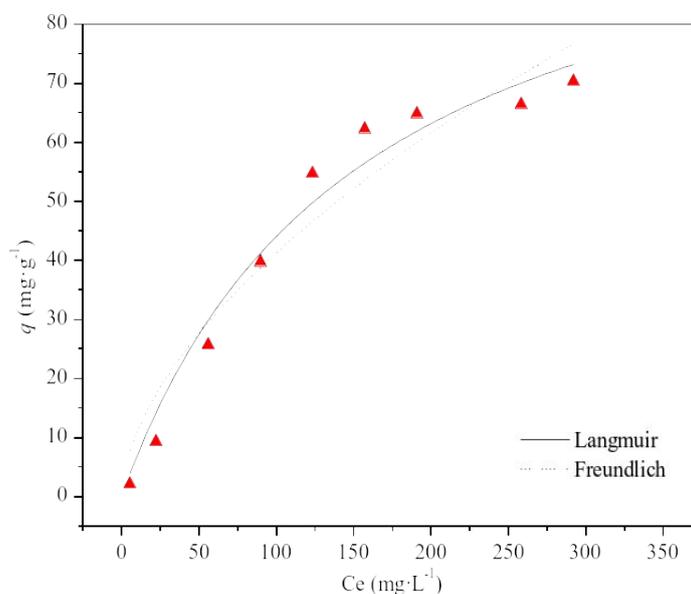
Pelo ajuste ao modelo de Weber e Moris na Figura 9A foi possível constatar apenas o estágio de equilíbrio do processo de adsorção, este estágio é controlado principalmente pela saturação dos sítios ativos disponíveis e pela diminuição da concentração do adsorvato na solução. Além disso, adsorção rápida pode ser explicada pela alta afinidade do íon pelos

grupos funcionais orgânicos presentes na superfície do adsorvente, conforme indicado nas análises de FT-IR. Na Figura 9B, ajuste ao modelo de Boyd, é possível notar que os resultados experimentais não seguem uma relação linear com a origem, o que sugere que a difusão intrapartícula e a difusão externa (através do filme) são etapas controladoras do processo de adsorção. Priya *et al.* (2022) obtiveram resultados semelhantes ao utilizar cinza de casca de arroz para adsorver íons Cr^{6+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} .

4.6. ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO

A análise do equilíbrio de adsorção é uma ferramenta valiosa para compreender como um adsorvente se comporta em relação a diferentes concentrações de adsorvato. Na Figura 10, é possível visualizar os resultados obtidos a partir do estudo de equilíbrio de adsorção dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

Figura 10 - Equilíbrio de adsorção dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Condições: $C_0 = 6$ a $336 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $V.A = 50 \text{ rpm}$.



Fonte: Autora (2023).

Por meio da Figura 10, pode-se verificar que os modelos matemáticos estudados descrevem o comportamento do processo de adsorção. No entanto, o modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado na representação da forte interação entre o adsorvente e adsorvato, apresentando um melhor ajuste aos dados experimentais. Os resultados da regressão não linear, que permitem calcular os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, estão disponíveis na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

Modelo	Parâmetro	Valores
Langmuir	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$0,006 \pm 0,002$
	$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	111 ± 6
	R^2	0,9712
	RSS	0,4521
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n}\cdot(\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}^{-1})$)	$2,9 \pm 1,3$
	n	$2 \pm 0,2$
	R^2	0,9268
	RSS	0,9103

Fonte: Autora (2023).

Pode ser observado na Tabela 6, que o valor para a constante n , do modelo de Freundlich, indica uma adsorção favorável. No entanto, os resultados mostraram que o modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste, com um valor mais elevado para R^2 e menor para RSS. Esses resultados indicam que o processo de adsorção dos íons Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ocorre preferencialmente em monocamada, com uma distribuição equivalente entre os sítios ativos para comportar um íon.

Uma comparação dos resultados obtidos neste estudo com dados apresentados em artigos da literatura está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação dos resultados com trabalhos da literatura que utilizaram biocarvão para remoção dos íons Cd^{2+}

Adsorvente	$C_{\text{O máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	t_{eq} (min)	pH	m/V ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Modelo	Autor
Bambu (Pirólise)	798	14,6	1440	5	2	Langmuir	ZHANG <i>et al.</i> (2017)
Resíduo de pinheiro (Pirólise)	360	85,8	120	5	1,4	Langmuir	PARK <i>et al.</i> (2019)
Galho de macieira (Ativado com $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	250	116	720	4	1	Langmuir	WANG <i>et al.</i> (2022)
Casca de amendoim (Ativada com H_3PO_4)	336	111	90	5	2	Langmuir	Este estudo

Fonte: Autora (2023).

Conforme apresentado na Tabela 7, os valores obtidos neste estudo estão de acordo com os dados encontrados na literatura, onde trabalhos que utilizaram uma concentração inicial de Cd^{2+} maior apresentaram menor capacidade adsorptiva, evidenciando a adsorção eficaz do

material em estudo. Além disso, pode-se notar que, de modo geral, o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio foi menor em comparação com os resultados relatados em outros trabalhos.

4.7 AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE

Com o objetivo de verificar a viabilidade de reutilização do adsorvente, foram executados experimentos sob as melhores condições identificadas por Santos (2021). A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir desses experimentos.

Tabela 8 - Percentual de adsorção e dessorção do íon Cd^{2+} nos ciclos de adsorção/dessorção. Condições: $C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 90 \text{ min}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Condições		1º Ciclo adsorção	1º Ciclo dessorção	2º Ciclo adsorção	2º Ciclo dessorção	3º Ciclo adsorção
C_{HCl} ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	V.A (rpm)	100%	-	-	-	-
0,1	0	100%	96%	98,5%	99%	66,6%
0,5	0	100%	100%	52,2%	-	-
0,1	100	100%	100%	61,6%	-	-
0,5	100	100%	100%	51,5%	-	-

Fonte: Autora (2023)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 8, no primeiro ciclo de adsorção foi obtido 100% de remoção dos íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, no 1º ciclo de dessorção independentemente da concentração de HCl utilizada, agitação foi dispensável quando a concentração de HCl utilizada foi de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. No entanto, no segundo ciclo de adsorção a taxa foi significativamente menor em comparação ao primeiro ciclo para o HCl $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em ambos os ensaios. Zhang *et al* (2019) explicaram que isso se deve à preferência de adsorção dos íons H^+ em relação ao íon Cd^{2+} . Os íons H^+ competem pelos mesmos sítios ativos do íon avaliado, e isso é favorecido pelo seu menor raio de hidratação e pela alta eletronegatividade.

Este efeito foi menor para o HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em agitação, diante desses resultados, o segundo ciclo de adsorção foi realizado apenas para esta condição. No segundo ciclo de dessorção, foram obtidos valores semelhantes aos do primeiro ciclo. No entanto, no terceiro ciclo de adsorção, observou-se uma redução de cerca de 30% nos valores em comparação ao primeiro ciclo. Portanto, com base nos resultados obtidos, o estudo foi concluído e evidenciou-se a necessidade de avaliar outros tipos de eluentes em estudos futuros.

5 CONCLUSÃO

Desse modo, entre os materiais estudados, o adsorvente ativado com H_3PO_4 apresentou a maior capacidade de adsorção, devido à sua estrutura mesoporosa e à presença de grupos oxigenados em sua superfície.

A velocidade de agitação, na faixa estudada, não apresentou influência sobre o processo de adsorção do íon Cd^{2+} pelo $\text{CA}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. Sendo assim, foi selecionada para trabalho a que apresentou maior valor e menor dispersão entre os dados experimentais quando comparado ao sistema sem agitação. A relação massa de adsorvente e volume de solução selecionada foi a de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, a menor relação em que ocorreu remoção superior a 90% do íon Cd^{2+} , além de ser o ponto mais próximo da interseção das curvas de porcentagem de remoção e capacidade adsortiva.

A cinética de adsorção apresentou uma rápida remoção nos primeiros minutos, devido à grande quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente, atingindo o equilíbrio em 90 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados, o que indica que a adsorção é proporcional ao número de sítios livres e depende das interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorvato. A análise dos modelos de Weber e Morris e de Boyd permitiu concluir que o processo de adsorção é predominantemente influenciado pela saturação dos sítios ativos disponíveis e pela diminuição da concentração do adsorvato na solução. Além disso, os resultados sugerem que tanto a difusão intrapartícula quanto a difusão externa através do filme são etapas controladoras do processo de adsorção.

No estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, sugerindo uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato e uma adsorção preferencial em monocamada, com capacidade adsortiva máxima de $111 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O processo de dessorção, no qual foi utilizado um volume de eluente 2,5 vezes menor que o de adsorção, possibilitou a recuperação do adsorvente. No entanto, causou uma diminuição na eficiência de adsorção a partir do terceiro ciclo.

Dessa forma pode-se afirmar que o adsorvente obtido através da ativação da casca de amendoim com H_3PO_4 apresenta potencial técnico para remoção do íon Cd^{2+} de meios aquosos e, portanto, pode ser considerado um candidato promissor para ser utilizado como adsorvente em processos de tratamento de efluentes industriais que contenham esse tipo de contaminante.

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, S. M.; IDOWU K. S.; ADEJUWON O. M.; ADEYEMI-ADEJOLU, T. A. A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents. **Resources, Environment and Sustainability**, v. 1, 100001, 2020.
- AMALINA, F.; RAZAK, A. S. A; KRISHNAN, S.; ZULARISAM A.W.; NASRULLAH, M. The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment - A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, 101259, 2022.
- ATKINS, P. JONES, L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 6aed. Porto Alegre: Bookman, 2017. p.676-678.
- BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; LAKSACI, H.; TRARI, M. The removal and adsorption mechanisms of free amino acid 1-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H₃PO₄ activation: Regeneration study: Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, v. 114, p. 102791, 2019.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURANVALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. In: Reference Module in Chemistry, **Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier**, p. 1–21, 2019.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011
- BRISHTI, R. S.; KUNDU, R; HABIB, M. A; ARA, M. H. Adsorption of iron(III) from aqueous solution onto activated carbon of a natural source: Bombax ceiba fruit shell. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100727, 2023.
- BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and environmental safety**, 148, p. 702–712, 2018.
- CALVO-MUÑOZ, E. M.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass Waste Carbon Materials as adsorbents for CO₂ Capture under Post-Combustion Conditions. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–14, 19, 2016.
- CAMPOS, N.F.; BARBOSA, C.M.B.M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M.; DUARTE, M.M.M.B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.
- CHAI, W. S.; CHEUN, J. Y.; KUMAR, P. S.; MUBASHIR, M.; MAJEED, Z.; BANAT, F.; HO S.-H.; SHOW, P. L. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 2021.
- CHEN, G.; WANG, C.; TIAN, J.; LIU, J.; MA, Q.; LIU, B.; LI, X. Investigação da remoção de íons cádmio da água por biocarvões derivados de diferentes matérias-primas. **Journal of water process engineering**, v. 35, p. 101223, 2020.

CHEN, X.; HOSSAIN, M. F.; DUAN, C.; LU, J.; TSANG, Y. F.; ISLAM, M. S.; ZHOU, Y. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135545, 2022.

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

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, Brasília, DF, v. 8, safra 2020/21, n. 7, sétimo levantamento, abr. 2021. Boletim de Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, acessado em 17/08/2021 <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos>, 2021.

CRINI, G.; LICHTFOUSEWuttichai, E. WILSON, L.D.; MORIN-CRINI N. Adsorventes convencionais e não convencionais para tratamento de águas residuais. **Environ Chem Lett**, v. 17, p. 195–213, 2019.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, e. 1–3, p. 135-224, 2001.

DUC, P. A.; DHARANIPRIYA, P.; VELMURUGAN, B. K.; SHANMUGAVADIVU, M., Groundnut shell -a beneficial bio-waste. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v. 20, 101206, 2019.

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

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

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. B. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Reduction**, 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 Cd²⁺. Dissertação de Mestrado. Recife-PE: UFPE, 2016.

GEORGIEVA, V. G.; GONSALVES, L.; TAVLIEVA, M. P. Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells. **Journal of molecular liquids**, vol. 312, no. 112788, p. 112788, 2020.

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

HAYAT, M. T.; NAUMAN, M.; NAZIR, N.; ALI, S.; BANGASH, N. Environmental Hazards of Cadmium: Past, Present, and Future. **Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants**. c 7, p 163–183, 2019

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

HOOSER, S. B. Cadmium. **Veterinary Toxicology**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 417–421.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: Documento de caráter orientativo**. DOQ-CGCRE-008. p. 1-30, 2020. Revisão 09 – Junho 2020.

KE, Y.; CUI, S.; FU, Q.; HOUGH, R.; ZHANG, Z.; LI, Y. -F. Effects of pyrolysis temperature and aging treatment on the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ by coffee grounds biochar. **Chemosphere**.v. 296, 2022.

LAGERGREN, S.Y. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenka Vetenskapsakademens Handlingar**, v.24, p.1-39, 1898.

LIU, C.; ZHANG H. -X. Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 10, i. 2, 107393, 2022a

LIU, P.; RAO, D.; ZOU, L.; TENG, Y.; YU, H. Capacity and potential mechanisms of Cd(II) adsorption from aqueous solution by blue algae-derived biochars. **Science of The Total Environment**. v. 767, 2021

LIU, T.; LAWLUVY, Y.; SHI, Y.; IGHALO, J.O.; HE, Y.; ZHANG, Y.; YAP, P. S. Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. **J. of Environmental Chemical Engineering**. v. 10, p. 106502, 2022b.

MURAD, H. A.; AHMAD, M.; BUNDSCHUH J.; HASHIMOTO, Y.; ZHANG, M.; SARKAR B.; OK Y. S. A remediation approach to chromium-contaminated water and soil using engineered biochar derived from peanut shell. **Environmental Research**, v. 204, Part B, p. 112125, 2022.

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

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, 2019.

PARK, J.-H.; WANG, JJ; KIM, S.-H.; KANG, S.-W.; JEONG, CY; JEON, J.-R.; PARQUE, KH; CHO, J.-S.; DELAUNE, RD; SEO, D.-C. Características de adsorção de cádmio de biochars derivados de vários resíduos de pinheiro e temperaturas de pirólise. **Journal of colloid and interface science** , vol. 553, pág. 298–307, 2019.

PETROVIĆ, M.; ŠOŠTARIĆ, T.; STOJANOVIĆ, M.; MILOJKOVIĆ, J.; MIHAJLOVIĆ, M.; STANOJEVIĆ, M.; STANKOVIĆ, S. Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays*

l.) as a novel biosorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 407-416, 2016.

PRIYA A.; YOGESHWARAN V.; RAJENDRAN, S.; HOANG, T.K.; SOTO-MOSCOSO, M.; GHFAR, A.A.; BATHULA, C. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr^{6+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) adsorption from aqueous medium using rice rusk ash: Kinetic and thermodynamic approach. **Chemosphere**, v. 286, parte 3, 2022.

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

RAI, M. K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; MEENA, R.; CHAKRABORTY, S.; SINGH, R. S.; RAI, B. N. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H_3PO_4 . **Resource-efficient technologies**, vol. 2, p. S63–S70, 2016.

RAY, S. S.; GUSAIN, R.; & KUMAR, N. Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. **Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification**, c. 5, p. 101–118, 2020.

RICO, X.; GULLÓN, B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C.; YÁÑEZ, R. Valorization of peanut shells: Manufacture of bioactive oligosaccharides. **Carbohydr. Polym.** v. 183, p.21–8. 2018,

SAEED, A. A. H.; HARUN, N. Y.; NASEF, M. M. ; AL-FAKIH A.; GHALEB, A. A. S.; AFOLABI H. K. Removal of cadmium from aqueous solution by optimized rice husk biochar using response surface methodology. **Ain Shams Engineering Journal**. v.13, i.1, p. 101516, 2022.

SANTOS, V.H. Resíduos agroindustriais como precursores para preparação de materiais adsorventes visando à remoção de íons $\text{Cd}(\text{II})$ e $\text{Pb}(\text{II})$ em sistema de mistura binária. Dissertação de mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

SHAN, R.; SHI, Y.; GU, J., WANG, Y.; YUAN, H. Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, i. 5, p. 1375-1383, 2020.

SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, p. 11947,2018.

SOMYANONTHANAKUN, W.; AHMED, R.; KRONGTONG, V.; THONGMEE, S. Studies on the adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: kinetic, isotherm and desorption. **Chemical Physics Impact**, n. 100181, p. 100181, 2023.

SULTANA, M.; ROWNOK, M. H.; SABRIN, M.; RAHAMAN, M. H.; ALAM, S. M. N. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner engineering and technology**, vol. 6, no. 100382, p. 100382, 2022.

SUN, D.; LI, F.; JIN, J.; KAN, S.; ELTOHAMY, H. M.; HE, M.; LIANG, X. Qualitative and quantitative investigation on adsorption mechanisms of Cd(II) on modified biochar derived from co-pyrolysis of straw and sodium phytate. **Science of The Total Environment**, v.829, 2022.

TAN, Y.; WAN, X.; NI, X.; WANG, L.; ZHOU, T.; SUN, H.; WANG, N.; YIN, X. Efficient removal of Cd (II) from aqueous solution by chitosan modified kiwi branch biochar, **Chemosphere**. v. 289, p.133251, 2022.

THAKUR A. K.; SINGH R. RAVI; PULLELA T.; PUNDIR V. Green adsorbents for the removal of heavy metals from Wastewater: A review. **Materials Today: Proceedings**. v. 57, Part 4, p.1468-1472, 2022.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TRIPATHI, A.; RAWAT, R. M. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 6, e. 6, 2015.

USDA - United States Department of Agriculture – IPAD International Production Assessment Division. Diponível em: <https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?>. Acessado em: 15/12/2021.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. January, p. 122156, 2020.

WANG, Q.; DUAN, C.-J.; XU, C.-Y. GENG, Z.-C. Efficient removal of Cd(II) by phosphate-modified biochars derived from apple tree branches: Processes, mechanisms, and application. **Science of The Total Environment**, v. 819 ,152876, 2022a.

WANG, Q.; WANG, Y.; YANG, Z.; HAN, W.; YUAN, L.; ZHANG, LI.; HUANG, X. Efficient removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions by mango seed biosorbent. **Chemical Engineering Journal Advances**. v. 11, 100295, 2022b.

YIN, K.; WANG, J.; ZHAI, S.; XU, X.; LI, T.; SUN, S.; XU, S.; ZHANG, X.; WANG, C.; HAO, Y. Adsorption mechanisms for cadmium from aqueous solutions by oxidant-modified biochar derived from *Platanus orientalis* Linn leaves. **Journal of Hazardous Materials**. v 428, p.128261, 2022.

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

ZARE E. N.; MOTAHARI A.; SILLANPÄÄ M. Nano-adsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**. v. 162, p. 173-195, 2018.

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. **Bioresour Technol**, v. 238, p. 352-360, 2017.

ZHANG, H.; REYNOLDS M. Cadmium exposure in living organisms: A short review. **Science of The Total Environment**, v. 678, p. 761-767, 2019.

ZHANG, J.; HU, X.; ZHANG, K.; XUE, Y. Desorption of calcium-rich crayfish shell biochar for the removal of lead from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 417-423, 2019.

ZUO, H.; XIA, Y.; LIU, H.; LIU, Z.; HUANG, Y. Preparation of activated carbon with high nitrogen content from agro-industrial waste for efficient treatment of chromium (VI) in water. **Industrial crops and products**, v. 194, no. 116403, p. 116403, 2023.

ZUO, W. Q.; CHEN, C.; CUI, H. J.; FU, M. L. Enhanced removal of Cd(II) from aqueous solution using CaCO₃ nanoparticle modified sewage sludge biochar. **RSC Adv.** v. 7, p. 16238-16243, 2017.