



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS



TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO MENDONÇA

**UTILIZAÇÃO DE CINZAS RESIDUAIS DE OLARIA DO VALE DO ASSU COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE COBRE (II) DE EFLUENTES
CONTAMINADOS.**

MOSSORÓ/RN
2024



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS



TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO MENDONÇA

UTILIZAÇÃO DE CINZAS RESIDUAIS DE OLARIA DO VALE DO ASSU COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE COBRE (II) DE EFLUENTES CONTAMINADOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA Campus Mossoró, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Patrícia Mendonça Pimentel - UFERSA.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva - UFERSA.

MOSSORÓ/RN
2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

M539u Mendonça, Tereza Noêmia Tavares da Fonsêca Melo.
Utilização de cinzas residuais de olaria do
Vale do Assu como adsorvente para remoção de cobre
(II) de efluentes contaminados. / Tereza Noêmia
Tavares da Fonsêca Melo Mendonça. - 2024.
75 f. : il.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel.
Coorientadora: Francisco Wilton Miranda da
Silva .
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Cinzas residuais. 2. Adsorção. 3. Metais
pesados. 4. Cobre. I. Pimentel, Patrícia Mendonça,
orient. II. Silva, Francisco Wilton Miranda da,
co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO MENDONÇA

UTILIZAÇÃO DE CINZAS RESIDUAIS DE OLARIA DO VALE DO ASSU COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE COBRE (II) DE EFLUENTES CONTAMINADOS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA Campus Mossoró, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 30/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Patrícia Mendonça Pimentel – UFERSA
Orientadora

Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva – UFERSA
Co-orientador

Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo – UFERSA
Membro Interno

Prof.^a Dr.^a Flávia de Medeiros Aquino – UFPB
Membro Externo

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre iluminar meus passos e me abençoar para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, ao meu marido e aos meus amigos pelo companheirismo, amor e compreensão.

A minha Orientadora Prof.^a Dr.^a Patrícia Mendonça Pimentel e meu Co-orientador Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva, pelo conhecimento compartilhado, pela orientação, competência, dedicação e profissionalismo.

Aos técnicos de laboratório José Gustavo Lima de Almeida, Francisco Leonardo Gomes Menezes e Paula Romyne de Moraes Cavalcante, pela valiosa contribuição neste trabalho, pelo apoio nas análises e pela disponibilidade.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais na pessoa do Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo pela colaboração.

A UFERSA e todo o corpo docente, pelo comprometimento com a qualidade do ensino.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Obrigado a todos que de forma direta ou indiretamente fizeram com que esse trabalho se tornasse possível.

MENDONÇA, T N T DA F M. **Utilização de cinzas residuais de olaria do Vale do Assu como adsorvente para remoção de cobre (II) de efluentes contaminados.** 2024. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, RN. 2024.

RESUMO

A rápida expansão das atividades industriais tem contribuído para o aumento da concentração de metais pesados em águas residuais. Neste contexto, vários métodos estão sendo estudados para remoção deste poluente. Dentre os métodos avaliados, a adsorção é um método bastante utilizado oferecendo significativas vantagens: capacidade de remoção de poluentes mesmo em baixas concentrações e a possibilidade de utilizar resíduos naturais como bioadsorventes. Uma das atividades econômicas mais desenvolvidas no interior do Rio Grande do Norte é a produção de cerâmica vermelha e a maior parte de suas indústrias usam como fonte energética a queima da biomassa. O resíduo sólido resultante desta combustão, completa ou incompleta, são cinzas residuais que são comumente descartadas sem qualquer tipo de controle ambiental. Na perspectiva do aproveitamento tecnológico dessas cinzas, o presente trabalho visa a reutilização das cinzas residuais como adsorvente para remoção de cobre (II) em solução aquosa. Nesta pesquisa, as cinzas residuais foram obtidas em uma cerâmica do polo do Vale do Açu, localizada no interior do estado do Rio Grande do Norte. O material foi caracterizado por diversas técnicas de caracterização: fluorescência de raios X, determinação de propriedades texturais, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga zero. Os experimentos de adsorção em sistema de banho finito avaliaram a influência do pH, a cinética e a isoterma de adsorção. Os modelos ajustados aos dados de equilíbrio foram avaliados quanto ao melhor ajuste pelo critério de Akaike, mostrando que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção. Sendo o modelo de Langmuir o mais adequado nas isotermas de adsorção. Os resultados mostram as condições ótimas para adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} em cinzas residuais nos ensaios utilizando soluções sintéticas foram: pH 5,5; $t=20$ min. e $T=45$ °C. Com adsorção favorável, exotérmica, espontânea e característico de possíveis mudanças na estrutura adsorvato-adsorvente. Conclui-se que é possível utilizar as cinzas residuais como material adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com metal pesado, cobre (II).

Palavras-chave: Cinzas residuais. Adsorção. Metais pesados. Cobre.

MENDONÇA, T N T DA F M. **Use of residual ash from the Assu Valley pottery as an adsorbent for copper (II) removal of contaminated effluents.** 2024. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, RN. 2024.

ABSTRACT

The rapid expansion of industrial activities has contributed to the increase in heavy metal concentration in wastewater. In this context, several methods are being studied to remove this pollutant. Among the evaluated methods, adsorption is a widely used method offering significant advantages: ability to remove pollutants even at low concentrations and the possibility of using natural residues as bioadsorbents. One of the most developed economic activities in the interior of Rio Grande do Norte is the production of red ceramics and most of its industries use as energy source the burning of biomass. The solid residue resulting from this combustion, complete or incomplete, is residual ash that is commonly disposed of without any kind of environmental control. In the perspective of technological utilization of these ashes, this work aims at reusing the residual ash as adsorbent for removal of copper (II) in aqueous solution. In this research the residual ash was obtained from a pottery of the Açú Valley pole, located in the interior of the state of Rio Grande do Norte. The material was characterized by several characterization techniques: X-ray fluorescence, determination of textural properties, scanning electron microscopy and zero charge point. The adsorption experiments in finite bath system evaluated the influence of pH, kinetics and adsorption isotherm. The models adjusted to the equilibrium data were evaluated for the best fit by Akaike's criterion, showing that the pseudo-first order model was the one that best described the adsorption kinetics. Being the Langmuir model the most suitable in the adsorption isotherms. The results show the optimal conditions for adsorption of metal ions Cu^{2+} in residual ash in the tests using synthetic solutions were: pH 5.5; $t = 20$ min. and $T = 45$ °C. With favorable, exothermic, spontaneous and characteristic adsorption of possible changes in the adsorbent-adsorbent structure. It is concluded that it is possible to use the residual ash as adsorbent material for the treatment of effluents contaminated with heavy metal, copper (II).

Keywords: Residual ash. Adsorption. Heavy metals. Copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Algarobeira (<i>Prosopis juliflora</i>).....	19
Figura 2 - Cajueiros (<i>Anacardium occidentale</i>) no interior de Pernambuco.....	20
Figura 3 – Classificação de isothermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas (ISO 9277:2022).	30
Figura 4 – Representação dos tipos de isothermas de acordo com a espontaneidade da adsorção.	38
Figura 5 - Peneiras de Tyler com diferentes diâmetros de partículas.....	44
Figura 6 – Amostra da cinza residual utilizada nos experimentos.	44
Figura 7 - Espectrometria de Absorção Atômica utilizado.	45
Figura 8 - Dessecador, balão volumétrico com a solução e a água deionizada.....	47
Figura 9 – Amostras em rotação no shaker por 60 minutos à agitação de 160 rpm a temperatura de 25 °C (±0,5).....	49
Figura 10 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para o adsorvente CR com ampliação de 200 (a), 1.000 (b), 5.000 (c) e 20.000 (d) vezes.	55
Figura 11 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPCZ) para a CR.	56
Figura 12 - Isothermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K obtida para a cinza residual.....	57
Figura 13 - Sistema CR-Cu ²⁺ (a), após centrifugação (b), a CR impregnada de Cu ²⁺ retida no filtro (c) e a amostra após a filtração (d).	59
Figura 14 - Evolução da cinética de adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual (C ₀ = 123 mg.L ⁻¹ , T = 25 °C (± 0,5), agitação = 160 rpm, pH = 5,5 e Tempo = 2 a 90 min).	61
Figura 15 – Isothermas linearizadas de Langmuir para adsorção do Cu ²⁺ em cinza residual.	63
Figura 16 – Comparação das isothermas de adsorção do cobre II em cinza residual, concentração inicial de 10 a 500 mg/L, dosagem do adsorvente de 0,1 g do cinza residual, pH natural, agitação de 160 rpm e tempo de equilíbrio de 20 min.....	64
Figura 17 - Gráfico ln K _L versus T ⁻¹ para determinação da entalpia do íon metálico Cu ²⁺	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cenário dos três principais polos cerâmicos do Rio Grande do Norte.....	18
Tabela 2 – Fatores que favorecem a espontaneidade.....	42
Tabela 3 - Composição química da amostra cinza residual por fluorescência de raios X..	53
Tabela 4 – Propriedades texturais obtidas pelo ensaio de adsorção de N ₂ a 77 K.	57
Tabela 5 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II). ...	58
Tabela 6 - Concentrações finais para o cobre e seus percentuais de remoção em cada pH.	60
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual (C ₀ = 123 mg.L ⁻¹ , T = 25 °C (± 0,5), agitação = 160 rpm, pH = 5,5 e Tempo = 2 a 90 min).....	61
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos para adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.....	62
Tabela 9 -Valores do fator de separação (R _L) para adsorção do íon metálico Cu ²⁺ em cinza residual.....	65
Tabela 10 - Quantidade adsorvida de Cu ²⁺ na concentração de equilíbrio de 50 mg/L.	65
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos íons metálicos Cu ²⁺ sobre cinzas residuais.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
BEN	Balanco Energético Nacional
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CaO	Óxido de cálcio
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CR	Cinza residual da queima da biomassa de algaroba e cajueiro
CRCu	Cinza residual impregnada com cobre
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobre II Trihidratado
EMPRABA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
HCl	Ácido Clorídrico
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
K_2O	Óxido de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de magnésio
N_2	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
PAM	Pesquisa Agrícola Municipal
PEI	Porcelain Enamel Institute
PCZ	Ponto de carga zero
R_L	Fator de separação ou fator de equilíbrio
S_{BET}	Área Superficial BET
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SiO_2	Dióxido de silício
SrO	Óxido de estrôncio

VBPI

Valor Bruto da Produção Industrial

UFERSA

Universidade Federal Rural do Semi-Árido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA.....	18
3.2 ALGAROBEIRA.....	19
3.4 CAJUEIRO	20
3.5 BIOMASSA.....	21
3.6 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR METAIS PESADOS	21
3.6.1 Metais pesados	22
3.6.2 Cobre.....	22
3.7 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE METAIS.....	23
3.7.1 Troca iônica.....	24
3.7.2 Filtração por membranas	24
3.7.3 Precipitação química	25
3.7.4 Adsorção	26
3.8 ADSORÇÃO	26
3.8.1 Fatores que influenciam na adsorção	27
3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES	27
3.9.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	27
3.9.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
3.9.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	29
3.9.4 Área Superficial (S_{BET}).....	30
3.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
3.10.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	34
3.10.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	35
3.10.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	36
3.10.4 Modelo de Avrami	36
3.11 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	37
3.11.1 Modelo de Langmuir	39
3.11.2 Modelo de Freundlich	40

3.12 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	43
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.2.1 Processamento do resíduo após coleta	44
4.2.2 Análise dos íons cobre	45
4.2.3 Caracterização do adsorvente	45
4.2.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	46
4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.2.3.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	46
4.2.3.4 Área superficial (S_{BET}).....	47
4.2.4 Preparo da solução sintética de cobre.....	47
4.2.6 Ensaios de adsorção.....	48
4.2.6.1 Influência da massa de adsorvente	48
4.2.6.2 Avaliação da influência do pH da solução no processo	49
4.2.7 Estudo cinético e Modelagem cinética	50
4.2.7.1 Estudo cinético	50
4.2.7.2 Modelagem cinética.....	50
4.2.7.3 Critério de seleção dos modelos	50
4.2.8 Estudo termodinâmico	52
4.2.8.1 Estudo termodinâmico.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	53
5.1.4 Área superficial (S_{BET}).....	57
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	58
5.2.1 Influência da massa de adsorvente.....	58
5.2.2 Avaliação da influência do pH da solução no processo	59
5.3 ESTUDO CINÉTICO	60
5.3.1 Estudo cinético para o Cobre	60
5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	62
5.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	66
6 CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional associado ao desenvolvimento tecnológico tem aumentado a demanda por produtos em diversos setores das indústrias. Embora esse crescimento seja positivo para economia de um país, as atividades industriais geram impactos negativos ao meio ambiente. Nesse contexto, um dos problemas mais graves que afligem a sociedade é a contaminação química, de natureza orgânica ou inorgânica, resultante dos despejos residenciais e industriais. Entre as indústrias, destacam-se os setores de petróleo, pesticidas, farmacêuticas entre outras (REIS et al., 2022). Esses tipos de efluentes contêm diversas substâncias tóxicas, extremamente nocivas ao ser humano, que, quando descartadas diretamente no ambiente, podem causar doenças graves e contaminar diferentes ecossistemas, como o aquático, provocando a morte de seres vivos na região afetada (ARAÚJO JÚNIOR E PEREIRA, 2021).

Dentre os poluentes dos efluentes industriais, estão os metais pesados, os quais compreendem um grupo de elementos químicos com relativa alta densidade, alguns muito tóxicos, mesmo em baixa concentração. O aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas está relacionado com a atividade industrial, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (NASCIMENTO et al., 2019).

A presença de alguns metais é essencial para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, porém, a maioria quando ingeridos em concentrações demasiadas, são acumulativos e danosos para os seres vivos. Arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, manganês, mercúrio, níquel, tálio e zinco são exemplos dos mais tóxicos e cancerígenos que podem existir em efluentes. Os metais não são facilmente eliminados do corpo humano ocasionando doenças ou envenenamento (NASCIMENTO et al., 2019). Essas substâncias demasiadamente tóxicas não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa maneira, não devem ser descartados na rede pública para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico.

Considerando o problema exposto, evidencia-se a necessidade de empregar métodos de tratamento que venham reduzir ou eliminar a presença de metais pesados como poluentes de efluentes e cursos de água. Métodos como troca iônica, filtração por membranas, precipitação química e adsorção vem sendo estudados. Porém, devido à grande variação na composição dos efluentes industriais não existe um método de tratamento universal que responda a todas as

demandas encontradas, ocorrendo muitas pesquisas para o aperfeiçoamento das tecnologias existentes.

A adsorção tem sido considerada como um excelente método para tratar efluentes contendo metais, oferecendo significativas vantagens em relação aos métodos convencionais. Muitos pesquisadores têm relatado a viabilidade da utilização de vários adsorventes de baixo custo derivados de materiais naturais (resíduos sólidos industriais, subprodutos agrícolas, algas, etc.) como precursores. Esses adsorventes podem ser sintetizados a partir de cascas, endocarpos ou caroços oriundos da biomassa, corriqueiramente tratados como resíduos e sem valor de mercado. O baixo custo destes aliados à sua boa capacidade de adsorção, vem tornando-os uma alternativa viável e eficaz para a remoção de corantes, fármacos, pesticidas, hormônios e metais tóxicos em efluentes industriais (MARCON et al, 2023).

No Nordeste brasileiro desenvolveu-se a cultura do caju, sendo este fruto e seus derivados, uma importante fonte de renda para esta região, gerando empregos tanto no campo como nas indústrias (BRAINER & VIDAL, 2018). O Brasil está entre os 10 maiores produtores de castanha de caju no mundo, e de acordo com os dados da Pesquisa Agrícola Municipal – PAM (IBGE, 2024), a área ocupada com cajueiro no Brasil em janeiro 2024, foi calculada em 443.416 mil ha; desse total, 99,7% está localizado no Nordeste.

Um das atividades econômicas desenvolvida no interior do Rio Grande do Norte é o polo ceramista; a maior parte de suas indústrias usam a biomassa, madeira, como fonte energética. De acordo com o Balanço Energético Nacional do ministério das minas e energia (BEN, 2023), o consumo da biomassa como fonte de energia corresponde a 9 % da matriz energética brasileira, dos quais 7,1 % correspondem ao total consumido pela indústria ceramista. As cinzas da biomassa é o resíduo sólido decorrente da combustão completa ou incompleta da madeira; composta de uma mistura heterogênea de composição variável com componentes orgânicos e inorgânicos (FONSECA & HANISCH, 2018).

As cinzas que são descartadas sem qualquer tipo de controle ambiental instigam as pesquisas para sua reutilização e minimização dos danos ao meio ambiente. Estima-se que só na região do Vale do Açu a produção de cinzas é da ordem de 240 m³ por mês, sendo tal região responsável pelo consumo de 20,62 % (INT, 2012) da lenha consumida pelo setor ceramista do estado do Rio Grande do Norte.

O presente trabalho avaliou a utilização das cinzas da biomassa, resíduo da indústria ceramista, comum na região do semi-árido nordestino do Brasileiro, visando à obtenção de um novo adsorvente para a remoção do cobre através de processo de adsorção, promovendo uma

utilização desses resíduos da cadeia produtiva regional, reduzir o impacto ambiental ocasionado pela destinação inadequada e gerar valor agregado ao material. Este metal foi escolhido por ser tóxico e frequentemente encontrado em concentrações consideráveis nos efluentes industriais (ex. galvanoplastia, metalúrgica).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo aproveitar cinzas residuais das olarias do Vale do Assú, caracterizá-los e utilizá-lo para remediação de efluentes do semiárido contaminados com cobre (II).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o adsorvente usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-x (FRX), Área Superficial (BET) e ponto de carga zero (PCZ);
- Determinar as curvas cinéticas de adsorção ajustando os modelos matemáticos aos dados experimentais;
- Determinar os melhores modelos de isotermas de equilíbrio para descrever o equilíbrio de adsorção do cobre e níquel no adsorvente em estudado;
- Realizar estudo termodinâmico da adsorção do cobre pelas cinzas residuais de olarias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será mostrado uma revisão bibliográfica sobre o adsorvente e adsorvato utilizadas neste trabalho, algumas tecnologias para remoção dos metais em meio aquoso, as técnicas de caracterização, os modelos cinéticos e de isotermas de adsorção, e o critério adotado para a seleção do melhor modelo.

3.1 INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA

A indústria da cerâmica vermelha é o conjunto de materiais empregados com bastante frequência na construção civil, como blocos, telhas, tijolos maciços, tubos para saneamento, elementos de enchimentos (laje), *green wall*, elementos vazados e argila expandida. Está presente também em itens de uso doméstico, como filtros e painéis de barro. São denominados de cerâmica vermelha devido à presença de compostos ferrosos que lhe aferem coloração avermelhada. (SEBRAE, 2015).

Conforme dados de 2015 do SEBRAE, o segmento é responsável por 4,8% da indústria da construção civil do país, gerando aproximadamente 300 mil empregos diretos e 1,5 milhão de empregos indiretos, onde a maioria das empresas é de pequeno e médio porte. O setor ceramista vermelho apresenta faturamento de ordem dos 18 bilhões, refletindo cerca de 1% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI).

Segundo estudo do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do ano de 2012, a região Nordeste apresentou um aumento da participação relativa no número de empresas (15,7%). O Rio Grande do Norte possui 170 cerâmicas com um setor bem difundido ao longo de seus principais polos: Vale do Açu, Grande Natal, Seridó. A Tabela 1 apresenta um resumo do cenário dos principais polos.

Tabela 1 - Cenário dos três principais polos cerâmicos do Rio Grande do Norte

	Vale do Açu	Grande Natal	Seridó
Número de empresas	33	38	88
Número de empregados	1.400	1.200	3.500
Produção (milheiro/mês)	24.000	17.000	64.000
Consumo de lenha (m³/mês)	20.000	17.000	60.000

Fonte: Adaptado de INT, 2012.

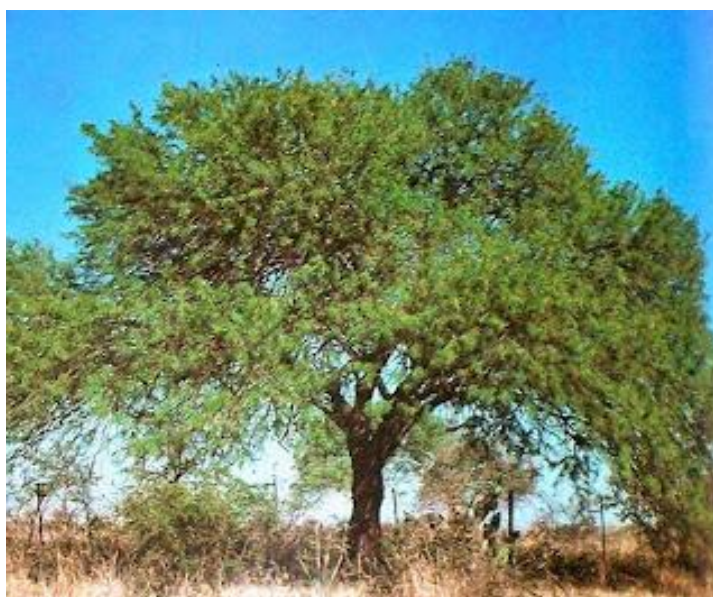
A indústria de cerâmica vermelha utiliza combustível em veículos e máquinas e, principalmente, nos processos de secagem e queima do produto. O processo de queima é

considerado a principal etapa da fabricação de produtos cerâmicos, envolvendo, no geral, mais de 95% de toda a energia consumida. Os outros 5% estão associadas à secagem dos produtos (HENRIQUES JR ET AL, 2015). Segundo os dados do BEN publicados em 2023, referentes ao ano base de 2022, o consumo de lenha lidera com 49,9% do total usado pelo setor ceramista. No Rio Grande do Norte, as principais espécies usadas para a produção de lenha são a algarobeira e o cajueiro.

3.2 ALGAROBEIRA

A algarobeira (*Prosopis juliflora*) é uma leguminosa que foi introduzida no Nordeste Brasileiro na década de 1940, com sementes oriundas do Peru e Sudão. Estima-se que ela foi cultivada em uma área de 150.000 hectares no semiárido nordestino. Seu cultivo foi interrompido devido a problemas relacionados à sua toxicidade relacionado ao consumo de suas vagens pelo rebanho bovino, porém, a planta se espalhou como invasora em basicamente toda a região, especialmente em margens de rios e áreas com presença de água. Trata-se de uma árvore xerófila com crescimento rápido, variando de 8 a 12 metros de altura. Devido a sua facilidade de manejo, seus frutos são usados para alimentação de várias criações pecuárias (TABOSA et al. 2006). A Figura 1 mostra a algarobeira.

Figura 1 - Algarobeira (*Prosopis juliflora*).



Fonte: RANGEL, 2014.

Devido à baixa produção de madeira nas vegetações naturais do semiárido, o cultivo da algarobeira encontrou mais um motivo a ser difundido, pois sua madeira é durável sendo usada na construção rural, bem como para a produção de carvão e lenha (RIBASKI, 2009). Segundo Pereira e Lima (2002), o teor de produção de cinzas é de 1,2%, tal taxa se mostra menor que outras espécies vegetais usadas em outras partes do mundo, conferindo assim a algaroba uma ótima característica para seu uso como fonte de energia.

3.4 CAJUEIRO

O cajueiro (*Anacardium occidentale*) é uma planta nativa do Nordeste brasileiro com apreciável capacidade adaptativa a solos de baixa fertilidade, a temperaturas elevadas e ao estresse hídrico, a Figura 2 mostra a planta cajueiro. Devido a essas características, o cajueiro se tornou uma importante fonte de renda para os estados do Nordeste, sobretudo para aqueles que possuem regiões semiáridas (SERRANO; PESSOA, 2016). O cajueiro oferece matérias-primas que dão origem a inúmeros produtos. O pseudofruto ou pedúnculo, além de ser consumido *in natura*, é aproveitado na obtenção de diversos alimentos. A lenha, decorrente da poda e, principalmente, da substituição da copa de cajueiros, é largamente utilizada em fornos de cerâmicas e padarias (MONTENEGRO; LIMA; PARENTE, 2010).

Figura 2 - Cajueiros (*Anacardium occidentale*) no interior de Pernambuco.



Fonte: NOVAES; NOVAES, 2021.

3.5 BIOMASSA

A biomassa é uma fonte primária de energia, não fóssil, que se constitui em matéria orgânica de origem animal ou vegetal e é designada para o aproveitamento energético. A biomassa contém energia guardada sob a forma de energia química. Em relação a sua origem, as biomassas para fins energéticos podem ser classificadas nas categorias de biomassa energética florestal, seus produtos e subprodutos ou resíduos; biomassa energética da agropecuária, as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e rejeitos urbanos (BEN, 2023).

3.6 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES POR METAIS PESADOS

A contaminação por metais pesados tem sido uma das principais preocupações da humanidade na atualizada. A contaminação dos ecossistemas aquáticos pode acontecer através das chuvas que transportam os metais que são encontrados naturalmente em rochas ou no solo (forma natural); ou através de atividades agrícolas, esgotos, descarte de efluentes industriais, dentre outras (forma artificial) (ARAÚJO JÚNIOR E PEREIRA, 2021).

Além disso, o conceito de metais pesados pode ser mais abrangente devido ao impacto ao meio ambiente e à saúde humana resultante de seu descarte. O termo “metais pesados” não se refere fundamentalmente a metais, no entanto a “elementos químicos potencialmente tóxicos, dentre os quais se destacam o arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, manganês, mercúrio, níquel, tálio e zinco” (ARAÚJO JÚNIOR E PEREIRA, 2021).

Apesar de serem encontrados naturalmente no meio ambiente, em grandes quantidades esses elementos tornam a água e os alimentos inadequados para o consumo, podendo causar disfunções no sistema nervoso e aumentar a incidência de câncer (CÉSAR et al., 2011).

Barros et al., (2015) diz que mesmo sendo protegidas as águas superficiais e as águas subterrâneas podem ser poluídas ou contaminadas quando os poluentes atravessam a porção não saturada do solo. As principais fontes potenciais de contaminação das águas superficiais são:

(...) os lixões; aterros mal operados; acidentes com substâncias tóxicas; atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, produtos, efluentes e resíduos em atividades industriais, como indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, eletroeletrônicas, alimentícias, galvanoplastias, curtume, etc.; atividades minerárias que expõem o aquífero; sistemas de saneamento

“in situ”; vazamento das redes coletoras de esgoto; o uso incorreto de agrotóxicos e fertilizantes; assim como a irrigação que pode provocar problemas de salinização ou aumentar a lixiviação de contaminantes para a água subterrânea; e outras fontes dispersas de poluição.

A qualidade da água está diretamente ligada ao bem-estar dos seres vivos. Devido aos graves problemas que os metais tóxicos causam aos seres vivos é necessário remover esses poluentes dos efluentes, antes de descartá-los. No Brasil, a resolução nº 430/2011, que complementa a resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta as condições para o lançamento de efluentes, determinando as concentrações máximas permitidas desses metais (CONAMA, 2011). A Portaria de Consolidação nº 5/2017 estabelece o limite máximo permitido de concentração dos metais tóxicos na água potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

3.6.1 Metais pesados

Os metais pesados são naturalmente encontrados na crosta terrestre em baixas concentrações, mas são considerados perigosos devido à não biodegradabilidade e alta solubilidade, o que acarreta o acúmulo no meio ambiente. São compostos químicos que geralmente apresentam eletronegatividade e número atômico acima de 20, como também possuem densidade acima de 5 g/cm³. Apesar de sua toxicidade, alguns organismos vivos, necessitam desses metais para realizar suas atividades metabólicas (MISHRA et al., 2019).

Ramos et al (2020) definem metais pesados como um grupo de compostos químicos comuns e não-biodegradáveis. Quando em elevadas concentrações, exercem efeitos tóxicos sobre animais e plantas, embora alguns desses metais podem ser benéficos, quando em concentrações baixíssimas (RAMOS et al, 2020).

3.6.2 Cobre

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, o cobre (Cu) apresenta peso molecular de 63,54 g/mol sendo último metal de transição da primeira série do bloco *d* localizado no grupo 11, conhecido como o grupo dos metais de cunhagem (Cu, Ag, Au) tem número atômico (*Z*) = 29. Ainda que apresente configuração eletrônica $[Ar] 3d^{10} 4s^1$, sua

química é controlada pelo Cu (II), cuja configuração eletrônica é $[Ar] 3d^9$, com subnível $(n - 1)d$ incompleto e, portanto, um elemento de transição.

O cobre tem uma abundância relativa na crosta terrestre de 68 ppm, calculasse que cerca de 50% de todos os depósitos de metal encontram-se na forma de calcopirita ($CuFeS_2$), um mineral sulfetado com 35% de cobre ligado ao ferro. Sendo largamente empregado na indústria de geração e transmissão de energia elétrica em virtude da associação de duas propriedades marcantes, alta condutividade elétrica ($61,7 \text{ S m mm}^{-2}$) e resistência à corrosão ($E_r^\circ = +0,34 \text{ V}$), esclarecendo a extensa extração e beneficiamento de seus minerais. Em torno de 80% da produção primária de cobre decorre de minerais sulfetados, contudo de baixa qualidade, com cerca de 0,5 - 2,0% do metal, uma etapa prévia de enriquecimento para alcançar o concentrado com cerca de 20 - 30% de cobre. Em tal caso, o processo utilizado de reciclagem e refino é o pirometalúrgico. Os 20% restantes da produção primária de cobre são provenientes de minerais oxidados de baixo teor de cobre e, nesse caso, o processo mais protegido para a proteção é o hidrometalúrgico (SILVA et al., 2019).

Há mais de seis mil anos o cobre é conhecido e utilizado pela civilização, principalmente em sua forma metálica e como componente de ligas especiais. Em Química, o cobre é um elemento importante devido a dois fatores. O primeiro e fundamental fator é que sais de cobre apresentam baixa toxicidade e são relativamente acessíveis economicamente, facilitando o acesso e o uso (SILVA et al., 2019).

3.7 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE METAIS

Determinados setores industriais têm descartado diferentes metais nos mananciais, em quantidade superior à aceitável, ocasionando contaminação ambiental. Atualmente, os métodos convencionais utilizado para a redução da concentração de metais pesados em águas e efluentes apresentam dificuldades de aplicação e custo elevado, além de suas eficiências serem relativamente baixas, não alcançam a remoção total dos íons metálicos, produzindo substâncias tóxicas que carecem ser eliminadas através do emprego de um novo processo de remoção (LI et al., 2008).

Dentre os vários métodos de descontaminação de efluentes, os mais comuns para remoção de metais tóxicos são a adsorção, precipitação química, coagulação e floculação, métodos eletroquímicos, filtração por membrana, troca iônica e biorremediação. Cada método exhibe limitações, como: alto custo, dificuldade de remoção de poluentes em baixas

concentrações, ampla quantidade de lodo gerado no processo, métodos de operação instáveis, inviáveis para uso em escala industrial (ALAM et al., 2020).

O uso de biomassas em processo de adsorção de metais surge como alternativa aos processos tradicionais, pois estes materiais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais.

Existem diferentes técnicas para remoção de metais tóxicos das águas e cada uma delas tem suas vantagens e desvantagens. Aqui será destacado algumas delas.

3.7.1 Troca iônica

O processo de troca iônica tem sido amplamente empregado na remoção de metais pesados de águas residuais devido à sua excelente taxa de remoção, maior capacidade de tratamento e cinética rápida. A troca iônica envolve uma reação reversível, onde os íons (cátions ou ânions) em solução são substituídos por íons semelhantes ligados a um material insolúvel (resina de troca iônica). As matrizes das resinas de troca iônica são geralmente formadas por material orgânico sintético ou zeólitas inorgânicas de origem natural, estas têm a função específica de remover os metais pesados dos efluentes (ALAM et al., 2020).

É um método eficaz e amplamente utilizado para remoção de metais tóxicos de águas residuais. Entretanto, a regeneração das resinas de troca iônica necessita da utilização de produtos químicos, gerando poluição secundária grave, necessitando de tratamento adequado. Além disso, é um processo inviável para tratamento em escala industrial, devido ao grande volume de água residual com baixa concentração de íons metálicos, isso aumenta o custo desse método, pois é necessária uma grande quantidade de resina para tratar (VARDHAN, 2019).

3.7.2 Filtração por membranas

A filtração por membrana é uma técnica de separação por pressão cada vez mais utilizada no tratamento de águas/ águas residuais municipais e industriais e tem fornecido uma alternativa acessível para a recuperação sustentável de água. Além da remoção de metais pesados, a desinfecção também ocorre nesta técnica. A filtração por membrana separa a

partícula com base em seu tamanho, concentração da solução, pH e pressão aplicada (CHAVES et al, 2022).

Os principais processos de separação por membrana que são utilizados industrialmente são: osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e eletrodialise. A osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração são processos de separação por membranas semelhantes, diferindo somente no diâmetro dos poros (MOHAMMED; SAHU, 2019). A eletrodialise é um processo eletroquímico que utiliza membrana de troca iônica para separar os íons da água residual, pelo meio da aplicação de um potencial elétrico entre o anodo e o cátodo. Quando os ânions ficam retidos na membrana, os cátions passam por ela, ou vice-versa (ALAM et al., 2020).

A remoção dos metais tóxicos das águas residuais por separação com membranas é um método eficaz, com baixo consumo de energia, fácil operação, alta seletividade para uma grande variedade de metais. No entanto, é um processo complexo com alto custo, devido à preparação das membranas, facilidade de as membranas incrustarem e a necessidade de descarte ou tratamento adequado do concentrado rejeitado (VARDHAN et al, 2019).

3.7.3 Precipitação química

A precipitação química é método bastante utilizado atualmente na remoção de metais tóxicos, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de produtos químicos ao efluente, alterando o pH de modo tenha a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Porém, há a necessidade de etapas subsequentes após esse processo, por exemplo, a sedimentação e filtração que são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada (CAROLIN et al, 2017).

O principal problema encontrado na utilização da precipitação química é a produção de lodos. A quantidade de lodo produzida é bastante significativa e deve ser levada em consideração no dimensionamento do sistema de tratamento e disposição final. A utilização da precipitação química no tratamento de efluentes remove, além de metais, outros compostos inorgânicos, sólidos suspensos, óleos e graxas (FREE, 2013).

3.7.4 Adsorção

O processo de adsorção é constatado atualmente como o método de tratamento mais econômico, eficiente e seletivo para a remoção de metais pesados de águas residuais. Este processo proporciona flexibilidade na operação e design na recuperação completa de metais pesados de águas residuais. A adsorção é uma operação de transferência de massa sólido-líquido, onde o metal pesado (adsorbato) migra das águas residuais para a superfície sólida (chamada adsorvente) e então ligado devido à adsorção química ou física sobre a superfície adsorvente (VARDHAN et al, 2019).

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são a sílica-gel, o carvão ativado, a alumina ativada e as peneiras moleculares. Todavia, novos métodos vêm sendo estudados para o uso de adsorção na remoção de metais tóxicos usando bioadsorventes, contudo, para que o processo seja eficiente, alguns critérios devem ser obedecidos na escolha de um adsorvente, pois este deve apresentar alta seletividade, alta capacidade, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades (PEREIRA et al., 2014).

3.8 ADSORÇÃO

De acordo com Ruthven (1984), a adsorção é uma operação de separação por transferência de massa, que estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, proporcionando a separação dos componentes desses fluidos. Os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa e quanto maior for esta superfície externa, por unidade de massa sólida, mais propícia será a adsorção. A substância que se concentra na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente.

O adsorvato pode aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas: adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. A adsorção física é um processo reversível, podendo o adsorvente ser regenerado, ocorre quando o adsorvato se encontra ligado à superfície do adsorvente por interações fracas que possuem a mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals (OLIVEIRA, 2019). Já a adsorção química é irreversível e envolve interações fortes através de ligações químicas, caracterizado por altas

energias de adsorção. Tais ligações se formam através de transferência de elétrons entre soluto e superfície (RUTHVEN, 1984).

3.8.1 Fatores que influenciam na adsorção

São diversos os fatores que influenciam um processo de adsorção, tais como: pH da solução, concentração da espécie a ser adsorvida, temperatura, área de superfície do adsorvente, estrutura molecular do adsorvato, natureza do adsorvente e solubilidade do adsorvato. O tipo e a localização dos grupos funcionais presentes no adsorvente são responsáveis pela capacidade de adsorção. O tamanho dos poros do material adsorvente também é extremamente importante para a adsorção, além do tamanho das moléculas de adsorvato, moléculas com diâmetro menor, difundem-se com maior facilidade para o interior do adsorvente, aumentando a capacidade de adsorção (ALAM et al., 2020).

A estrutura molecular ou a natureza do solvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente a quantidade adsorvida é maior (OLIVEIRA, 2019).

3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

Devido à necessidade de escolher um material adequado baseado no desempenho do sistema em estudo, a área de análise e caracterização de materiais está ganhando interesse crescente. A caracterização pode incluir avaliações de propriedades mecânicas, elétricas, bioatividade, imunogenicidade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas ou até mesmo uma combinação de todas essas propriedades, dependendo das necessidades a que este material ou sistema será submetido. Algumas técnicas de caracterização de materiais serão mostradas a seguir.

3.9.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

De acordo com Callister e Rethwisch (2021) a espectroscopia por fluorescência de raios X é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras.

Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

Destaca-se por ser uma técnica instrumental, não destrutiva e por permitir a determinação simultânea de vários elementos com uma ampla faixa de números atômicos, de modo rápido e com baixo custo. A FRX permite identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações pelas intensidades dos raios X característicos emitidos por esses elementos após serem bombardeados por raios X com energia suficiente (CALLISTER E RETHWISCH, 2021).

3.9.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A principal função de um microscópio é tornar algo muito pequeno visível ao olho humano. O método mais comum e mais antigo é a lupa, que é seguida pelo microscópio óptico, que usa luz ultravioleta ou luz visível para iluminar um objeto. Os efeitos de difração, que ocorrem devido ao comprimento de onda da radiação incidente, determinam o limite máximo de resolução dos microscópios ópticos. Por causa disso, os microscópios ópticos tradicionais são limitados a um aumento de até 2000 vezes, pois mais do que isso, os detalhes mais minúsculos não são visíveis (KESTENBACH, 1994).

O Microscópio Eletrônico de Varredura é considerado um dos equipamentos mais flexíveis para examinar e estudar as propriedades microestruturais de materiais sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando observada as amostras. Instrumentos comerciais geralmente mostram valores entre 2 e 5 nm, mas instrumentos de pesquisa sofisticados podem alcançar resoluções superiores a 1 nm (NAGATANI et al., 1987).

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é baseado na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra em linhas sucessivas, ponto a ponto. Em seguida, o sinal gerado pelo detector é transmitido a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente. Um sistema de bobinas de deflexão pode guiar o feixe para varrer a superfície da amostra com base em uma malha retangular. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra produz o sinal de imagem. O sinal que o detector coleta é modulado pelo brilho do monitor, permitindo a observação. Um filamento de tungstênio (W) aquecido serve como fonte

de elétrons para a maioria dos instrumentos, que opera numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O aumento da tensão entre o filamento e o ânodo acelera o feixe. Uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm é então focalizada sobre a amostra. Os detectores adequados podem coletar elétrons e fótons da interação do feixe com a amostra e convertê-los em sinal de vídeo, para que isso ocorra, se a amostra não possuir condutividade esta deve passar pelo processo de metalização (recobrimento com ouro) ou recobrimento por carbono (DEDAVID et al., 2007).

3.9.3 Ponto de carga zero (PCZ)

Uma característica importante de materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pHPCZ). Este parâmetro representa o valor do pH quando um sólido não tem carga elétrica em sua superfície. Em outras palavras, a quantidade de cargas positivas é igual à quantidade de cargas negativas. O material sólido terá uma superfície carregada positivamente se o pH da solução for menor do que o pHPCZ do material sólido. No entanto, a superfície do material sólido será carregada negativamente se o pH da solução for maior do que o pHPCZ do material sólido. Este parâmetro é vital porque permite avaliar como o pH da solução em contato com o adsorvente afeta a eficiência da adsorção e prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH (SILVA et al., 2010).

O balanço das cargas elétricas de um adsorvente pode ser negativo, positivo ou nulo. Quando o balanço é nulo, ocorre o "ponto de carga zero", também conhecido como PCZ. Em outras palavras, as cargas negativas e positivas não diferem. Cada tipo de substância tem um valor de pH onde o valor em sua superfície corresponde ao valor pHPCZ. O valor pHPCZ dos materiais ácidos é menor que 7 enquanto o dos materiais básicos é maior que 7 (MORENO-CASTILLA, 2004).

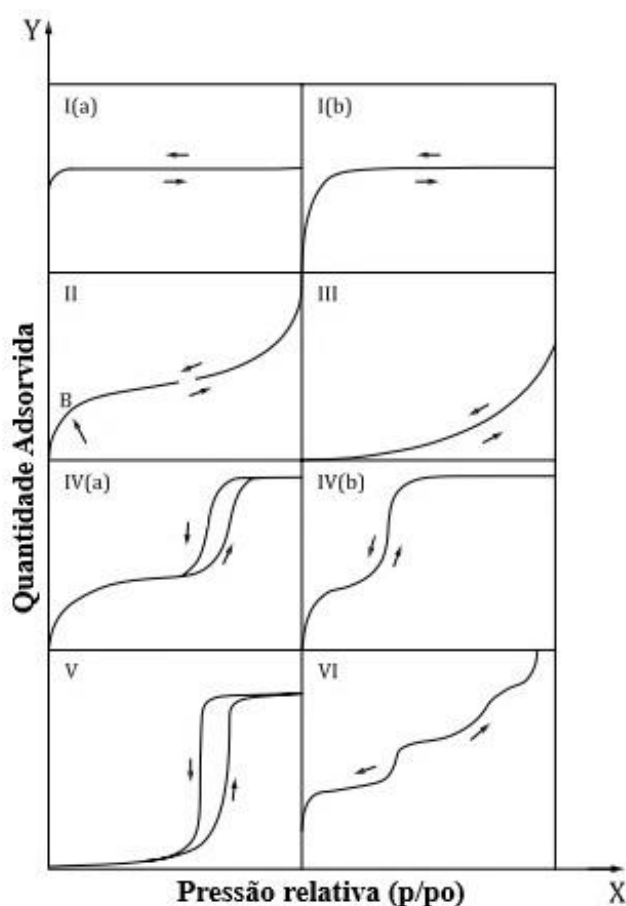
Os grupos funcionais que determinam as características ácidas e básicas, nas superfícies dos materiais podem ser divididos em dois grupos: A) ácidos: carboxílicos, lactonas, fenólicos, cetônicos, quinonas álcoois e éteres e B) básicos: óxidos, pironas e cromenos, além dos grupos cetona e éteres. O grupo A torna o material mais hidrofílico e ácido, diminuindo o valor do pH e do PCZ. Por outro lado, os complexos superficiais de oxigênio que formam o grupo B atuam como sítios básicos, se comportando como base de Lewis e recebendo prótons em solução (PRAHAS et al., 2008).

3.9.4 Área Superficial (S_{BET})

A adsorção física de um gás na superfície de um sólido determina a área superficial específica de um material. Isso é feito calculando a quantidade de gás adsorvida correspondente à camada monomolecular da superfície. A equação de isoterma de adsorção de BET (Brunauer, Emmett e Teller) é usada para tratar os dados. A capacidade de adsorção de um material adsorvente depende diretamente de sua área superficial, portanto, é essencial fazer uma análise detalhada do material usado em um processo específico (KHEZAMI et al., 2005).

O cálculo desta área geralmente usa o equilíbrio de adsorção de gás ou vapor em condições isotérmicas. O N_2 é geralmente usado para calcular a área superficial e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo BET. A avaliação visual das isotermas pode revelar informações sobre a área específica e a estrutura porosa existente no material utilizado, como ilustrado na Figura 3 (ROUQUEROL et al., 2014).

Figura 3 – Classificação de isotermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas (ISO 9277:2022).



Fonte: Adaptada de ISO 9277:2022.

As isotermas do tipo I são atribuídas a sólidos microporosos que têm superfícies externas muito pequenas. A única superfície exposta encontra-se dentro dos microporos. Uma vez que os microporos são preenchidos com o adsorbato, quase não há superfície disponível para adsorção adicional (ROUQUEROL et al., 2014).

As isotermas do tipo II geralmente ocorrem em materiais não porosos ou sólidos com macroporos. Ao atingir o ponto de inflexão, a primeira camada de cobertura fica completa. Ao aumentar a pressão relativa, o sólido será coberto por várias camadas até que sua quantidade seja infinita na saturação (ROUQUEROL et al., 2014).

As isotermas do tipo III, devido às forças de adsorção fracas, iniciam sua adsorção lentamente. No entanto, a taxa de adsorção aumenta com a área ocupada, resultando na formação de multicamadas. Além disso, este tipo de isoterma tem fortes interações adsorbato-adsorbato, que são mais fortes do que as interações adsorbato-adsorvente (ROUQUEROL et al., 2014).

As isotermas do tipo IV e V ocorrem em adsorventes mesoporosos. A cobertura de uma única camada é representada pela inflexão, que é o valor P/P_0 mais baixo. A histerese que são as curvas de adsorção diferentes das curvas de dessorção, não existindo a reversibilidade no processo, são representadas na segunda inflexão (ROUQUEROL et al., 2014).

Nas isotermas do tipo VI, no caso do sólido ser energeticamente uniforme, a pressão em que ocorre a adsorção é indicada pelas interações superfície-adsorbato. Ocorrendo a adsorção em multicamada. Estas isotermas são produzidas usando adsorventes de superfícies uniformes e não porosas (ROUQUEROL et al., 2014).

Como a capacidade de adsorção é uma das técnicas mais simples para caracterizar materiais, esta classificação é bastante útil. No entanto, os dados obtidos a partir desta capacidade de medição normalmente fornecem apenas uma estimativa da pureza e/ou evidência de consistência com uma estrutura conhecida, além de permitir a diferenciação entre diferentes estruturas (ROUQUEROL et al., 2014).

A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller foi criada para relacionar os valores das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Como resultado, o volume da monocamada (V_m) é obtido através do volume de gás adsorvido (V_g) a uma pressão específica, conforme a Equação 1. A Equação 2 pode então ser usada para calcular a área superficial (S_{BET}) (BRUNAUER et al., 1938).

$$\frac{1}{V_g \times \left(\frac{P_0}{P}\right)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N}{22,414} \quad (2)$$

Em que:

V_g = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato;

C = constante de adsorção;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área superficial BET.

A IUPAC classifica os poros de um material em macroporos ($> 50 \text{ \AA}$), mesoporos (entre 20 e $50 \text{ \AA}$) e microporos ($< 20 \text{ \AA}$). A literatura sobre trabalho em meio líquido emprega a maioria dos materiais macro ou mesoporosos. Em tal caso, a seletividade está mais relacionada às interações com os grupos superficiais do que ao tamanho do poro (DING; WANG, 2012).

Um material com uma grande área superficial não significa que toda essa área seja disponível para adsorção. Por exemplo, impedimento estérico e sítios não específicos para o adsorbato podem limitar o uso do material. Alterações na superfície do material também podem obstruir os poros, diminuindo a área superficial do material (NASCIMENTO et al., 2014).

3.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção prevê a taxa com que o adsorbato é adsorvido no material adsorvente, indicando o desempenho de adsorção em um sistema contínuo até o equilíbrio ser atingido, ou seja, enquanto a concentração de adsorbato na solução não se mantém constante (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019).

O estudo da cinética de adsorção é um recurso muito importante, pois além de permitir conhecer o tipo de interação adsorvente – adsorbato, por meio de parâmetros como velocidade e ordem da reação, permite ainda saber qual o tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio. Determinar como as taxas dependem do tipo de material adsorvente e da concentração do adsorbato em solução aquosa é essencial para investigar os melhores tempos e a eficiência de remoção no processo da adsorção, visando ainda à economia de tempo e gasto (ALAM et al., 2020).

A cinética de adsorção depende das interações adsorvato/adsorvente e das condições do sistema. Assim o mecanismo de sorção envolve frequentemente a reação química entre os grupos funcionais do adsorvente e os íons metálicos, formando complexos organo-metálicos, ou uma reação de troca catiônica. Neste sentido, é importante determinar de que forma a velocidade de sorção depende da concentração do adsorbato em solução e de que forma é afetada pela capacidade de adsorção ou pelo caráter do adsorvente (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019).

Para NASCIMENTO et al. (2020), quando o equilíbrio de adsorção é atingido tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) com a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Já para obter valores de q (Equação 3), é preciso fazer um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Em que:

q : capacidade de adsorção (mg. g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg. L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

A eficiência de adsorção é calculada a partir da Equação 4.

$$\%adsorção = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial, em mg/L ; e

C_e é concentração de equilíbrio, em mg/L .

Diversos modelos cinéticos foram propostos para descrever o processo de adsorção, tais como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Avrami.

3.10.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi descrito por Lagergren em 1898. Esse modelo considera que a capacidade de adsorção do adsorvente num sistema sólido-líquido é determinada pela taxa de ocupação dos sítios ativos do adsorvente e aplica-se melhor ao início da adsorção, que é onde a adsorção ocorre mais rapidamente. Sendo característicos de um processo de fisissorção. A representação matemática desse modelo é descrita pela Equação 5, também conhecida como equação cinética de Lagergren (ALI et al., 2016).

$$\frac{dq}{dt} = K_L (q_e - q_t) \quad (5)$$

Em que:

q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg/g);

K_L é a constante de pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1}); e

t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (h).

A integração da Equação 05 nas condições de $t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$, origina a Equação 06:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (06)$$

Rearranjando-se a Equação 06 numa forma não linear, tem-se a Equação 07:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \times t)] \quad (07)$$

A Equação de pseudo-primeira ordem de regra se aplica sobre a faixa de tempo inicial do processo de adsorção e a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente (ALI et al., 2016).

3.10.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem considera que a taxa de adsorção está relacionada à quantidade de sítios ativos presentes na superfície do material adsorvente, presumindo que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao quadrado dos sítios ativos desocupados. Esse modelo admite que o processo de adsorção é de natureza química, ocorrendo a adsorção através da troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato ou por forças de valência (ALI et al., 2016).

A taxa cinética de uma reação química é possível ser definida como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos por unidade de tempo. A concentração dos produtos não aparece na lei da taxa cinética, uma vez que a reação reversível não influencia na taxa global da reação. A ordem da reação e a constante de taxa de reação podem ser determinadas experimentalmente, pois a taxa de adsorção depende da capacidade de adsorção no equilíbrio e não da concentração do adsorvato e, assim, a capacidade de adsorção depende do tempo de reação. O modelo assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente e a equação rearranjada será igual a Equação 08:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (08)$$

Em que:

q_e é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, em mg/g, no equilíbrio;

q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em mg/g, no instante t ;

k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem, em g/mg.min⁻¹; e

t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato em minutos.

Integrando-se entre as condições de início e fim, $t = 0$; $q_t = 0$; $t = t$; $q_e = q_t$, obtém-se a Equação 09:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (09)$$

A taxa inicial de adsorção (h_0 , expressa em g/mg.min^{-1}) é obtida quando t se aproxima de zero, segundo a Equação 10.

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (10)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem admite que o processo de adsorção é de natureza química e envolve troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, além de cobrir toda a faixa de tempo de adsorção (ALI et al., 2016).

3.10.3 Modelo de difusão intrapartícula

Esse modelo avalia a probabilidade da resistência da difusão intrapartícula afetar a cinética do processo de adsorção e, é descrito pela Equação 11:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (11)$$

Em que:

q_t é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em mg/g , no instante t ;

k_{id} é a taxa de difusão intrapartícula, em $\text{g/mg.min}^{-1/2}$;

C é a constante relacionada com a espessura de camada de difusão (mg/g);

t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, em minutos.

Quando se constrói o gráfico de q_t em função de $\sqrt{t}$, seria aguardado um comportamento linear, porém o processo pode ser regido por múltiplas retas, indicando que a cinética possui várias taxas de adsorção.

3.10.4 Modelo de Avrami

O modelo cinético de Avrami sugere que no processo de adsorção podem ocorrer mudanças no mecanismo de adsorção, onde diversas ordens cinéticas ocorrem, alterando as interações que ocorrem entre adsorvato e adsorvente. Esse modelo é descrito por reações de ordens fracionárias, não segue um modelo cinético linear (TAN; HAMEED, 2017). A Equação 12 descreve este modelo como:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \exp(-k_{Av}t)^n \quad (12)$$

Em que:

q_t/q_e é a fração de adsorção no tempo t , em minutos;

k_{av} é a constante cinética de Avrami, em min^{-1} ; e

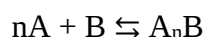
“ n ” é a ordem fracionária do processo, relacionado às mudanças de ordem de adsorção, de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

Para Karimi e Tavakkoli (2019), o mecanismo de adsorção pode seguir múltiplas ordens que são alteradas durante o contato do adsorvato com o adsorvente.

3.11 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção, assim como as curvas cinéticas, também são importantes para explicar as interações entre o adsorvato e o adsorvente, facilitando a compreensão do mecanismo de adsorção. A isoterma de adsorção é o método mais amplamente utilizado para representar os estados de equilíbrio de um sistema de adsorção. As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio existente entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a quantidade adsorvida na fase sólida, a uma dada temperatura (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

As isotermas são uma forma de obter uma avaliação quantitativa de um processo de adsorção, onde os modelos fornecem informações importantes para o projeto de um sistema de adsorção para descontaminação de efluentes, tais como: tipo de interação que pode ocorrer no processo de adsorção, a qualidade do adsorvente, que pode ser indicada pela capacidade máxima de adsorção em diferentes condições experimentais de adsorção, as características energéticas e de afinidade dos adsorventes pelo adsorvato (WANG; GUO, 2020). Geralmente, o equilíbrio entre o soluto e o adsorvente é representado por uma única isoterma de adsorção. E esse equilíbrio pode ser representado através da seguinte reação empírica:

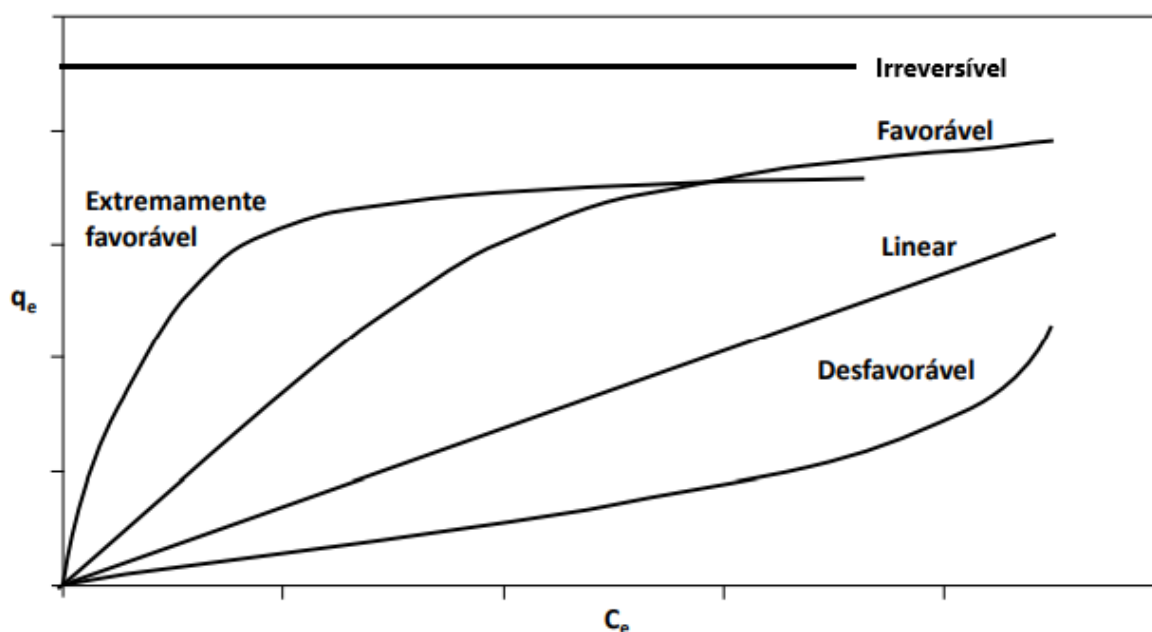


Em que B representa o adsorvente puro, A o soluto (adsorvato) que se pretende adsorver, presente no meio em estudo e A_nB o soluto na superfície do adsorvente.

É método mais utilizado para representar os estados de equilíbrio de um sistema de adsorção. Através dele é possível obter informações úteis sobre o adsorvato, o adsorvente e o processo de adsorção. Vários estudos já foram realizados utilizando os conceitos de isothermas e ao mesmo tempo várias tentativas foram feitas a fim de adequar às isothermas de adsorção, porém, até o momento, nenhuma equação que se ajustasse a todos os dados de adsorção foi desenvolvida (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

A Figura 4 mostra algumas das formas comuns de isothermas de adsorção, que incluem irreversíveis, fortemente favoráveis, favoráveis, lineares e desfavoráveis. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade de material adsorvido é proporcional à concentração do fluido. As isothermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. As isothermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido (MCCABE et al., 2005).

Figura 4 – Representação dos tipos de isothermas de acordo com a espontaneidade da adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

A isoterma experimental é fundamental para quantificar a capacidade de adsorção e portanto, tirar conclusões sobre qual é o adsorvente mais adequado e a quantidade de adsorvente necessária para uma dada separação. Portanto, as isothermas são essenciais na análise e projeto de sistemas de adsorção. Existem diversos modelos de isothermas, dentre eles as isothermas de

Langmuir e de Freundlich são mais usualmente relatadas na literatura para a avaliação da relação de adsorção adsorvente/adsorvato (WANG; GUO, 2020).

3.11.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido inicialmente para representar a adsorção gás-sólido, entretanto, funciona bem para sistemas sólido-líquido, onde a superfície do material sólido é homogênea. Esse modelo indica que na superfície do material adsorvente há um número definido de sítios ativos dispostos de forma homogênea, gerando a adsorção em monocamada, em consequência da não ocorrência de interação entre as moléculas adsorvidas no sólido com as moléculas presentes na fase líquida, além da energia de adsorção se manter constante (WANG; GUO, 2020).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 13:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

Em que:

q_e : é a quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente (mg/g) no equilíbrio;

q_{max} : é a capacidade máxima de adsorção do material (mg/g);

C_e : é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L);

K_L : é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/mg);

Os parâmetros q_{max} e K_L podem ser obtidos linearizando a Equação de Langmuir, conforme a Equação 14:

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

Com a representação gráfica desta Equação tem-se que, a inclinação da reta corresponde a $1/q_{max}$, e seu intercepto a $1/q_{max} \cdot K_L$.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L), que serve para constatar se a adsorção é favorável ou desfavorável e que tem por função prever a forma da isoterma de adsorção. A adsorção é considerada desfavorável quando o $R_L > 1$, para processos de adsorção linear $R_L =$

1, favorável quando $0 < R_L < 1$ e irreversível quando $R_L = 0$ (WANG; GUO, 2020). O valor de R_L é calculado pela Equação 15:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (15)$$

3.11.2 Modelo de Freundlich

A principal restrição do modelo empírico da isoterma de Freundlich, é que ele não prevê a saturação dos sítios, assim, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados os parâmetros. Este modelo estabelece um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato, e se o modelo admite adsorção em multicamadas (WANG; GUO, 2020). A capacidade de adsorção, q_e é dada pela Equação 16:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (L/g); e

“n” é um parâmetro empírico.

A constante K_F relaciona-se com a capacidade de adsorção e a constante “n” relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de “n” na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da Equação 17:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

O gráfico de $\ln q_e$ em função de $\log C_e$ é uma reta com intercepto igual a $\log K_F$ e inclinação $1/n$.

3.12 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH° (Entalpia padrão em J/mol), ΔS° (Entropia padrão em J/mol.K) e ΔG° (Energia Livre de Gibbs padrão em J/mol). Essas grandezas mostram se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Ademais, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente podem dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SAHMOUNE, 2019).

Parâmetros termodinâmicos como entropia e energia livre de Gibbs podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que, valores negativos da Energia Livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorptivo. A constante de equilíbrio de adsorção, neste caso pode ser definida pela Equação 18 (DEĞERMENCI et al., 2019).

$$K = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (18)$$

Em que:

q: é a capacidade adsorptiva (mg/g);

C é a concentração do soluto (mg/L);

K: é a constante que descreve o equilíbrio da adsorção (L/g).

Os valores experimentais de “K” são obtidos em baixas concentrações. Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção “K” pode-se determinar o valor de ΔG° pela Equação 19 (DEĞERMENCI et al., 2019).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (19)$$

Em que:

R é a constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol);

T é a temperatura absoluta em (K); e

“K” é a constante de equilíbrio.

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG° versus T , e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e pelo intercepto da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 20 (SAHMOUNE, 2019).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (20)$$

A equação de Van't Hoff (Equação 21) utilizada para o cálculo de ΔH° e ΔS° é obtida por meio da combinação das equações (19) e (20):

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (21)$$

Os valores dos parâmetros termodinâmicos, ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) foram obtidos através do gráfico $\ln K_D$ versus T^{-1} . Um valor negativo para a entalpia indica a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. O valor positivo indica a absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica (SAHMOUNE, 2019).

A variação de entropia (ΔS°) comprova mudanças na organização estrutural e energética do sistema durante o processo de adsorção. Valores negativos de ΔS° , indicam uma diminuição da aleatoriedade na superfície do adsorvente, já valores positivos de ΔS° , indicam possíveis mudanças na estrutura adsorvato-adsorvente, devido ao aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (DEĞERMENCI et al., 2019). A Tabela 2 apresenta os fatores de favorecem a espontaneidade da reação.

Tabela 2 – Fatores que favorecem a espontaneidade.

ΔH	ΔS	ΔG	Processo de adsorção
< 0	> 0	< 0	Espontâneo
> 0	> 0	> 0	Não Espontâneo
< 0	< 0	< 0	Espontâneo, Se $T\Delta S < \Delta H$
> 0	> 0	< 0	Espontâneo, Se $T\Delta S < \Delta H$

Fonte: Autoria própria.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O material usado como adsorvente foram as cinzas residuais de biomassa da algaroba e cajueiro, com granulometria selecionada pela peneira Tyler 200 (75 μ m). A cinza residual foi coletada em uma cerâmica pertencente ao polo cerâmico do Vale do Açu, localizada no município de Itajá- RN.

Os reagentes utilizados para os ensaios de adsorção seguem abaixo:

- Nitrato de Cobre II Trihidratado - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica. Pureza: 98%;
- Água deionizada
- HCl (1 mol/l)
- NaOH (1 mol/l)

Os equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica de precisão, (modelo AY220 - SHIMADZU);
- Estufa com circulação e renovação de ar (modelo TE-394/1 – TECNAL);
- Microscópio eletrônico de varredura (modelo VEGA3 LM – TESCAN);
- Série de Peneiras Granulométricas (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda);
- pHmetro TECNAL (modelo TEC-3MP);
- Shaker Solab (modelo SL – 222);
- Centrífuga;
- Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida (Varian AA240FS);
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (modelo EDX 7000 - SHIMADZU);
- Filtro de seringa PTFE FO 25 mm 0,45 μ m;
- Dessecador;
- Vidrarias em geral;
- Seringa descartável – 5 mL;
- Bomba a vácuo.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Processamento do resíduo após coleta

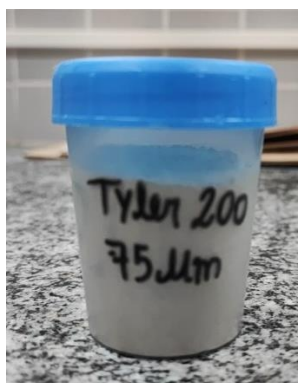
Após as cinzas terem sido coletadas, seu processamento ocorreu da seguinte forma: o resíduo foi peneirado em várias peneiras de Tyler (60,100,150 e 200), como mostra a Figura 5, disponibilizadas no Laboratório de Solos – UFERSA/Mossoró/RN. Por se tratar de um material muito fino, um pincel de cerdas macias foi usado para auxiliar a passar o material. Ao final, foi utilizado o resíduo que ficou retido na peneira de Tyler 200 com diâmetro de partículas de 75 μm , Figura 6. Antes de todos os experimentos a cinza passou por um processo de regeneração na estufa a 105 °C por 24 horas.

Figura 5 - Peneiras de Tyler com diferentes diâmetros de partículas..



Fonte: Autoria própria.

Figura 6 – Amostra da cinza residual utilizada nos experimentos.



Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Análise dos íons cobre

A concentração de íons de cobre e níquel nos ensaios de adsorção foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) é a técnica mais utilizada para análises elementares em concentrações da ordem de mg/L. A Figura 7 mostra o equipamento utilizado.

Figura 7 - Espectrometria de Absorção Atômica utilizado.



Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Caracterização do adsorvente

O adsorvente foi caracterizado pelas técnicas de fluorescência de raio-x (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (PCZ) e determinação de Área Superficial (BET).

4.2.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

De acordo com Callister e Rethwisch (2021), a fluorescência de raios-X (FRX) consiste na exposição de amostras a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, a fim de que seja determinada a composição química quantitativa e qualitativa da amostra. O equipamento utilizado foi Shimadzu modelo EDX-7000.

4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio TESCAN do Centro de Pesquisas Vegetais, Sociais e Aplicadas da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA., modelo VEGA3 LMU, com voltagem de 20 kV, distância de trabalho de 10,18 mm, feixe de elétrons secundários e ampliações de 200, 1.000, 5.000, 15.000 e 20.000 vezes. As amostras foram fixadas em um suporte de amostra, utilizando uma fita adesiva dupla face de carbono e posteriormente, metalizadas com ouro até a espessura de 9 nm utilizando um metalizador QUORUM TECHNOLOGIES LTD, modelo Q150R.

4.2.3.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (pHPCZ) que determina o pH no qual a presença dos cátions e ânions na superfície do adsorvente são equivalentes, ou seja, quando a carga é nula. Os ensaios foram realizados em triplicata adicionando 100 mg adsorvente em 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L, sob diferentes condições de pH inicial (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de 1,0 mol/L de HCl ou NaOH, à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5$), com agitação constante de 160 rpm. Após 24 h de equilíbrio, mediu-se o pH final e traçou-se uma curva do pH inicial vs. pH final, identificando o PCZ, o ponto médio da faixa na qual o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, onde a superfície se comporta como um tampão (PRAHAS et al., 2008).

4.2.3.4 Área superficial (S_{BET})

As medidas de área superficial específica foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, e a partir do uso do método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões relativas (p/p_0) entre 0,010 a 0,991. Para a realização deste ensaio, foi utilizado um analisador de área específica ASAP 2020 Plus munido de software para determinar a área superficial específica.

4.2.4 Preparo da solução sintética de cobre

Os ensaios de remoção do cobre foram realizados com solução aquosa sintética de cobre II a partir do nitrato de cobre II trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico (reagente padrão primário). Inicialmente o reagente foi colocado em um dessecador por 24 horas, pois eles são altamente higroscópicos, a partir daí preparou-se uma solução padrão estoque de cobre (100 mg/L): dissolvendo-se exatamente 0,7752 g de nitrato de cobre II trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada. A solução foi transferida para balão volumétrico de 2 L e completou-se com água deionizada, como mostra a Figura 8. Para a calibração do Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida (Varian AA240FS), preparou-se 06 padrões de cobre nas concentrações 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L e 45 mg/L a partir da solução padrão. Para isso, transferiu-se volumes de 2,5 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 22,5 mL da solução padrão para 06 balões volumétricos de 50 mL, completando o volume de cada balão com água deionizada.

Figura 8 - Dessecador, balão volumétrico com a solução e a água deionizada.



Fonte: Autoria própria.

4.2.6 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção do cobre e níquel para o adsorvente da cinza residual da biomassa foram realizados pelo método de banho finito, utilizando-se uma solução de cobre II preparada a partir do reagente Nitrato de Cobre II Trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico.

4.2.6.1 Influência da massa de adsorvente

Para o estudo das influências da massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato, os sistemas foram preparados em erlenmeyers de 50 mL com 30 mL da solução contendo o adsorvato e foram colocadas em shaker, à agitação e tempo determinados. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

A concentração inicial de metal utilizada nesta etapa foi lida no Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida antes dos ensaios, sendo 38,58 mg/L de cobre. A diferença advém da pesagem do nitrato de cobre, o mesmo não estava seco, ocasionando essa diferença na concentração inicial do primeiro ensaio, na triplicata a concentração de 38,58 mg/L para o cobre foi mantida por não comprometer o objetivo do estudo. Nos erlenmeyers contendo as soluções de metais foram colocadas diferentes massas de cinza residual da biomassa. As massas da cinza residual, em gramas, foram: 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 e 1,0. Após a preparação dos sistemas, os erlenmeyers foram levados ao shaker por 60 minutos à agitação de 160 rpm a temperatura de 25 °C ($\pm 0,5$). Passados os 60 minutos, os erlenmeyers foram retirados e amostras foram postas em tubos de ensaio e colocadas na centrífuga por 5 minutos, passado esse tempo, as amostras foram coletadas com seringas e passadas a tubos de ensaio com auxílio de filtro de seringa de abertura 0,45 μm para serem lidos no Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida.

Figura 9 – Amostras em rotação no shaker por 60 minutos à agitação de 160 rpm a temperatura de 25 °C ($\pm 0,5$).



Fonte: Autoria própria.

4.2.6.2 Avaliação da influência do pH da solução no processo

O estudo da influência do pH na adsorção de cobre II sobre o adsorvente cinza residual da biomassa foi realizado em triplicata a partir de 30 mL de uma solução com concentração de 100 mg.L^{-1} para ambos os reagentes e pH correspondente a 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e o natural ajustados com soluções de HCl e NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Após a preparação das soluções em pHs desejados, nos erlenmeyers foram preparados 30 mL das soluções e a massa da cinza residual escolhida (0,3 g) foi adicionada a cada sistema. Então os erlenmeyers foram levados ao SHAKER SOLAB, modelo SL-222 por 60 minutos à agitação de 160 rpm a temperatura de 25 °C ($\pm 0,5$). Após 60 minutos, os erlenmeyers foram retirados e o conteúdo foram inseridos em tubos de ensaio e colocadas na centrifugar por 5 minutos. Em seguida, as amostras foram coletadas com seringas e inseridas em tubos de ensaio com auxílio de filtro de seringa de abertura $0,45 \mu\text{m}$ para serem lidos no Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida.

4.2.7 Estudo cinético e Modelagem cinética

Para compreensão da variação da concentração do adsorvente em solução com relação ao tempo, foram realizados os procedimentos seguintes.

4.2.7.1 Estudo cinético

O estudo do comportamento do processo adsorptivo com o tempo, para o íon, foi realizado pelo método banho finito, contendo a razão massa/volume equivalente aos ensaios realizados no SHAKER SOLAB, modelo SL-222, e a concentração inicial escolhida dos íons metálicos e pH natural. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5$) com agitação a 160 rpm, onde alíquotas foram coletadas nos tempos: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. As alíquotas foram postas em tubos de ensaio e colocadas na centrífuga por 5 minutos, após esse tempo, as amostras foram coletadas com seringas e transferidas para tubos de ensaio com auxílio de filtro de seringa de abertura $0,45\text{ }\mu\text{m}$ para serem lidos no Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida. A quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a eficiência de adsorção serão calculadas pelas Equações 03 e 04.

4.2.7.2 Modelagem cinética

A modelagem cinética foi realizada com auxílio do software Excel® por utilização de métodos de regressão linear e método não-linear de ajuste por método dos mínimos quadrados e do Origin 8.5 para apresentação dos gráficos.

4.2.7.3 Critério de seleção dos modelos

A seleção do modelo mais adequado foi realizada avaliando se dentre um conjunto de modelos aquele que apresenta um equilíbrio entre a qualidade de ajuste e o número de parâmetros (CAVANAUGH; NEATH, 2019).

O melhor modelo foi selecionado através da minimização do Critério de Informação de Akaike (AIC), onde a probabilidade máxima é usada para ajustar um modelo da coleção ao modelo gerador do fenômeno. Assim, o Critério de Informação de Akaike, permite classificar

os modelos e selecionar o melhor modelo, considerando os dados experimentais, através de uma medida da qualidade de ajuste ao modelo aleatoriamente estimado (INGDAL; JOHNSEN; HARRINGTON, 2019; PLAKSINA, 2019).

O critério de informação de Akaike oferece duas formulações para escolha do melhor ajuste dos modelos, o AIC e AIC corrigido, conforme definido pelas Equações 22 e 23:

$$IAC = n \left[\ln \frac{SS}{n} \right] + 2K \quad (22)$$

$$IAC_c = AIC + \left[\frac{2K(K+1)}{n-K-1} \right] \quad (23)$$

No qual, n é o número de observações, K é o número de parâmetros ajustados e SS é a soma dos quadrados.

O modelo de máxima verossimilhança apresenta o menor valor de AIC. O critério de informação de Akaike corrigido (AICc) é utilizado quando o número de observações é pelo menos duas vezes maior que o número dos parâmetros ajustados e apresenta valores mais precisos (PLAKSINA, 2019).

O critério de informação de Akaike também permite avaliar a probabilidade de que o modelo seja o melhor para descrever os dados experimentais, considerando a coleção de modelos, através dos valores do peso de Akaike (w_i) (PORTET, 2020).

O peso de Akaike é obtido pela normalização das verossimilhanças dos modelos, calculando-se o as diferenças no valor de AIC ou AICc em relação ao AIC ou AICc do modelo mais apropriado (AIC_{min}), considerando o grupo de modelos avaliados, conforme definido pelas Equação 24 (DANKS; SHARMA; SARSTEDT, 2020):

$$\Delta_i(AIC) = AIC_i - AIC_{min} \quad (24)$$

A partir das diferenças Δ_i no valor de Akaike, é possível estimar a probabilidade relativa do modelo, conforme descreve a Equação 25. Apresentando maior probabilidade de ser o melhor modelo para interpretar os dados experimentais o modelo que apresentar o $w_i > 0,9$, quanto menor o peso de Akaike, menos aceitável é o modelo (PORTET, 2020).

$$W_i = \frac{\exp(-\Delta_i/2)}{\sum \exp(-\Delta_i/2)} \quad (25)$$

4.2.8 Estudo termodinâmico

Para compreensão da variação da concentração do adsorvente em solução com relação a temperatura, foram realizados os procedimentos seguintes.

4.2.8.1 Estudo termodinâmico

O estudo do comportamento do processo adsorptivo com a temperatura, para o íon, foi realizado pelo método banho finito no SHAKER SOLAB, modelo SL-222, as concentrações iniciais de 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 500 mg/L dos íons metálicos e pH natural (5,5). Os ensaios foram realizados a temperatura de 25, 35 e 45 °C ($\pm 0,5$) com agitação a 160 rpm, com tempo de contato de 20 min. As alíquotas foram postas em tubos de ensaio e colocadas na centrífuga por 5 minutos, após esse tempo, as amostras foram coletadas com seringas e transferidas para tubos de ensaio com auxílio de filtro de seringa de abertura 0,45 μm para serem lidos no Espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores dos parâmetros termodinâmicos, ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) foram obtidos através do gráfico $\ln K_D$ versus T^{-1} e a determinação do valor de ΔG° foi pela Equação 19.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados relativos à obtenção e caracterização das cinzas residuais da biomassa utilizadas como adsorventes. Além disso, são discutidos os resultados dos testes cinéticos e termodinâmicos realizados nos ensaios de adsorção com soluções sintéticas de íons cobre (Cu^{2+}). A análise detalhada abrange as propriedades físicas e químicas do material adsorvente, bem como a eficiência e os mecanismos envolvidos no processo de remoção do contaminante.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados da análise química da cinza residual por fluorescência de raios X (FRX) estão apresentados na Tabela 3, onde estão descritos os percentuais de óxidos que compõe a cinza residual (CR). Observar-se que a amostra apresenta um elevado teor de óxido de cálcio (CaO), com concentração de 36,09%, seguido pelo óxido de potássio (K_2O), com uma concentração de 28,93%. Resultados similares foram encontrados por Melo et al. (2018), quando estudaram a viabilidade de se produzir cal através da biomassa da cinza de algaroba e cajueiro.

Tabela 3 - Composição química da amostra cinza residual por fluorescência de raios X.

Óxidos	Composição (%) da CR
CaO	36,098
K_2O	21,623
SiO_2	16,869
Al_2O_3	6,225
SrO	5,275
MgO	4,897
Fe_2O_3	3,304
Outros óxidos	5,709

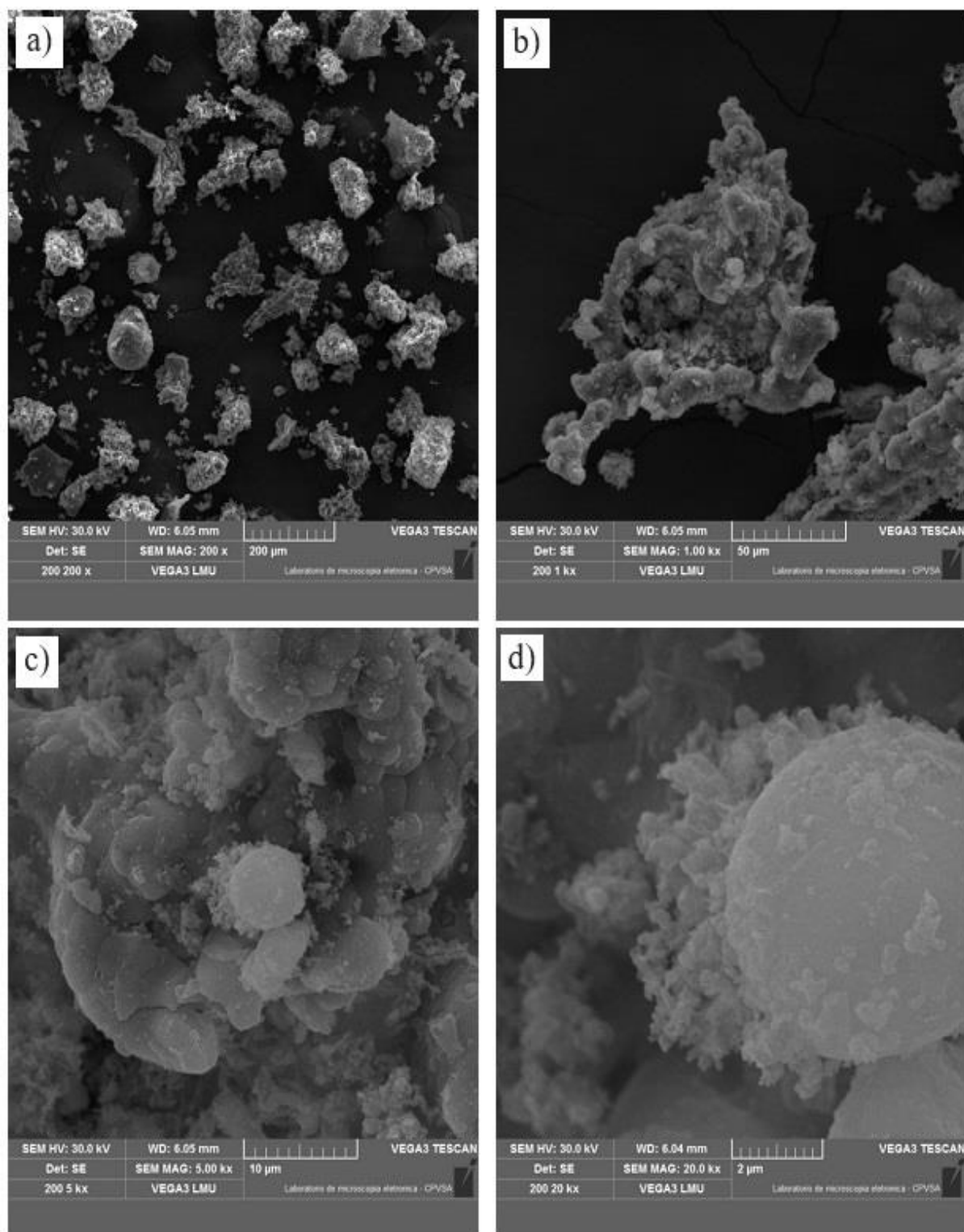
Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi um método empregado para observar a morfologia da superfície dos adsorventes obtidos. A Figura 10 representam as micrografias do adsorvente CR, nas resoluções de 200, 1.000, 5.000 e 20.000 vezes. As imagens mostram uma morfologia heterogênea, com aspecto poroso, sendo a estrutura de poros profundos, tipo crateras. Essa característica pode promover a difusão das espécies de cobre II para dentro dos poros do material adsorvente.

As amostras apresentaram tamanhos e formatos de partículas heterogêneas e se encontraram aglomeradas. As imagens mostraram a heterogeneidade da amostra, resultado esperado por se tratar de um material que possui uma considerável quantidade de minerais.

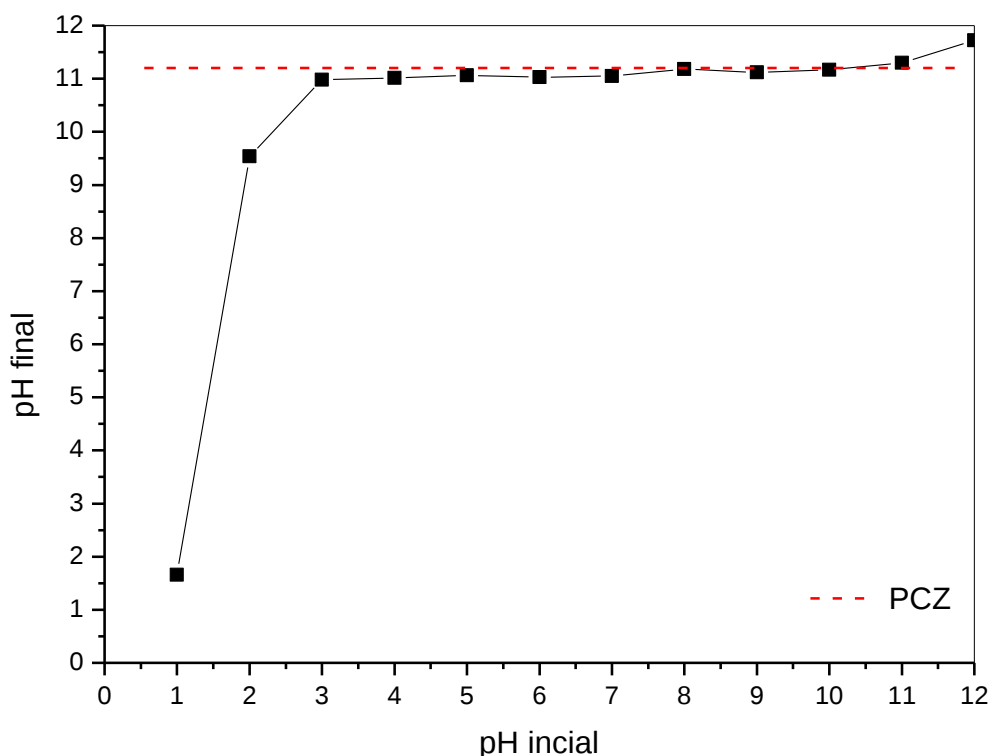
Figura 10 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para o adsorvente CR com ampliação de 200 (a), 1.000 (b), 5.000 (c) e 20.000 (d) vezes.



5.1.3 Ponto de carga zero (PCZ).

A Figura 11 apresenta o gráfico da relação entre o pH inicial e o final das soluções, obtidos para determinação do PCZ a partir da cinza residual da biomassa.

Figura 11 - Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPCZ) para a CR.



Fonte: Autoria própria.

Através da análise da Figura 7 observa-se que o PCZ é 11,2 para a CR. Dessa forma, baseado no gráfico, pode-se prever que abaixo desses valores do pHPCZ o adsorvente apresenta carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima do pHPCZ a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (PRAHAS et al., 2008). Pela determinação do pHPCZ observa-se que CR apresentou um caráter básico.

5.1.4 Área superficial (S_{BET})

As medidas de área superficial específica foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material e são observadas na Tabela 4.

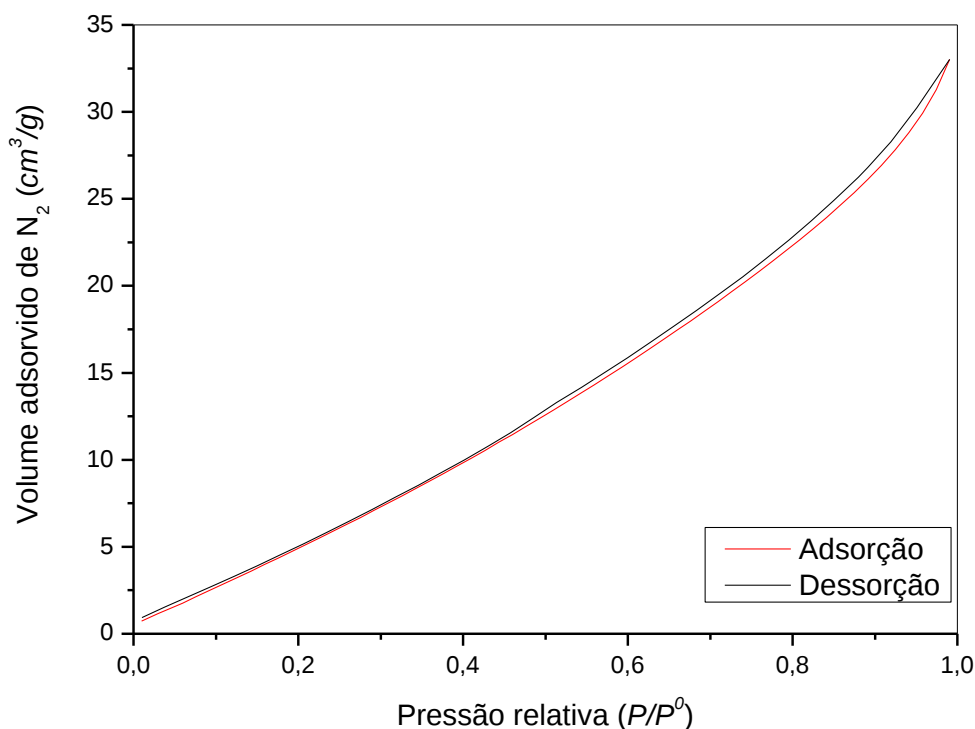
Tabela 4 – Propriedades texturais obtidas pelo ensaio de adsorção de N_2 a 77 K.

Parâmetro	Resultado
Área Superficial BET	35 m^2/g
Volume total de poros de adsorção de ponto único	0,05 cm^3/g

Fonte: Autoria própria.

Pela Tabela 4, observa-se que a área superficial do material estudado, CR, é de 35 m^2/g . A Figura 12 mostra as isotermas de adsorção e dessorção com N_2 a 77 K. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas de adsorção e dessorção podem ser classificadas como do tipo III, em que apresentam uma adsorção inicialmente lenta, decorrente das fracas forças de Van der Waals. Entretanto, à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas, característica de adsorvente macroporoso.

Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K obtida para a cinza residual.



Fonte: Autoria própria.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Influência da massa de adsorvente

O primeiro parâmetro encontrado para o processo adsorativo do sistema de CR - Cu^{2+} foi a massa inicial de CR. Considerando a concentração inicial de íons cobre sendo 38,58 mg/L, a Tabela 5 apresenta a média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre da solução.

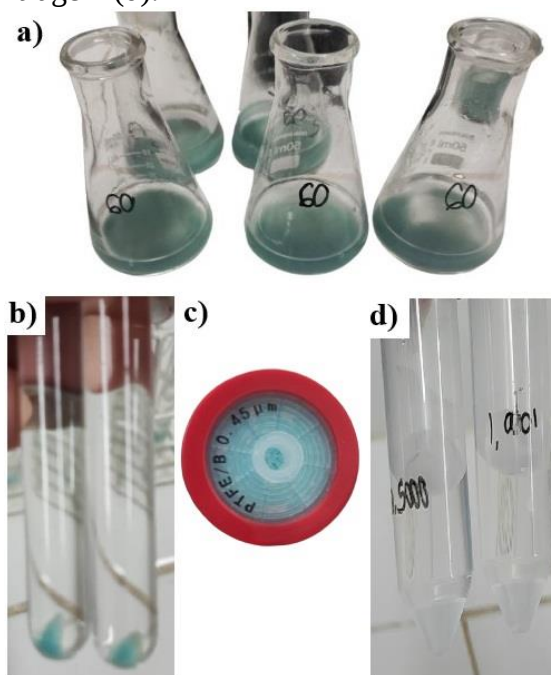
Tabela 5 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II).

Massa de CR (g)	Concentração final de Cu^{2+} (mg/L)	Percentual de remoção (%)
0,05	0,24	99
0,10	0,06	99,9
0,30	0	100
0,50	0	100
1,00	0	100

Fonte: Autoria própria.

Da Tabelas 5, observa-se que os íons Cu^{2+} tiveram uma grande interação com a CR, também não se observou um aumento significativo da remoção ao aumentar a massa de CR de 0,05 g para 1 g. Optou-se, portanto, por seguir o estudo com 0,1 g de CR para cada 30 mL de solução. A Figura 13 mostra o sistema CR- Cu^{2+} (a), após centrifugação (b), a CR impregnada de Cu^{2+} retida no filtro (c) e a amostra após a filtragem (d).

Figura 13 - Sistema CR-Cu²⁺ (a), após centrifugação (b), a CR impregnada de Cu²⁺ retida no filtro (c) e a amostra após a filtração (d).



Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Avaliação da influência do pH da solução no processo

Com base no ponto de carga zero de 11,2 da CR, que indica maior presença de íons negativo na sua superfície, visou-se a um estudo em pH's mais ácido. O objetivo inicial do estudo seria testar uma gama de valores de pH para cada metal utilizando a concentração inicial de 100 mg/L de cobre.

Os valores de pH pretendidos seriam de 1 a 12, porém ao proceder aos ajustes de pH no pHmetro de bancada, percebeu-se que o ajuste de pH foi impedido quando se tentou aumentar o pH da solução a valores maiores do que 7 ao passo que se formava uma turbidez na solução, está podendo ser explicada pelo nitrato de cobre II reagir com hidróxido de sódio produzindo um precipitado azul pálido de hidróxido de cobre II. Assim os valores de pH testados para o cobre foram: pH 1, 3, 4, 5, pH natural da solução (5,5) 6 e 7. As concentrações finais para o cobre e seus percentuais de remoção são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações finais para o cobre e seus percentuais de remoção em cada pH.

pH	Concentração final de Cu²⁺ (mg/L)	Percentual de remoção (%)
1	0	100
2	0,73	98
3	0,04	100
4	0	100
5	0	100
5,5	0,03	100
6	0	100
7	0,01	100

Fonte: Autoria própria.

A baixa variação no percentual de remoção do cobre, mostrado na Tabela 6, aponta que o pH natural (5,5 - aferido anteriormente aos ajustes) pode ser usado sem perda de eficiência significativa.

5.3 ESTUDO CINÉTICO

No estudo cinético foram avaliados os comportamentos da concentração de adsorvato ao longo do tempo e posterior modelagem para ajuste dos pontos experimentais aos modelos testados e determinação dos parâmetros cinéticos. A taxa de remoção do íon Cu²⁺ em solução aquosa pelo adsorvente CR foi estimada, através de medidas da concentração em função do tempo, mantendo a massa de adsorvente, o volume e a concentração inicial de adsorvato constantes.

5.3.1 Estudo cinético para o Cobre

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula e Avrami. A Tabela 7 mostra os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos no ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. O menor valor do AICC obtido foi -34,140, com probabilidade de descrever os dados experimentais de 86,22%, demonstrando que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou a maior verossimilhança e maior probabilidade de descrever os dados experimentais dentre os modelos avaliados.

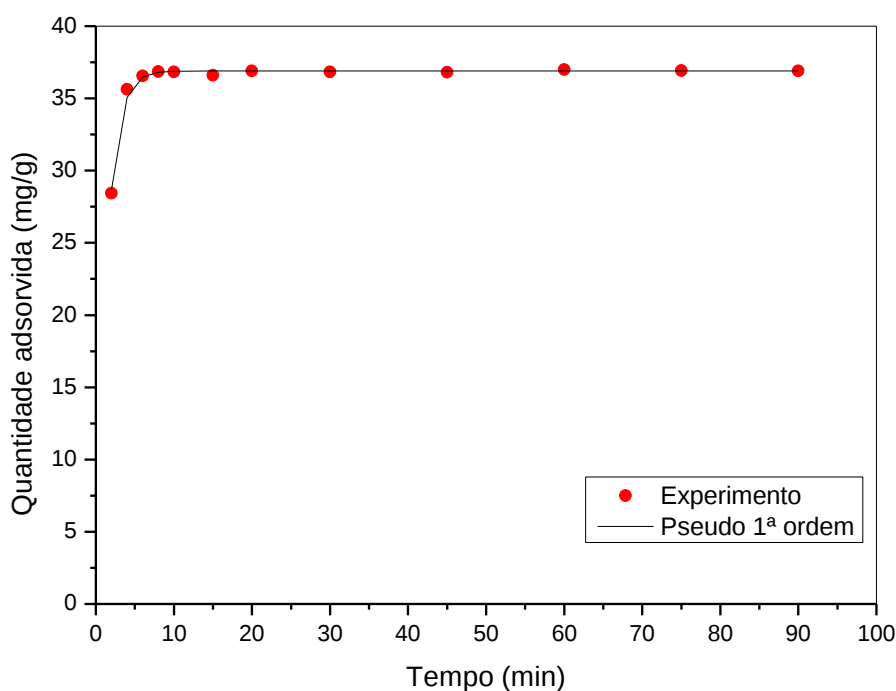
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual ($C_0 = 123 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,5$), agitação = 160 rpm, pH = 5,5 e Tempo = 2 a 90 min).

Modelo	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critérios de seleção				
			R^2	R^2_{aj}	AIC	AIC _C	WI
Pseud. - 1 ^a Ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 36,90$ $k_1 = 0,7508$	0,992	0,991	-34,140	-32,807	0,8622
Pseudo - 2 ^a Ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_e = 37,82$ $k_2 = 0,0506$	0,786	0,739	5,636	6,969	0,0000
Difusão Intrapartícula	$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C$	$k_{id} = 0,419$ $C = 33,984$	0,224	0,051	21,126	22,459	0,0000
Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{(-k_{AV} t)^n})$	$q_e = 36,90$ $k_{AV} = 0,8665$ $n = 0,866$	0,992	0,989	-32,140	-29,140	0,1378

Fonte: Autoria própria.

A evolução da cinética de adsorção do cobre no adsorvente CR e o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais são apresentadas na Figura 15. É possível verificar que a quantidade de adsorção de Cu II aumenta rapidamente no estágio inicial e, a partir daí, aumenta lentamente até atingir o equilíbrio em 20 min.

Figura 14 - Evolução da cinética de adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual ($C_0 = 123 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,5$), agitação = 160 rpm, pH = 5,5 e Tempo = 2 a 90 min).



Fonte: Autoria própria

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo – 1ª ordem indica que a adsorção do Cobre II no adsorvente CR tem taxa de adsorção proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente.

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato na solução. As isotermas de adsorção do Cobre II pela CR foram descritas por diferentes modelos; os parâmetros foram estimados por regressão não linear, cuja utilização visou minimizar os erros advindos da linearização dos dados. Vale salientar que para cada isoterma, as concentrações iniciais foram variadas enquanto a massa de cinza residual foi mantida constante.

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, para adsorção do cobre II. O peso de Akaike corrigido foi usado para determinar qual modelo possui maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais.

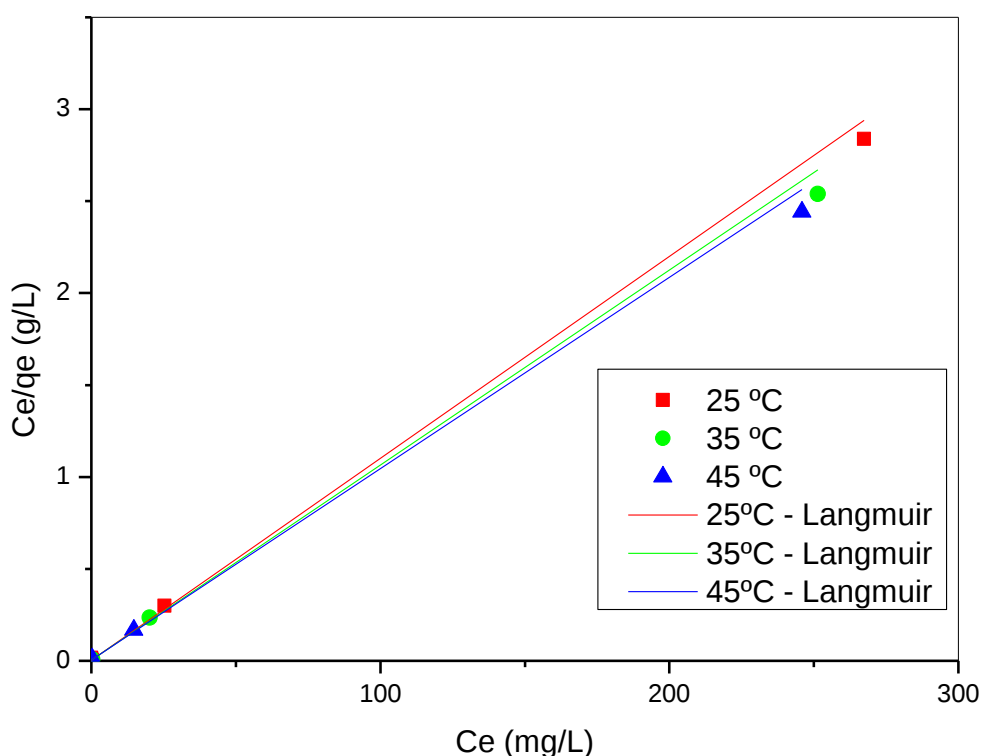
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos para adsorção do cobre II para o adsorvente cinza residual, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Modelo	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Temperaturas		
			25 °C	35 °C	45°C
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_{max} (mg/g)	91,045	94,256	96,054
		k_L (L/mg)	3,301	2,786	2,419
		R^2	0,941	0,979	0,956
		R^2_{aj}	0,931	0,976	0,949
		AIC	39,709	31,954	38,219
		AIC _C	42,109	34,354	40,619
		Wl	0,9930	0,9996	0,9958
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	k_F (mg/g)	37,371	39,497	40,048
		n	5,483	5,458	5,404
		R^2	0,795	0,849	0,827
		R^2_{aj}	0,761	0,824	0,799
		AIC	49,611	47,779	49,154
		AIC _C	52,011	50,179	51,554
		Wl	0,0070	0,0004	0,0042

Fonte: Autoria própria.

Com as informações da Tabela 8, identificamos que o modelo de Langmuir possui maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais. As isothermas linearizadas de Langmuir obtidas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C para a adsorção do íon metálico Cu^{2+} , são apresentadas na Figura 16. Nessa Figura, os pontos experimentais são mostrados juntos com as retas de ajustes.

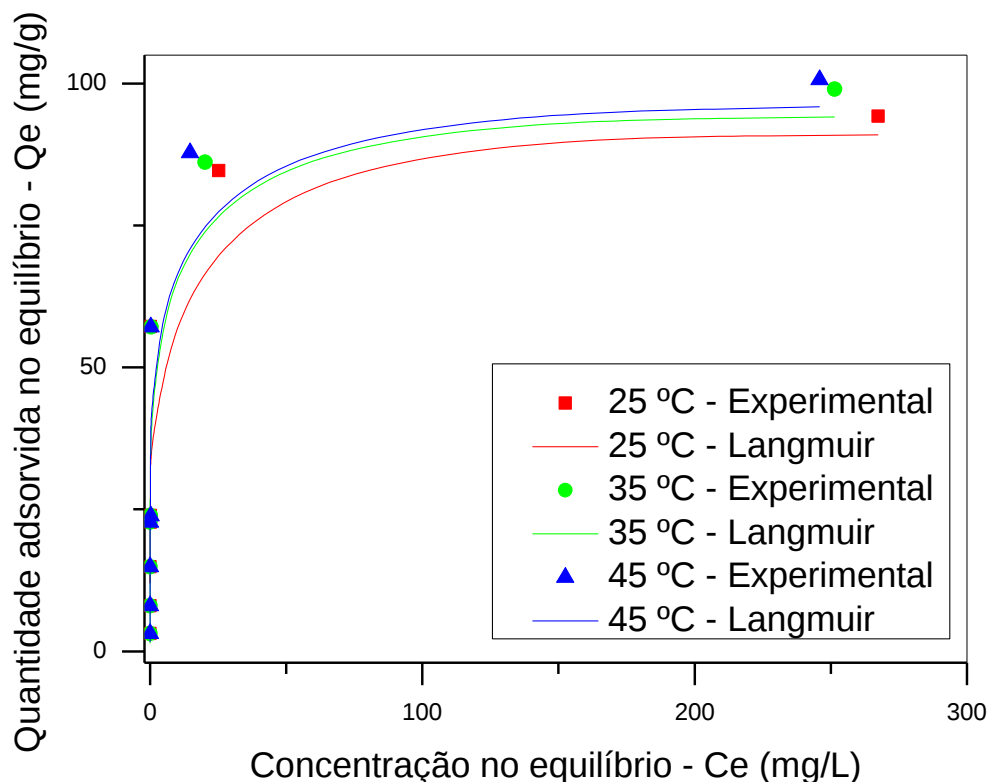
Figura 15 – Isothermas linearizadas de Langmuir para adsorção do Cu^{2+} em cinza residual.



Fonte: Autoria própria.

Através dos fatores de correlação obtidos, apresentados na Tabela 8, fez-se um comparativo entre as isothermas de adsorção nas temperaturas de estudadas e pode-se observar que as isothermas de Langmuir (25, 35 e 45 °C) revela um aumento na quantidade de cobre adsorvido, com o aumento da temperatura, para a mesma condição de concentração inicial. A Figura 17 mostra uma comparação visual dos dados experimentais e dos valores ajustados pelos modelos das isothermas que apresentaram a maior probabilidade de descrever a adsorção do cobre II para a cinza residual.

Figura 16 – Comparação das isotermas de adsorção do cobre II em cinza residual, concentração inicial de 10 a 500 mg/L, dosagem do adsorvente de 0,1 g do cinza residual, pH natural, agitação de 160 rpm e tempo de equilíbrio de 20 min.



Fonte: Autoria própria.

Com base nas isotermas apresentadas nas Figura 17 e dos parâmetros associados às diferentes isotermas analisadas para a adsorção do cobre, apresentados na Tabela 8, observa-se que para CR: a temperatura de 25 °C a capacidade máxima de adsorção e a constante de Langmuir (K_L) foram 91,045 mg/g e 3,301 L/mg, respectivamente; para a temperatura de 35 °C a capacidade máxima de adsorção apresentou valor de 94,256 mg/g e a constante de Langmuir (K_L) foi 2,786 L/mg; já a temperatura de 45 °C se destacou diante as outras temperaturas com uma capacidade máxima de adsorção de 96,054 mg/g e uma constante de Langmuir (K_L) de 2,419 L/mg.

Analisando os valores do fator de separação, R_L , apresentado na Tabela 9, observa-se que todos os valores se encontram entre 0 e 1, valores característicos de sistema de adsorção favorável. Observa-se, também, que para todas as temperaturas estudadas o valor de R_L diminui com o aumento da concentração do íon metálico. Este comportamento confirma que a adsorção no sistema em estudo é mais favorável nas condições de maiores concentrações e temperaturas.

Tabela 9 - Valores do fator de separação (R_L) para adsorção do íon metálico Cu^{2+} em cinza residual.

Concentração Inicial (mg/g)	Temperaturas		
	25 °C	35 °C	45 °C
10	0,028	0,033	0,038
25	0,011	0,013	0,015
50	0,006	0,007	0,008
75	0,004	0,005	0,005
100	0,004	0,004	0,005
200	0,002	0,002	0,002
300	0,001	0,001	0,001
500	0,001	0,001	0,001

Fonte: Autoria própria.

Após obter os resultados, a quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio de 50 mg/L e 298 K foi comparada com a capacidade de diferentes resíduos agroindustriais, ver Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidade adsorvida de Cu^{2+} na concentração de equilíbrio de 50 mg/L.

Bioadsorvente	Amostra	T (K)	Q_{ads} (mg/g)	Fonte
Cinza residual	-	298	79.73	Estudado
Resíduo de óleo de eucalipto	-	298	35.51	SILVA et al, 2023.
Biochar de algas marinhas	SW300	298	93.38	KATIYAR et al, 2021.
Casca de arroz	-	298	0.021	PRIYANTHA et al, 2018.
Caroço de buriti	-	301	10.19	PINTO et al, 2013.
Noz de macadâmia e semente de goiaba	SGCI EMCI	296	0.80 2.79	ROCHA et al, 2006.

Fonte: Autoria própria.

Os valores das capacidades de adsorção dos variados resíduos agroindustriais oscilam entre 0,021 e 35,51 mg/g. Este valor é inferior ao da capacidade de adsorção das cinzas residuais (79,73 mg/g), sendo superado apenas pelo biochar (93,38 mg/g). Ademais, para aprimorar as características de adsorção de certos materiais, diversas alterações foram feitas. O principal benefício do adsorvente empregado neste estudo é que o resíduo foi diretamente submetido a experimentos de adsorção, sem passar por qualquer purificação ou alteração química da superfície do adsorvente antes das medições. Estas evidências sugerem que as cinzas residuais

analisadas neste estudo possuem uma boa capacidade de adsorção de íons de cobre em pH quase neutro (pH 5,5), podendo potencialmente ser empregadas na purificação de efluentes poluídos.

5.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

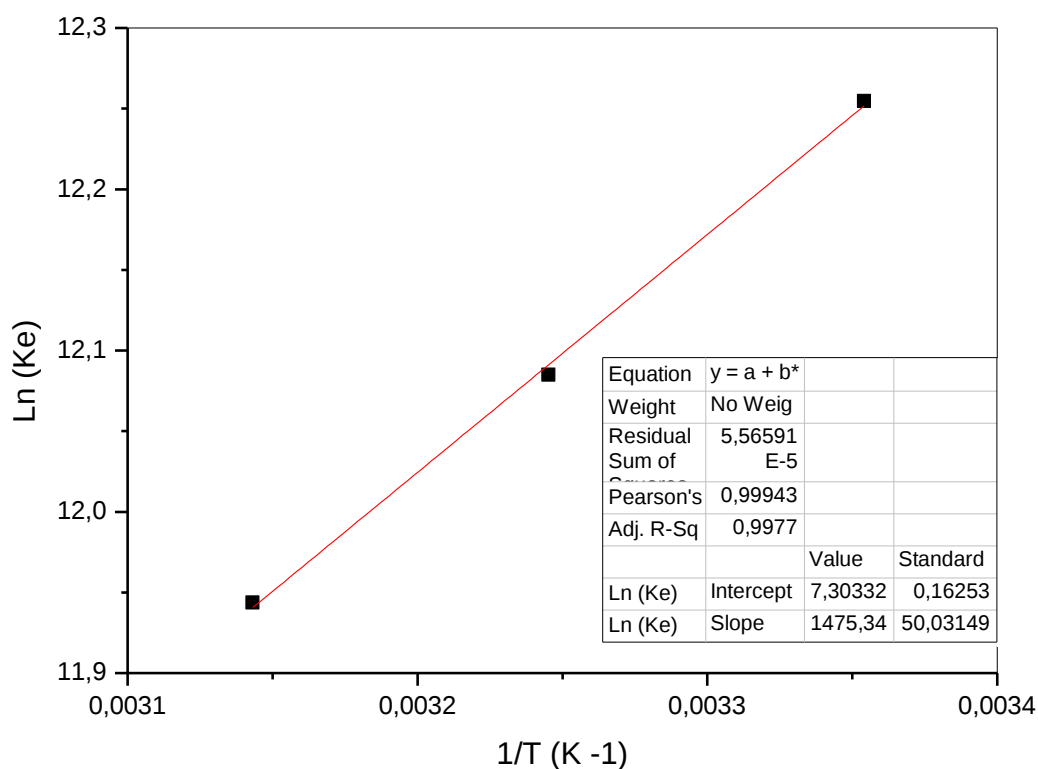
A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos para adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} em cinzas residuais. Os valores da entalpia foram obtidos a partir do coeficiente angular da reta $\ln K_L$ versus $1/T$ mostrada na Figura 18.

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} sobre cinzas residuais.

T (°C)	$\ln K_L$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)
25	12,255	-30,38	-12,27	60,72
35	12,085	-30,96		
45	11,944	-31,59		

Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} para determinação da entalpia do íon metálico Cu^{2+} .



Fonte: Autoria própria.

Conforme observado na Tabela 11, o valor de ΔH° é menor que zero, indicando a natureza exotérmica do processo de adsorção em estudo. Considerando que o processo de adsorção em um sistema sólido-líquido é uma combinação de dois processos: a) dessorção de moléculas do solvente e de contra-íons previamente adsorvidos nos sítios superficiais e b) adsorção dos adsorbatos; o valor negativo de ΔH° pode ser explicado pela necessidade de o sistema liberar energia para deslocar uma ou mais moléculas de água durante a adsorção das espécies adsorbato.

O valor positivo de ΔS° reflete possíveis mudanças na estrutura adsorbato-adsorvente, devido ao aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção dos íons metálicos.

A energia livre de Gibbs indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, e os valores mais negativos refletem numa adsorção mais energeticamente favorável. Os valores para a energia livre de Gibbs no sistema de adsorção em estudo também indicam que o íon metálico se liga à superfície do adsorvente por adsorção ativada e que o íon metálico em maior concentração apresenta uma tendência a se ligar com maior energia à superfície do adsorvente.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou os resultados de um estudo desenvolvido visando à utilização das cinzas residuais de biomassa como adsorvente para remoção de metais pesados (Cu^{2+}) em efluentes contaminados, tendo como parâmetros os estudos de adsorção realizados em soluções sintéticas. Diante do que foi apresentado, conclui-se:

- Na caracterização físico-química, verifica-se que a composição das cinzas residuais de biomassa, garante na superfície dos grãos a presença de grupos ativos provenientes das espécies minerais e dos resíduos orgânicos que atribuem às amostras um excelente poder adsorativo, superior ao alcançado com produtos de composição mais simples.
- Os ensaios de adsorção realizados com soluções sintéticas mostram que as cinzas residuais de biomassa apresentam bom desempenho em relação ao íon metálico estudado (Cu^{2+}), podendo ser efetivamente usado como adsorvente para remoção deste metal em meio aquoso.
- As condições ótimas para adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} em cinzas residuais de biomassa nos ensaios utilizando soluções sintéticas foram: pH 5,5; tempo de 20 minutos e temperatura de 45 °C.
- Com relação as isotermas de adsorção, o modelo que apresentou maior probabilidade de descrever os resultados experimentais foi o de Langmuir. Fato de que leva a conclusão de que o mecanismo de adsorção dos íons metálicos em cinzas residuais de biomassa é provavelmente de natureza físico-química ou química, com a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente.
- A comparação da quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio de 50 mg/L a 298 K com diferentes resíduos agroindustriais, mostra que as cinzas residuais analisadas neste estudo possuem uma boa capacidade de adsorção de íons de cobre (II), e principal benefício do adsorvente empregado é que o resíduo foi diretamente submetido a experimentos de adsorção, sem passar por qualquer purificação ou alteração química da superfície do adsorvente antes das medições.
- A magnitude do fator de separação R_L se encontram no intervalo esperado para sistemas de adsorção favoráveis.
- Os valores dos parâmetros termodinâmicos demonstram que o processo de adsorção em estudo é exotérmico, espontâneo e característico de possíveis mudanças na estrutura adsorvato-adsorvente.

- De acordo com o estudo cinético, o modelo de pseudo-primeira ordem, o qual é característico do fenômeno de fisissorção, foi mais adequado para descrever a adsorção de íons metálicos Cu^{2+} em cinzas residuais.

Assim, pode-se afirmar que é possível a utilização das cinzas residuais de biomassa como material adsorvente para o tratamento de efluentes contaminados com metal pesado (Cu). Principalmente, quando é considerada a remoção simultânea de íons metálicos aliada a não necessidade de tratamento prévio ou modificação para sua utilização, o que reduz consideravelmente os custos do adsorvente, sobretudo por se tratar de um rejeito industrial. Além dessas vantagens, o uso das cinzas residuais com adsorvente de metais pesados em afluentes contaminados, agrega valor aos rejeitos industriais do processo das Indústrias da Cerâmica Vermelha, como também contribui para minimizar os impactos ambientais negativos dos descartes destes efluentes no ambiente.

Com relação à disposição dos resíduos gerados após saturação dos adsorventes, uma possibilidade é a imobilização dos metais tóxicos em tijolos e cimentos para uso na construção civil.

REFERÊNCIAS

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34 - 37, 2002.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317 - 332, 2016.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, n. January, p. 122383, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>. Acesso em: 30/06/2022.

ARAÚJO JÚNIOR, João Carlos Moraes de; PEREIRA, Ricardo. Evolução da contaminação por metais pesados em sedimentos em área estuarina do rio Capibaribe: uma revisão. **Revista de Geografia**, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 236–253, 2021. DOI: 10.51359/2238-6211.2021.248266. Disponível em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/index.php/revistageografia/article/view/248266>. Acesso em: 22 fev. 2024.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026 p.

BARROS, L. S. S.; CRUZ, C. R. da.; SILVA, V. C. Qualidade das águas de nascentes na bacia hidrográfica do Rio Paraguaçu, Cruz das Almas, Bahia. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 668 – 676, 2015.

BRAINER M. S. de C. P. ; VIDAL M. de F. **Cajucultura Nordestina em recuperação**. Caderno Setorial- ETENE. Ano 3, nº 54, novembro, 2018. Disponível em: <https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/handle/123456789/993>. Acesso em: 15/06/2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 5, 2017, Pages 2782-2799, ISSN 2213-3437. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>. Acesso em: 14/12/2023.

CHAVES, N. O.; CARVALHO, L. C. F. DE; OLIVEIRA, R. M. P. B. As principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: uma revisão. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, Vol.14., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.22407/1984-5693.2022.v14.p.e20221406>. Acesso em: 14/12/2023.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC, v. 10ª Edição, 2021.

CAVANAUGH, Joseph E.; NEATH, Andrew A. The Akaike information criterion : Background , derivation , properties , application , interpretation , and refinements. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, [s. l.], n. March 2018, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wics.1460>. Acesso em: 20/09/2022.

CÉSAR, R. ET AL. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, 25(1) 35 - 45, 2011. Doi: 10.21715/gb.v25i1.330 .

DEĞERMENCI, Gökçe Didar et al. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 225, p. 1220–1229, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.260>. Acesso em: 20/01/2023.

DANKS, Nicholas P.; SHARMA, Pratyush N.; SARSTEDT, Marko. Model selection uncertainty and multimodel inference in partial least squares structural equation modeling (PLS-SEM). **Journal of Business Research**, [s. l.], v. 113, n. March, p. 13–24, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2020.03.019>. Acesso em: 20/09/2022.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60p.

DING, S. Y.; WANG, W. **Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications**. Chemical Society Reviews, v. 42, p.548-568, 2012.

FREE, M. Hydrometallurgy: fundamentals and applications. John Wiley e Sons, 2013.

FONSECA, JOSÉ ALFREDO DA; HANISCH, ANA LÚCIA. Cinza de biomassa é um produto eficiente para uso em sistema de produção de cereais em base agroecológica?. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v. 17, n. 4, p. 454–461, 2018. DOI: 10.5965/223811711732018454. Disponível em: <https://periodicos.udesc.br/index.php/agroveterinaria/article/view/7455>. Acesso em: 25/01/2024.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Tabela 6588 - Série histórica da estimativa anual da área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos das lavouras. Janeiro 2024. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em: 05/02/2024.

INGDAL, M.; JOHNSEN, R.; HARRINGTON, D. A. The Akaike information criterion in weighted regression of immittance data. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 317, p. 648–653,

2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.030>. Acesso em: 20/09/2022.

INT - INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. **Panorama da Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil**, 2012.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 9277: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method**. Genebra, 2022.

IUPAC. **União Internacional da Química Pura e Aplicada**. Disponível em: <https://iupac.org/>. Acesso em: 12/12/2023.

KARIMI, S.; TAVAKKOLI, M. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 107, n. November 2018, p. 535–553, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>. Acesso em: 14/12/2023.

KATIIYAR, R.; PATEL, A. K.; NGUYEN, T. B.; SINGHANIA, R. R.; CHEN, C. W.; DONG, C. D. Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. **Bioresource Technology**, Vol. 328, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124829>. Acesso em: 01/08/2024.

KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: ABM., 1994.

LI, H.; LIU, T.; LI, Z.; DENG, L. Low-cost supports used to immobilize fungi and reliable technique for removal hexavalent chromium in wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2234 - 2241, 2008.

MARCON, J S; TOCHETTO, G A; DERVANOSKI, A; PASQUALI, G D L. Geopolímeros porosos são adsorventes alternativos para a adsorção de metais pesados? Análise das recentes descobertas. **Revista AIDIS de ingeniería y ciencias ambientales**, 2023. Vol. 16, No.2 p 535-562. DOI: 10.22201/iingen.0718378xe.2023.16.2.83134 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2023.16.2.83134>. Acesso em: 10/01/2024.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; “**Unit Operations of Chemical Engineering**”, 5ª Ed., McGraw-Hill International Book Company, 2005.

MELO, M. C. S.; NEVES, R.; MENEZES, R.R.; NÓBREGA A.C.V; MARINHO, E.P. Cal produzida a partir de cinza de biomassa rica em cálcio. **Cerâmica**, v. 64, p. 318–324, 2018.

MISHRA, S. et al. Heavy Metal Contamination: An Alarming Threat to Environment and Human Health. In: SOBTI, Ranbir Chander; ARORA, Naveen Kumar; KOTHARI, Richa (Eds.). **Environmental Biotechnology: For Sustainable Future**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 103–125.

MOHAMMED, K.; SAHU, O. Recovery of chromium from tannery industry waste water by membrane separation technology : Health and engineering aspects. **Scientific African**, [s. l.], v. 4, p. e00096, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00096>. Acesso em: 14/12/2023.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 02/09/2024.

MORENO-CASTILLO, C. Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). **Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53 - 77p, 2004.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v. 11, p. 901 - 909, 1987.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NASCIMENTO, V. A.; SANTANA, M. V.; FREITAS, W. A.; SILVA, H. de J. B.; SILVA, H. D. A.; DOURADO, J. B. O. L.; OLIVEIRA, B. L. M. de. Estudo sobre a remoção de metais pesados em efluentes. **Revista Científica Semana Acadêmica**. Fortaleza, ano MMXIX, Nº. 000167, 2019. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/artigo/estudo-sobre-remocao-de-metais-pesados-em-efluentes>. Acesso em: 09/01/2024.

NASCIMENTO, R. F., ET AL. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). 2 ed. ISBN: 978-65-990722-7-7. Bibliotecária Luciane Silva das Selvas. Fortaleza, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/343583922_Adsorcao_Aspectos_Teoricos_e_Aplicacoes_Ambientais_2ed. Acesso em: 30/03/2022.

NOVAES, T. E. R.; NOVAES, A. S. R. Analysis of the medicinal potentials of cashew tree (*Anacardium occidentale* Linn): a brief review. 2021. **Research, Society and Development**, v. 10, n.1, e41810111838, 2021(CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i1.11838>. Acesso em: 19/02/2024.

OLIVEIRA, J. L. B. Efeito dos ultramicroporos e da química da superfície nos mecanismos de retenção de H₂S do biogás. 2019. **Dissertação** (Mestrado Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; DA SILVA, N. M.; DE SOUSA, L. F.; BONOMO R. C. F.; DE SOUZA A. O.; SOUZA, M. O. G. FONTAN, R. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v 126, p. 476 - 486, 2014.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Production and characterization of the activated carbon from buriti stone (*Mauritia flexuosa* L. f.) to evaluate the adsorption's process of copper (II). **Acta Amaz**, Vol. 43, 2013, <https://doi.org/10.1590/S0044-59672013000100009>. Acesso em: 01/08/2024.

PLAKSINA, T. Selection of decline curve analysis model using Akaike information criterion for unconventional reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 182, n. August, p. 106327, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106327>. Acesso em: 20/09/2022.

PORTET, STEPHANIE. A primer on model selection using the Akaike Information Criterion.

Infectious Disease Modelling, [s. l.], v. 5, p. 111–128, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.idm.2019.12.010>. Acesso em: 20/09/2022.

PRAHAS, DEVARLY et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 140, n. 1–3, p. 32–42, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>. Acesso em: 25/03/2023.

PRIYANTHA, N.; NAVARATNE, A. N.; KULASOORIYA, T. P. K. Investigation on adsorption kinetics of heavy metals by rice husk. **J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka**, 2018, 125 – 141.

RANGEL, JOSÉ EDNALDO. **Fazenda Eldorado**. 2014. Disponível em: <https://fazendaelldorado.blogspot.com/2012/04/algaroba.html>. Acesso em: 20 fev. 2024.

RAMOS, M. R.; DE ABREU, M. F.; GUIZZO, J. V. D. M.; CORDEIRO, D. G.; FERREIRA, P. F. Contaminação por metais pesados em áreas agrícolas no estado do Tocantins. **Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 166-178, 2020. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.17058/tecnolog.v24i2.14845>. Acesso em: 10/01/2024

REIS, JM dos; AGUIAR, ABS.; FREITAS, G.; VASSOLER, VC.; BARROS, GVL.; SANTOS, GE.; RAMÍREZ, I.; RODRIGUEZ, RP Técnicas de remoção de metais em águas residuárias: uma revisão de literatura. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, v. 2, pág. e5251126100, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i2.26100. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/26100>. Acesso em: 08/01/2024.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUNA-ROMERO, O. Copper adsorption by activated carbons from macadamia nut endocarp and guava seed. **Mineração**, 409-414, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders & porous solids – Principles, methodology and applications**, 2nd ed. Academic Press, London, 2014.

SAHMOUNE, M. N.. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 697–704, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00819-z>. Acesso em: 20/01/2023.

SILVA, F. M.; SANTANA, S.A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. “Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*)”. *Caderno de Pesquisa*, São Luís, v. 17, n. 3, 2010.

SILVA, H. N M.; PATRIOTA, S. N.; FRANCISCO, W.; MULHOLLAND, D. S. Potencial do resíduo de extração de óleo do eucalipto na adsorção de cobre (II). **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, [S. l.], v. 10, n. 2, 2023. DOI: 10.20873/v2n1_2023_6. Disponível em: <https://sistemas.uft.edu.br/periodicos/index.php/desafios/article/view/13972>. Acesso em: 01/08/2024.

SILVA, L. A.; VICTOR, M. M.; LOPES, W. A.; CUNHA, S. Cobre: produção industrial e aplicações. **Química Nova**, 42(10), 1154-1161, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170439>. Acesso em: 18/12/2023.

STEWART, A. A. Nickel Statistics and Information: Statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of the mineral commodity nickel. 2021. **National Minerals Information Center**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/nickel-statistics-and-information>. Acesso em: 13/12/2023.

TABOSA, IM et al. Lesões neurohistológicas e ultraestruturais em bovinos intoxicados experimentalmente com a planta *Prosopis juliflora*. **Patologia veterinária**. 2006;43(5):695-701. doi: 10.1354/vp.43-5-695.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 74, p. 25–48, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>. Acesso em: 30/03/2022.

TOVAR, C. T.; ORTIZ, Á. V.; GARCÍA, L. O. Estudio del efecto de la temperatura, concentración inicial de contaminante y dosis de adsorbente en la remoción de Níquel (II) usando residuos agroindustriales. **Prospectiva (Barranquilla. Online)**, Vol. 18, n. 1, p 24-31, 2020. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.15665/rp.v18i1.2071>. Acesso em: 18/12/2023.

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 290, p. 111197, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>. Acesso em: 13/12/2023.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **ECSN**, [s. l.], p. 127279, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>. Acesso em: 01/08/2022.